## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

Е.К. Севидова\*, В.М. Мацевитый\*\*, И.Б. Казак\*\*, К.В. Вакуленко\*\*

# ОЦЕНКА ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН

\*Национальный технический университет, Харьковский политехнический институт, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина \*\*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного, ул. Дмитрия Пожарского, 2/10, г. Харьков, 61046, Украина

#### Введение

Основной причиной повреждения поверхности лопаток последних ступеней паровых турбин, работающих во влажном паре, является их эрозионно-коррозионный износ [1–3].

В рабочем состоянии превалирует первая составляющая – износ от каплеударного воздействия, особенно характерного для входных кромок по периферии пера [3]. При остановке турбин существенно усиливаются коррозионные процессы, что связано с локальным концентрированием коррозионно-агрессивных примесей, доступом воздуха, последействием веществ, используемых для консервации. Как правило, характер повреждений при этом носит очаговый, питтинговый характер.

Один из путей повышения эрозионно-коррозионной стойкости конструкционных лопаточных материалов – это нанесение на них защитных покрытий, отличающихся одновременно высокими показателями сопротивления механическому изнашиванию и коррозии в агрессивной среде эксплуатации турбин.

К перспективным материалам для покрытий такого плана относятся нитриды переходных металлов, успешно зарекомендовавшие себя в других отраслях машиностроения.

Цель настоящей работы – сравнительная оценка коррозионно-защитных свойств трех вариантов многослойных износостойких покрытий на основе нитридов применительно к условиям их эксплуатации на лопатках паровых турбин.

## Методика проведения экспериментов

В исследованиях коррозионно-защитных свойств покрытий были использованы образцы цилиндрической формы Ø16 мм и h = 20 мм, изготовленные из стали 20X13, на торцевую поверхность которых наносили покрытия по различным технологическим схемам, в т.ч.: а) (Ti+TiN)<sub>10</sub>,  $h \sim 10$  мкм; б) (Cr+CrN)<sub>10</sub>,  $h \sim 10$  мкм; в) (Cr+(Cr,Ti)N)<sub>10</sub>,  $h \sim 7$  мкм. Эталоном сравнения в испытаниях служила поверхность исходных (без покрытия) образцов стали 20X13 – конструкционного материала лопаток.

Покрытия наносили методом КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой) на установке «Булат-6». Поверхность образцов предварительно обрабатывали до *R<sub>a</sub>* 0,16 мкм.

Защитные свойства покрытий оценивали электрохимическими методами и коррозионными испытаниями. В качестве основных электрохимических критериев были приняты значения потенциала коррозии,  $E_{\text{кор}}$ , характеристики анодных поляризационных зависимостей,  $j-E_a$  и токи контактных гальванопар. Применительно к объекту исследования различные варианты макрогальванопар могут реализоваться между материалами подложки и металлоподобного покрытия (CrN, TiN, (Cr,Ti)N) при нарушении их целостности, а также в сквозных порах и дефектах. Электрохимические показатели снимали в стационарных условиях и при механической депассивации поверхности, имитирующей процесс эрозионного износа поверхности каплями конденсата. Механическую депассивацию осуществляли на установке по ранее разработанной методике [4]. Токи контактных гальванопар измеряли компенсационным методом.

© Севидова Е.К., Мацевитый В.М., Казак И.Б., Вакуленко К.В., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 4–9.

Коррозионно-активной средой служил раствор хлорида натрия различной концентрации, наличие которого в питательной воде наиболее существенно влияет на коррозию конструкционных материалов паровых турбин [2].

В методике коррозионных испытаний были учтены особенности коррозии турбинных лопаток в условиях эксплуатации, в т.ч.:

• относительно широкий диапазон возможных концентраций агрессивного pearenta (NaCl) на поверхности (от 0,3% до насыщенного);

• пленочный характер коррозии;

• температурный фактор (температура водопаровой смеси в области последних ступеней турбин может достигать 90–95<sup>0</sup>C) [3].

При испытаниях на торцевую поверхность исследуемых образцов наносили фиксированный объем (V = 100 мкл) агрессивного раствора – на одну партию 3%, на другую – насыщенного при комнатной температуре. Первая группа образцов выдерживалась в эксикаторе с раствором соли в сухожаровом шкафу при температуре 95<sup>0</sup>С в течение 20 часов. Вторая группа – на открытом воздухе при комнатной температуре в течение трех суток. Через каждые 24 часа на поверхность наносили 100 мкл дистиллированной воды для инициирования коррозионных процессов.

Оценку коррозионных поражений поверхности проводили путем визуального осмотра.

#### Обсуждение результатов

Из анализа значений  $E_{\text{кор}}$  (табл. 1) следует, что поверхность материала подложки, стали 20Х13, по мере выдержки в 0,9% растворе NaCl активируется, о чем свидетельствует относительно монотонное разблагораживание  $E_{\text{кор}}$  – от -0,05 до -0,17 В.

Среди исследуемых вариантов защитных покрытий наиболее положительным значением  $E_{\text{кор}}$  характеризуется система подложки (20X13) с покрытием (Ti+TiN)<sub>10</sub>, наиболее отрицательным – с покрытием (Cr+(Cr,Ti)N)<sub>10</sub>. В общем случае это может свидетельствовать о наибольшей термодинамической стойкости образцов с защитными слоями из нитрида титана и, предположительно, о лучших коррозионно-защитных свойствах относительно хромистой стали.

Немонотонное изменение  $E_{\text{кор}}$  на образцах с покрытиями (разблагораживание  $\rightleftharpoons$  облагораживание) косвенно свидетельствует о дефектах покрытий и развитии в них процессов, связанных с зарождением и залечиванием (пассивации) очагов коррозии.

Механическая депассивация поверхности приводит к существенному разблагораживанию  $E_{\text{кор}}$  образцов стали 20Х13 и с покрытием (Ti+TiN)<sub>10</sub>. Сдвиг  $\Delta E_{\text{кор}}$  составил для них соответственно 0,15 и 0,23 В. Это подтверждает наличие на поверхности образцов пассивирующих оксидных слоев, удаление которых может интенсифицировать общую коррозию. В активированном состоянии материал подложки характеризуется самым отрицательным значением  $E_{\text{кор}}$ , а значит, является анодом в гальванопарах со всеми вариантами покрытий.

Nº ⊓/⊓	Вид образца	После выдержки т, ч					При депассивации	
11/11		1	2	5	24	72	поверхности	
1	Исходный (без покрытия)	-0,05	-0,03	-0,04	-0,16	-0,17	-0,32	
2	С покрытием (Ti+TiN) <sub>10</sub>	+0,04	-0,12	-0,09	+0,05	+0,044	-0,19	
3	С покрытием (Cr+CrN) <sub>10</sub>	-0,21	-0,27	-0,27	-0,22	-0,18	-0,19	
4	[Cr+(Cr,Ti)N] <sub>10</sub>	-0,22	-0,26	-0,29	-0,20	-0,27	-0,21	

Таблица 1. Значения<sup>\*</sup> потенциалов коррозии Е<sub>кор</sub>, (в В) при выдержке в 0,9% растворе NaCl

\*Значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода.

Механическая депассивация поверхности практически не изменяет значение  $E_{\text{кор}}$  для образца с покрытием (Cr+CrN)<sub>10</sub>, а на образце с покрытием смеси нитридов (Cr, Ti)N даже «улучшает» этот показатель, сдвигая в область положительных значений.

Неадекватную реакцию поверхности на снятие пассивирующих пленок можно объяснить компромиссной природой фиксируемого потенциала коррозии системы с покрытием, значение которого является интегральной величиной:

$$E_{\rm kop} = E_n + \sum \Delta E_i \, ,$$

где  $E_n$  – стационарный потенциал покрытия,  $\sum \Delta E_i$  – средний сдвиг стационарного потенциала всего образца, вызванный наличием пор.

При этом, как было показано в исследованиях [5], значение  $E_{\text{кор}}$  может быть намного отрицательнее, чем потенциал самой анодной подложки в порах. Автор объясняет это наличием механохимического эффекта в порах, вызванного напряжением различной природы в покрытиях и основе, особенно часто возникающего при ионно-плазменном нанесении покрытий.

Характер поляризационных зависимостей (рис. 1) подтверждает, что нанесение всех типов покрытий оказывает защитное действие, но с различным эффектом. Лучший результат в поляризационных исследованиях показал образец с многослойным покрытием Ti+TiN (кривая 4). Активация анодных процессов, связанная скорее всего с окислением TiN [6], начинается на нем при сравнительно высоких положительных потенциалах (~0,8 В), а область относительной пассивности составляет ~ 750 мВ. Резкий подъем тока в области  $E \sim 0,9$  В свидетельствует об изменении природы анодного процесса, а характерная осцилляция тока при развертке анодного потенциала указывает на питтинг, образующийся в порах (дефекте) на материале подложки.



Рис. 1. Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями в 0,9% растворе NaCl: 1 - 20X13 (без покрытия);  $2 - 20X13 + (Cr+(Cr, Ti)N)_{10}$ ;  $3 - 20X13 + (Cr+CrN)_{10}$ ;  $4 - 20X13 + (Ti+TiN)_{10}$ 

Покрытия (Cr+CrN) активизируются при менее положительных потенциалах, область пассивности составляет 180–200 мВ, а реакция питтингообразования наступает при  $E \sim 0,42$  В. По всем характеристикам поляризационной зависимости данное покрытие уступает (Ti+TiN).

Самым слабым защитным эффектом при анодной поляризации характеризуются покрытия из смешанных нитридов. У них, как и у исходного образца, практически отсутствует зона пассивности (реакции начинаются непосредственно от установившегося значения  $E_{\text{кор}}$ ), а потенциал пробоя или питтингообразования находится в пределах 0,16–0,18 В.

Одной из очевидных причин ухудшения коррозионно-защитных свойств этого типа покрытий по сравнению с покрытием  $(Cr+CrN)_{10}$  может быть его меньшая толщина (7 и 10 мкм соответственно), величина которой, как правило, коррелирует с числом сквозных пор и дефектов.

Измерение электрохимических характеристик контактных гальванопар (табл. 2) показало, что наиболее эффективной из них является 1-я, где катодом служит покрытие Ti+TiN.

Для материала подложки 20Х13 данный контакт наименее благоприятен, поскольку может усилить (интенсифицировать) питтинговую коррозию.

Лучшим вариантом покрытий с точки зрения функционирования гальванопар является (Cr+CrN)<sub>10</sub>.

За счет относительно более отрицательного потенциала  $E_{\text{кор}}$  данная система обеспечивает катодную защиту для незащищенной подложки 20Х13, оставаясь при этом инертной, как анод (I = 0).

Вариант контакта стали с покрытием из смеси нитридов (№ 3) скорее опасен для системы с покрытием, поскольку именно она является анодом, и притом активным. Величина тока 5 мкА достаточно большая для поверхности  $S = 2 \text{ см}^2$ , но особенно опасна для питтинговой коррозии, которая под действием ЭДС может существенно усилиться.

ты галь- опар	Материал		Стационарные условия		Одновременная депассивация электродов		Депассивация анода	
Вариан ван	Анода	Катода	ЭДС, В	<i>I</i> , мкА	ЭДС, В	<i>I</i> , мкА	ЭДС, В	<i>I</i> , мкА
1	20X13	(Ti+TiN) <sub>10</sub>	0,27	8	0,07	11	0,23	31
2	20X13	(Cr+CrN) <sub>10</sub>	-0,06*	0	0,10	12	0,19	28
3	20X13	[Cr+(CrTi)N] <sub>10</sub>	-0,06*	5	0,11	21	0,18	27

Таблица 2. Электрохимические характеристики короткозамкнутых гальванопар

\*В гальванопарах катодом является 20Х13.

Механическая депассивация – одновременная для двух электродов или только поверхности 20Х13 – приводит к возрастанию токов всех вариантов гальванопар, особенно во втором случае. Активированная сталь является устойчивым анодом по отношению ко всем типам покрытий независимо от состояния поверхности противоэлектрода. Определяющим фактором для увеличения тока в цепи служит уменьшение поляризационного сопротивления анодной реакции, что прослеживается на примере пары 20Х13 – (Ti+TiN). Меньшим значениям ЭДС, возникающих при активации поверхностей (одной из двух одновременно), соответствуют большие значения генерируемых токов.

Следует отметить, что механическая депассивация, увеличивая общий ток, усиливает равномерную коррозию, при этом подавляется образование питтингов. Поэтому в присутствии эрозионных процессов вряд ли будут наблюдаться очаговые поражения поверхности, оказавшиеся под анодным потенциалом. Скорее всего, «неприятности» от функционирования гальванопар следует ожидать в спокойном, стационарном состоянии (при остановках турбин, например).

Результаты коррозионных испытаний образцов коррелируют с электрохимическими исследованиями защитной способности покрытий.



Рис. 2. Поверхность образцов после коррозионных испытаний в 3% растворе NaCl ( $t = 95^{\circ}C$ ,  $\tau = 20$  часов)::  $1 - (Ti+TiN)_{10}$ ;  $2 - (Cr+CrN)_{10}$ ;  $3 - (Cr+(Cr, Ti)N)_7$ ; 4 - 20X1(a - исходное состояние,  $\delta$  – после снятия продуктов коррозии)

При первичном осмотре непосредственно после проведения испытаний (рис. 2, 3) было отмечено, что наиболее агрессивное воздействие на образцы оказано в среде 3% раствора NaCl при температуре 95  $^{0}$ C и 20-часовой выдержке во влажной атмосфере. Относительно исходной поверхности 20X13 все исследуемые покрытия проявили защитные свойства, но с различным эффектом. По степени его увеличения (соответственно уменьшения видимых продуктов коррозии и площади поражения) покрытия можно расположить в ряду Cr+(CrTi)N < Ti+TiN < Cr+CrN.

После удаления ржавчины на поверхности при 10-кратном увеличении можно было увидеть очаговые дефекты покрытий, имеющие различные форму и размеры. По числу видимых повреждений образцы располагаются в аналогичный вышеприведенный ряд. Исходная поверхность стали, кроме локального изъязвления, подверглась также общему растравливанию.



Рис. 3. Поверхность образцов после коррозионных испытаний в насыщенном (~ 28%) растворе NaCl ( $t = 14 \ ^{o}C$ ,  $\tau = 72 \ vaca$ ):  $1 - (Ti+TiN)_{10}$ ;  $2 - (Cr+CrN)_{10}$ ;  $3 - (Cr+(Cr, Ti)N)_7$ ; 4 - 20X13 (a - ucxodhoe состояние,  $\delta -$  после снятия продуктов коррозии)

Коррозионные повреждения на образцах под пленкой насыщенного раствора NaCl оказались почти идентичными, по крайней мере, по числу видимых очаговых поражений. Сохранился также ряд, приведенный выше по принципу убывания коррозионных повреждений. Лучший результат у покрытия Cr+CrN, худший – Cr+(Cr,Ti)N (рис. 3).

В общем случае правомерно сделать заключение, что результаты различных коррозионных испытаний коррелируют между собой. Все исследуемые покрытия оказывают защитный эффект по отношению к материалу подложки – стали 20Х13. В условиях стационарной (без механического воздействия) коррозии относительно надежную защиту можно ожидать от покрытия Cr+CrN.

#### Выводы

1. Исследуемые системы покрытий  $(Ti+TiN)_{10}$ ,  $(Cr+CrN)_{10}$  и  $[Cr+(Cr,Ti)N]_{10}$ , являясь катодными по отношению к стали 20X13, защищают ее от электрохимической коррозии в среде хлорида натрия только механически. В рассмотренных диапазонах толщин все исследуемые покрытия являются пористыми, их защитные свойства растут в ряду  $[Cr+(Cr,Ti)N]_{10} < (Ti+TiN)_{10} < (Cr+CrN)_{10}$ .

2. Нанесение покрытий способствует появлению макрогальванопар между ними и материалом подложки, что может усиливать питтинговую коррозию стали. Относительно неблагоприятными в этом плане являются покрытия (Ti+TiN), в контакте с покрытиями генерируется наибольшее значение ЭДС.

3. При механической депассивации поверхности, происходящей в условиях эрозионного износа, интенсивность гальванопар возрастет, особенно при нарушении целостности покрытий и функционировании стали 20X13 в качестве активного анода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Томаров Г.В.* Физико-химические процессы и закономерности эрозии-коррозии металла энергетического оборудования в двухфазном потоке // Теплоэнергетика. 2001. № 9. С. 59–67.

2. *Богачев А.Ф.* Предотвращение коррозии и повреждений оборудования пароводяного тракта ТЭС // Теплоэнергетика. 2001. № 7. С. 65–71.

3. *Резинских В.Ф., Богачев А.Ф., Лебедева А.И., Рыженков В.А.* Исследование перспективных защитных покрытий для лопаток последних ступеней паровых турбин // Теплоэнергетика. 1996. № 12. С. 28–31.

4. *Котяр А.М., Севидова Е.К., Стеглик Т.В.* Об измерении токов коррозионных элементов конструкций при их механической депассивации // Физико-химическая механика материалов. 1991. № 1. С. 103–105.

5. Костржицкий А.И. К вопросу о стационарных потенциалах сложных электродов «пористое покрытие-подложка» // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 6. С. 960–964.

6. Швец В.А., Талаш В.Н., Лавренко В.А., Френкель О.А. Особенности коррозионноэлектрохимического поведения нитрида титана различного состава по азоту в 3%-ном растворе NaCl // Сверхтвердые материалы. 2005. № 5. С. 58–64.

Поступила 07.06.07

#### Summary

The study results of the protection properties of multilayers ion-plasma coatings conformably to their exploitation conditions on steam turbine are described. It was established that the protection properties of coatings on 20X13 steel in NaCl agressiol enirronment of different concentration increase in the row: Breach of coatings integrity can lead to macrovoltaic couples. Their activity increases considerably (for 4–5 times) during the mechanical passivation of surface in the conditions of drop-percussion erosive wear. The greatest values of EMF in stationary conditions are generated between 20X13 steel and Ti+TiN – coating.

А.Д. Верхотуров\*, И.А. Подчерняева\*\*, Л.А. Коневцов\*

# ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛАМИ И КЕРАМИКОЙ НА ОСНОВЕ ZrB2 ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТИ

 Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН,
 ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия
 \*\* Институт проблем материаловедения НАН Украины,
 ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 3680, Украина

#### Введение

В настоящее время более 80% режущего инструмента (РИ) из вольфрамсодержащих твердых сплавов (BTC) выпускается с защитными покрытиями, наносимыми в основном различными способами термодиффузионного насыщения или газового осаждения (PVD, PCVD). Главными недостатками этих методов являются трудности создания композиционных керамических покрытий сложного состава и экологическая безопасность технологического процесса, а также высокая стоимость оборудования. Данное исследование является развитием работ по электроискровому упрочнению инструментальных материалов: конструкционных сплавов [1, 2], штампового инструмента [3] и вольфрамсодержащих твердых сплавов (ВТС) [4]. Для обеспечения несущей способности РИ и стойкости к ударным нагрузкам покрытия конструируют с определенной структурой (слоистой градиентной или матричной) путем чередования твердой и мягкой составляющих [5, 6]. С этой точки зрения интересен метод электроискрового легирования (ЭИЛ), отличающийся наряду с низкой энергоемкостью простым и дешевым оборудованием (на 2-3 порядка дешевле), экологической чистотой, возможностью наносить любые токопроводящие материалы, в том числе при послойной обработке, особенно в условиях мелкосерийного производства [2, 7]. В литературе практически отсутствуют сведения по формированию покрытий методом ЭИЛ на ВТС и их влиянию на конечные параметры качества деталей при резании.

Материалами легирующего электрода для ВТС чаще всего выбирались тугоплавкие соединения титана. Объясняется это тем, что благодаря особенностям структурных превращений в поверхностных слоях титановых сплавов при ЭИЛ и межатомным взаимодействиям в кристаллической решетке соединения Ті с В, С, N обладают более высоким уровнем свойств, ответственных за износостойкость РИ (температура плавления, твердость, коррозионная стойкость), по сравнению с карбидом вольфрама [7, 8]. Вместе с тем склонность титана к образованию в процессе окисления рыхлых полиоксидных слоев Ti<sub>v</sub>O<sub>x</sub> может оказывать отрицательное влияние на сплошность и прочность вторичных пленок, формирующихся при сухом трении в зоне трибоконтакта в процессе трибоокисления Тісодержащих материалов. Для этого необходимо исследовать влияние на свойства РИ покрытий из тугоплавких соединений циркония, который в отличие от Ti образует плотный слой окалины ZrO<sub>2</sub> при окислении. При этом Ті и Zr являются изоэлектронными и изоструктурными элементами, что должно обеспечивать сходство физико-химических и физико-механических свойств их соединений с В, С, N. Перспективность использования композиционных материалов на основе ZrB<sub>2</sub> для получения покрытий с повышенной износостойкостью при послойном ЭИЛ сталей показана в работах [2, 9]. Обращает на себя внимание исследование процесса ЭИЛ ВТС карбидообразующими элементами (Ti/Zr, C) и алюминием. Алюминий может частично окисляться в межэлектродном промежутке с образованием оксида и оксинитридов алюминия, способствуя улучшению эксплуатационных характеристик поверхности РИ [10].

Никель и хром образуют твердые растворы с Со и смачивают диборид циркония, обеспечивая

<sup>©</sup> Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Коневцов Л.А., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 10–19.

адгезию как с WC-Co-основой, так и с тугоплавкой составляющей композита. Исходя из изложенного целью настоящей работы явилось изучение возможности повышения стойкости ВТС путем ЭИЛ режущей кромки алюминием и композиционной керамикой на основе ZrB<sub>2</sub> с Ni-Cr-Al связкой.

#### Методика и материалы

Для влияния материала подложки на формирование покрытий и режущие свойства систем покрытие/ВТС основой служила широкая гамма наиболее применяемых вольфрамовых твердых сплавов типа ВК (WC-Co), ТК (WC-TiC-Co) и ТТ (WC-TiC-TaC-Co) марок ВК6, ВК8, ТТ8К7, Т5К10, Т15К6.

В качестве материала легирующих электродов использовали металлы (Al, Ti, Cu), коллоидный графит (C) и композиционную керамику "ЦЛАБ-2" на основе ZrB<sub>2</sub> системы ZrB<sub>2</sub>-ZrSi<sub>2</sub>-LaB<sub>6</sub> со связкой Ni-Cr-Al (30 мол. %). Электроды в виде штабиков размером 3х4х35 мм из материала "ЦЛАБ-2" получали методом горячего прессования под давлением при температуре ~1900<sup>о</sup>С.

Для испытания стойкости ВТС были использованы пятигранные быстросменные пластины промышленных образцов для токарных резцов с механическим креплением. Износ РИ измерялся по задней грани *h* и передней режущей кромке *l* при вершине резца. Указанные параметры износа сопоставлялись с параметрами работоспособности РИ, учитывающими качественные конечные характеристики поверхностей обработанного материала. К ним, как известно из технологии машиностроения [11], относят параметры точности размера (Р), относительного поворота (П), формы (Ф), полученные в результате обработки резанием. Исследования стойкости ВТС выполнялись при точении прутков стали 45 диаметром 55–30 мм, длиной 450 мм, при чистовых режимах резания: частота вращения шпинделя n=1000 1/мин; подача продольного суппорта s = 0,07 мм/об; глубина резания t = 0,2-0,3 мм.

Процесс ЭИЛ осуществлялся на установке «ЭЛФА-541» при частоте вращения шпинделя с электродом n = 700-850 1/мин; скорости движения продольного стола v = 20-40 мм/мин; поперечной подаче s = 0.5-0.9 мм/ход; токе I=0.8-3.6 А; напряжении U = 65-90 В; частоте импульсов f = 3-4 кГц; длительности импульсов  $\tau = 8-12$  мкс; емкость разрядного конденсатора C=0,68 мкФ. Для сопоставления результатов в ряде режимов (получении жидкой фазы, ЭИЛ "ЦЛАБ-2"/ВТС) использовали установки «Корона-1101», «Элитрон-22А». На установке "ЭЛФА-541" применяли цилиндрические электроды диаметром Ø=1 мм из алюминия марки А5, меди М1, титана ВТ1-0, коллоидного графита; на установках "Корона-1101" и "Элитрон-22А" – электроды в виде штабиков размером 3х4х35 мм. Для исследования микроструктуры материалов анода, катода, продуктов эрозии применяли микроскопы «МИМ-10», "Axiosplan-2" (Carl-Zeiss); для измерения твердости – микротвердомер ПМТ-3М. Элементное распределение исследовали на электронно-зондовом комбинированном микроанализаторе WDS/EDS JXA-8100 во вторичных и отражённых электронах в различных режимах (LDF и MDF) с изменением фокусного расстояния для получения топографии поверхности образцов. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1·10-8 А (диаметр пучка 1 мкм). Методы рентгеновской дифрактометрии использовали с применением дифрактометров ДРОН-3М, ADVANCE в монохроматизированном CuK<sub>q</sub>-излучении при U = 35 кB, I = 40 mA.

#### Результаты и обсуждение

Анализируемые ниже результаты были получены на установке "ЭЛФА-541" при отмеченных ранее режимах. На рис. 1 показано изменение параметров массопереноса от числа проходов электрода *і* при ЭИЛ ВТС металлами, графитом и композитом на основе ZrB<sub>2</sub>. Объясняя полученные результаты, необходимо учитывать зависимость этих параметров от смачиваемости и адгезионного взаимодействия между материалами анода и катода. При ЭИЛ металлами Al, Cu масса катода непрерывно увеличивается (рис. 1,а), что указывает на благоприятные условия формирования легированного слоя, обусловленные растворимостью Al и Cu в Co-связке BTC. В то же время при ЭИЛ коллоидным графитом имеет место убыль массы катода во всем диапазоне *i* за счет интенсивного окисления графита с образованием легколетучих оксидов СО и СО2, это делает проблематичным его использование для принятых режимов. Следует отметить, что в ранее выполненных работах А.Е. Гитлевича были показаны результаты увеличения массы катода Т15К6 при использовании анода из графитов МПГ-6 и МГ-2, что подтверждает необходимость продолжения исследований по применению графита в процессах ЭИЛ для ВТС. Коэффициент массопереноса  $K_{\Pi}=|\Delta_{\rm K}|/|\Delta_{\rm a}|\cdot 100\%$  (привес катода  $\Delta_{\rm K}$  по отношению к убыли анода  $\Delta_a$ ) для всех исследованных систем уменьшается с ростом числа проходов электрода і (рис. 1,б). При ЭИЛ алюминием наибольшее значение К<sub>П</sub> достигается для подложки из сплава ВК8. Для двойных и тройных карбидных сплавов WC-TiC, WC-TiC-TaC величина K<sub>П</sub> уменьшается с повышением в сплаве содержания TiC. Это может свидетельствовать о том, что контактные углы смачивания алюминием карбида титана выше, чем карбида вольфрама.



Рис. 1. Изменение массы анода и катода от числа проходов і при ЭИЛ на установке "ЭЛФА-541" металлами и графитом (а) и влияние числа проходов на изменение  $K_{\Pi}$  (б); ЭИЛ керамикой "ЦЛ-2" выполнялось на "Элитроне-22А"

Коэффициент массопереноса  $K_{\Pi}$  в отличие от ЭИЛ алюминием для материала ЦЛАБ-2 возрастает с увеличением доли TiC в BTC, достигая наибольшего значения (~35 %, число проходов *i*=2) для BTC T15К6. Это является результатом того, что адгезионное взаимодействие в системе ZrB<sub>2</sub>-TiC выше, чем в системе ZrB<sub>2</sub>-WC. В целом для всех BTC коэффициент  $K_{\Pi}$  при ЭИЛ Al больше, чем при ЭИЛ композитом ЦЛАБ-2-(Ni-Cr-Al), по-видимому, из-за более высокой смачиваемости W и WC алюминием.

На формирование ИПС, в том числе и на  $K_{\Pi}$ , существенное влияние оказывают состав продуктов эрозии и "вторичная" структура анода (рис.2). При указанных технологических режимах ЭИЛ ВТС на установке "ЭЛФА-541" в продуктах эрозии образуются как шарообразные частицы из жидкой фазы размером 0,5–4 мкм, так и твердофазные частицы ~3–35 мкм. При ЭИЛ алюминием встречаются прозрачные частицы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (лейкосапфиры) и редкие – сине-голубого цвета (сапфиры) [12], образовавшиеся в результате частичного окисления Al в межэлектродном промежутке.

Результатами металлографического и элементного анализов поверхностей катода, анода и продуктов эрозии подтверждается наличие этих фаз (в том числе аморфных). За счет хрупкого разрушения «вторичной» структуры материала анода, а также легированного слоя на катоде количество твердофазных частиц в продуктах эрозии повышается с увеличением числа проходов *i*.





Рис. 2. Продукты эрозии (а) и формирование "вторичной" структуры на аноде (б) при ЭИЛ в системе ЦЛАБ-2/ВК6 x 800. Результаты получены на установке "Элитрон-22А"

В поверхностном слое катода для системы ЦЛАБ-2/ВК6 при  $i \ge 5$  проходов образуются фазы серого и коричневато-серого цвета (рис. 3), аналогичные формирующимся на аноде. Металлографический анализ показывает, что при больших значениях рабочего тока в межэлектродном промежутке I = 2,8-3,4 А на катоде формируется сетка гладких канавок-концентраторов напряжений, и при длительном ЭИЛ образуются микротрещины. ЭИЛ на установках "Элитрон-22А" и "Корона-1101", дающих более грубое покрытие, вызывает появление таких канавок и трещин при длительности 3-4 мин/см<sup>2</sup>, а на установке "ЭЛФА-541" – при длительности более 5-7 мин/см<sup>2</sup>. Лучшие условия

формирования поверхностного слоя при ЭИЛ алюминием ВТС наблюдаются для числа проходов i = 3-6 с учетом  $K_{\Pi}$ , толщины покрытия h, шероховатости Ra.





Рис. 3. Микроструктура покрытия системы ЦЛАБ-2/ВКб (а); косой срез (б). ЭИЛ на установке "Элитрон-22А": рабочий ток I=0,8 A±30%, число проходов i=4; x800

Протекающий микрометаллургический процесс в зависимости от режимов ЭИЛ может создавать различные условия формирования поверхностного слоя по глубине покрытия, а следовательно, и его свойств с соответствующим изменением элементного состава и различным распределением фаз по толщине в направлении, перпендикулярном к основе.

На рис. 4 показаны микроструктура поперечного среза образца системы Al/BK8 (*a*) и изменение полуколичественного элементного состава (мас. %) в точках 1-8 в направлении, перпендикулярном к основе (б). ЭИЛ выполнялось на установке "ЭЛФА-541".



Рис. 4. Микрофотография косого среза (45°) образца Al/BK8 с указанием точек для полуколичественного анализа (а) и изменение полуколичественного (мас.%) состава косого среза слоя в направлении, перпендикулярном к основе (б)

Сопоставляя фазовый состав покрытия с элементным распределением по его толщине, можно установить распределение фаз по глубине слоя. Полученные дифрактограммы поверхности покрытия системы Al/BK8 (Приложение, рис. 1) указывают на присутствие карбида вольфрама WC, Al,  $\beta$ -W,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и малых количеств  $\gamma$ - и  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти данные свидетельствуют о частичном окислении алюминия в процессе ЭИЛ и диссоциации WC с образованием  $\beta$ -W.

Характер спектров микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4) позволяет выделить в легированном слое три зоны разного фазового состава: переходная зона (III), примыкающая к основе, состоящая из смеси трех фаз, WC, Co и Al, обеспечивает адгезионную связь покрытия с подложкой. Самая широкая промежуточная зона (II) является двухфазной. Судя по соотношению в ней Al и O, а также по совпадению концентрационных максимумов Al и O, эта зона содержит смесь Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al эквимолярного состава (1:1). Узкая наружная зона (I) включает в основном Al и W, вероятно, в виде смеси фаз алюминида вольфрама (WAl<sub>2</sub>), W и Al.

Эта зона контактирует непосредственно с обрабатываемой поверхностью и ответственна за формирование вторичной полиоксидной пленки в зоне трибоконтакта, препятствующей схватыванию

рабочих поверхностей и играющей роль твердой смазки в условиях сухого трения. Алюминий, который присутствует во всех трех зонах, образует малые контактные углы смачивания с основными фазами покрытия (<<90°) [13], увеличивая его адгезионную прочность.

На рис. 5 представлены зависимости микромеханических характеристик ЭИЛ-покрытий ВТС от толщины слоя h(a) и числа проходов электрода i(b). Как видно, микротвердость  $H_V$  увеличивается с ростом h, достигая максимального значения 17 ГПа (на 3–4 ГПа выше  $H_V$  основы ВК6) вблизи границы с подложкой, что может свидетельствовать о повышении концентрации ZrB<sub>2</sub> в этой области.



Рис. 5. Изменение микромеханических характеристик ЭИЛ-покрытий: a – микротвердости  $H_V$  по толщине h; б – толщины h и параметра шероховатости Ra от числа проходов i для системы BTC/Al

Для системы Al/TT8K7 увеличению  $H_V$  с ростом h ( $\geq 5$  мкм) предшествует резкое снижение микротвердости до глубины  $\geq 5$  мкм в наружном слое. Это можно объяснить как резким возрастанием количества Al по направлению к основе в наружном слое, так и увеличением содержания компонентов сплава с ростом глубины h во внутреннем слое покрытия (рис. 4).

Толщина слоя h и шероховатость Ra с ростом числа проходов i увеличиваются (рис. 5, $\delta$ ). Причем при ЭИЛ алюминием величина h покрытия выше на сплаве ВК8, чем ТТ8К7. Это согласуется с максимальной величиной массопереноса для системы Al/BK8 (рис. 1, $\delta$ ) и отражает большую прочность адгезионной связи в системе Al-WC по сравнению с Al-TiC.

С учетом распределения фаз в легированном слое (рис. 4), а также справочных данных для них по модулю упругости Е, коэффициенту термического линейного расширения  $\alpha$  и теплопроводности  $\lambda$  можно представить схематично изменение этих параметров по толщине покрытия (рис. 6,*a*). Промежуточная зона II характеризуется экстремальными значениями параметров: минимальным *E* и максимальными  $\alpha$ ,  $\lambda$ . На границе покрытие-основа различие в величине  $\alpha$  может компенсироваться достаточно близкими значениями *E* покрытия и основы, обеспечивая прочность композита в целом. Теплопроводность  $\lambda$  нарастает по толщине в направлении к основе, что создает благоприятные условия теплоотвода от режущей кромки.



Рис. 6. Распределение свойств (E,  $\alpha$ ,  $\lambda$ ) по глубине покрытия: a – экспериментальная схема для системы BK8/Al;  $\delta$  – расчетная схема несущей способности РИ с оптимальным распределением свойств в покрытии

Экспериментально полученная трехзонная схема (рис. 6,*a*) в целом согласуется с расчетной многоступенчатой схемой (рис. 6,*b*) несущей способности покрытия с оптимальными распределения-

ми *E* и α, обеспечивающим и постепенное изменение этих свойств по глубине покрытия и их приближение к соответствующим величинам основы [6, 7, 9].

Большое влияние на работоспособность РИ из ВТС оказывает стойкость к высокотемпературному окислению режущей кромки. В диапазоне рабочих температур резания  $650-1000^{0}$ С в воздушной среде образцы ВТС без покрытия интенсивно окисляются с образованием летучих оксидов WO<sub>3</sub> с доминирующим расположением у основы и CoWO<sub>4</sub>, формирующимся преимущественно в верхнем слое (рис. 7, $\delta$ ), которые легко уносятся из зоны трения вместе со стружкой в процессе обработки резанием.



Рис. 7. Вид образца ВК8 без покрытия до (а) и после окисления на воздухе при нагреве со скоростью 20 °С в мин до 1000 °С и охлаждении в течение 1 часа (б)

Дифрактограммы окисленной поверхности (Приложение, рис. 2) подтверждают формирование указанных оксидов. Низкая коррозионная стойкость ВТС проявляется в большей величине прироста массы исходных образцов (без покрытия) в процессе окисления (рис. 8,*a*). Нанесение ЭИЛпокрытий в 4–10 раз уменьшает прирост массы образца ВТС при повышенных температурах (рис. 8,*b*).





Максимальная коррозионная стойкость при этом соответствует системам Al(Ti)/BK8 и ЦЛАБ-2 /TT(TK) с высокими значениями коэффициента массопереноса (рис. 1,б), то есть с покрытиями высокой сплошности.

С образованием при окислении коррозионностойких высокотемпературных фаз (как в стационарных условиях в окалине, так и в процессах трибоокисления в зоне трибоконтакта) связан эффект коррозионной защиты ЭИЛ-покрытий. В процессе трибоокисления наружный слой покрытия, взаимодействующий с обрабатываемой деталью, ответствен за формирование полиоксидной пленки в зоне трения, играющей роль твердой смазки при сухом трении. Наиболее вероятными фазами вторичной пленки могут быть алюминаты вольфрама системы W-Al-O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в случае покрытия Al/BK8 и ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – в случае покрытия из материала ЦЛАБ-2. При повышенных режимах резания такие пленки, адгезионно прочно связанные с материалом покрытия, трудно удаляются из зоны трибоконтакта и ответственны за повышение уровня триботехнических характеристик.

Испытания по параметрам, характеризующим стойкость РИ системы ЦЛАБ-2/ВК6, были выполнены по износу задней грани *h* и передней режущей кромки *l* (рис. 9).





Рис. 9. Износ при вершине резца ВК6 по задней грани h, передней режущей кромке l для пути резания L=42 км (i=52): РИ без покрытия (a); РИ с покрытием ЦЛАБ-2/ВК6 (б)

При испытаниях размерной стойкости быстросменных пятигранных пластин из ВТС без покрытия и с ЭИЛ-покрытием Ti, Zr, Al, ЦЛАБ-2 выявлено, что указанные покрытия меняют характер стойкости РИ при чистовой обработке валов по параметрам его конечного качества при резании (P,П,Ф). Так, при ЭИЛ Al/T15К6 в 4 прохода погрешность P,П,Ф в зависимости от пути резания L после чистовой обработки валов (частота вращения шпинделя n = 1000 мин<sup>-1</sup>; подача продольного суппорта s = 0,07 мм/об; глубина резания t = 0,25 мм; длина вала l=450 мм; обрабатываемый материал сталь 45) меньше, чем без покрытия по погрешности формы в ~1,5 раза, не превышая 20–25 мкм при пути резания L = 1,91-2,09 км, по конусности (относительный поворот образующей вала к оси) в 1,6–1,7 раза, не превышая 35/300 мкм/мм при L = 1,87-2,28 км. Погрешность диаметра аналогично уменьшается в ~1,3 раза и составляет 30 мкм при L = 2,09 км. Погрешность по параметрам P,П,Ф на 20–40% меньше с покрытием ЦЛАБ-2 /ВК6 при L = 57 км, чем без него.

Изменение величины износа РИ по задней грани  $h_{3\Gamma}$  и режущей кромке  $l_{PK}$  при вершине резца в зависимости от пути резания показано на рис. 10,*a*. С использованием регрессионного анализа были построены линии тренда, характеризующие изменение величины износа при вершине резца по задней грани и передней кромке. Видно, что линии тренда отражают большую устойчивость к износу в процессе резания ВТС с покрытием (П), чем без него (БП). Уравнения линий тренда:



Рис.10. Линии тренда по износу при вершине резца задней грани  $h_{3\Gamma}$ , режущей кромки  $l_{PK}(a)$  и размерной стойкости по параметрам погрешности  $P,\Pi,\Phi(6)$  в зависимости от пути резания L без покрытия (БП) ВК6 и с покрытием (П) ЦЛАБ-2/ВК6

Тангенс угла наклона прямых линий для РИ без покрытия больше, чем с покрытием, в  $\approx 2,2$  раза. То есть износ при вершине резца по  $h_{3\Gamma}$  и  $l_{PK}$  имеет скорость роста выше для РИ без по-

крытия, чем с покрытием. РИ с покрытием имеет тенденцию к более высокой стойкости при равных условиях резания, большей устойчивости к сохранению равновесного состояния процесса резания без переналадок.

Линии тренда, отображающие тенденции изменения точностных параметров размера, относительного поворота, формы при обработке РИ без покрытия и с покрытием ЦЛАБ-2 (рис. 10,*б*), описываются следующими уравнениями аппроксимации для РИ без покрытия (БП) и с покрытием (П):

$\omega_P^{\text{BH}} = 0,26L+23,1;$	$\omega_P^{II} = 0,11L + 27,2;$
$\omega_{\Pi}^{B\Pi} = 0,16L+11,3;$	$\omega_{\Pi}^{\ \Pi} = 0,12L + 12,4;$
$\omega_{\phi}^{\text{BII}} = 0,11L+10,1;$	$\omega_{\phi}^{\Pi} = 0,08L + 8,92.$

Общая тенденция изменения точностных параметров, как видно из полученных уравнений, характеризующих качество обработанных деталей, также отражает большую устойчивость к процессу резания РИ с покрытием, чем без него. Тангенс угла наклона имеет большие значения в 2,4; 1,3; 1,4 раза соответственно у прямых линий по параметрам Р, П, Ф для РИ без покрытия, чем с покрытием ЦЛАБ-2. При этом для материала ЦЛАБ-2 следует ожидать наибольшей износостойкости покрытия на РИ из ВТС с наибольшим содержанием TiC (T15K6), обеспечивающим наибольший коэффициент массопереноса (рис. 1, $\delta$ ), создавая максимальную сплошность покрытия и соответственно наибольшую стойкость к окислению. Положительное влияние ЭИЛ алюминием и композитом на основе ZrB<sub>2</sub> на триботехнические характеристики ВТС свидетельствует о том, что ЭИЛ является структурои фазообразующей технологией за счет высокотемпературного окисления продуктов электроэрозии в межэлектродном промежутке, их взаимодействия и конвективного перемешивания в ванне расплава.

Наблюдается корреляция данных как по скорости процессов (износа и формирования погрешности обработки резанием), так и по их величине. Заметна корреляция полученных результатов по параметрам работоспособности ВТС по износу  $h_{3\Gamma}$ ,  $l_{PK}$  с результатами по погрешности Р,П,Ф, которые в большей степени характеризуют конечные параметры качества процесса резания и, следовательно, могут быть использованы для оценки размерной стойкости РИ в условиях, когда износ РИ является доминирующим фактором образования погрешности обработки.

#### Выводы

1. Установлена зависимость коэффициента массопереноса от состава вольфрамсодержащего твердого сплава, определяемая адгезионным взаимодействием легирующих компонентов с тугоплав-кими компонентами.

2. Стойкость твердого сплава к окислению при температурах ~1000  $^{0}$ C в 4 и более раз увеличивается при ЭИЛ металлами (Al, Ti) и композитом на основе ZrB<sub>2</sub>, что объясняется образованием в защитной окалине высокотемпературных коррозионностойких оксидов, которые являются наиболее вероятными фазами вторичной пленки в зоне трибоконтакта, играющими роль твердой смазки при обработке материалов резанием.

3. Метод электроискрового легирования позволяет повысить на 20–40% стойкость ВТС по параметрам износа задней грани, режущей кромки при вершине резца и размерной стойкости (Р,П,Ф) при чистовой обработке точением валов из стали 45.

4. Показана возможность формирования слоистой структуры на ВТС методом ЭИЛ за счет конвекции и градиента температур в ванне расплава, высокотемпературного окисления, взаимодействия и селективности смачивания легирующих компонентов материалом подложки. Методом ЭИЛ возможно формирование покрытия разного фазового состава трехслойной структуры, определяющей схему несущей способности РИ и изменение микротвердости, что показано на примере системы Al/BK8.

Авторы выражают большую благодарность д.т.н. Аркадию Ефимовичу Гитлевичу, одному из основоположников метода ЭИЛ, за консультации и участие в работе по подготовке данной статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д. и др. Электроискровое легирование конструкционных сплавов композиционным материалом на основе TiCN-AlN // Порошковая металлургия. 2000. № 5/6. С. 21–29. 2. Подчерняева И.А., Тепленко М.А., Костенко А.Д. и др. Влияние послойного ЭИЛ на свойства композиционного электролитического покрытия системы Ni-B // Порошковая металлургия. 2004. № 1/2. С. 42–46.

3. *Верхотуров А.Д., Мулин Ю.И., Вишневский А.Н.* Восстановление и упрочнение матриц для прессования алюминиевых профилей методом электроискрового легирования // Физика и химия обработки материалов. 2002. № 4. С. 82–89.

4. *Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Лавренко В.А. и др.* Влияние ЭИЛ вольфрамового твердого сплава на его стойкость к износу и коррозии // Порошковая металлургия. 1999. № 5/6. С. 42–47.

5. *Allan Matthews and Adrian Zeyland*. Developments in Vapour Deposited Ceramic Coatings for Tribological Applications // Key Engineering Materials, vols. 206-213 (2001), p. 459–466.

6. Верхотуров А.Д., Емельянов Е.Н. Влияние поверхностного градиента упругих свойств на прочность материала с покрытием: TiN-покрытия на твердых сплавах с переходной зоной // Исследования Института материаловедения в области создания материалов и покрытий. Владивосток: Дальнаука, 2001. С. 68–74.

7. *Фадеев В.С., Верхотуров А.Д., Паладин Н.М., Чигрин Ю.Л.* Разработка и создание слоистых материалов инструментального назначения с заданным градиентом свойств // Перспективные материалы. 2004. № 5. С.45–52.

8. *Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Таран Г.Ф. и др.* Особенности структурных превращений в поверхностных слоях титановых сплавов при электроискровом легировании // Электронная обработка материалов. 1987. С. 19–22.

9. Подчерняева И.А., Григорьев О.Г., Субботин В.И. и др. Износостойкие слоистые электроискровые покрытия на основе ZrB2 // Порошковая металлургия, 2004. № 7/8. С. 77–81.

10. Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Курдюмов А.В. и др. Сверхтвердые материалы. Киев: Наук. думка, 1980. 296 с.

11. Колесов И.М. Основы технологии машиностроения: Учеб. для машиностроит. спец. вузов. – 3-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2001. 591 с.

12. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. Л.: Недра, 1985. 512 с.

13. Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах. Справочник. Киев: Наук. думка, 1986. 340 с.

Поступила 10.04.07

#### Summary

The possible use electric-spark alloying by metals and ceramics on basis  $ZrB_2$  techniques is shown for tungsten-bearing hard alloys to obtain layers on the operating surface of the cutting tool with the purpose of increase of serviceability.





Рис. 2. Дифрактограмма поверхности образца ВК8 без покрытия после окисления на воздухе при нагреве со скоростью 20 °C в мин до 1000 °C и охлаждении в течение 1 часа

Глубина слоя, мкм

# ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

## Институт прикладной физики АН РМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова

В обычном металлургическом способе легирования для получения сплава с более высокими противокоррозионными и механическими свойствами, как правило, используются дорогостоящие дефицитные легирующие компоненты. Однако поскольку коррозионная стойкость деталей определяется в основном свойствами поверхностных и близлежащих слоев, обычное металлургическое легирование является весьма расточительным. Поэтому экономически целесообразны и перспективны способы поверхностной обработки, например азотирование, в том числе и с использованием электролитной плазмы [1].

Известен способ химико-термической обработки металлов при электролитном нагреве, который осуществляется при анодном процессе в водном электролите, содержащем азотную кислоту, хлористый аммоний и глицерин [2]. Недостатком способа являются присутствие токсичного компонента – азотной кислоты и слабое формирование на обработанной поверхности оксидной пленки, повышающей коррозионную стойкость стальных деталей.

Используется и азотирование в электролите [3], при котором процесс ведут при анодном нагреве в электролитах, содержащих соединения азота, %: 1)  $NH_4Cl - 10$  и  $NH_4OH - 5$ ; 2)  $NH_4Cl - 11$  и  $NH_4NO_3 - 11$ . Охлаждение деталей проводят либо в электролите после выключения тока, либо на воздухе. При этом происходят насыщение поверхностного слоя детали азотом с образованием нитридов и формирование на нем оксидной пленки за счет высокотемпературного окисления поверхности в парах водного раствора электролита. Однако пленка образуется малой толщины и недостаточной сплошности, что снижает коррозионную стойкость деталей.

В работе ставится задача повышения коррозионной стойкости поверхности деталей, подвергнутых химико-термической обработке, за счет ее дополнительного окисления.

#### Методика

Химико-термической обработке подвергались образцы из стали 45 диаметром 30 мм и высотой 25 мм в электролитах, содержащих, %: 1) 11–  $NH_4Cl$  и 11 –  $NH_4NO_3$  (электролит 11/11); 2) 10 –  $NH_4Cl$  и 5 –  $NH_4OH$  (электролит 10/5). Деталь подсоединялась к аноду, напряжение между электродами было 150–220 В, плотность тока 1–2,5  $A/cm^2$ , температура обработки 750<sup>0</sup>C. Время обработки 3– 5 мин. Затем образец, находящийся под током, вынимали из ванны, выключали ток и сразу же опускали в закалочную среду (раствор нитрита натрия концентрацией 20–30 г/л) до выравнивания температуры с охлаждающей средой.

Коррозионное поведение оценивали по скорости коррозии, а также по потенциодинамическим поляризационным кривым (4 мВ/с) и значениям токов анодного растворения, снятым на потенциостате П-5827М в 0,05 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

Разработан способ, относящийся к термической и химико-термической обработке стальных изделий, в частности к обработке при анодном процессе электролитного нагрева. Он включает разогрев детали, одновременное насыщение поверхности детали азотом и высокотемпературное окисление ее поверхности в парах водного раствора электролита и после химико-термической обработки дополнительное окисление в водном растворе нитрита натрия концентрацией 10–30 г/л.

Эта операция не только увеличивает толщину оксидного покрытия в 2–3 раза, но и улучшает его сплошность, что приводит к существенному возрастанию противокоррозионных свойств обработанных деталей.

При этом обрабатываемая деталь служит анодом в электролизере, содержащем водный рас-

<sup>©</sup> Паршутин В.В., Пасинковский Е.А., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 26–28.

твор соединений азота. При напряжениях 100–200 В и плотностях тока десятки А/дм<sup>2</sup> электролит в прианодной области вскипает и отделяется от детали сплошной паровой пленкой, проводимость через которую осуществляется электрическими разрядами. Выделение энергии источника локализуется в паровой пленке, часть ее расходуется на разогрев анода, температура которого может плавно регулироваться изменением напряжения в интервале 400–950°С. Наличие соединений азота в растворе приводит к созданию необходимой концентрации насыщающего компонента в оболочке, его адсорбции на поверхности анода и диффузии в металл. Наличие же в прианодной области паров воды ведет к высокотемпературному окислению поверхности стали и формированию на ней первоначальной оксидной пленки.

После выемки под током детали из раствора, выключения тока и помещения раскаленной детали в раствор NaNO<sub>2</sub> происходит ее окисление (закалка), дополнительный рост и уплотнение на поверхности детали оксидной пленки, обусловленное окислительной способностью иона NO<sub>2</sub>:

 $2Fe + NaNO_2 + 2H_2O \rightarrow \gamma - Fe_2O_3 + NaOH.$ 

Испытания показывают (табл. 1 и 2), что дополнительная закалка (окисление) образца в растворе нитрита натрия (при обоих выбранных электролитах для обработки) снижает токи анодного растворения при потенциале  $\varphi = -0,1$  В ( при концентрации NaNO<sub>2</sub> 20 г/л, например) более чем в 5,6 раза, а при  $\varphi = 0,1$  В – более чем в 18 раз. При этом скорость коррозии снижается после дополнительного окисления в растворе NaNO<sub>2</sub> 30 г/л при 8 часах испытаний в 3,0 – 3,2 раза (обработка в электролите 10/5) и в 2,6 – 2,8 раза (электролит 11/11), при 24 часах – в 4,0–4,2 раза (электролит 10/5) и в 4,1–4,4 раза (электролит 11/11), при 72 часах – в 5,2–5,7 раза (электролит 10/5) и в 7–7,4 раза (электролит 11/11). Видно, что максимальное снижение скорости коррозии наблюдается при окислении в растворе NaNO<sub>2</sub> более высокой концентрации. Однако использование концентрации ниже 10 г/л не дает ожидаемого результата, а при концентрации NaNO<sub>2</sub> более 30 г/л меняется сам механизм окисления, а коррозионная стойкость увеличивается незначительно.

Таблица 1. Влияние вида обработки на токи анодного растворения в растворе  $0,05 \text{ M Na}_2SO_4$  (числитель – электролит 11/11, знаменатель – 10/5)

Способ обработки	$I_a, A/M^2$	$I_a, A/M^2$
	при 0,1 В	при 0,1 В
Необработанный	168	308
Без дополнительного окисления	59,1/62,4	285/293
С дополнительным окислением в растворе NaNO <sub>2</sub> 20 г/л	10,2/11,05	15,4/16,3
С дополнительным окислением в растворе NaNO <sub>2</sub> 10 г/л	19,2/20,79	22,3/23,6
С дополнительным окислением в растворе NaNO <sub>2</sub> 30 г/л	8,4/9,05	11,6/12,26

Таблица 2. Влияние вида обработки и времени испытаний на скорость коррозии образцов (числитель – 10 г/л NaNO<sub>2</sub>, знаменатель – 30 г/л NaNO<sub>2</sub>)

Электролит	Способ охлаждения	Скорость коррозии к, г/(м <sup>2</sup> ·сутки)		
		8ч	24 ч	72 ч
10/5	В электролите	24,35	8,64	5,76
	B NaNO <sub>2</sub>	8,05/7,5	2,15/2,05	1,1/1,01
11/11	В электролите	16,45	7,72	6,3
	B NaNO <sub>2</sub>	6,41/5,95	1,9/1,76	0,9/0,85

Изучение потенциодинамических поляризационных кривых (см. рисунок) показывает, что наибольшее различие наблюдается между поведением необработанной стали 45 и подвергнутой химико-термической обработке (кривые 1 и 2) – токи после обработки снижаются почти на три порядка. Дополнительное окисление не меняет характера зависимости, но дополнительно снижает ток почти на порядок по сравнению со сталью, обработанной в электролите 10/5. После химико-термической обработки потенциал активного растворения стали сдвигается в положительную сторону на 400 мВ по сравнению с необработанной. А дополнительное окисление поверхности в электролите NaNO<sub>2</sub>

концентрацией 20 г/л сдвигает этот потенциал еще на ~ 70 мВ. Подобные явления наблюдаются и при обработке стали в электролите 11/11.



Поляризационные кривые стали 45 необработанной (1), подвергнутой обработке в электролите 10/5 (2) и дополнительной закалке в электролите NaNO<sub>2</sub> 20 г/л (3)

Таким образом, разработан способ [4], относящийся к термической и химико-термической обработке стальных изделий, в частности к обработке при анодном процессе электролитного нагрева, позволяющий существенно увеличить коррозионную стойкость деталей машин, инструмента и технологической оснастки и повысить их рабочий ресурс, не применяя дорогостоящие покрытия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Пасинковский Е.А.и др. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 14–33.

2. А.с. СССР, кл. С21d 8/12, С25F 3/06, № 969 761. Способ обезуглероживания стали и электролит для его осуществления. С.В.Земский, А.А.Факторович, П.Н.Белкин, Е.А.Пасинковский. Опубл. в Б.И., 1982, №40.

3. *Ревенко В.Г., Чернова Г.П., Паршутин В.В. и др.* Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий // Защита металлов. 1988. № 2. С. 204–210.

4. Патент Молдовы, кл. C23C 20/00, C23C 20/06, C23C 20/08, №2959. Способ обработки стальных изделий для получения антикоррозийного поверхностного слоя. В.В.Паршутин, Е.А.Пасинковский. Опубл. в Б.И., 2006, №1.

Поступила 13.06.07

#### Summary

It is shown, that additional operation after the electrolytic heating-oxidation in a water solution of sodium nitrite of 10–30 g/l concentration-allows in 2,6–7,4 times to raise the corrosion stability of steel. The developed way can be used for treatment of details of machines, the tool and production accessories and the essential increase of their working resource without application of expensive coatings.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНИКЕ И ХИМИИ

М.К. Болога<sup>\*</sup>, Ф.П. Гросу<sup>\*\*</sup>, И.В. Кожевников<sup>\*</sup>

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ В МНОГОЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМАХ

<sup>\*</sup>Институт прикладной физики АНМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова \*\*Государственный аграрный университет Молдовы, ул. Мирчешть, 44, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова

## Введение

Одно из наиболее ярких в научном и прикладном аспекте проявлений взаимодействия электрических полей с диэлектрическими средами – это электрогидродинамические (ЭГД) течения, управление и оптимизация которых сопряжены с немалыми трудностями, и их преодоление, безусловно, заслуживает внимания.

С этих позиций в работе приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований ЭГД течений в трех- и четырехэлектродных системах применительно к реализации ЭГД насосов диэлектрических жидкостей.

1. Результаты экспериментальных исследований. Наибольший интерес с практической точки зрения, а именно организации сквозной прокачки диэлектрической жидкости – представляет исследование электрогидродинамических течений в узких каналах при малых расстояниях между электродами, обеспечивающих приемлемые напряжения для развития ЭГД явлений. В этих условиях применение пузырьков воздуха [1] для визуализации течений невозможно ввиду их влияния на распределение электрического поля и объемного заряда в межэлектродном пространстве (МЭП).

Структуры ЭГД течения исследовали с помощью теневого метода; экспериментальная установка и методика исследований описаны в [2]. Электродами служили лезвие (э – эмиттер) и две проволоки диаметром 1 мм (к – коллектор), которые расположены параллельно друг другу (рис. 1), на одинаковом расстоянии, симметрично относительно кромки лезвия, аналогично системе иглакольцо. Электроды установлены в канале шириной  $\delta_1 = 6,6$  мм, являющемся участком замкнутого трубопровода. Одновременно с измерением максимальной скорости сквозного течения жидкости в трубопроводе вне поля фотокинокамерой проводилась регистрация структуры ЭГД течения, визуализированного теневым методом. В качестве рабочей среды использовалось очищенное трансформаторное масло.



Рис. 1. Структуры ЭГД течений при различных напряжениях, кВ: a - 10, 6 - 15, b - 20, c - 20,  $(d_1 = 9,5 \text{ мм})$ . Рабочая среда-трансформаторное масло

<sup>©</sup> Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожевников И.В., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 29-34.

Теневые картины структуры ЭГД течений при симметричном расположении центральной струи относительно проволок коллектора и при геометрических параметрах S = 5 мм (зазор между образующими проводов), d = 1,5 мм (расстояние между эмиттером и коллектором) приведены на рис. 1, 2. По мере повышения напряжения между электродами до - 20 кВ максимальная скорость течения в трубопроводе сначала возрастает с 0,5 см/с (при U = -15 кВ) до 0,7 см/с (при U = -20 кВ), а затем снижается практически до 0 (при U = -25 кВ). Наблюдается усиление флуктуирования центральной струи между проводами коллектора. Видимо, это одна из причин понижения интенсивности сквозной прокачки. Другая причина состоит в том, что заряженная эмиттером диэлектрическая жидкость не успевает полностью разрядиться на коллекторе (ввиду ограниченности поверхности). В результате за МЭП возникает сила кулоновского взаимодействия между заряженной средой и электродами коллектора, направленная против потока жидкости и возрастающая с увеличением напряжения, как следствие возникают возвратные течения в виде вихрей, направленных к коллектору (рис.1,*a*,*б*,*в*).



Рис. 2. Структуры ЭГД течений при различных расстояниях  $d_1$  между четвертым электродом и коллекторами, мм:  $a - \infty$ ; 6 - 9,5; e - 4,5; e - 1,5; U = -25 кВ

Об этом же свидетельствуют эксперименты с дополнительным заземленным электродом  $\emptyset 1$  мм (ДЭ, рис. 1,*г*), расположенным симметрично и на расстоянии  $d_1$  от проводов коллектора, который влияет как на структуру ЭГД течения (рис. 1,*в*,*г*), так и на интенсивность сквозной прокачки. Дополнительный электрод способствует "вытягиванию" заряженной среды из приколлекторной области, что хорошо заметно при сравнении структуры ЭГД течений (рис. 1,*в* и *г*). По мере приближения центрального дополнительной струи (рис. 2) и вырождение вихрей за коллектором (рис. 2,*в*), увеличивается максимальная скорость течения (рис. 3, кривые 2–4).



Рис. 3. Зависимость максимальной скорости течения в трубопроводе от напряжения при различных расстояниях между электродами, мм:  $1 - d = 1,7, S = 5,0; d_1: 1 - 6ез$  дополнительного электрода,  $2 - 1,5, 3 - 4,5, 4 - 9,5; 5 - d = 3, S_1 = 5,0, d_1 = 1,5; d = 1,7, S = 1,8, d_1: 6 - 6ез$  дополнительного электрода,  $7 - 6,9, 8 - 2,5, 0,8; \sigma = 3,9 \cdot 10^{-12}$  См м<sup>-1</sup>

Сужение канала  $\delta_1$  и одновременно зазора *S* между проволоками коллектора в отсутствие дополнительного электрода приводит к уменьшению амплитуды колебаний центральной струи, интенсивности возвратных течений как в МЭП, так и за ним, что положительно сказывается на скорости течения среды (рис. 3, кривые *l* и *6*). В то же время на коллекторах не происходит полной нейтрализации заряженной среды. Это подтверждается данными по воздействию четвертого электрода на интенсивность сквозной прокачки (рис. 3, кривая *7*), которая практически остается постоянной при изменении расстояния между коллекторами и дополнительным электродом в пределах 0,8–2,5 мм (рис. 3, кривая *8*). Видимо, по мере приближения четвертого электрода к коллекторам ( $d_1 \le 2,5$  мм) увеличивается сопротивление, оказываемое им потоку жидкости, что компенсирует повышение скорости прокачки.

2. Теоретическая интерпретация экспериментальных результатов. Адекватными представляются две математические модели для описания экспериментально наблюдаемого ЭГД течения. Одна из них – модель диффузорного течения типа Галлея [3], другая – модель плоской затопленной струи, аналогичная рассмотренной Ландау [3]. Хотя математические трудности на пути решения обеих задач преодолимы, результаты оказываются весьма громоздкими и мало обозримыми, поэтому на начальном этапе ограничимся более прозрачной с физической точки зрения моделью.

В соответствии с представленной экспериментальной картиной ЭГД течения в системе электродов О, О<sub>1</sub>, О<sub>2</sub>, О<sub>3</sub> (рис. 4) плоская струя от лезвия О пробивается вверх, сквозь толщу жидкости. При этом движущей является кулоновская сила объемной плотностью

$$\vec{f} = \rho \vec{E} \,, \tag{1}$$

в области заземленных коллекторов O<sub>1</sub> и O<sub>2</sub> возникают два примерно симметричных вихря (рис. 1, 2).

На начальных стадиях течения, то есть при малых напряжениях, вихри незначительны по размерам и течение диффузорное радиальное через всю дугу окружности радиуса R, измеряемую центральным углом  $2\alpha$  (см. рис. 4). По мере развития течения, то есть увеличения напряжения, вместе со скоростью течения увеличиваются и размеры вихрей "O<sub>1</sub>", "O<sub>2</sub>", заслоняя тем самым свободный просвет для сквозной прокачки жидкости.



Рис. 4. Схема течения в ЭГД насосе

Итак, усиление электрической прокачки жидкости приводит к двум противоборствующим тенденциям: увеличению расхода за счет роста скорости и одновременно уменьшению расхода из-за сокращения свободного просвета канала, измеряемого центральным углом  $2\theta$  (рис. 4). Так как при начальных напряжениях расход  $Q \approx 0$ , а при больших также стремится к нулю, ввиду полного перекрытия сквозного прохода жидкости возросшими вихрями, то ясно, что должен существовать оптимальный (максимальный) расход при некотором промежуточном режиме (напряжении) работы

ЭГД насоса. Из простых физических соображений попытаемся дать количественное объяснение этим представлениям, определяя первоначально расход по формуле

$$Q = \gamma \int_{0}^{b} dz \int_{-\theta}^{\theta} \upsilon(R) \cdot R d\theta = 2\gamma b R \overline{\upsilon} \cdot \theta,$$
<sup>(2)</sup>

где  $\gamma$  – плотность среды, b – длина кромки лезвия;  $\overline{\upsilon}$  – средняя на дуге 2 $\theta$  скорость. Для ее определения вспомним, что "электрический ветер" от острий в газах (при хорошем разряде) и в жидкостях имеет по существу одну и ту же природу и движущую силу [4–6], определенную формулами

$$\vec{j} = \kappa \rho \vec{E} \Rightarrow \vec{f} = \vec{j} / \kappa,$$
(3)

где  $\kappa$  – подвижность носителей зарядов знака электрода-лезвия,  $\vec{j}$  – плотность электрического тока, определяемая равенством

$$j = \frac{I}{3 \cdot \pi \cdot d \cdot b}.$$
(4)

Здесь полный ток *I* отнесен к площадям трех проводников–коллекторов диаметром *d*<sub>0</sub> и длиной *b*. Ранее нами показано [5], что среднюю скорость электрического ветра можно определить формулой

$$\overline{\upsilon} = C \left( \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \right) \cdot \left( \frac{jl^3}{\kappa \gamma \nu^2} \right)^m \cdot \frac{\nu}{l}, \tag{5}$$

где l – характерный размер, в качестве которого, очевидно, следует принять  $l = d_0$ ; v – кинематическая вязкость, 1 > m > 1/2 и убывает по мере перехода ламинарного режима течения в турбулентный [5];  $C(\Gamma_1/\Gamma_2)$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от симплексов подобия, порождаемых граничными условиями.

Угол θ можно определить формулой

$$\theta = \alpha - \delta = \alpha - 2r_0 / R,\tag{6}$$

где  $r_0$  – радиус боковых вихрей согласно рис. 4, для оценки которого полагаем, что вихрь круговой и частицы, участвующие в вихревом движении, подвержены действию лишь центростремительных сил, являющихся одновременно и кулоновскими, поэтому априори предположим, что эти силы равны:

$$\frac{\gamma \overline{\upsilon}^2}{r_0} \cong \rho E = j/\kappa, \tag{7}$$

откуда

$$2r_0 = \frac{2\kappa\gamma\overline{\upsilon}^2}{j}.$$
(8)

Подставляем (4) в (5), затем (5) и (6) в (2):

$$Q = 2\gamma bR\left(\frac{\nu}{d}\right)C\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}\right)\cdot\left(\frac{I}{I_*}\right)^m \left[\alpha - \frac{6\pi bd_0\kappa\gamma}{RI}\frac{\nu^2}{d_0^2}C^2\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}\right)\cdot\left(\frac{I}{I_*}\right)^{2m}\right],$$

ИЛИ

$$Q = A\left(\alpha g^{m} - B \cdot g^{3m-1}\right),\tag{9}$$

где

$$A = 2\gamma bR \frac{\nu}{d_0} C\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}\right); \quad g = \frac{I}{I_*}; \quad I_* = \frac{3\pi b\kappa \gamma \nu^2}{d_0^2};$$
$$B = \frac{6\pi b\kappa \gamma \cdot \nu^2}{RI_* d_0} C^2\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}\right). \tag{10}$$

Исследуем (9) на экстремум:

$$\frac{dQ}{dg} = A\alpha mg^{m-1}\left(1 - \frac{B(3m-1)}{\alpha m} \cdot g^{2m-1}\right).$$

Приравнивая нулю это выражение, находим экстремальное значение безразмерной силы тока:

$$g_0 = \left[\frac{\alpha m}{B(3m-1)}\right]^{\frac{1}{2m-1}}.$$
(11)

Находим вторую производную

$$\frac{d^2Q}{dg^2} = A\alpha m(m-1)g^{m-2}\left(1 - \frac{B(3m-1)(3m-2)}{\alpha m(m-1)}g^{2m-1}\right)$$

Подставив сюда (11), получим

$$\frac{d^2Q}{dg^2} = -A\alpha m (2m-1)g^{m-2}.$$

Поскольку  $0,5 < m \le 1$ , то  $d^2Q/dg < 0$  и функция (9), то есть расход, имеет максимум при  $g = g_0$ , даваемом выражением (11), причем

$$Q_{\max} = \frac{\alpha A (2m-1)}{3m-1} \cdot \left[ \frac{\alpha m}{B (3m-1)} \right]^{\frac{m}{2m-1}}.$$
(12)

Приведем численный расчет  $Q_{\text{max}}$ , полагая  $\alpha = \operatorname{arctg} \frac{\delta}{2d_1} = \operatorname{arctg} \frac{5,6}{2\cdot 1,5} \cong 1,21$  рад,  $b = 10 \cdot 10^{-3}$  м;  $R = 3,18 \cdot 10^{-3}$  м;  $\kappa = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{B} \cdot \text{c}$ ;  $d = 10^{-3}$  м;  $\nu = 22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{c}$ ;  $\gamma = 0,9 \cdot 10^3 \text{ кг/m}^3$ ;  $A = C(\Gamma_1/\Gamma_2) \cdot 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ кг/c}$ ;  $I_* \cong 0,4 \cdot 10^{-9}$  A;  $B = C(\Gamma_1/\Gamma_2) \cdot 1,7 \cdot 10^{-1}$ ;  $m \cong 0,7 \in (0,5;1,0)$ .

Получим

$$Q_{\max}^{\max} = C^{-0.75} \cdot 2,86 \cdot 10^{-3} (\text{kg/c}).$$

В экспериментах  $\upsilon \sim 1 \text{ см/c}=10^{-2} \text{ м/c}$ ;  $S \sim 1 \text{ см}^2 = 10^{-4} \text{ м}^2$  и  $Q_{\text{max}}^{\text{экс}} \sim \gamma \upsilon S \sim 10^{-3} \text{ кг/c}$ , то есть по порядку величины, то же самое и эмпирический коэффициент пропорциональности  $\sim 1$  – необходимый и верный признак состоятельности теоретических концепций.

Из (9) следует, что если сила тока достигает критической величины

$$g_{\rm kp} = \left(\frac{\alpha}{B}\right)^{\frac{1}{2m-1}},\tag{13}$$

то работа насоса полностью прекращается.

Подставив численные данные в (13), найдем

$$g_{\rm kp} \sim 5/C^{2,5},$$

то есть критические токи такого же порядка, как и І<sub>\*</sub>, которые назовем "приведенными".

Связь между  $g_0$  и  $g_{\kappa p}$  дается формулой

$$g_{\kappa p} = g_0 \left(\frac{3m-1}{m}\right)^{\frac{1}{2m-1}},$$
 (14)

которое при  $m \sim 0,7$  дает ~ 3-кратное значение  $g_0$ .

Следует заметить, что формулы (9)–(14) носят степенной характер с переменным показателем степени, меняющимся в узких пределах (0,5–1,0) и в сочетании с одним-единственным эмпирическим коэффициентом пропорциональности делают их удобными и гибкими для расчетных целей.

Таким образом, показано, что неустойчивость струи жидкости, направленной от центрального электрода (лезвия), и вихреобразование в трехэлектродной системе можно частично подавить, используя дополнительный электрод, установленный за МЭП, или уменьшив зазор между боковыми электродами, тем самым снизив их расфокусирующее действие на центральную струю течения, что в целом приводит к увеличению интенсивности сквозной прокачки диэлектрической жидкости. Экспериментально обнаружено и теоретически подтверждено наличие максимума скорости прокачки в зависимости от силы тока (напряжения) в ЭГД насосе. На основе простой физической модели ЭГД

течения получены расчетные формулы для определения расхода жидкости через ЭГД насос и его оптимальных режимов. Теоретические результаты согласуются с экспериментальными.

Статья выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-08-91020-Мол/А и Академии наук Молдовы 06.13CRF, а также Институционного проекта 06.408.003F.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989, 176 с.

2. *Болога М.К., Кожевников И.В.* Влияние изоляционного покрытия на процессы зарядообмена между электродом и жидкостью // Электронная обработка материалов. 2006. № 1. С. 32–36. 3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика.

4. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. М., Гостехиздат, 1950. 836 с.

5. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.

6. Остроумов. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979.

Поступила 14.08.07

#### **Summary**

Electrohydrodynamic flow in the system "needle–two wires" have been investigated using the Shadow method with simultaneous recording of transversal pumping intensity. Not–stable electrohydrodynamic flow appears as a fluctuation of central jet (flow from the blade) between electrodes that results in decreasing of efficiency of three electrode system. The possibility of electrohydrodynamic flow stabilization by means of decreasing interelectrode gap and using of additional, fourth electrode, which is situated behind the first two electrodes, is shown. Theoretical model of the pumping process, considering the flow as a diffuser flow from the blade, limited by two lateral eddies near the upper electrode–collectors, is proposed. As electrohydrodynamic flow develops, the average speed of diffuser flow as well as eddy dimensions are increasing. These two factors influence on the maximum flow rate of electrohydrodynamic pump. The maximum flow rate was found theoretically and the optimum parameters of electrohydrodynamic pump were established.

# ОСЕСИММЕТРИЧНЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ ОБЪЕМНО ЗАРЯЖЕННОЙ СТРУИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия

**Введение.** Еще в середине XVIII в. было обнаружено, что заряженная поверхность жидкости выбрасывает струйки, распадающиеся на отдельные капли [1]. В последующие годы этот феномен изучили как экспериментально [2], так и теоретически [3–6] и положили в основу многочисленных приложений [5–6]. Исследования последних десятилетий позволили выделить около десятка различных режимов электродиспергирования жидкостей [7–9]. Наблюдаемое разнообразие режимов связано как с реализацией в реальных экспериментах весьма широкого набора начальных и граничных условий [5–8], так и с варьированием физико-химических свойств жидкостей [8, 10], а также возможностью возбуждения множества комбинаций неосесимметричных мод осцилляций [6, 10–12].

Исследование осцилляций и устойчивости по отношению к распаду на отдельные капли объемно заряженных струй диэлектрической жидкости представляет интерес в связи с могочисленными приложениями, обусловленными получением потоков моно- и полидисперсных заряженных капель жидкостей с различными физико-химическими свойствами [5, 6, 13]. В целом ряде технических приложений необходимо получать потоки заряженных капель именно диэлектрических жидкостей [5, 8, 13–15], а потому понимание особенностей возбуждения осцилляций и разбиения на капли диэлектрических жидкостей важно. Поэтому проведение теоретического аналитического исследования нелинейных осцилляций объемно заряженной струи диэлектрической жидкости достаточно актуально.

Цель настоящей работы – найти аналитическое асимптотическое решение задачи о нелинейных осесимметричных осцилляциях струи объемно заряженной диэлектрической жидкости с нулевой электропроводностью во втором порядке малости по амплитуде начальной деформации и провести сравнение с ранее решенной задачей [10–12] о нелинейных осесимметричных осцилляциях поверхностно заряженной струи идеально проводящей жидкости. Все это будет сделано на основе метода многих масштабов, ранее использованного для расчета нелинейных осцилляций незаряженной струи [16].

1. Постановка задачи. Пусть имеется бесконечная цилиндрическая струя радиуса R идеальной несжимаемой диэлектрической жидкости с массовой плотностью  $\rho$ , диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_d$ , коэффициентом поверхностного натяжения  $\gamma$ , однородно электрически заряженная с объемной плотностью  $\mu$ , движущаяся вдоль оси симметрии с постоянной скоростью  $\vec{U}_0$ . Весь последующий анализ проведем в рамках модели «вмороженного» электрического заряда в инерциальной системе отсчета, начало цилиндрической системы координат  $(r, \varphi, z)$  которой движется вместе со струей со скоростью  $\vec{U}_0$  вдоль оси симметрии невозмущенной струи:  $\vec{U}_0 \| \vec{n}_x$ , принимая за ось z. В выбранной системе отсчета поле скоростей течения жидкости в струе  $\vec{U}(r,t)$  полностью определяется возможными капиллярными осцилляциями ее поверхности. При обезразмеривании на радиус струи R коэффициент поверхностного натяжения  $\gamma$  и плотность жидкости  $\rho$ , амплитудное значение поля скорстей является величиной того же порядка малости, что и амплитуда осцилляций, которая мала по сравнению с радиусом струи.

Будем исследовать закономерности реализации нелинейных осцилляций струи, полагая, что уравнение ее свободной поверхности, возмущенной капиллярным волновым движением, записывается в виде

<sup>©</sup> Григорьев А.И., Воронина Н.В., Ширяева С.О., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 35–39.

$$r(\varphi, z, t) = R + \xi(\varphi, z, t); \qquad |\xi| << R$$

где  $\xi(\phi, z, t)$  – деформация поверхности струи, вызванная ее осцилляциями.

Математическая формулировка обсуждаемой задачи в рамках модели потенциального течения состоит из уравнений гидродинамики и, в предположении, что скорость движения жидкости много меньше релятивистской, уравнений электростатики:

$$\Delta \Psi = 0;$$
  

$$\Delta \Phi_{ex} = 0;$$
  

$$\Delta \Phi_{in} = -4\pi \frac{\mu}{\varepsilon_d}$$

условий ограниченности:

$$r \to 0: \left| \vec{U} \right| < \infty, \quad \left| \nabla \Phi_{in} \right| < \infty;$$
$$r \to \infty: \left| \nabla \Phi_{ex} \right| \to 0;$$

гидродинамических граничных условий на свободной поверхности струи  $r = R + \xi$ , кинематического

$$-\frac{\partial\xi}{\partial t} + (\nabla\Psi) \cdot \nabla \left[ r - \left( R + \xi(\varphi, z, t) \right) \right] = 0$$

динамического

$$-P(\vec{r},t) + P_0 + P_{\gamma} - P_q = 0;$$

и граничных условий для электрического поля:

$$r = R + \xi$$
:  $\Phi_{in} = \Phi_{ex}$ ,  $\varepsilon_{d} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial n} = \frac{\partial \Phi_{ex}}{\partial n}$ .

В выписанной математической формулировке задачи  $P(\vec{r},t) = -\rho \left[ \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{1}{2} (\nabla \Psi)^2 \right] - \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2} \left[ \nabla \Psi \right]^2$ 

гидродинамическое давление, связанное с потенциальным движением жидкости;  $P_q(\vec{r},t)$  – давление электрического поля на поверхность струи;  $P_{\gamma}(\vec{r},t) \equiv \gamma(\nabla \cdot \vec{n})$  – давление сил поверхностного натяжения;  $P_0$  – постоянное давление внешней среды;  $\Psi(\vec{r},t)$  – потенциал поля скоростей;  $\Phi(\vec{r},t)$  – электростатический потенциал; нижние индексы "*ex*" и "*in*" характеризуют электрическое поле вне и внутри струи соответственно;  $\vec{n}$  – орт нормали к возмущенной свободной поверхности струи.

Задачу следует дополнить условием сохранения объема участка струи, длина которого равна длине волны  $\lambda$ :

$$\int_{V} r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dt = \pi R^{2} \cdot \lambda; \quad V = \begin{cases} 0 \le r \le R + \xi(\varphi, z, t) \\ 0 \le \varphi \le 2\pi; \\ z_{0} \le z \le z_{0} + \lambda. \end{cases}$$

Для замыкания задачи необходимо задать еще начальные условия, первое из которых определяет начальную деформацию свободной поверхности струи:

$$r(\varphi, z, 0) = R + a \cdot \left[ \zeta^{(+)}(0) \cdot \exp(im\varphi) + \zeta^{(-)}(0) \cdot \exp(im\varphi) \right] \cdot \exp(ikz) + O(\varepsilon^2);$$

здесь и далее не выписываются слагаемые, комплексно сопряженные к выписанным; *a* – амплитуда волны. Второе начальное условие, как это принято в задачах о нелинейных волнах [10, 16], выбирается на финальной стадии решения таким образом, чтобы получающееся решение имело наименее громоздкий вид.

Дальнейший анализ проведем в безразмерных переменных, в которых основными единицами выбраны радиус струи R, коэффициент поверхностного натяжения  $\gamma$  и плотность жидкости  $\rho$ , сохраняя за всеми величинами их прежние обозначения.

**2.** Метод решения. Решение сформулированной задачи в рамках асимптотического подхода будем искать в виде разложений по малому параметру  $\varepsilon \equiv (a/R)$  на основе метода многих масштабов

[10, 16] с точностью до второго порядка малости включительно. Искомые функции  $\xi(\varphi, z, t), \Psi(\vec{r}, t), \Phi_{in}(\vec{r}, t)$  и  $\Phi_{ex}(\vec{r}, t)$  представим в виде асимптотических разложений по степеням є, полагая, что временная эволюция искомых функций определяется двумя временными масштабами: основным  $T_0 = t$  и медленным  $T_1 = \varepsilon \cdot t$ :

$$\begin{split} \xi(\varphi, z, t) &= \varepsilon \cdot \xi^{(1)}(\varphi, z, T_0, T_1) + \varepsilon^2 \cdot \xi^{(2)}(\varphi, z, T_0) + \mathcal{O}(\varepsilon^3); \\ \Psi(\vec{r}, t) &= \varepsilon \cdot \Psi^{(1)}(r, \varphi, z, T_0, T_1) + \varepsilon^2 \cdot \Psi^{(2)}(r, \varphi, z, T_0) + \mathcal{O}(\varepsilon^3); \\ \Phi_{in}(\vec{r}, t) &= \Phi_{in}^{(0)}(r) + \varepsilon \cdot \Phi_{in}^{(1)}(r, \varphi, z, T_0, T_1) + \varepsilon^2 \cdot \Phi_{in}^{(2)}(r, \varphi, z, T_0) + \mathcal{O}(\varepsilon^3); \\ \Phi_{ex}(\vec{r}, t) &= \Phi_{ex}^{(0)}(r) + \varepsilon \cdot \Phi_{ex}^{(1)}(r, \varphi, z, T_0, T_1) + \varepsilon^2 \cdot \Phi_{ex}^{(2)}(r, \varphi, z, T_0) + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \end{split}$$

Считая, что волны, распространяющиеся по поверхности струи, бегут в положительном направлении оси ОZ, форму свободной поверхности струи в произвольный момент времени можно записать в виде

$$r(\varphi, z, t) = 1 + \varepsilon \cdot \left[ \zeta^{(+)}(T_1) \cdot \exp(im\varphi) + \zeta^{(-)}(T_1) \cdot \exp(-im\varphi) \right] \cdot \exp(i\vartheta) + O(\varepsilon^2);$$

 $\mathcal{G} \equiv k \cdot z - \omega \cdot T_0$ , где  $\omega \equiv \omega_m(k)$  – частота волны с волновым числом k и азимутальным числом m;  $\zeta^{(\pm)}(T_1)$  – пока неизвестные комплексные функции, зависящие от медленного времени  $T_1 \equiv \varepsilon \cdot t$ .

**3.** Запись окончательных выражений. Не останавливаясь на математической процедуре отыскания решения из-за ее громоздкости, достаточно подробно описанной в [10, 16], выпишем сразу решение задачи.

Форма свободной поверхности струи в произвольный момент времени запишется соотношением

$$r(z,t) = 1 + \varepsilon \cdot \cos(kz - \omega t) + 0, 5 \cdot \varepsilon^2 \left\{ -0, 5 + a \cdot \cos[2(kz - \omega t)] \right\}$$

а выражения для гидродинамического потенциала и для потенциалов электрического поля внутри и вне струи выглядят следующим образом:

$$\begin{split} \Psi(\vec{r},t) &= \varepsilon \frac{\omega I_0(kr)}{kI_0'(k)} \sin(kz - \omega t) + 0.5 \cdot \varepsilon^2 \cdot b \cdot I_0(2kr) \cdot \sin\left[2(kz - \omega t)\right]; \\ \Phi_{in}(\vec{r},t) &= -\frac{\pi \mu r^2}{\varepsilon_d} + \varepsilon \frac{2\pi \mu}{\varepsilon_d} g_{in} \frac{I_0(kr)}{I_0(k)} \cos(kz - \omega t) + \\ &+ 0.5 \cdot \varepsilon^2 c \cdot I_0(2kr) \cos\left[2(kz - \omega t)\right]; \\ \Phi_{ex}(\vec{r},t) &= -\frac{\pi \mu}{\varepsilon_d} - 2\pi \mu \cdot \ln r + \varepsilon \cdot 2\pi \mu \cdot g_{ex} \frac{K_0(kr)}{K_0(k)} \cos(kz - \omega t) + \\ &+ 0.5 \cdot \varepsilon^2 \left\{ 2\pi \mu \left[ -1 + g_{in} \cdot G_0(k) / \varepsilon_d - g_{ex} \cdot H_0(k) + (1 + L) \ln r \right] + \\ &+ d \cdot K_0(2kr) \cdot \cos\left[2(kz - \omega t)\right] \right\}; \end{split}$$

где

С

$$\begin{split} a &\equiv P/Q; \ Q = -\varepsilon_{\rm d} \cdot f_0(2k) \Big[ 4\omega^2(k) - \omega^2(2k) \Big]; \\ P &= - \big( Y_1 G_0(2k) + 2\omega \cdot X \, \big) \varepsilon_{\rm d} \cdot f_0(2k) + W \cdot G_0(2k) \cdot \big\{ 2\varepsilon_{\rm d} \, \big( L + H_0(2k) \big) + \\ &+ 0, 5 \big( \varepsilon_{\rm d}^2 - 1 \big) G_0(2k) H_0(2k) + 2k^2 \big( g_{in} - g_{ex} \big) \big( 2\varepsilon_{\rm d} + (\varepsilon_{\rm d} - 1) H_0(2k) \big) - \\ &- g_{in} G_0(k) \cdot \big[ \varepsilon_{\rm d} + 1 + (\varepsilon_{\rm d} - 1) G_0(2k) \big] H_0(2k) + \\ &+ g_{ex} H_0(k) \cdot \big[ 3\varepsilon_{\rm d} - 1 + \varepsilon_{\rm d} (\varepsilon_{\rm d} - 1) G_0(2k) \big] H_0(2k) \big\}; \quad b = \frac{2\omega a - X}{2k \cdot I_0'(2k)}; \\ &= \frac{2\pi \mu}{\varepsilon_{\rm d} \cdot I_0(2k) \cdot f_0(2k)} \Big\{ \Big[ 2\varepsilon_{\rm d} + \big( \varepsilon_{\rm d} - 1 \big) H_0(2k) \big] a - \varepsilon_{\rm d} L - 2\varepsilon_{\rm d} k^2 \big( g_{in} - g_{ex} \big) - H_0(2k) \cdot M \Big\}; \\ d &= \frac{2\pi \mu}{K_0(2k) \cdot f_0(2k)} \Big\{ \Big[ 2 + \big( \varepsilon_{\rm d} - 1 \big) G_0(2k) \big] a - L - 2k^2 \big( g_{in} - g_{ex} \big) - G_0(2k) \cdot M \Big\}; \end{split}$$

$$\begin{split} X &= \omega(k) \cdot \left[ 2k^2 - G_0(k) \right] / G_0(k); \\ Y_1 &= 1 + 0.5k^2 + \omega^2(k) \left[ k^2 - 3G_0^2(k) \right] / 2G_0^2(k) + W \cdot \left( 2g_{in}G_0(k) - 1 \right) / \varepsilon_d - \\ &- \frac{\varepsilon_d - 1}{2\varepsilon_d} W \left[ 3 + k^2 - 4g_{ex} \left( k^2 - H_0(k) \right) + g_{ex}^2 H_0^2(k) - \varepsilon_d k^2 (g_{ex} - 1)^2 \right]; \\ Y_2 &= 1 - 0.5k^2 + \omega^2(k) \left[ k^2 - G_0^2(k) \right] / 2G_0^2(k) + W \cdot \left( 2g_{in}G_0(k) - 1 \right) / \varepsilon_d - \\ &- \frac{\varepsilon_d - 1}{2\varepsilon_d} W \cdot \left[ 3 - k^2 + 4g_{ex}H_0(k) + g_{ex}^2 H_0^2(k) + \varepsilon_d k^2 (g_{ex} - 1)^2 \right]; \\ L &= 1 - g_{in}G_0(k) + g_{ex}H_0(k); \quad M \equiv 0.5 (\varepsilon_d + 1) - g_{in}G_0(k) + \varepsilon_d g_{ex}H_0(k); \\ &G_0(x) \equiv x \cdot I_0'(x) / I_0(x); \quad H_0(x) \equiv x \cdot K_0'(x) / K_0(x); \end{split}$$

 $I_0(x)$  и  $K_0(x)$  – модифицированные функции Бесселя нулевого порядка первого и второго рода; штрихом обозначена производная от функции Бесселя по аргументу. Дисперсионное уравнение, связывающее частоту колебаний  $\omega_m(k)$  с волновым числом *k*, получающееся при решении задачи первого порядка малости, имеет вид

$$\omega_0^2(k) = \frac{G_0(k)}{\varepsilon_d \cdot f_0(k)} \left\{ \left(k^2 - 1\right) \varepsilon_d \cdot f_0(k) + W \left[ \varepsilon_d \left(4 + (\varepsilon_d - 3)G_0(k)\right) + \left(3\varepsilon_d - 1 + (\varepsilon_d - 1)^2 G_0(k)\right) H_0(k) \right] \right\};$$
  
$$f_0(x) \equiv \varepsilon_d \cdot G_0(x) - H_0(x); W = \pi \mu^2.$$

**4. Обсуждение полученных результатов.** На рисунке представлена зависимость величины  $\alpha \equiv a^d / a^c$  от параметра *W* (характеризующего отношение давления электрического поля собственного заряда на поверхность струи к давлению сил поверхностного натяжения) [10]). Из рисунка видно, что зависимость коэффициента *a* от параметра *W* несколько отличается от таковой для идеально проводящей жидкости. Интересно также отметить, что разница между величинами коэффициентов при нелинейных поправках для диэлектрической и идеально проводящей жидкостей увеличины диэлектрической проницаемости жидкости.



Зависимость величины  $\alpha \equiv a^{d}/a^{c}$  от параметра W – отношения коэффициента при нелинейной поправке в выражении для формы струи диэлектрической жидкости  $a^{d}$  к соответствующему коэффициенту при нелинейной поправке выражения для формы струи электропроводной жидкости  $a^{c}$ . Штрихом отмечены данные для  $\varepsilon_{d} = 30$ , сплошной линией – для  $\varepsilon_{d} = 80$ 

Из выражения для коэффициентов a, b, c, d несложно отметить, что положение внутренних нелинейных резонансов, в окрестности которых происходит нелинейная перекачка энергии между модами, определяющееся условием обращения в ноль знаменателей a, b, c, d, для диэлектрической жидкости формально имеет такой же вид, что и для идеально проводящей:

$$4\omega_m^2(k) = \omega_{2m}^2(2k).$$

Однако следует учитывать, что дисперсионное уравнение, из которого рассчитываются зависимости  $\omega_m^2(k)$  и  $\omega_{2m}^2(2k)$ , в рассматриваемых ситуациях диэлектрической и идеально проводящей жидкостей различаются, и при малых величинах диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_d$  длины резонансных волн для диэлектрической жидкости и идеально проводящей могут заметно отличаться. Заключение. Во втором порядке малости по амплитуде начальной деформации найдено аналитическое асимптотическое решение задачи о расчете нелинейных осесимметричных осцилляций однородно объемно заряженной струи идеальной несжимаемой жидкости. Анализ полученных результатов показал, что по сравнению с нелинейно осесимметрично осциллирующей заряженной струей идеально проводящей жидкости при равных электрических зарядах, приходящихся на единицу длины струи, нелинейные поправки для струи диэлектрической жидкости отличаются от нелинейных поправок для струи идеально проводящей жидкости незначительно: не более чем на 10%.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №05-08-01147-а и №06-01-00066-а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Baily A.G. Electrostatic spraying of liquids // Phys. Bull. 1084. V.35. № 4. P. 146–148.

2. *Savart F*. Memare sur la contitution veines liquides lancus par des orifices circulaires en mince paroi // Annal. chimic. 1833. Ser. 2. Vol. 53. N 3. P. 337–386.

3. Rayleigh, Lord. On the capillary phenomena of jets // Proc. Roy. Soc. London. 1879. V.29. № 196. P. 71–97.

4. *Рэлей Дж*. Теория звука. Т. 2. М., 1955.

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

6. *Григорьев А.И., Ширяева С.О., Воронина Н.В., Егорова Е.В.* Об осцилляциях и спонтанном распаде заряженных жидких струй // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 23–34.

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

8. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Святченко А.А. Классификация режимов работы электрогидродинамических источников жидко-капельных пучков (обзор) // Препринт ИМРАН № 25. Ярославль, 1993.

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

10. Белоножко Д.Ф., Ширяева С.О., Григорьев А.И. Нелинейные волны на заряженной поверхности жидкости. Ярославль: Изд-во ЯрГу, 2006. 288 с.

11. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Левчук Т.В., Рыбакова М.В. О спонтанном распаде заряженной струи вязкой электропроводной жидкости // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 38–143.

12. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Егорова Е.В. О некоторых особенностях нелинейного резонансного взаимодействия мод заряженной струи // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 42–50.

13. Монодиспергирование вещества: принципы и применение // Е.В. Аметистов, В.В. Блаженков, А.К. Городов и др.; Под ред. В.А. Григорьева. М., 1991.

14. *Гиневский А.Ф.* Особенности капиллярного распада струй заряженных диэлектриков // Исследование процессов и систем монодисперсного распада жидкости. Сб. н. тр. МЭИ. №119. М., 1986.

15. *Гиневский А.Ф.* Особенности капиллярного распада струй вязких заряженных диэлектрических жидкостей //Физико-технические проблемы монодисперсных систем. Сб. н. тр. МЭИ. № 185. М., 1988. С. 54–58.

16. Nayfeh F.H. Nonlinear stability of a liquid jet // Phys. Fluids. 1970. № 4. P. 841–847.

Поступила 16.03.07

## Summary

It is found the solution of nonlinear axisymmetrical oscillations of a volumetrically charged jet of dielectric liquids. The value of nonlinear corrections amplitude to a solution for volumetrically charged jet of dielectric liquids changed in comparison with conductive liquids slightly. О.Л. Берсирова<sup>\*\*</sup>, Л.И. Брук<sup>\*\*\*</sup>, А.И. Дикусар<sup>\*</sup>, М.И. Караман<sup>\*\*\*</sup>, С.П. Сидельникова<sup>\*</sup>, А.В. Симашкевич<sup>\*</sup>, Д.А. Шербан<sup>\*</sup>, Ю.С. Японцева<sup>\*\*</sup>

# ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДОВ ТИТАНА И ОЛОВА И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПУЛЬВЕРИЗАЦИЕЙ: ИЗГОТОВЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

\*Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова \*\*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, пр. акад. Палладина, 32/34, 03680, Киев-142, Украина \*\*\*Государственный университет Молдовы, ул. Матеевича, 60, г.Кишинев, MD-2012, Республика Молдова

Известно, что на основе прозрачных проводящих окислов металлов (TCO), таких как SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и ITO, образуются структуры полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП), применяемые для преобразования солнечной энергии в электрическую [1–5]. В таких структурах в качестве поглощающих солнечную радиацию материалов в основном используются кремний и полупроводниковые соединения типа  $A^3B^5$ , например фосфид индия. Слои TCO являются компонентами не только фотовольтаических, но и фотоэлектрохимических элементов [6, 7], где они играют защитную роль от коррозии основного полупроводникового материала. Широкозонные оксидные слои, кроме непосредственной антикоррозионной функции, способствуют также расширению спектральной характеристики фоточувствительности за счет уменьшения поверхностной рекомбинации в узкозонном поглощающем материале. Кроме того, слои SnO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> с успехом могут применяться в солнечных элементах на основе Si и InP в качестве антиотражающего покрытия за счет прозрачности в видимой области спектра и подходящих значений коэффициентов преломления (n = 2,0 и n = 1,72–2,60 соответственно), что увеличивает эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую.

Свойства полупроводниковых пленок и структур во многом определяются технологией их изготовления, однако в известной литературе мало работ, где рассматриваются свойства этих материалов и, в частности, фотокоррозионные свойства, в зависимости от условий их получения. В настоящей работе описаны технология получения слоев и гетероструктур на основе  $SnO_2$  и  $TiO_2$ , а также исследование их структурных, оптических и фотокоррозионных свойств. Используемый метод пиролитической пульверизации получения слоев и структур достаточно прост и экономичен, не требует сложного оборудования и может с успехом использоваться для получения эффективных фотовольтаических преобразователей.

## Методика эксперимента

Пленки TiO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub> образовывались при распылении растворов TiCl<sub>4</sub> в этилацетате, этиловом спирте или SnCl<sub>4</sub> в этаноле на разогретые до  $450^{\circ}$ C подложки, которыми служили кварц, сапфир, а также Si и InP. В зависимости от концентрации применяемых растворов и распыляемых объемов, природы их и подложки пленки были различной толщины (от 50 до 400 нм).

Для получения SnO<sub>2</sub> использовался 0,5M раствор SnCl<sub>4</sub> в этаноле. В некоторых случаях с целью легирования пленки сурьма (0,1M раствор SbCl<sub>3</sub> в этаноле). Для приготовления раствора с легирующей добавкой к 11 мл 0,5M раствора SnCl<sub>4</sub> прибавляли до 2 мл 0,1M раствора SbCl<sub>3</sub>. При получении слоев TiO<sub>2</sub> использовали растворы, приготовленные путем смешения 1M раствора TiCl<sub>4</sub> и растворителя в следующих соотношениях: 1:1, 1:2, 1:3.

© Берсирова О.Л., Брук Л.И., Дикусар А.И., Караман М.И., Сидельникова С.П., Симашкевич А.В., Шербан Д.А., Японцева Ю.С., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 40–49.

При пульверизации на воздухе и последующем пиролизе происходит ряд реакций, связанных с гидролизом, испарением и окислением, которые в общем виде можно представить следующим образом:

$$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$$
  

$$SnCl_4 + O2 = SnO_2 + 2Cl_2$$
  

$$4SbCl_3 + 3O_2 = 2Sb_2O_3 + 6Cl_2$$
(1)

Для получения пленок использовалось оборудование, ранее описанное в [5].

Анализ структуры проводился методом рентгеновской дифракции с использованием линейного дифрактометра Брукера (Си<sub>кα</sub> – излучение, Ni – фильтр, θ-2θ –сканирование).

В работе использованы следующие методы анализа состава и морфологии получаемых пленок:

а) сканирующая электронная микроскопия (SEM) с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA;

б) система исследования химического состава *INCA Energy EDX* для определения элементного состава. Особенность применявшегося в настоящем исследовании метода состояла в осуществлении анализа на площади участка диаметром в несколько микрометров на глубину до 2 мкм. Анализ проводился в трех точках каждого образца, после чего рассчитывалось среднее значение. Приводимые ниже интервальные значения соответствуют стандартным отклонениям от среднего.

Спектры пропускания и отражения слоев  $SnO_2$  и  $TiO_2$ , полученных на различных подложках (стекло, кварц, сапфир), измерялись при помощи монохроматора "Specord" в диапазоне длин волн 0,2–1,5 мкм.

Фотокоррозия полученных слоев и узкозонных полупроводников, на которые они наносились (Si, InP), исследовалась двумя методами: электрохимической импедансной спектроскопии и вольтамперометрии при помощи системы AUTOLAB (GPSTAT 20+FRA) с программным обеспечением GPES 4,9 и FRA 4,9. Вольт-амперные измерения проводились как в темноте, так и на свету. В первом случае электрохимическая ячейка покрывалась не пропускающим свет полотном, а во втором – измерения проводились при освещении лампой накаливания мощностью 60 Вт, которая располагалась на расстоянии приблизительно 30 см от измерительной ячейки. Коррозионное поведение всех образцов исследовалось в нейтральной (pH =  $6,0 \pm 0,1$ ) среде. В качестве модельного раствора был выбран раствор смеси сульфатов и хлоридов (7 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+7 г/л NaCl). Измерения проводились при температуре  $24 \pm 1^{\circ}$ С в ячейке с насыщенным хлорсеребряным и вспомогательным электродами в виде платиновой сетки. Все значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Спектры электрохимического импеданса снимались после выдержки образца в коррозионном растворе в течение 15 минут для установления стационарного потенциала. Напряжение подавалось синусоидально с амплитудой в 5 мВ. Спектры получены в интервале частот 50 кГц – 1 МГц. Параметры коррозионного процесса и соответствующие эквивалентные схемы были определены на основании анализа этих спектров.

Вольтамперометрические измерения состояли в получении анодных и катодных поляризационных кривых при скорости задачи потенциала 1 мВ/с. Поляризационные кривые корректировались на величину омического падения напряжения IR. На основании полученных кривых рассчитывались коррозионные характеристики.

#### Результаты и их обсуждение

Химический состав пленок и гетероструктур, полученных на различных подложках. Особенности взаимосвязи измеряемого химического состава и толщины пленок

Химический состав пленок при их осаждении на прозрачные материалы (стекло, сапфир) и гетероструктур, получаемых при их осаждении на Si или InP, как уже указывалось выше, проводился с использованием варианта EDX–анализа, при котором исследовался поверхностный слой толщиной 2–3 мкм. Очевидно, что при наличии гетероструктур, а также адсорбированных слоев на поверхности однозначная интерпретация получаемых данных не всегда возможна. Необходимы как различные варианты EDX–анализа (например, анализ поверхности и поперечных сколов), так и дополнительные методы (например, анализ толщин слоев), позволяющие более точно интерпретировать получаемые результаты. Такими дополнительными методами служили оптический метод определения толщины слоев и метод рентгеновской дифракции.

На рис.1 приведены морфология поверхности, EDX–спектр и химический состав пленки SnO<sub>2</sub>, полученной на сапфире (в варианте осаждения с легирующей добавкой сурьмы).



Рис. 1. Морфология поверхности, EDX- спектр и химический состав пленки оксида олова, легированной сурьмой и осажденной на сапфир



Рис. 2. Морфология поверхности, EDX–спектр и химический состав пленки оксида олова, легированной сурьмой, осажденной на кремний



Рис. 3. Морфология поверхности, EDX-спектр и химический состав пленки оксида титана, осажденной на кремний

Видно, что в данном случае получаемый состав с учетом точности измерений соответствует пленке  $SnO_2$  на  $Al_2O_3$ . В отличие от этого состав пленки, полученной на кремнии (также в варианте осаждения с легирующей добавкой сурьмы), не соответствует стехиометрии  $SnO_2$ . Виден существенный избыток кислорода (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается при получении пленок  $TiO_2$  на кремнии (рис. 3) (в последнем случае приведены средние результаты по поверхности образца вместе со стандартными отклонениями).

Для исследования структуры пленки оксидов олова и титана были удалены с поверхности подложек и проанализированы с помощью рентгенофазового анализа, результаты которого приведены на рис.4 и в табл. 1.



*Рис. 4. Рентгеновские дифракционные спектры пленок оксидов олова (а) и титана (б), полученных пиролитической пульверизацией* 

Таблица 1. Рентгенографические параметры пленок оксида титана

Nr максимума	Индекс Миллера, hkl	Межплоскостное расстояние, Å
1	101	3,507
2	004	2,371
3	200	1,891
4	105	1,699
5	211	1,667

Дифрактограммы поверхности свидетельствуют о том, что получаемые пиролитической пульверизацией пленки являются оксидами  $SnO_2$  и  $TiO_2$ , обладают тетрагональной кристаллической структурой. Пленка  $TiO_2$  соответствует модификации анатаза. Наличие же "избыточного" кислорода может быть связано с тем, что при осаждении на Si наблюдается более сложная структура (рис. 5,*a*), в которой образуется промежуточная фаза оксида кремния при осаждении как  $TiO_2$ , так и  $SnO_2$ .





*Рис.* 5. Схема структур оксид-полупроводник, полученных пиролитической пульверизацией. *l* – толщина слоя, в которой осуществляется EDX – анализ

При условии верности сделанных предположений кажется очевидным, что получаемый слой TiO<sub>2</sub> существенно (в несколько раз) тоньше слоя оксида олова, о чем можно судить по разнице значений концентраций (в атомных процентах), получаемых с помощью данного метода (ср. данные рис. 2 и 3).

Подтверждением этому являются результаты оптических измерений, приведенных ниже, и данных EDX-анализа для пленок, содержащих добавку сурьмы (рис.2) и без нее (табл. 2). Согласно

результатам оптических измерений (методы расчета будут представлены в следующем разделе) толщина пленки  $SnO_2$  без добавки сурьмы – 330 нм, а с добавкой – 200 нм при осаждении этих пленок на стекло. Точно такое же соотношение концентраций олова, определенных EDX-методом, имеет место при осаждении пленки  $SnO_2$  на кремний (1,64) без и при наличии сурьмы при пиролизе (рис. 2, табл. 2). При сделанных предположениях толщина пленки оксида титана со структурой анатаза, осаждаемой на Si, около 50 нм (см. рис. 2 и 4).

Элемент	Весовые %	Атомные %
0	32,11	71,22
Si	8,80	11,12
Sn	59,09	17,66

Таблица 2. Химический состав нелегированной пленки SnO2, осажденной на кремний

Возможность образования промежуточного слоя оксида кремния при осаждении другими методами пленок оксида титана на кремнии при тех температурах, которые использованы в настоящем исследовании, была показана неоднократно. Также указывалось на эффективность использования такой структуры в фотовольтаических системах [8].



Рис.6. Микрофотография поперечного среза, EDX-спектр и химический состав пленки оксида титана, осажденной на фосфид индия



Рис.7. Морфология поверхности, EDX–спектр и химический состав пленки оксида олова, осажденной на фосфид индия

В отличие от осаждения на кремний при получении пленок  $TiO_2$  на InP промежуточный слой не проявляется. Результаты элементного анализа поперечного среза свидетельствуют об этом. Наблюдаемое стехиометрическое соотношение титана и кислорода примерно равно 2 (рис. 6).

Одновременно полученные результаты могут свидетельствовать о том, что толщина пленки оксида титана на InP еще меньше, чем на кремнии, вследствие меньшего содержания Ti (ср. данные рис.3 и 6).

Учитывая качественное подобие процессов формирования пленок  $SnO_2$  и  $TiO_2$ , можно предположить, что и при формировании пленок  $SnO_2$  на InP будет наблюдаться аналогичная картина, то есть схема образующегося гетероперехода будет соответствовать приведенной на рис. 5, $\delta$ , с той лишь разницей, что получаемые пленки должны быть большей толщины. Однако результаты измерений состава поверхностного слоя после осаждения  $SnO_2$  на InP, приведенные на рис.7, противоречат утверждению об отсутствии промежуточного оксида (то есть соответствия рис. 5, $\delta$ ), поскольку, как это следует из результатов, приведенных на рис. 7, избыточный кислород в данном случае присутствует.

Из сравнения данных, приведенных на рис.7 и представленных в табл. 2, видно, что при осаждении на InP толщина слоя двуокиси олова несколько меньше той, что имеет место при осаждении этого оксида на Si, но существенно больше, чем толщина слоя оксида титана, осаждаемого на InP. Что же касается наличия "избыточного" кислорода и возможности образования на InP гетероструктуры с оксидом олова и промежуточным слоем окисла (чего не наблюдается в случае осаждения оксида титана на InP), то ответ на этот вопрос должны дать дополнительные исследования.

Оптические свойства пленок и гетеропереходов

На полученных слоях SnO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> изучались спектры пропускания. На рис. 8 приведены такие спектры для слоев SnO<sub>2</sub>, нанесенных на стеклянные подложки. Прозрачность нелегированных слоев в данной области длин волн достигает 85%, а для слоев, легированных сурьмой, падает до 53%. Наблюдаемая интерференционная картина позволяет оценить толщину D пленок SnO<sub>2</sub>, используя известное выражение [9]:

$$D = \lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_1 - \lambda_2) 2n , \qquad (2),$$

где  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  – длины волн ближайших максимумов или минимумов, n – показатель преломления для SnO<sub>2</sub>, равный 2, на длине волны 550 нм [10]. Полученные таким способом значения толщины слоев SnO<sub>2</sub> составляют 330 нм для нелегированной пленки и 200 нм в случае легированной.



Рис. 8. Спектры пропускания пленки  $SnO_2$ , нелегированной (1) и легированной Sb (2)

Соответствующие спектры, нанесенные на кварцевые и сапфировые подложки, отличаются более плавным спадом прозрачности в области коротких длин волн. Край полосы пропускания находится при 4,96 эВ и не зависит в этом случае от природы подложки. Эти результаты позволили более точно определить ширину запрещенной зоны SnO<sub>2</sub>, равную 4,7 эВ.


Рис. 9. Спектральное распределение коэффициентов пропускания T и отражения R пленок оксида титана на стекле и кремнии

В случае пленок TiO<sub>2</sub>, нанесенных на стекло и кремний, спектральное распределение коэффициентов пропускания и отражения представлено на рис. 9. Видно, что эти пленки прозрачны в интервале длин волн 500–2500 нм. Максимальная величина коэффициента отражения, равная 35%, наблюдается при  $\lambda = 425$  нм. С увеличением длины волны коэффициент отражения монотонно уменьшается до 10%.

### Коррозионные характеристики

Коррозионные тесты, проведенные по методикам, описанным выше, позволяют судить об эффективности полученных гетеропереходов с точки зрения фотокоррозии и фотодеградации. На рис.10 приведены вольтамперометрические коррозионные диаграммы узкозонных полупроводников, использованных в качестве подложек, а в табл. 3 – показатели коррозионного процесса для использованной коррозионной среды, рассчитанные на основе этих диаграмм.



Рис. 10. Коррозионные диаграммы кремния ( $n_0=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) (a) и фосфида индия ( $n_0=10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) (б) в коррозионном хлоридно-сульфатном растворе в темноте (1) и на свету (2)

Там же (табл. 3) приведены значения сопротивления переносу заряда, которые можно рассматривать в качестве показателя коррозионного процесса для этих систем, полученные на основе импедансных измерений. Видно, что кремний является гораздо более устойчивым к фотодеградации (к фотоэлектрохимической коррозии), чем InP, а их потенциалы коррозии близки (рис. 10, табл. 3).

Таблица 3. Характеристики коррозионного процесса в нейтральной среде (pH=6,0) полупроводниковых материалов и гетеропереходов оксид – полупроводник

	Вольтамперометрия						
Материал	<i>Е</i> <sub>корр</sub> , В		$j_{\rm corr},{ m A/cm}^2$		Сопротивление перено- су заряда, кОм		
	Темнота	Свет	Темнота	Свет	Темнота	Свет	
Si	- 0,58	- 0,58	$2,8.10^{-6}$	$2,8.10^{-7}$	30	164	
InP	- 0,52	- 0,51	3,4.10-5	$2,1.10^{-5}$	14	7,6	
SnO <sub>2</sub> /Si	- 0,35	- 0,43	$1,4.10^{-6}$	3,1.10-7	260	423	
TiO <sub>2</sub> /Si	- 0,16	- 0,03	$4,5.10^{-7}$	$1,6.10^{-6}$	300	45	
SnO <sub>2</sub> / InP	- 0,01	- 0,02	$2,6\cdot 10^{-6}$	$1,7.10^{-5}$	74	41	

Использованные полупроводниковые материалы имели различные концентрации носителей  $(n_0)$ . Так, для Si она была равной  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, а для InP –  $10^{16}$  и  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. В экспериментах с высокоомными образцами наблюдались осцилляции (в частности, анодного тока на свету, рис.10), что может быть связано именно с низкой концентрацией носителей. Очевидно, их периодическая генерация и рекомбинация обусловлены явлениями пассивации и репассивации поверхности (под действием света) в анодной области потенциалов. При высокой концентрации носителей (см. рис.  $10,\delta$ ) явление не наблюдается. Следует отметить, что осцилляции, наблюдаемые в коррозионных экспериментах с Si на свету, не являются специфическими только для кремния. Они наблюдались и в других системах (например, на InP), если концентрация носителей была достаточно малой.

Осаждение оксидов с получением гетеропереходов приводит к значительному смещению потенциала коррозии в анодную область (рис. 11, табл. 3).



*Puc. 11. Коррозионные диаграммы кремния и структуры оксид титана – кремний в темноте (1) и на свету (2)* 

В наибольшей степени это характерно для пленок оксида титана на кремнии и оксида олова на фосфиде индия. Плотности токов коррозии при этом имеют один и тот же порядок величины. Смещение потенциалов коррозии в анодную область делает такие материалы очень перспективными не только с точки зрения коррозии, но и для фотоэлектрохимических приложений, а именно в качестве фотоанодов для фотоэлектрохимического получения водорода.

Результаты импедансных измерений (проводились только на свету) качественно согласуются с результатами вольтамперометрических испытаний и данными химического анализа и структуры гетеропереходов.

На рис.12–14 приведены спектры импеданса как для чистых материалов, так и для гетеропереходов, а также соответствующие им эквивалентные схемы.

Полученные эквивалентные схемы наглядно демонстрируют образование различных гетеропереходов. В частности, если простые системы (кремний/электролит и фосфид индия/электролит) можно описать простейшей схемой с одной границей раздела (полупроводник-электролит), поскольку в комплексной плоскости наблюдается только один полукруг (рис. 12), то для гетероперехода на InP наблюдаются два полукруга, что соответствует эквивалентной схеме с двумя барьерами (двумя границами раздела, рис. 13). Видимо, предположение, сделанное выше по результатам химического анализа, относительно простого гетероперехода, не осложненного промежуточным оксидным слоем для систем оксид/InP (см. рис. 5, б), является оправданным.



Рис. 12. Спектры импеданса кремния ( $n_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) (a), фосфида индия ( $n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) (б) и соответствующая им эквивалентная схема, полученные в коррозионном хлоридно-сульфатном растворе



Рис. 13. Спектр импеданса структуры  $SnO_2/InP$  (концентрация носителей в InP  $n_0 = 5 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>) и соответствующая ему эквивалентная схема



*Рис.14. Спектр импеданса структуры*  $SnO_2/Si$  (концентрация носителей в Si  $n_0=5 \ 10^{15} \ cm^{-3}$ ) в коррозионном хлоридно-сульфатном растворе и соответствующая ему эквивалентная схема

Для системы  $SnO_2$ /кремний наблюдается существенно более сложная картина (рис.14). Эквивалентная схема содержит несколько переходов, а также индуктивность, что соответствует более сложной гетероструктуре и данным химического анализа, свидетельствующим о наличии под слоем оксида олова слоя оксида кремния (см. рис. 5,*a*).

## Заключение

Описаны особенности получения методом пиролитической пульверизации пленок оксидов олова и титана, а также полупроводниковых структур на их основе. Данные рентгеновской дифракции показали, что при этом образуются кристаллические тетрагональные структуры (для TiO<sub>2</sub> модификация анатаз). Результаты элементного анализа и импедансных исследований полученных полупроводниковых структур в модельном хлорид-сульфатном растворе показали, что в случае осаждения на кремний образуется структура оксид/SiO<sub>2</sub>/Si, а в случае осаждения на InP – структура оксид/InP. Результаты коррозионных исследований показали, что при осаждении вышеуказанных оксидов на кристаллы Si и InP и получении соответствующих полупроводниковых гетероструктур наблюдается существенное смещение коррозионного потенциала в анодную область, что делает их перспективными материалами для фотоэлектрохимических приложений.

Авторы выражают благодарность Э.Монайко (Национальный Центр Исследования и Тестирования Материалов ТУМ) за помощь в исследованиях поверхности пленок и структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проектов 06.408.02.02Р и CRDF-MRDA nr.MOE2-3062-CS-03

## ЛИТЕРАТУРА

1. Adeeb N., Kretsu I., Sherban D., Sushkevich V., Simashkevich A. Spray Deposited ITO-CdTe Solar Cells //Sol. Energy Mater. 1987. V. 15. N 1. P. 9–19.

2. Vasu V., Subrahmanyam A., Kumar J., Pamasamy P. Spray-Pyrolytic-Grown ITO/InP Junctions: Effect of Tin Doping. Semicond. Sci. Technol. 1993. V.8. P. 437–440.

3. *Do Quoc Hung, Bobeico E., Gorceac L., Sherban D., Simashkevich A.* Solar Cells Based on SIS Structures // Proc. Of the Third Int. Workshop on Material Sciences.-Hanoi. 1999. Part 1. P. 56–59.

4. *Gagara L., Gorcheac L. Radu C. Sherban D. Simashkevich A.* Photovoltaic Converters of Solar Energy on the Base of SIS Structures // Proc. of the Int. Conf. "Euro-Sun 96". Munchen. 1996. V.2. P. 665–669.

5. *Simashkevich A., Sherban D., Bruk L., Bobeico E., Coval A., Fedorov V., Usatyi Iu.* Spray Deposited ITOnSi Solar Cells With Enlarged Area // Proc. of the 20 European PV Solar Energy Conf.-Barcelona. 2005. P.980–982.

6. Grätzel M. Photoelectrochemical cells // Nature. 2001. V.414. P. 338-344.

7. *Badawy W.A.* Improved n-Si/oxide Junctions for Environmentally Safe Solar Energy Conversion. Solar Energy Materials and Solar Sells. 2002. V.71. P. 281–294.

8. *Green M.A.* Silicon Solar Cells //Advanced Principles and Practice, Bridge Printery, Sydney, Australia. 1995, 289 p.

9. Мосс Е., Баррос Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976. 431с.

10. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. // Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.

Поступила 02.08.07

### Summary

Summary

The peculiarities of obtaining of tin and titanium oxide layers and semiconductor structures on their basis are described. The Roentgen diffraction results show that  $SnO_2$  and  $TiO_2$  layers possess crystalline tetragonal structure (anatas modification for  $TiO_2$ ). The results of element composition analysis and impedance investigations of the fabricated structures in the model chloride-sulfate solutions demonstrate that oxide/ SiO<sub>2</sub>/Si structures are obtained when Si substrates are used. In the case of InP substrates the oxide layer at the interface is not detected and the respective structure is oxide/InP. The results of corrosive investigations show that essential displacement of the corrosive potential to the anode region is observed in the case of deposition of  $SnO_2$  and  $TiO_2$  oxide layers on Si and InP crystals and fabrication of respective semiconductor structures. This fact demonstrates the availability of the utilization of these materials in photoelectrochemical applications.

Т.Д. Денисюк, А.Р. Ризун, Ю.В. Голень

## ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина

Очистка рабочих поверхностей технологического оборудования, узлов и деталей энергетических установок от различного рода загрязнений, остатков лакокрасочных покрытий, клеевых составов, консервирующих смазок и других нежелательных отложений зачастую превращается в серьезную проблему. Решить ее можно путем электроразрядной обработки этих поверхностей. Электроразрядный способ очистки выгодно отличается от других известных методов сравнительно простой управляемостью процесса, возможностью легкого дозирования энергии, высокой экономической эффективностью. Способ является экологически чистым, обеспечивает высокое качество очистки внутренних полостей и наружной поверхности самой сложной конфигурации.

Цель работы – установить технологические параметры электроразрядной очистки оборудования от загрязнений различной прочности.

Объем разрушений прочных неметаллических покрытий зависит от величины импульса давлений, геометрических размеров и прочности покрытия. При этом энергия не должна превышать критическую энергию разрушения поверхности очищаемого оборудования ( $\sigma_{\text{сж. об}}$ ).

Необходимую величину энергии можно определить следующим выражением [1]:

$$\sigma_{\rm cm. of} \le E \ge \sigma_{\rm cm} \cdot V, \tag{1}$$

где  $\sigma_{cx.o6}$  – предел прочности обрабатываемой поверхности, МПа;  $\sigma_{cx}$  – предел прочности неметаллических материалов на сжатие, МПа; *V* – объем разрушения одним разрядом, м<sup>3</sup>.

Значение удельной энергии E канала разряда длиной l, введенной за время  $\tau$ , определено через параметры разряда следующей зависимостью [2]:

$$E = \frac{R_0^4 \pi \rho_0 l}{2(\gamma - 1)\pi^2 L C(r + l)},$$
(2)

где  $R_0$  – радиус канала разряда, имеющий значение 0,001 м;  $\rho_0$  – плотность невозмущенной разрядной среды (воды), кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma$  – эффективный показатель адиабаты, равный 1,26; L – индуктивность разрядного контура, мкГн; C – емкость разрядного контура, мкФ; l – длина канала разряда, м; r – радиус зоны эффективного действия волны сжатия, м.

Таким образом, выражение (1) можно записать следующим образом:

$$\frac{R_0^4 \pi \rho_0 l}{2(\gamma - 1)\pi^2 LC(r+l)} = \sigma_{\text{cm}} V, \tag{3}$$

где V – объем разрушения прочных неметаллических поверхностей,  $M^3$ .

Полученная зависимость (3) связывает параметры разрядного контура с прочностными характеристиками неметаллических отложений и с объемом их разрушения. На рис. 1 показана зависимость объема разрушений (производительности) от энергии разрядов при частоте импульсов 2 Гц.

Используя выражение (3), можно через параметры электроразряда произвести оценочный расчет технологических показателей: объема разрушения от одного разряда, производительности электроразрядного устройства при заданной частоте разрядов. В зависимости от толщины отложе-

© Денисюк Т.Д., Ризун А.Р., Голень Ю.В., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С.50–52.

ний можно определить также площадь очищаемой поверхности.

Полученные результаты необходимой энергии для разрушения прочных неметаллических отложений сравнивают с допустимыми значениями энергий для материала очищаемых поверхностей. Экспериментально установлена (рис. 2) зависимость допустимых значений энергий электроразрядной очистки (ЭРО) от толщины стенок обрабатываемых поверхностей оборудования из стальных, чугунных и алюминиевых сплавов [3].



*Рис. 1. Зависимость объемов разрушения неметаллических покрытий с различными прочностными характеристиками от энергии разрядов, МПа: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20* 



Рис. 2. Зависимость допустимых значений энергии разрядов от толщины стенок детали: 1 – Al 6; 2 – CY 28-48; 3 – Cm 45

В том случае, если энергия для разрушения неметаллических отложений превышает допустимые значения энергии для обработки поверхностей оборудования, используется энергия разрядов меньшей величины, а недостающая энергия для разрушения прочных отложений компенсируется их разупрочнением путем комплексирования электрогидроимпульсной очистки и активных разрядных сред.

Разрядной средой служил раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ). Использование ПАВ обусловлено свойствами адсорбции на границах раздела фаз и способностью понижать поверхностное натяжение. Этот процесс основан на диспергирующем действии ПАВ [4].

При механическом нагружении на поверхности твердого тела (в нашем случае – поверхность прочных отложений) образуются микротрещины, которые служат основной причиной понижения прочности. Микротрещины под действием внешних деформирующих сил могут развиваться значительно легче при адсорбции различных веществ из среды, в которой происходит процесс диспергирования (разрушения).

Активной разрядной средой являлся раствор адипиновой кислоты (химическая формула (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (COOH)<sub>2</sub>). Она хорошо растворима в воде и не токсична.

Полученные результаты направлены на создание новых, более эффективных электрогидроимпульсных технологий для очистки оборудования от нежелательных покрытий и загрязнений.

Внедрение технологии электрогидравлической очистки позволит решить проблему разрушения и удаления нежелательных отложений при выполнении ремонтных работ, очистки труднодоступных, хрупких тонкостенных поверхностей, значительно улучшить санитарногигиенические условия труда и оздоровления экологии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Украины № 20898. МПК (2007) В22D 29/00. Способ очистки отливок точного литья / Денисюк Т.Д., Ризун А.Р., Швец И.С., Голень Ю.В. Опубл.15.02.2007. Бюл. №2.

2. Методика расчета гидродинамических и электрических характеристик канала разряда электрогидравлических установок/ АН УССР. Проектно-конструкторское бюро электрогидравлики; Сост. А.Р. Ризун, В.В. Иванов, О.М. Рыбка. Киев, 1982.

3. *Денисюк Т.Д., Ризун А.Р.* Электроразрядная очистка точного литья // Электронная обработка материалов. 2005. № 3. С. 83–85.

4. *Ризун А.Р., Голень Ю.В., Денисюк Т.Д.* Пути повышения эффективности электроразрядной очистки точных отливок // Литейное производство. 2006. № 6. С. 21–23.

Поступила 29.03.07

## Summary

In work experimental researches on an establishment of technological parameters of electrodigit clearing surfaces of the equipment from pollution of various durability are presented and the method of their complex processing that will allow to expand opportunities of electrodigit clearing of a surface of the equipment is offered.

# ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ РАЗРЯДНОГО ПРОМЕЖУТКА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ СИСТЕМЕ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия

#### Введение

Электрические разряды, воздействующие на водные растворы электролитов, позволяют реализовать многие технологические процессы, такие как стерилизация растворов, материалов и предметов медицинского назначения [1], очистка воды от органических примесей [2], модификация поверхности полимерных материалов [3].

В данной статье рассматривается тлеющий разряд атмосферного давления (ТРАД) с электролитным катодом. Схема разряда представлена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным электродом. 1 – анод, 2 – катод, 3 – зона плазмы, 4 – раствор электролита

При горении тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом происходит ионная бомбардировка тонкого поверхностного слоя раствора, непосредственно контактирующего с зоной плазмы – катодным пятном. В результате такой активации в катодной области образуются первичные активные частицы – *H*, *e*, *OH* [4]:

 $H_{2}O \xrightarrow{pa3pn\partial} OH + H$   $H_{2}O \xrightarrow{pa3pn\partial} H_{2}O^{+} + e$   $e \rightarrow e_{conB.}$   $H_{2}O^{+} + H_{2}O \rightarrow H_{3}O^{+} + OH$   $OH + OH \rightarrow H_{2}O_{2}$ 

Димеризация гидроксил-радикалов приводит к генерации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Эта же ионная бомбардировка вызывает перенос компонентов раствора из области катодного пятна в газовую фазу – аналог катод-

<sup>©</sup> Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 53–56.

ного распыления металлов. Характеристикой переноса компонентов раствора является коэффициент переноса – количество молекул воды, выбиваемых одним ионом, попадающим на поверхность раствора. В работе [5] показано, что растворенное вещество переносится в газовую фазу в соответствии с его мольной долей в растворе. При этом имеются данные, свидетельствующие о том, что расстояние между анодом и поверхностью раствора влияет на эффективность химической активации раствора, что может быть связано с изменением выхода пероксида водорода [2].

Цель работы – исследование влияния величины межэлектродного расстояния на накопление пероксида водорода и перенос компонентов раствора в зону плазмы.

#### Методика эксперимента

Концентрация  $H_2O_2$  определялась методом йодометрического титрования с молибдатом аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с иодид-ионом [6]. Рабочим раствором служил 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ток разряда равнялся 10 и 20 мА, объем обрабатываемого раствора – 50, 250, 400 мл. Время обработки составляло до 60 мин. При плазменной обработке раствор принудительно не перемешивали. Расстояние от анода до поверхности раствора – 0,5–4 мм. Весовым методом исследовали массоперенос компонентов раствора из жидкой фазы в газовую под действием ионной бомбардировки. Схема установки представлена на рис. 2.



Рис. 2. Схема экспериментальной установки влияния для изучения межэлектродного расстояния на коэффициент переноса компонентов раствора в газовую фазу: 1 – автотрансформатор; 2 – источник питания; 3 – балластное сопротивление; 4 – штатив с микрометрическим винтом; 5 – анод; 6 – стеклянная ячейка с раствором электролита; 7 – электронные весы; 8 – катод; 9 – микроамперметр; 10 – компьютер

Коэффициент переноса определялся как отношение измеряемого потока компонентов раствора в газовую фазу к потоку ионов, попадающих на поверхность раствора.

## Результаты и их обсуждение

Исследования показывают, что расстояние анод-поверхность раствора влияет на кинетику накопления  $H_2O_2$ . Пример кинетической зависимости накопления пероксида водорода от межэлектродного расстояния для объема обрабатываемого раствора 400 мл представлен на рис. 3. Аналогичные зависимости получены для объема раствора 250 и 50 мл и токов разряда 10 и 20 мА.



Рис. 3. Влияние межэлектродного расстояния на кинетику накопления пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления. Межэлектродное расстояниет, мм: 1–0,5; 2–1; 3–2; 4–3; 5–4. Условия эксперимента: 0,01 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ток 20 мА, объем раствора 400 мл

Согласно результатам экспериментов, начальный выход пероксида водорода уменьшается с ростом межэлектродного расстояния. При межэлектродном расстоянии 0,5 мм начальный выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> составляет 1,8 моль/Ф и при 4 мм – 1,0 моль/Ф для объема раствора 400 мл и тока 20 мА. Для всех межэлектродных расстояний были рассчитаны начальные скорости генерации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 4). Аналогичные данные получены для объемов обрабатываемого раствора 250, 50 мл и токов разряда 10 и 20 мА.

Как видно из рис. 3, с увеличением межэлектродного расстояния выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> уменьшается. В работе [2] для ТРАД в проточной системе показано, что с увеличением расстояния анод-поверхность раствора увеличивается площадь катодного пятна и выход пероксида водорода возрастает. В нашем случае (стационарная система без принудительного перемешивания) причину уменьшения выхода пероксида водорода с ростом расстояния анод-поверхность раствора мы видим в возрастании переноса H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в газовую фазу под действием ионной бомбардировки, что подтверждают наши расчеты, приведенные ниже.





Рис. 4. Влияние межэлектродного расстояния r Рис. 5. Зависимость коэффициента переноса S на скорость накопления пероксида водорода  $R_0$  компонентов раствора от длины разрядного для 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (400 мл, 20 мА)

промежутка r (0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 мл, 10 мА)

Значения коэффициентов переноса компонентов раствора в зону плазмы были получены весовым методом (ток 10 мА и объем раствора 50 мл), эти данные представлены на рис. 5. Нами предложена кинетическая модель окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворе под действием ТРАД [7], где ОН и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> являются основными окисляющими агентами. Расчеты проводились для следующих условий эксперимента: объем рабочего раствора инертного электролита 50 мл, ток разряда 10 мА. Поскольку в данном случае указан инертный электролит, балансы ОН и Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> могут быть представлены в следующем виде. Баланс гидроксил-радикалов включает в себя образование ОН в области катодного пятна под действием ионной бомбардировки и расходование ОН в процессах димеризации с образованием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и рекомбинации с атомарным водородом, а также перенос ОН в газовую фазу под действием ТРАД:

$$\frac{Sn}{N_a V} = k_1 [OH^{-}]^2 + k_2 [OH^{-}][H^{-}] + \frac{Ss}{N_{H_2 O} V N_a} [OH^{-}]$$

где S – поток ионов из зоны плазмы, для тока 10 мА составляет 6,25·10<sup>16</sup> ион/с, s – коэффициент переноса компонентов раствора, для молекул воды варьируется от 100 до 500 молекул/ион в зависимости от межэлектродного расстояния, NH20 – концентрация молекул воды в растворе, 55,5 моль/л, V – объем катодной области, 3·10<sup>-10</sup> л, N<sub>a</sub> – число Авогадро, 6,02·10<sup>23</sup> молекул/моль;  $k_1$  – константа скорости взаимодействия ОН радикалов,  $8 \cdot 10^9$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [4],  $k_2$  – константа скорости рекомбинации ОН- радикалов с атомарным водородом, 2,2 10<sup>10</sup> л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [4], в квадратных скобках указаны концентрации соответствующих частиц, моль/л.

Баланс пероксида водорода включает его образование по реакции димеризации ОНрадикалов, а также перенос в газовую фазу под действием ионной бомбардировки и накопление  $H_2O_2$ в растворе, рассчитанное из экспериментальных данных:

$$k_1 [OH^{-}]^2 V = \frac{Ss}{N_{H_2O}N_a} [H_2O_2] + \frac{R_0}{C_{\infty}} [H_2O_2],$$

где R<sub>0</sub> – начальная скорость генерации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, полученная из экспериментальных данных  $1,24 \cdot 10^{-7}$ , моль/с;  $C_{\infty}$  – предельная концентрация  $H_2O_2$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

На основе представленных балансов были рассчитаны доли ОН–радикалов и пероксида водорода, переносимых из раствора в газовую фазу под действием ионной бомбардировки для коэффициентов переноса 100 и 500 молекул/ион, соответствующих минимальному и максимальному межэлектродным расстояниям. Результаты расчетов представлены в таблице.

Количество ОН–радикалов и пероксида водорода, переносимых под действием ионной бомбардировки в газовую фазу

Коэффициент переноса s,	Доля ОН–радикалов,	Доля H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , переносимого в
молекул/ион	переносимых в газовую фазу, %	газовую фазу, %
100 (r min)	7,55 10 <sup>-3</sup>	0,75
500 (r max)	3,78 10 <sup>-2</sup>	3,6

Расчеты, проведенные для таких условий, показывают, что доля переносимого в газовую фазу под действием ионной бомбардировки пероксида водорода значительно превышает аналогичный показатель для ОН–радикалов. Таким образом, процесс переноса компонентов раствора в газовую фазу под действием ионной бомбардировки оказывает влияние на физические свойства газоразрядной системы, и его необходимо учитывать в анализе любых химических реакций, инициируемых тлеющим разрядом атмосферного давления с электролитным электродом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Стройкова И.К., Максимов А.И.* Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // Электронная обработка материалов. 2002. № 6. С. 43–49.

2. Иванников А.А., Лелевкин В.М., Токарев А.В., Юданов В.А. Воздействие тлеющего разряда атмосферного давления на воду // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 2. С.148.

3. *Титов В.А., Шикова Т.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Модифицирование полимеров в плазменнорастворной системе // Электронная обработка материалов. 2004. № 3. С. 22–28.

4. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М.: Энергоатомиздат, 1988.

5. *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М., 2004.

6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1. М., 1979.

7. *Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Кинетическая модель окислительных реакций, инициируемых в растворах электролитов тлеющим разрядом // Горение и плазмохимия. 2005. Т.З. № 4. С.247.

Поступила 26.04.07

#### Summary

The accumulation of hydrogen peroxide in inert electrolyte solution ( $Na_2SO_4$ ) under the action of glow discharge of atmospheric pressure was under study. Amounts of OH-radicals and hydrogen peroxide, transferred from solution into gas phase were estimated.  $H_2O_2$  yield was shown to be decreased with the increase of interelectrode distance due to the growth of hydrogen peroxide transfer into gas phase under the action of ion bombardment of solution surface.

*Стройкова И.К., Максимов А.И.* Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // Электронная обработка материалов. 2002. №6. С. 43.

2 Иванников А.А., Лелевкин В.М., Токарев А.В., Юданов В.А. Воздействие тлеющего разряда атмосферного давления на воду.// Химия Высоких энергий. 2003. Т. 37. №2. С.148.

*Титов В.А., Шикова Т.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Модифицирование полимеров в плазменнорастворной системе // Электронная обработка материалов. 2004. №3. С. 22

*Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е.* Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. – М.: Энергоатомиздат, 1988.

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

6 Д. Скуг, Д. Уэст Основы аналитической химии, т1, М.: «Мир», 1979

*Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Кинетическая модель окислительных реакций, инициируемых в растворах электролитов тлеющим разрядом // Горение и плазмохимия .2005. Т.3 .№4. С.247.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦИРКОНИЯ НА РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ Zr+H<sub>2</sub>O

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан

## Введение

Цирконий и его сплавы широко применяются в качестве ядерно-реакторных материалов. Несмотря на огромное число работ, посвященных исследованию коррозии названных материалов, четкого понимания механизма коррозии циркония не достигнуто не только в условиях реакторного облучения, но даже в условиях лабораторных испытаниях. Получение и накопление новых экспериментальных данных по коррозии циркониевых материалов и поиск способов защиты от нее важны как для разработки рекомендаций по совершенствованию технологий производства изделий из этого материала, так и для оптимизации условий их эксплуатации. Одним из направлений решения указанных проблем является нанесение на поверхность циркониевых материалов защитного оксидного слоя. Получение пассивирующего оксидного слоя возможно путем проведения предварительной радиационно-окислительной обработки Zr в среде 30%-ного раствора перекиси водорода. При этом обнаружено, что предварительная радиационная обработка влияет и на электрофизические свойства металлического циркония [1–6].

Настоящая работа – продолжение исследований, проводимых в этом направлении, и посвящена сравнительному изучению кинетики процессов радиационного окисления в контакте с водой при комнатной температуре необработанного и радиационно-окислительно обработанного в среде  $H_2O_2$  металлического Zr. Поверхностные изменения Zr, вызванные радиационным окислением, контролировали методом отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии (OAC), уже зарекомендовавшим себя как перспективный метод зондирования при изучении оксидного слоя на поверхности металлов [7, 8].

#### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили пластинки металлического циркония размером  $20 \times 10 \times 5$  мм, прошедшие шлифовку и полировку и имеющие гладкую полированную поверхность с коэффициентом отражения  $R = 0.70\pm0.05$  в ИК-диапазоне длин волн  $\lambda = 15-2.2$  мкм. Подготовлены образцы с одинаковыми значениями R для проведения параллельных экспериментов по изучению радиационного окисления необработанного (исходного) и предварительно радиационно-окислительно обработанного в среде  $H_2O_2$  циркония (Zr) в контакте с водой при комнатной температуре.

Радиационно-окислительную обработку металлического циркония в среде 30% раствора  $H_2O_2$  проводили по методике, описанной в [5]. Для очистки от органических загрязнений и дегидроксилирования необработанных и обработанных образцов поверхности Zr подвергали термовакуумной обработке при T = 373 К и давлении  $P = 10^{-5}$ Па в течение 6 часов. Адсорбатом была бидистиллированная вода, из которой удалялись посторонние газы многократным вымораживанием ее в ловушке с жидким азотом с последующей дегазацией. Адсорбцию проводили на объемно-адсорбционной установке [7].

Образцы облучали  $\gamma$ -квантами на изотопном источнике <sup>60</sup>Со с мощностью дозы  $\dot{D} = 1,03 \ \Gamma p/c$ . Дозиметрию проводили ферросульфатным методом, а поглощенную дозу рассчитывали с учетом электронных плотностей исследуемой системы и дозиметрического раствора [9]. При этом поглощенная доза составляла  $D = 5 - 420 \ \kappa \Gamma p$ . Малые толщины оксидного слоя на металле d оценивали по данным ОАС относительному значению коэффициента отражения [10], а относительно большие толщины определяли весовым методом [11].

<sup>©</sup> Гарибов А.А., Алиев А.Г., Гаджиева Н.Н., Агаев Т.Н., Велибекова Г.З., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 57–60.

ИК-спектры отражения при падении линейно-поляризованного излучения на образец под углом  $\varphi = 10^0$  измеряли на спектрофотометре Specord 75 JR (Carl Zeiss) в диапазоне частот 1000–500 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре с помощью специального отражательного устройства (Shimadzu, Япония) [12]. С этой целью использована разработанная нами кварцевая ячейка с окошком из CaF<sub>2</sub>, позволяющая следить за изменениями поверхности Zr в контакте с H<sub>2</sub>O, происходящими при воздействии  $\gamma$ -радиации [13].

Оптические плотности полосы валентного колебания Zr-O оксидного слоя определяли по формуле

$$D = -\lg(R/R_{o}),$$

где *R* и *R*<sub>0</sub> – коэффициенты отражения чистого металла и металла с оксидным слоем [8].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК-спектры отражения необработанных (кривые 1-3) и предварительно радиационно-окислительно обработанных в среде  $H_2O_2$  (кривые 1'-3') образцов циркония в контакте с водой (T = 300 K,  $\dot{D} = 1,03$  Гр/с). Начиная с определенных значений поглощенной дозы  $\gamma$ -облучения ( $D \approx 10$  кГр), процесс сопровождается образованием на поверхности Zr тонкого оксидного слоя, что подтверждается появлением в спектрах отражения очень слабой и узкой полосы поглощения валентного колебания Zr-O с максимумом при v = 670 см<sup>-1</sup> (кр.1) [10, 14]. С увеличением значения поглощенной дозы D от 10 до 420 кГр (или же время контакта  $\tau$  от 3 до 120 часов) интенсивность данной полосы поглощения увеличивается почти на порядок, а полуширина ( $v_{1/2}$ ) – в 2,7 раза (от 30 до 80 см<sup>-1</sup>) (кривые 2–3). Размытый максимум полосы колебания Zr-O характерен для поликристаллических структур и указывает на неоднородность сравнительно толстого оксидного слоя (d = 0,35 мкм). Наблюдаемое увеличение значения  $v_{1/2}$  в 2,7 раза для полосы колебания Zr-O в оксидном слое при радиационном окислении необработанных образцов Zr, по-видимому, связано с микроструктурными неоднородностями в металле, создаваемыми  $\gamma$ -облучением [15].



Рис. 1. Изменение полосы поглощения валентного колебания связи Zr-O в зависимости от времени контакта  $\tau$  (в ч) необработанного (а) и предварительно радиационно-окислительно обработанного (б) циркония с водой при радиационном окислении Zr (T = 300 K): 3 (1, 1), 30 (2, 2) и 120 (3, 3).  $\dot{D} = 1,03$  Гр/с

ИК-спекр отражения предварительно радиационно-окислительно обработанного в среде  $H_2O_2$  циркония показывает наличие на его поверхности тонкого оксидного слоя толщиной 12 нм (рис. 1, $\delta$ ). После контакта Zr с водой при воздействии  $\gamma$ -облучения в области значений поглощенной дозы D = 5-420 кГр в спектрах не происходит заметных изменений (кривые l'-3'). При этом интенсивность и полуширина полосы валентного колебания Zr-O изменяются незначительно

 $(v_{1/2} \sim 30-40 \text{ см}^{-1})$ , что, по-видимому, связано с образованием на поверхности пассивирующего защитного оксидного слоя после его предварительной радиационно-окислительной обработки в среде  $H_2O_2$ .

Для выявления закономерностей радиационного окисления поверхности циркония в гетеросистеме Zr-H<sub>2</sub>O при комнатной температуре изучены кинетические кривые окисления необработанных и радиационно-окислительно обработанных образцов Zr, то есть изменение оптической плотности полосы валентного колебания Zr-O с максимумом при v = 670 см<sup>-1</sup> в зависимости от времени контакта  $\tau$  с водой при воздействии  $\gamma$ -облучения (рис. 2). Сравнение кинетических зависимостей показывает, что механизмы радиационного окисления Zr в зависимости от его поверхностного состояния различны. В первом случае – для радиационно-обработанных образцов Zr кинетика окисления подчиняется закону, близкому к параболическому (кривая 2), согласно которому происходит кинетическая диффузия нейтральных частиц сквозь пассивирующий оксидный слой. Защитный оксидный слой сильно затрудняет и внедрение атомов кислорода в объем, и выход новых атомов металла к поверхности, в результате граница металл-оксид полностью экранируется и толщина этого слоя изменяется незначительно (от 12 до 25 нм).



Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы поглощения колебания Zr-O оксидного слоя от времени контакта необработанного (1) и предварительно радиационно-окислительно обработанно-го (2) циркония с водой при его радиационном окислении ( $\tau$ =300K).  $\dot{D}$  = 1,03 Гр/с

Во втором случае – для необработанных образцов Zr кинетика окисления подчиняется более сложному закону (кривая 1). Возможно, включается межкристаллитная газовая коррозия (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>), связанная с наличием микроструктурных неоднородностей, обусловленных действием γ-излучения.

## Заключение

Показана возможность применения метода ОАС при изучении радиационного окисления металлического циркония в контакте с водой в широкой области значений поглощенной дозы D=5-420 кГр. Исследован процесс радиационного окисления необработанных и предварительно радиационно-окислительно обработанных в среде  $H_2O_2$  образцов циркония в контакте с водой при комнатной температуре и проведено сравнение их кинетических закономерностей. По кинетике радиационного окисления последиационного окисления предварительно обработанных образцов Zr выявлена пассивация поверхности металла, что свидетельствует о наличии поверхностного защитного оксидного слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. IAEA-TECDOC, IAEA, Vienna, 1998, p. 13–17.

2. Конобеевский. С.Т. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат. 1967. С. 39–47.

3. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Петельгузов И.А., Бутенко И.Н., Вьюгов Н.П. Изучение коррозийной стойкости образцов лент из кальцие-термического сплава Zr1Nb с содержанием кислорода до

0,1 масс. % // Труды XVII международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта. Крым. 4–9 сентября. 2006. С. 135–136.

4. Петельгузов И.А., Ищенко Н.И., Слабоницкая Е.А., Мухин М.В. Влияние продолжительности высокотемпературного окисления в водяном паре на структуру и механические свойства твельных труб из сплава Zr1Nb // Труды XVII международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта. Крым. 4–9 сентября. 2006. С. 127–128.

5. *Garibov A.A., Aliyev A.G., Agaye T.N., Velibekova G.Z.* Influence of preliminary radiation-oxidizing treatment on the corrosion resistance of zirconium in conditions of ionizing radiation // Eurasia nuclear bulletin, Turkey,  $N_{2}$  3, 2004, p. 45–51.

6. Гарибов А.А., Алиев А.Г., Агаев Т.Н. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки циркония на его радиационно-каталитическую активность в процессах радиолиза воды // Азерб. хим. журнал. 2005. № 4. С. 178–181.

7. *Гаджиева Н.Н.* Окисление и накопление H<sub>2</sub> в системе алюминий-вода при радиационнотермическом воздействии // Журн. прик. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 440–445.

8. Hollins P., Princhard I. // Vibration spectroscopy of absorbates. Ed.R.F. Willis, Berlin-Heiderberg-New-York, Springer-Verlag (1980), p. 89–96.

9. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975. 120 с.

10. Васильев А.Ф., Гушанская Н.Ю., Жижин Г.Н. и др.// Оптика и спектроскопия 1990. Т. 69. № 3. С. 612.

11. Гарибов А.А., Гаджиева Н.Н., Велибекова Г.З. и др. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. С. 235–238.

12. *Gadzhieva N.N.* // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Technical and Physical Problems in Power Engineering (TPE-2004) 6–8 September 2004, Tabriz, Iran, 2004, p. 502–504.

13. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н., Гарибов А.А. // Журнал физической химии. 2007. № 5. С. 1–4.

14. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Под ред. Бернса А., Орвилл-Томаса У. М.: Мир, 1981. 350 с.

15. Платонов П.А., Турсунов И.Е., Левит В.И. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1987. Вып. 2(40). С. 65–76.

Поступила 10.05.07

#### **Summary**

The oxidation processes of crude and preliminary radiation-oxidation processes in the environment of hydrogen peroxide of zirconium during radiation exposure on zirconium-water system have been studied by the reflection-absorbed IR-spectrometry method. It is carried out the comparison of their kinetic peculiarities. The passivation process of metal surface is revealed and it is confirmed the presence of surface oxide layer on the basis of kinetic of radiation oxidation in the contact of preliminary processed zirconium with water.

## ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ ФИБРОИНА

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, ул. Ф.Агаева, 9, г. Баку, Az-1143, Азербайджан

**Введение.** Широкое использование натурального шелка в различных отраслях промышленности обусловлено его высокой прочностью, гигроскопичностью, эластичностью и изоляционными качествами. По прочности и устойчивости к радиации, электрическому полю, механической нагрузке и температуре натуральный шелк значительно превосходит искусственные волокна. Это позволяет успешно применять его в авиации и космической технике, в хирургии, а благодаря низкой диэлектрической проницаемости и малым диэлектрическим потерям – в СВЧ технике [1].

Основными параметрами, определяющими электрофизические свойства полимерных диэлектриков, в том числе натурального шелка, являются электрическая прочность  $E_{np}$  и электропроводность  $\rho$  [2]. Эти параметры прочно связаны со структурой и составом полимера и изменяются с изменением температуры и частоты питающего напряжения [3].

Изучение влияния структуры на  $E_{\rm np}$  полимерных диэлектриков важно для создания новых изоляционных модифицированных материалов с заданными свойствами. Известно, что  $E_{\rm np}$  определяется дефектами в аморфных и кристаллических участках полимера. Если полимер содержит крупные надмолекулярные образования, например сферолитов, то с ростом размера сферолитов R уменьшаются значения  $E_{\rm np}$ , причем, когда  $R \cong h$  (h – толщина пленок), величина электрической прочности приобретает постоянное значение. Увеличение значений  $E_{\rm np}$  может быть связано с ростом кристалличности и процессами релаксации внутренних напряжений.

Экспериментальная часть. В данной работе приводятся результаты исследования электрической прочности фиброина шелка, полученного из коконов, обработанных разными способами: жидким азотом (погружение в жидкий азот в течение 2 мин), нагретым воздухом (термообработка при 358 К за 60–90 мин) и СВЧ полем (915 МГц, до 6 мин).

Для определения электрической прочности образцы изготовлялись в виде плоских конденсаторов диаметром 13 мм и толщиной 0,5–1,5 мм. Полученный на шаровой мельнице мелкий порошок фиброина натурального шелка высушивали до постоянного веса. Затем он прессовался при одинаковых условиях (960 МПа, 10 мин) и под вакуумом (0,13 Па). Толщина таблеток измерена на установке ИЗВ-21.

Перед испытанием образцов на пробивное напряжение их выдерживали в течение 24 ч при температуре 293±2К и относительной влажности 65 ± 2%. Испытания проводились с помощью цилиндрических электродов из латуни (верхнего диаметром 4 мм и нижнего – 8). Пробой проводили при плавном подъеме напряжения на установке АИМ-80.

Исследование прочностных свойств фиброина [1, 4] показало, что в зависимости от способа первичной обработки коконов в фиброине образуются различные дефекты (микротрещины и субмикротрещины), количество которых зависит от вида и параметров первичной обработки.

Электрические свойства полимеров характеризуются электропроводностью (или удельным объемным и поверхностным сопротивлениями) и электрической прочностью. Для реальных полимеров, применяющихся в качестве диэлектриков, электрическая проводимость зависит от их состава, а также от молекулярного строения и надмолекулярной структуры [5, 6]. Следует, однако, отметить, что для большинства полимерных диэлектриков основное значение имеет механизм ионной электропроводности.

**Результаты и их обсуждение.** По экспериментальным данным определяли зависимость логарифма удельного объемного сопротивление р от 1/*T* при одинаковых условиях для фиброина, полу-

<sup>©</sup> Исмайилова Р.С., Алиева С.Г., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 61-63.





Рис.1. Температурная зависимость удельного сопротивления фиброина на переменном токе. Обработка: 1– жидким азотом; 2– нагретым воздухом; 3– СВЧ полем

Рис. 2. Зависимость пробивной напряженности электрического поля (50 Гц) от толщины образца. Обработка: 1 – жидким азотом; 2– нагретым воздухом; 3– СВЧ полем

Из рис.1 видно, что р для фиброина, полученного из коконов, обработанных жидким азотом, меньше, чем для фиброина, полученного из коконов, обработанных нагретым воздухом и CBЧ полем. Это обусловлено тем, что при первичной обработке коконов нагретым воздухом и CBЧ полем уменьшается доля аморфных участков и возрастает количество субмикротрещин в фиброине. Рост субмикротрещин приводит к тому, что увеличение ловушек для ионов вызывает уменьшение подвижности последних. Тем самым уменьшается электропроводность фиброина, обработанного нагретым воздухом и CBЧ полем. Причем при обработке коконов CBЧ полем проводимость наименьшая. Согласно [1] на кривой температурной зависимости удельного сопротивления фиброина шелка можно выделить три области температур: I – соответствует стеклообразному состоянию, II – переходная, III – высокоэластичное состояние, что хорошо согласуется с результатами термомеханических исследований [7]. Объемное удельное сопротивление р рассчитывали по формуле [2]:

$$\rho = \pi \frac{D_0^2 \cdot R}{4 \cdot h},$$

где R – измеренное сопротивление образца,  $D_0 = (d_1 + d_2)/2 (d_1 - диаметр измерительного электрода = 10 мм, <math>d_2$  – внутренний диаметр охранного электрода = 14 мм), h – толщина образца = 0,5 мм.

В связи с широким распространением в технике полимерной изоляции для надежной эксплуатации изделий необходимо обеспечение ее достаточной электрической прочностью (величиной, численно равной напряженности однородного электрического поля, при которой происходит пробой диэлектрика). В результате воздействия повышенного напряжения наступает пробой диэлектрика, то есть происходит разрушение его структуры. В своем развитии процесс пробоя диэлектриков проходит стадии потери электрической прочности и разрушения [8].

Электрический пробой, связанный с процессами «электрического старения» диэлектрика, обусловлен изменением его химического состава и структуры под действием электрических разрядов в окружающей среде или внешнего электрического поля. Процессы «электрического старения» хотя и протекают сравнительно медленнее, но могут реализоваться при напряжениях, значительно меньших пробивного [9].

На рис.2 приведены зависимости пробивной напряженности электрического поля от толщины образца, которая была определена нами как электрическая прочность для фиброина, полученного из коконов, обработанных жидким азотом, нагретым воздухом и СВЧ полем.

Из рисунка видно, что величина пробивного напряжения для фиброина составляет 10<sup>7</sup> В/м и с увеличением толщины образца уменьшается. Подобная зависимость показывает, что в фиброине имеет место тепловой пробой. Как известно, в начальной стадии приложения поля из-за плохой теплопроводности фиброина и диэлектрических потерь происходит нагрев, то есть количество теплоты, возникающее внутри образца, становится больше отводимой, в результате чего температура повыша-

ется. Вследствие этого происходят тепловой пробой и обугливание фиброина. С увеличением толщины образца условие теплоотвода из внутренних зон в окружающую среду затрудняется и облегчается накопление тепла в объеме и тем самым облегчается условие возникновения теплового пробоя. Кроме того, при пробое фиброина происходит обугливание, канал пробоя обнаруживается невооруженным глазом и по специфическому запаху, что характерно для теплового пробоя. С другой стороны, уменьшение электрической прочности с ростом частоты приложенного электрического поля тоже подтверждает тепловой характер пробоя в фиброине.

Заключение. Показано, что в фиброине, полученном из коконов, обработанных жидким азотом, объемное удельное сопротивление и электропроводность меньше по сравнению с фиброином, полученным из коконов, обработанных нагретым воздухом и СВЧ полем. Уменьшение электрической прочности фиброина, обработанного жидким азотом, связано с концентрацией ловушек для ионов в субмикротрещинах и их подвижностью.

При обработке коконов жидким азотом сохраняется соотношение аморфных и кристаллических частей фиброина, концентрация субмикротрещин в них в меньшей степени изменятся, чем при обработке нагретым воздухом и СВЧ полем. Возрастание степени кристалличности полимеров приводит к некоторому увеличению их пробивного напряжения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Ismayilova R.S.* The influence of cocon filament on the electric properties on the natural silk // J.Fizika. 2001. № 4. P. 22–23.

2. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.Сажина. Л., 1986.

3. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988.

4. *Исмайилова Р.С.* Влияние гамма-облучения на деформационно-прочностные свойства шелковой нити. III Всесоюз. каргинская конфер. «Полимеры –2004», Москва, 27 января-1 февраля. С. 312.

5. Ульянова Т.М., Титов Д.В., Крутко М.П., Зуб Е.М. Исследование структуры, свойства и электрофизических свойств пленочных композитов с волокнистыми наполнителями // Изв. РАН. 200. Т. 64. № 6. С. 1207–1210.

6. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982.

7. Исмайилова Р.С. Влияние гамма-излучения на деформацию шелковой нити после предварительной обработки различными методами // Электронная обработка материалов. 2006. № 2. С. 44–46.

8. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, 2001.

9. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. Учебное пособие для вузов. М., 1983.

Поступила 14.05.07

#### Summary

The influence of thermal treatment and treatment by the liquid nitrogen of cocoons, on electric properties of the natural silk fibroin has been studied. It Is Installed that when treatment cocoon by liquid nitrogen is saved, correlation amorphous and crystalline parts of fibroin and concentration submicrocracks in them little changes, than when heated by air and UHF field. Growth of degree crystallinity polymer brings to some to increase their aggressive voltage.

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РАЗРЯДА НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОДВОДНОГО ЭЛЕКТРОВЗРЫВА

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Октябрьский пр-т, 43-а, 54018, г. Николаев-18, Украина

## Введение

В зависимости от режима ввода энергии (режима разряда) в плазменный канал подводного электровзрыва (ПЭВ) последний может быть «быстрым», проявляя своё бризантное действие, или «медленным». В первом случае электрическая энергия внешнего источника (чаще всего емкостного накопителя энергии) выделяется в разрядном канале моноимпульсно и за короткое время [1], во втором – путём последовательного цикла импульсов и за более длительные времена [2]. Часть вводимой энергии идет на формирование в окружающей разрядный канал жидкости первичной волны сжатия (которая может быть и ударной волной), остальная – на увеличение внутренней энергии канала и кинетической энергии растекающегося потока жидкости. Причем, как показывает опыт (см., например, [3, 4]), фронт взрывной волны отделяется от границы канала в момент начала ввода энергии, исключая, возможно, небольшой начальный временной интервал, когда из-за весьма яркого свечения разрядной плазмы нельзя четко различить очертания границ канала и фронта волны. Возникает вопрос о вкладе последующих циклов ввода энергии при колебательных режимах разряда в процесс формирования первичной волны сжатия. Предполагается [3, 5], что поступающая энергия увеличивает внутреннюю энергию разрядного канала, что способствует созданию дополнительных возмущений в жидкости, которые, распространяясь по уже сжатой среде с повышенной скоростью, могут догнать основной фронт волны и изменить её параметры (вид, амплитуду  $P_m$  либо длительность положительной фазы давления т,). Специально поставленные физические эксперименты [5, 6] зафиксировали влияние на P<sub>m</sub> и τ<sub>+</sub> лишь энергетических параметров первого импульса электрической мощности – величины вводимой энергии  $W_1$  и времени ее ввода  $\tau_1$ . Причем режим разряда (а соответственно степень его колебательности) по-разному влияет на параметры волны сжатия в зависимости от того, изменением параметров активного или реактивного элементов разрядного контура он обеспечивается [5, 7]. Результаты же численного эксперимента [8] по изучению формирования ударной волны при ПЭВ показали, что влияние на  $P_m$ , по крайней мере второй пульсации мощности, возможно для нестабилизированных (самопробойных) режимов разряда в сильнопроводящих жидкостях, когда волна сжатия формируется за времена, превосходящие длительность первой пульсации мощности.

Следовательно, такие аспекты динамики ПЭВ, как формирование и развитие в пространстве и времени генерируемых волн сжатия, а также влияние на этот процесс режима разряда, изучены пока недостаточно полно. На устранение в какой-то мере этого пробела и направлена настоящая работа.

### Постановка задачи и результаты численного эксперимента

В численном эксперименте полагаем, что плазменный разрядный канал имеет форму прямого кругового цилиндра конечной длины, в который в процессе расширения в течение времени т вводится электрическая мощность N(t). Течение жидкости в области, ограниченной контактным разрывом плазма-вода и отошедшей от канала волной (полагаем, что это ударная волна), описывается системой двумерных нелинейных уравнений газовой динамики. На внутренней границе расчётной области (контактный разрыв) задается условие, связывающее гидродинамические характеристики разрядного канала с электрической мощностью (уравнение баланса энергии [4]), а на внешней границе (ударной волне) – условия динамической совместности. Для получения временной зависимости мощности проводился физический эксперимент. Начальные значения гидродинамических параметров окружающей канал жидкости полагаются равными их значениям в невозмущенной среде, а начальные величины радиуса канала разряда и давления в нем вычисляются по методике [9]. Задача решается конечноразностным методом Годунова по разработанному ранее алгоритму [2].

<sup>©</sup> Барбашова Г.А., Шомко В.В., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 64–70.

Численному анализу подвергались гидродинамические характеристики разрядного канала (радиус a(t) и скорость расширения  $\dot{a}(t)$  серединного сечения, давление  $P_a(t)$  и удельный импульс

силы давления  $I_a(t) = \int_0^t P_a(\tau) d\tau$ ) и жидкости (давление  $P(r_1, t)$ , а также удельный импульс силы давления  $I(t) = \int_0^t P(r_1, \tau) d\tau$ ) в точке экваториальной плоскости канала разряда, находящейся на

расстоянии r = 0,08 м от оси симметрии канала.

Выбор режимов ввода энергии в плазменный канал ПЭВ осуществлялся таким образом, чтобы можно было проанализировать влияние на исследуемые характеристики режима разряда. Последний характеризовался значением энергетического критерия подобия ПЭВ η [5], определяющего долю энергии, выделившуюся в первом полупериоде тока разряда. В физическом эксперименте, методика постановки и проведения которого подробно изложена в работе [10], использовался емкостной энергоисточник с запасаемой энергией 600 Дж, заряженный до напряжения 20 кВ. Индуктивность и ёмкость разрядного контура составляли соответственно 3,4 мкГн и 3 мкФ. Разряд осуществлялся в заполненной дистиллированной водой емкости размером 0,5×0,5×0,5 м<sup>3</sup>. Для устранения потерь энергии на стадии формирования плазменного разрядного канала и придания ему цилиндрической формы разряд инициировался алюминиевым проводником диаметром 11 мкм. Выделяемая в канале электрическая мощность N(t) и энергия W(t) определялись по регистрируемым методом осциллографирования разрядному току и напряжению. Режим разряда изменялся за счет вариации длины проводника *l* (см. данные таблицы) при фиксированном энергоисточнике.



Рис. 1. Временные функции электрической мощности (а) и выделяемой в разрядном канале энергии (б) в зависимости от режима разряда *η*: 1-0,4; 2-0,7; 3-0,96

Соответствующие двум колебательным режимам ПЭВ (η=0,4; 0,7) и одному критическому режиму (η=0,96) энергетические характеристики приведены на рис. 1, а наиболее характерные их значения – в таблице, где  $W_{\tau}$  – величина введенной в разрядный канал энергии за время  $\tau$ ;  $\langle N'_+ \rangle$  и  $\langle N_{\scriptscriptstyle +}^{\prime}/l
angle$  – средние величины крутизны мощности и удельной (на единицу длины микропроводника) крутизны мощности соответственно; t<sub>N</sub> – время достижения максимума первым импульсом мощно-

сти. Нумерация режимов на всех рисунках выполнена в порядке возрастания параметра η: η=0,4 – режим 1, η=0,7 –2, η=0,96 –3. Наиболее различимы приведенные режимы по величине введенной в первом импульсе энергии и общему времени ввода энергии. Весьма близки между собой значения суммарной энергии для всех режимов, а также значения средних и удельных крутизн нарастания мощности первого импульса колебательных режимов, отличаясь при этом существенно от соответствующих значений этих характеристик для критического режима разряда.

inputation of a			ind p tante in p of
l, M	0,040	0,055	0,100
η	0,40	0,70	0,96
<i>W</i> <sub>1</sub> , Дж	271	396	576
₩ <sub>τ</sub> , Дж	498	555	576
$ au_1$ , мкс	12	14	19
τ, мкс	64	44	19
$t_{\scriptscriptstyle N}$ , мкс	5,5	6,0	9,2
$\left< N_{\scriptscriptstyle +}' \right>, \ 10^{12} \ \ \mathrm{Bt/c} ,$	15,4	18,5	9,7
$\langle N'_+ / l \rangle, \ 10^{14} \mathrm{Bt/(c \cdot m)}$	3,8	3,4	0,97
<i>å<sub>m</sub></i> , м/с	246	245	171
<i>t<sub>a</sub></i> , мкс	4,32	3,91	8,33
<i>Р<sub>ат</sub></i> , МПа	178	176	106
$t_{P_a}$ , мкс	3,62	3,52	7,42
<i>P<sub>m</sub></i> , МПа	12,8	16,0	14,3





*Рис. 2. Временные функции радиусов (а) и скоростей расширения (б) срединного сечения разрядного канала в зависимости от режима разряда* 

Из анализа временных зависимостей радиуса канала (рис. 2, a) следует, что они весьма чувствительны к изменению режима разряда. Причем если у колебательных режимов 1 и 2 ощутимая реакция радиуса на изменение режима наступает ближе к концу выделения энергии, то у критического – практически с начала разряда, что обусловлено более медленным поступлением энергии в начальный период для этих режимов (см. рис. 1,б). В отличие от энергетических зависимостей временные функции радиусов являются более монотонными – и поэтому между ними и вводимой энергией W(t) не наблюдается сколько-нибудь заметной корреляции. Скорее всего, такая корреляция возможна между радиусом и более монотонной интегральной функцией энергии  $f_W(t) = \int_0^{\infty} W(t) dt$ . Построенные по данным рис. 1,6 и 2,*a* нормированные логарифмические зависи-

мости радиусов  $\overline{a}(\overline{t}) = a(t/\tau)/a(\tau)$  от  $\int_{0}^{\overline{t}} \overline{W}(\overline{t}) dt$  (рис. 3) обнаруживают при  $\ln \overline{a} \ge -3$  наличие корреляций типа  $a(\overline{t}) = k_a \cdot a(\tau) \left[ \int_{0}^{\overline{t}} \overline{W}(\overline{t}) d\overline{t} \right]^{1/3}$  с  $k_a \approx 1,14$  для колебательных режимов и  $k_a \approx 1,3$ 

– для критических  $(\overline{W}(\overline{t}) = W(t/\tau)/W(\tau))$ . Подобного вида аналитические зависимости  $a(\overline{t})$  были получены ранее [11] при решении задачи в квазиавтомодельном приближении.



Рис. 3. Нормированные логарифмические зависимости радиусов разрядного канала

#### от интеграла энергии

Временные зависимости скорости расширения канала (рис. 2, $\delta$ ) и давления в нем (рис. 4,a) качественно подобны. Их амплитудные значения минимальны для критического разряда и увеличиваются по мере повышения степени колебательности разряда. В начальной стадии разряда (примерно до времени достижения максимума мощностью критического разряда) уровень скоростей и давлений более колебательных режимов разряда выше уровней критического: превышение в отдельные моменты времени составляет 1,5-2 раза. Максимальные значения скорости расширения  $\dot{a}_m$  и давления в канале  $P_{am}$  у колебательных режимов 1 и 2 весьма близки между собой (см. также табл.). Это значит, что так же мало должны различаться и определяющие  $\dot{a}_m$  и  $P_{am}$  энергетические параметры этих режимов. Судя по приведенным в таблице данным, таким параметром, скорее всего, является удельная (на единицу начальной длины канала разряда) крутизна нарастания первого импульса мощности,

равная  $3,8\cdot10^{14}$  Вт/(м·с) для первого и  $3,4\cdot10^{14}$  Вт/(м·с) для второго режимов. Существенно меньше значения, амплитуды скорости и давления у третьего режима, у которого более чем в три раза меньше и удельная крутизна мощности. Наиболее колебательному режиму разряда присущи и более высокие значения скоростей и давлений практически на всем наблюдаемом временном интервале, более чем в 1,5 раза превышающем время выделения энергии режима 1. Уровень скорости и давления в канале критического разряда лишь на стадии спада его электрической мощности (при  $11 \le t \le 18$  мкс для скорости и  $8,5 \le t \le 22$  мкс для давления) превышает соответствующий уровень колебательных режимов разряда до 10% по скорости и до 60% по давлению.



Рис. 4. Эпюры давления в канале разряда (а) и в жидкости (б) в зависимости от режима разряда

Времена достижения максимума давлением в канале  $t_{p_a}$  несколько меньше времен достижения максимума скоростью расширения канала  $t_{\dot{a}}$ . Между этими временами и характерными временами энерговыделения (например, временем достижения первого максимума мощностью  $t_N$  и длительностью первой пульсации мощности  $\tau_1$ ) не наблюдается сколько-нибудь заметных корреляций (см. данные таблицы). Это может быть обусловлено, как уже отмечалось ранее [1], тем, что определяющими времена  $t_{\dot{a}}$  и  $t_{P_a}$  параметрами могут быть , наряду со временем  $t_N$ , еще и энергетические параметры, например, удельная крутизна нарастания мощности, с ростом которой времена  $t_{\dot{a}}$  и  $t_{P_a}$  уменьшаются. Для рассмотренных здесь режимов  $t_{\dot{a}} = (0,65-0,91)t_N$  и  $t_{P_a} = (0,60-0,80)t_N$  самое большое значение коэффициента у критического режима разряда.

Эпюры давление-время в жидкости  $P(r_1, t)$  (рис. 4,6), рассчитываемые для ближней зоны разряда  $(r_1 \leq 2l)$ , имеют, в зависимости от режима разряда, более существенные различия, чем эпюры давления в канале  $P_a(t)$ . При меньшем, чем у  $P_a(t)$ , разбросе между амплитудами давления у зависимостей  $P(r_1,t)$  наблюдается более существенное расхождение их спадающих ветвей, где на значительном временном интервале (t = 56, 4-84 мкс) значения давления в критическом режиме разряда в несколько раз выше, чем в колебательных режимах 1 и 2. В результате временные функции удельных импульсов давления в жидкости  $I(r_1, t)$  (рис. 5) по-иному, чем в канале разряда  $I_a(t)$ , реагируют на изменение режима разряда. Так, если графики  $I_a(t)$  более колебательных режимов разряда лежат выше критического (см. рис. 5,*a*), то ситуация с расположением кривых  $I(r_1, t)$  прямо противоположная – значения  $I(r_1, t)$  критического режима примерно в 1,2–1,6 раза превосходят соответствующие значения удельных импульсов колебательных режимов разряда.





#### Заключение

Результаты численного эксперимента показали, что при фиксированном энергоисточнике:

колебательные режимы разряда обладают более высокими скоростями расширения разрядного канала и давлениями в канале, а времена достижения скоростью и давлением в канале максимальных значений определяются в основном удельной крутизной нарастания мощности, уменьшаясь с ее ростом;

 – амплитуды давления в жидкости слабо зависят от режима разряда, в то же время на спадающей ветви давление критического режима в несколько раз превышает уровень давлений колебательных режимов, у которых давление релаксирует более интенсивно;

 удельные импульсы силы давления в разрядном канале более колебательных режимов разряда выше, чем у критического режима, а в жидкости – ниже примерно в 1,2–1,6 раза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шамко В.В., Вовченко А.И., Каменская Л.А., Барбашова Г.А. Управление гидродинамическими процессами при моноимпульсном электровзрывном преобразовании энергии // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 61–67.

2. Барбашова Г.А., Вовченко А.И., Каменская Л.А., Шамко В.В. Управление гидродинамическими процессами при электровзрывном программируемом многоимпульсном вводе энергии // Акустичний вісник. 2004. Т. 7. № 4. С. 3–9.

3. *Комельков В.С., Скворцов Ю.В.* Расширение канала разряда мощной искры в жидкости // ДАН СССР. 1959. Т. 129. № 6. С. 1273–1276.

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

5. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наук. думка, 1979. 207 с.

6. *Окунь И.3*. Применение методов размерности и подобия к исследованию импульсного разряда в воде // ЖТФ. 1967. Т.37. № 9. С. 1729–1738.

7. Вовченко А.И., Шамко В.В., Шишов А.М. Особенности волнового цуга, излучаемого при высоковольтном электрическом разряде в воде// Акустичний вісник. 2003. Т. б. № 6. С. 26–28.

8. Иванов В.В., Гулый Г.А., Швец И.С., Иванов А.В. О некоторых особенностях развития подводных искровых разрядов// Новое в разрядноимпульсной технологии. Киев: Наук. думка, 1979. С. 82–93.

9. Вовченко А.И. Начальные условия для задачи о численном исследовании динамики подводного искрового разряда// Праці ІЕД НАНУ. Електродинаміка: зб. наук.пр.: Київ: ІЕД НАН України, 2001. С. 117–120.

10. Шамко В.В., Кучеренко В.В. Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда. Николаев, 1991. 51 с. (Препринт АН Украины, Институт импульсных процессов и технологий; №20).

11. Шамко В.В. Гидродинамическое описание подводного электровзрыва в квазиавтомодельном приближении// Физико-механические процессы при высоковольтном разряде в жидкости. Киев: Наук. думка, 1980.С. 101–112.

Поступила 17.05.07

## Summary

The results of numerical experiment pertaining to the influence of highvoltage discharge in liquid on the discharge hydrodynamics are presented. It is shown that under fixed power source parameters oscillating discharge modes have to be used to obtain higher values of the discharge channel expansion velocity, pressure and specific impulsive force, and critical modes must be chosen for prolonged intervals of increased pressure influence and higher values of specific impulsive pressure in liquid.

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия \*Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, г. Иваново, 7153000, Россия

#### Введение

Хорошо известно, что действие тлеющего разряда на раствор электролита, используемый в качестве катода, приводит к изменению кислотности и электропроводности растворов [1]. Эффект, наблюдаемый при горении тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе, чаще всего связывается с окислением азота в зоне плазмы над раствором и последующим растворением образующихся оксидов [2], хотя имеются сведения о том, что этот процесс не является единственной причиной изменений pH [3]. Изменения pH и электропроводности растворов, наблюдаемые в широком диапазоне их значений, качественно согласуются друг с другом, то есть при значении pH ~ 7 наблюдается минимум электропроводности [4]. Это подтверждает достаточно очевидное предположение о том, что изменение электропроводности вызвано прежде всего взаимосвязанными изменениями концентраций ионов гидроксония и гидроксила. В то же время количественные сопоставления экспериментальных изменений электропроводности раствора с ожидаемыми при условии выполнения указанного механизма нам не известны. Очевидно, что согласие измеренных и рассчитанных величин возможно только в том случае, если газоразрядное воздействие на раствор не меняет подвижности ионов в растворе, которые могут быть связаны с его структурными характеристиками. Проверка этого предположения и явилась целью настоящей работы.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Растворы NaOH,  $H_2SO_4$  и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией от 10<sup>-3</sup> до 0,01 моль/л обрабатывались тлеющим разрядом в ячейках открытого типа, в которых раствор электролита служил катодом. Схема ячейки представлена на рис. 1. Погружаемый в раствор катод и расположенный над раствором анод были выполнены из графита. Ток разряда составлял 40 мА. Измерения кислотности и электропроводности растворов производились периодически с помощью pH-метра И-500 и кондуктометра IonLab непосредственно в ячейке после стабилизации температуры раствора.



Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки открытого типа. 1 – электроды; 2 – зона разряда; 3 – раствор электролита; 4 – магнитная мешалка

<sup>©</sup> Хлюстова А.В., Замаева Т.В., Максимов А.И., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 71–73.

Электропроводность растворов также рассчитывали, используя измеренные значения кислотности и исходных величин концентрации соли, которые предполагались не меняющимися в ходе газоразрядной обработки. Значения ионных электропроводностей и их зависимости от концентрации ионов были взяты из работы [5]. Для того чтобы более корректно проанализировать влияние на электропроводность плазменной обработки, табличные значения ионных электропроводностей были скорректированы так, чтобы начальные величины электропроводности, измеренные в исходном не обработанном разрядом растворе, совпадали с расчетными. Найденные таким образом измеренные и рассчитанные значения электропроводности соли, кислоты и щелочи приведены на рис. 2.



*Рис.* 2. Влияние времени воздействия разряда на изменение электропроводности водных растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2), NaOH (3): а – экспериментальные данные, б – расчетные

Явные изменения измеренной электропроводности раствора в ходе газоразрядной обработки наблюдались только для щелочи (уменьшение). В то же время нужно учитывать, что подкисление раствора В результате плазменной обработки приводит к некоторому возрастанию электропроводности кислоты и уменьшению электропроводности шелочи. Введение поправок на изменение кислотности приводит к систематическому расхождению расчетных и измеренных значений электропроводности растворов как кислоты (рис. 2, кривые 1, a и  $1, \delta$ ), так и щелочи (рис. 2, кривые 3,а и 3,б). Наряду с этим для растворов соли таких расхождений не наблюдалось. Эти данные можно трактовать как уменьшение подвижностей ионов гидроксония и уменьшение подвижности ионов гидроксила в результате газоразрядного воздействия на раствор. В то же время подвижность катиона и аниона соли не изменилась. Причина такого различия может заключаться в разном механизме транспорта указанных ионов. Перемещение ионов гидроксония и гидроксила носит эстафетный характер [6]. Поэтому их подвижность может быть более чувствительна к изменениям структурных характеристик раствора.



Рис. 3. Зависимость электропроводности раствора NH<sub>4</sub>Cl+HCl от времени воздействия разряда: 1 – эксперимент; 2 – расчет

В случае подкисленной соли NH<sub>4</sub>Cl + HCl поведение электропроводности представлено на рис. 3. Вид кривой расчетной электропроводности напоминает вид кривой электропроводности для случая кислоты (рис. 2, кривая 1,*a*), но в то же время прямое измерение дает резкое уменьшение электропроводности, даже более резкое, чем для щелочи (рис. 2, кривая 3,*b*). Предполагается, что при расчете значений электропроводности для случая NH<sub>4</sub>Cl+HCl не принимали во внимание влияние иона  $NH_4^+$ , концентрация которого меняется в процессе воздействия разряда.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов // ДАН. 1997. Т.357. № 6. С. 782–786.

2. *Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И.* Влияние газофазных процессов, инициируемых тлеющим разрядом, на свойства растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2006. № 3.С. 148–152.

3. *Brisset J.L., Lelive J., Doubla A., Amouroux J.* Interactions with aqueous solutions of the air corona products // Revue Phys. Appl. 1990. 25. N 6. P. 535–543.

4. *Трошенкова С.В., Хлюстова А.В., Максимов А.И.* Влияние тлеющего разряда на кислотность растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 31–35.

5. Справочник химика. Т. 3. Химическая кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М.; Л.: Химия, 1964.

6. Denaro A.R., Hough K.O. // Electrochim. Acta. 1972. 17. N 3. P. 549–559.

Поступила 18.05.07

#### Summary

The influence of atmospheric pressure glow discharge on the electroconductivity of  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , NaOH solution as electrolyte cathode was investigated electroconductivity was calculated taking into account changes of pH solution. These values were compared with experimental one. The qualitative differences of experimental and calculated dependences were explained by the modification of structure features of solution under glow discharge action.

# ПОСЛОЙНОЕ ФОРМОВАНИЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФРАКРАСНОГО НАГРЕВА

Днепропетровский национальный университет, пер. Научный, 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина Украинский научно-исследовательский институт технологии машиностроения, пр. Кирова, 46, г. Днепропетровск, 49054, Украина

Метод инфракрасного (ИК) нагрева применяется на разных стадиях формообразования изделий из полимерных композитных материалов, изготавливаемых намоткой на станках с ЧПУ, для уменьшения вязкости связующего при «мокром» способе формования, для размягчения препрега, отверждения связующих, стимулирования химических реакций. Применение ИК нагрева для отверждения стеклопластиков реализуется схемой послойного формования изделий в поле ИК излучателей [1].

Сущность метода заключается в совмещении процессов намотки и локального разогрева ИК нагревателем зоны формования. ИК излучатели создают большие удельные мощности при высоком КПД, а наружное расположение источников способствует эффективному использованию нагрева, так как отверждение внутренних слоев идет со стороны разогретой металлической оправки.

Экспериментальные исследования [2] позволили выбрать параметры технологических режимов формования стеклопластиковых оболочек фенольно-формальдегидных связующих с применением ИК нагрева, при этом следует ориентироваться на величину линейной окружной скорости намотки, определяемой диаметром и частотой вращения оболочки.

Возможны различные вариации параметров формования. Очевидно, существует некоторое сочетание оптимальных (субоптимальных) параметров, обеспечивающих необходимое качество стеклопластика, то есть должна быть определенная взаимосвязь между параметрами, позволяющая при вынужденной вариации одного или нескольких из них найти соответствующие значения других таким образом, чтобы их соотношение было близко к оптимальному.

Установление конкретных зависимостей между параметрами формования в полном объеме затруднительно, однако взаимосвязь между отдельными величинами можно определить на основании экспериментальных данных с использованием известных физических закономерностей. Так, скорость намотки, расстояние от нагревателя до поверхности оболочки и мощность излучателя определяют зависимый параметр – температуру формируемой поверхности.

Пусть допускаются вариации скорости намотки, расстояния до облучаемой поверхности, напряжения на нагревателе при постоянной температуре формования. Температура на поверхности стеклопластиковой оболочки зависит от величин, характеризующих источник излучения, теплофизических свойств нагреваемого материала, толщины оболочки, условий отвода тепла и других факторов. При сохранении постоянства всех основных параметров вариация подводимой энергии приводит к соответствующему изменению температуры поверхности оболочки. Можно предположить, что приращение температуры  $\Delta T$  пропорционально плотности потока энергии ИК излучения *E*. Тогда за время *t* 

$$\kappa \Delta T = E \,\Delta t,\tag{1}$$

где к – коэффициент пропорциональности.

Полный дифференциал температуры

$$dT = tdE + Edt . (2)$$

В терминах фотометрии энергетическая облученность поверхности

<sup>©</sup> Манько Т.А., Ермолаев И.М., Волков Н.И., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 74–75.

$$E = \frac{I \cos \alpha}{r^2},\tag{3}$$

где *I* – сила излучения, α – угол падения лучистого потока, *r* – расстояние от нагревателя до поверхности оболочки.

Схему нагрева можно построить таким образом, что  $\alpha = 0^{0}$ . С учетом принятого допущения

$$dE = \frac{dI}{r^2} - 2 \frac{Idr}{r^3}.$$
(4)

Время нахождения точки поверхности вращающейся оболочки в зоне облучения

$$t = \frac{L}{V_{\rm e}},\tag{5}$$

где *L* – длина дуги поверхности оболочки, охватываемая зоной облучения нагревателя, *V<sub>e</sub>* – линейная скорость намотки.

С учетом того, что исходным условием является сохранение постоянства температуры формования, можно положить dT = 0. Тогда

$$dE = -\frac{E}{t}dt$$
(6)

или

$$dI - \frac{2Idr}{r} - \frac{IdV_{\rm e}}{V_{\rm e}} = 0.$$
<sup>(7)</sup>

Вариации силы излучения нагревателя *I* в конкретной схеме облучения можно считать пропорциональными вариациям напряжения *U*, подаваемого на нагреватель,

$$dI = AdU$$
,

где А – коэффициент пропорциональности.

Соотношение (7) можно записать в виде

$$dU - \frac{2U}{r}dr - \frac{U}{V_{\rm e}}dV_{e} = 0.$$
(8)

Приведенное выражение (8) определяет связь между скоростью намотки, напряжением на нагревателе и расстоянием до поверхности оболочки при фиксированной температуре нагрева.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манько Т.А., Ермолаев И.М., Волков Н.И., Щенева В.Б., Соловьев А.В., Рябовол А.А. // Электронная обработка материалов. 1994. № 1. С.74–75.

2. Манько Т.А., Щенева В.Б., Ермолаев И.М., Волков Н.И., Рябовол А.А. // Техническая механика. 1998. Вып.7. С.142–145.

Поступила 18.05.07

### Summary

The circuit of level-by-level shaping of envelopes with local serial heat of a zone by an IR emitter is considered. The ratio, defining connection between a velocity of winding, voltage on the heater and distance up to a surface of envelope is indicated at constant heating temperature.

## Н.И. Ботошан

# МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ СО СЛОЖНЫМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СПЕКТРОМ

Институт прикладной физики АНМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

#### Введение

В изотропных материалах коэффициент электропроводности  $\sigma$  определяет аналитическую взаимосвязь между плотностью тока  $\vec{j}$  и электрическим полем  $\vec{E}$  в веществе законом Ома  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ . Вообще плотность электрического тока представляет собой произведение плотности заряда на среднюю скорость движения носителей в электрическом поле  $\vec{j} = \rho \vec{v}$ . Определение средней скорости однотипных носителей заряда, к примеру – электронов, в поле напряженности 1 В/см кинетической характеристикой, названной подвижностью  $u(\vec{v} = u\vec{E})$ , позволяет представить коэффициент электропроводности формулой  $\sigma = enu$ , где n – концентрация однотипных носителей заряда (электронов). Закон Ома справедлив до тех пор, пока концентрация и подвижность носителей заряда не зависят от внешнего электрического поля. Это условие, в частности, выполняется лишь при умеренных полях.

Классическая теория электропроводности твердых тел была развита Друде [1]. Впоследствии теорию дополнили учетом распределения скоростей электронов посредством статистики Больцмана (Лоренцом) и квантовой статистики Ферми-Дирака (Зоммерфельдом). Несмотря на очевидный успех теории в отношении уточнения соотношения между коэффициентами электропроводности и тепло-

проводности, подтвержденный законом Видемана-Франца  $\frac{\chi}{\sigma T}$  = const , где  $\chi$  – коэффициент тепло-

проводности, T – абсолютная температура, теория Друде-Лоренца-Зоммерфельда значительно не улучшила объяснение температурной зависимости  $\sigma$  для различных твердых тел. Например, температурная зависимость электропроводности у металлов и полупроводников совершенно различная. Кроме того, у металлов в широком интервале температур  $\sigma$  пропорциональна  $T^{-1}$ , а при низких температурах пропорциональна  $T^{-5}$ . Концентрация электронов в металлах практически не зависит от температуры, в то время как в полупроводниках сильно меняется с температурой. Доказано, что в полупроводниках в образовании проводимости участвуют новые квазичастицы, названные «дырка-

ми», а число электронно-дырочных пар пропорционально  $\exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right)$ , где k – постоянная Больц-

мана,  $E_G$  – энергия полупроводниковой щели [2].

Успехом объяснения температурной зависимости электропроводности в твердых телах явилось квантовое представление рассеяния носителей заряда при вычислении подвижности. Современная теория электропроводности металлов основана в начале 30-х годов главным образом в работах Блоха и Пайерлса [3]. Вычисления электропроводности, выполненные в этот период, базировались на весьма грубых представлениях как о спектрах электронов и фононов, так и о взаимодействии между ними. Однако качественные соображения Пайерлса, обладая чрезвычайной ясностью и полнотой, оказались весьма плодотворными для дальнейшего развития теории. На основе анализа кинетического уравнения Блох показал, что электрическое сопротивление металла, связанное с электронфононным взаимодействием, пропорционально пятой степени температуры. Он исходил из простейшей модели свободных электронов, взаимодействующих с продольными фононами, закон дисперсии которых линеен и изотропен, а также принял, что фононы описываются функцией распределения Бозе.

<sup>©</sup> Ботошан Н.И., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 76–94.

Различие между электронной и ионной электропроводностью, так же как и определение отношения этих двух видов электропроводности при одновременном их существовании, гораздо труднее обосновать, чем это может показаться на первый взгляд. Трудности особенно велики при высоких температурах и малых токах. Существенно то обстоятельство, что отдельные признаки сами по себе не являются решающими, и лишь только рассмотрение вопроса с единой точки зрения может способствовать устранению разногласий.

Можно считать выполнимость закона Фарадея за доказательство существования чистой ионной электропроводности. Отклонения же от закона Фарадея позволяют определить степень участия электронов в общей электропроводности вещества. Менее доказательны незначительные вещественные изменения на электродах даже тогда, когда они наблюдаются только при прохождении тока, а также незначительные отклонения от закона Ома при малых напряжениях, обусловленные наличием потенциалов разложения и поляризацией. Признаками электронной проводимости являются прежде всего: совершенно линейная зависимость тока от напряжения, сохраняющаяся до самых малых значений напряжения, и особенно наличие эффекта Холла.

Между ионной проводимостью и химическим строением в действительности существует взаимосвязь, однако она не настолько однозначна, чтобы в каждом отдельном случае можно было бы предсказать заранее характер проводимости.

На тот факт, что в чистых ионных проводниках могут протекать добавочные электронные токи, указывали Гудден и Поль, Поль и Гильш [4]. Тубанд с сотрудниками установили несколько случаев смешанной электропроводности, в которых обе части имеют приблизительно одинаковую величину. Соотношение между ионной и электронной частями проводимости едва ли можно считать за характеристику вещества, так как оно зависит не только от температуры, но и от других обстоятельств, определяющих электронную проводимость.

В основу данного изложения положена определенная группа тесно связанных между собой вопросов: о характере влияния процессов межзонного обмена и температуры на кинетические характеристики ряда веществ, имеющих различные структуры энергетических зон. Главной нашей целью является достижение принципиальной ясности в вопросах определения энергии уровня Ферми и классификации основных носителей заряда, участвующих в межзонном обмене и электрическом токе. Предпочтение будет отдаваться простым моделям, позволяющим аналитически исследовать качественную сторону вопроса, а также количественным численным расчетам, основанным на конкретных данных. Не ставим задачу изложения экспериментальной ситуации, а лишь привлекаем экспериментальные данные для иллюстрации основных выводов развитой методики. В основе изложения лежат развитый автором метод учета фактора взаимности межзонного обмена и вывод зарядовых чисел переноса в описании коэффициента электропроводности неупорядоченных структур и жидкостей, а также уравнения, позволяющие с единой точки зрения осветить кинетику электронных проводников.

### Электроны и типы структурных связей

Пространственное распределение электронов, самых мобильных частиц атомного строения вещества, определяет тип реализуемой связи при образовании структуры вещества. В твердых телах различают металлическую, ковалентную, ионную и молекулярную типы связи. Образование определенного типа связи полностью обусловлено электрическими свойствами составляющих элементов и условием их встречи или сближения для его реализации. Например, для ионных и молекулярных связей принципиально важной характеристикой является электроотрицательность атомов, составляющих заданную структуру [5]. Для кристаллов с ковалентной связью принципиально сближение составляющих на расстояниях пространственного перекрытия облаков их электронной плотности. Для металлов кроме условия перекрытия электронных оболочек существенна реализация дальнего порядка в расположении составляющих элементов структуры.

В металлах электроны от всех атомов кристалла участвуют в коллективной связи, аналогичной ковалентной. Другими словами, в металлах весь образец связан общими коллективизированными электронами всеобъемлющей ковалентной связью. Движение электронов в кристаллах описывается спектром чередующихся зон разрешенных и запрещенных энергий. Фактически происхождение зонной структуры энергетического спектра электронов в кристалле связано с образованием самого кристалла из N атомов, каждый из которых в свободном состоянии обладает дискретным электронным энергетическим спектром. В результате взаимодействия между атомами кристалла N кратно вырожденные атомные уровни расширяются и образуют зонную структуру кристалла.

Отметим, что составляющими элементами структуры могут быть как одиночные атомы, так и структурные образования, обладающие вполне определенной внутренней симметрией. Например,

атомы элементарной ячейки ковалентных кристаллов (полупроводники) обладают более жесткой связью между составляющими ячейки, чем связи дальнего порядка с составляющими других ячеек. Коллективизированная часть электронов из металлической связи обычно является более жесткой по сравнению с ковалентной. В ковалентных кристаллах она менее жесткая из-за участия в ней малой доли всех электронов структурной связи. Однако их принципиальная роль для кинетических характеристик среды не позволяет даже в случае их малой концентрации ими пренебречь.

Следует заметить, что между ковалентными, молекулярными и ионными кристаллами существует плавный переход путем тесного сближения составляющих элементов последних или ослабления межъячеечной связи первых. Если продолжить эту идеологию на некристаллические структуры или неупорядоченные кристаллы, то можно заметить, что последние являются продолжением ослабления структурных связей между составляющими в дальнем порядке, то есть подавление дальнего порядка в упорядочении структуры.

В этой публикации выполнен учет влияния элементов связей дальнего порядка при определении кинетических характеристик веществ, позволяющий описать с единой точки зрения конденсированные среды различных структур связей. Для неупорядоченных структур выведены важные характеристики процесса переноса разноименных зарядов – зарядовые числа переноса.

#### Двухзонная модель полупроводника и полуметалла

Зонное представление энергетического спектра электронов в кристаллах позволяет объяснить ряд свойств, благодаря которым твердые кристаллические структуры подразделяются на диэлектрики, металлы, полуметаллы и полупроводники. Важной отличительной характеристикой для них является коэффициент электропроводности, определяемый кинематикой основных носителей заряда, участвующих в электрическом токе. Энергетическая структура зон описывается зонной функцией энергии носителей тока  $\varepsilon_i(\vec{p})$  – законом дисперсии, i – индекс номера зоны. Заполнение электронами энергетических состояний происходит в соответствии с распределением Ферми-Дирака и зависит от функции плотности состояний  $g(\varepsilon) = \frac{dn}{d\varepsilon}$ , определяемой зонным законом дисперсии. В простейшем

изотропном случае, когда  $\varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m^*}$ , функция плотности состояний принимает корневой вид

$$g(\varepsilon) = A\varepsilon^{\frac{1}{2}}$$
, где  $A = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ , а  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда в зоне.

Многозонное рассмотрение кинетических характеристик вещества сводится к переопределению фактора взаимного обмена на основе многозонной схемы спектра энергетических состояний электронов. Система зарядов, потенциальных носителей тока, подразделена на три основные составляющие:  $n_s$  – суммарная концентрация коллективизированных металлических электронов всех зон (электронов, способных перемещаться по всему объему образца); n – суммарная концентрация электронов всех зон проводимости вещества, участвующих в образовании тока;  $n_p$  – суммарная концентрация дырок во всех валентных зонах, участвующих в образовании тока.

Отметим, что электроны и дырки, способные к перемещениям только в пределах элементарной ячейки или в кластерных образованиях, не участвуют непосредственно в процессах переноса заряда. Их участие в образовании тока требует специального рассмотрения на основе теории прыжковой проводимости Мота и учета локализованных состояний электронов и дырок в моделе Андерсона [6]. Вещества, обладающие прыжковым переносом заряда, составляют отдельный класс конденсированных сред с неупорядоченной атомной структурой. Их важнейшими представителями являются жидкости и аморфные твердые тела, наиболее распространенными – растворы электролитов и биологические среды.

Изоэнергетическая поверхность последнего заполненного электронами уровня энергии  $\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_F$  называется поверхностью Ферми, а энергия, соответствующая ей, – энергией Ферми. Для металлов существенно заполнение одной–единственной зоны, когда электроны занимают все состояния, отсчитанные от энергии дна зоны до энергии Ферми  $\varepsilon_F$ , которая зависит от концентрации носителей  $n_c$ .

В случае полупроводников и диэлектриков все доступные зоны при температуре T = 0 полностью заполнены электронами. Поэтому диэлектрики и полупроводники при температуре T = 0 не проводят ток. Однако при температуре  $T \neq 0$  электроны способны преодолеть запрещенное энергетическое пространство шириной  $\varepsilon_G$ , которое у полупроводников довольно узкое, квантовыми переходами в ближайшую пустую зону. Поэтому, преодолев энергию  $\varepsilon_G$ , названную щелью для полупроводника, электроны заполняют открытую зону, в которой они доступны для участия в токе. Заметим, что дырки участвуют в образовании тока проводимости наравне с электронами, только их закон дисперсии, отсчитанный от потолка зоны, определен отрицательной эффективной массой  $-m_p^*$ . Для упрощения расчетов по зонной схеме введем отрицательный отчет энергии дырок. В таком аспекте зоны металлической проводимости и дырочной проводимости будут разделены наличием общего нулевого уровня отчета энергии.

Рассмотрим методику определения энергии Ферми и концентраций носителей в предложенной двухзонной схеме полупроводника (рис.1).



Рис. 1. Энергетическая схема двухзонного полупроводника

Расчет плотности состояний в зонах для параболического закона дисперсии и вычисление концентраций носителей с функцией распределения Ферми-Дирака приводит к результатам:

$$n_{s} = N_{c} \exp \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{c}}{kT},$$

$$n = N_{c} \exp \frac{\varepsilon_{F} - \varepsilon_{c}}{kT}, \quad \text{где } N_{c} = 2 \left(\frac{2\pi m_{n} kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{и} \quad N_{p} = 2 \left(\frac{2\pi m_{p} kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ есть эффективные плотности}$$

$$n_{p} = N_{p} \exp \frac{\varepsilon_{V} - \varepsilon_{F}}{kT}$$

состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно, а  $m_n$  и  $m_p$  – эффективные массы электронов и дырок.

Энергия Ферми, определенная по крайнему уровню заполнения состояний, одинакова для всех зон. Поэтому зоны задействованы в явлениях переноса в зависимости от соотношения между энергией Ферми и энергетическим расстоянием от начала отчета энергии и дном или потолком соответствующих зон электронов и дырок. Именно поэтому в зоне проводимости предполагается наличие концентрации *n*<sub>s</sub> металлических электронов.

Введем параметр межзонной взаимности обмена электронами, определяющий собственную проводимость полупроводника благодаря туннельному переходу  $n_p$  электронов в зону проводимости из валентной зоны:

$$\alpha = nn_P = N_C N_P \exp \frac{\varepsilon_V - \varepsilon_C}{kT}$$

Электроны собственной проводимости полупроводникового описания составляют разницу между полным заполнением и числом коллективизированных металлических электронов:  $n_p = n - n_s$ .

Энергия Ферми определяется относительным заполнением зон носителями заряда – электронами и дырками:

$$\varepsilon_F = \frac{\varepsilon_C + \varepsilon_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_P}{N_C} + \frac{kT}{2} \ln \frac{n}{n_P}.$$

Соотношение для энергии Ферми полупроводника определяется условием отсутствия коллективизированных металлических электронов  $n_s = 0$ :

$$\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_p}.$$

Вообще энергия уровня Ферми зависит от отношения полных концентраций разноименных носителей заряда – электронов и дырок ( $\varepsilon_F = \varepsilon_p + \frac{kT}{2} \ln \frac{n}{n_p}$ ) и может смещаться по отношению к значению  $\varepsilon_p$  в различные стороны – возрастания или убывания, в зависимости от отношения концентраций разноименных носителей заряда  $n/n_p$ . Например, уровню Ферми нулевой энергии соответствует соотношение между концентрациями разноименных носителей заряда вида  $n_0 = n_p \exp\left(-\frac{2\varepsilon_p}{kT}\right)$ . Это равенство наводит на мысль о возможности существования коллективизи-

рованных дырок и локализованных электронов, так как условие  $n_0 < n_p$  при энергии Ферми полупроводника  $\varepsilon_p > 0$  соответствует предположению о дырочной проводимости. Анализ этой возможности описания аналогичен анализу для коллективизированных электронов.

Энергия уровня Ферми проводника определяется относительной характеристикой заполнений, т.е. химическим потенциалом, отсчитанным от уровня  $\varepsilon_p$ :  $\varepsilon_F = \frac{kT}{2} \ln \frac{n}{n}$ .

### Трехзонное описание полупроводника и полуметалла

Описание кинетических процессов в моделе полуметалла предполагает представление кинетических коэффициентов явлений переноса через характеристики подсистем электронов и дырок, определенных подвижностями и концентрациями носителей заряда в различных энергетических зонах [7]. В таком аспекте формулы для кинетических коэффициентов имеют единую форму, которая включает характеристики подсистем в виде сумм по зонам. Например, коэффициент электропровод-

ности выражается стандартной формулой вида  $\sigma = q \sum_{i=1}^{\kappa} n_i u_i$ , где q – элементарный заряд частицы,

 $u_i$  и  $n_i$  – подвижность и концентрация частиц в *i*-й зоне. Предложенная трехзонная модель описания кинетики носителей заряда содержит разделение электронов проводимости на подсистемы коллективизированных металлических и собственной проводимости, порожденных возбуждением переходов из валентных зон в зоны проводимостей. Основное отличие в описании полупроводника и полуметалла заключается в знаке параметра энергетической щели  $\varepsilon_G$  – для полуметалла она отрицательная.

Трехзонное описание позволяет выделить два параметра зонной структуры полуметалла – привычную полупроводниковую энергетическую щель  $\varepsilon_{G}$  и энергетический параметр перекрытия  $\Delta$ .

Рассмотрим вычисление концентраций разноименных носителей заряда при стандартной форме описания кинетических характеристик для случая учета двух валентных зон полупроводника или полуметалла (рис. 2).



Рис. 2. Трехзонное представление энергетического спектра полуметалла
Представление концентраций в зонах по приведенной зонной схеме имеет вид

$$n_s = N_C \exp \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_C}{kT}, n = N_C \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_C}{kT}, n_P = N_P \exp \frac{\varepsilon_P - \varepsilon_F}{kT}, n_h = N_h \exp \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_F}{kT},$$

где  $n_s$  – концентрация коллективизированных металлических электронов зоны проводимости, n – полная концентрация электронов зоны проводимости,  $n_p$  и  $n_h$  – концентрации дырок в двух валентных зонах.

Определим характеристики взаимности обмена между зоной проводимости и валентными зонами факторами  $\alpha_h$  и  $\alpha_p$ :

$$nn_h = N_C N_h \exp \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_C}{kT} = \alpha_h, nn_p = N_C N_p \exp \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_C}{kT} = \alpha_p.$$

С учетом соотношения между концентрациями электронов собственной проводимости и суммарным вкладом двух валентных зон  $n - n_c = n_h + n_p$  для определения концентрации носителей заряда в зоне проводимости получаем уравнение  $n^2 - nn_c = \alpha_h + \alpha_p$ , решение которого имеет вид

$$n = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4\left(\alpha_h + \alpha_p\right)} + n_s \right\}.$$

Концентрации дырок в зонах выражаются через величину  $n_p = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4(\alpha_h + \alpha_p)} - n_s \right\}$ 

следующим образом: 
$$n_h = \frac{\alpha_h n_p}{\alpha_h + \alpha_p}, \quad n_p = \frac{\alpha_p n_p}{\alpha_h + \alpha_p}$$

Видно, что многозонное описание путем введения параметров взаимности обмена между зоной проводимости и валентными зонами в общем случае многих перекрывающихся зон определяется функциями концентраций электронов и дырок вида

$$n = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4\sum_{i=1}^k \alpha_i} + n_s \right\}, \ n_i = \frac{\alpha_i n_p}{\sum_{i=1}^k \alpha_i}, \ n_p = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{n_s + 4\sum_{i=1}^k \alpha_i} - n_s \right\}.$$

В таком аспекте коэффициент электропроводности элементарно представляется в виде

$$\sigma = q\left(nu_n + \sum_{i=1}^k n_i u_i\right) = \frac{q}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4\sum_{i=1}^k \alpha_i} \left(u_n + \frac{\sum_{i=1}^k \alpha_i u_i}{\sum_{i=1}^k \alpha_i}\right) + n_s \left(u_n - \frac{\sum_{i=1}^k \alpha_i u_i}{\sum_{i=1}^k \alpha_i}\right) \right\}.$$

Здесь выделена роль частичных факторов взаимности межзонного обмена для коэффициента электропроводности с учетом участия в проводимости дырочных носителей различных валентных зон.

Отметим, что результаты вычисления энергии Ферми в двухзонной модели полностью адекватны для описания и в трехзонной модели только с переопределенной полной концентрацией электронов в зоне проводимости.

#### Кинетические характеристики полупроводника и полуметалла

Электропроводность является основной кинетической характеристикой конденсированных сред, в особенности твердых тел:  $\sigma = q \left( n u_n + n_p u_p \right)$ . Подвижности носителей заряда существенно зависят от температуры.

Рассмотрим методику расчета кинетических характеристик полупроводника или полуметалла с одной валентной зоной. Фактор взаимности в этом случае имеет вид

$$\alpha = nn_p = N_c N_p \exp \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_c}{kT}.$$

Концентрация коллективизированных металлических электронов определена распределением Максвелла в зоне проводимости:

$$n_s = N_c \exp \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_c}{kT}.$$

Для полупроводников щель – положительная величина  $\varepsilon_G = \varepsilon_c - \varepsilon_p > 0$ , а для полуметаллов, наоборот ( $\varepsilon_p - \varepsilon_c > 0$ ).

Концентрации электронов в зоне проводимости n и дырок в валентной зоне  $n_p$  для составной системы носителей заряда определены соотношениями

$$n = \frac{1}{2} \left( \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} + n_s \right),$$
$$n_p = \frac{1}{2} \left( \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} - n_s \right).$$

Электропроводность определяется равенством

$$\sigma = \frac{q}{2} \left\{ \sqrt{n_c^2 + 4\alpha} \left( u_n + u_p \right) + n_c \left( u_n - u_p \right) \right\}.$$

Рассмотрим случай, когда дрейфовые скорости носителей отличаются только мерой инерции их движения, то есть эффективными массами. Для того чтобы выделить особенности инерционных  $m_{-}$ 

характеристик носителей, введем параметр отношения эффективных масс дырки к электрону  $\gamma = \frac{m_p}{m_n}$ 

и приведенную массу носителей заряда  $\overline{m} = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$ . В этих обозначениях для подвижностей  $u_n$  и

и рполучаем соотношения

$$u_n + u_p = \frac{q\langle \tau \rangle}{\overline{m}}$$
 и  $u_n - u_p = \frac{q\langle \tau \rangle (1 - \gamma)}{\overline{m} (1 + \gamma)},$ 

где  $\langle \tau \rangle$  – время релаксации носителей.

В результате преобразований коэффициент электропроводности приобретает вид, в котором выделена зависимость от параметра  $\gamma$ :

$$\sigma = \frac{q^2 \langle \tau \rangle}{2\overline{m}} \left( \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} - n_s \frac{1 - \gamma}{1 + \gamma} \right).$$

В случае металлической проводимости  $\alpha \to 0$ , и, следовательно,  $\sigma_m = \frac{q^2 n_c \langle \tau \rangle}{m_n}$ .

В случае собственной проводимости, когда  $n_s \to 0$ , имеем  $\sigma_p = \frac{q^2 \langle \tau \rangle}{\overline{m}} \sqrt{\alpha}$ . Следовательно,

$$\sigma_{m} = \frac{q^{2} N_{c} \langle \tau \rangle}{m_{n}} \exp \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{c}}{kT}, \ \sigma_{p} = \frac{q^{2} N_{c} \langle \tau \rangle}{\overline{m}} \gamma^{\frac{3}{4}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{G}}{2kT}\right).$$

Преобразования коэффициента Холла приводят к результатам:

$$R = \frac{n_p u_p^2 - n u_n^2}{q \left( n u_n + n_p u_p \right)^2}, \text{ или } R = \frac{q}{2\sigma^2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} \left( u_p^2 - u_n^2 \right) - n_s \left( u_p^2 + u_n^2 \right) \right\}.$$

В принятых ранее обозначениях коэффициент Холла приобретает форму

$$R = \frac{2\left[\sqrt{n_s^2 + 4\alpha}\left(1 - \gamma^2\right) - n_s\left(1 + \gamma^2\right)\right]}{q\left[\sqrt{n_s^2 + 4\alpha}\left(1 + \gamma\right) - n_s\left(1 - \gamma\right)\right]^2}.$$

В предельном случае чистого металла  $\alpha \rightarrow 0$ , и, следовательно,  $R_m = -\frac{1}{qn_c}$ , а в случае соб-

ственного полупроводника  $n_{s} \rightarrow 0$  , и, следовательно,  $R_{p} = \frac{1-\gamma}{q\sqrt{\alpha}(1+\gamma)}.$ 

Таким образом, знак коэффициента Холла зависит от разности  $1-\gamma$ , которая определена структурой зон проводимости и валентности в зоне Бриллюэна:

$$R_{m} = -\frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{c}}{kT}\right)}{qN_{c}}, R_{p} = \frac{(1 - \gamma)\exp\frac{\varepsilon_{G}}{2kT}}{qN_{c}\gamma^{\frac{3}{4}}(1 + \gamma)}$$

#### Термоэлектродвижущая сила α<sub>т</sub>

Если вдоль проводника существует градиент температуры, то на горячем торце электроны приобретают более высокие энергию и скорость, в результате чего возникает поток электронов, формирующий на концах образца разность потенциалов. Накопление заряда продолжается до тех пор, пока возникающая термоэлектродвижущая сила не вызовет уравновешивающий встречный поток электронов.

Термоэдс является один из основных электрических эффектов в твердых телах. Коэффициент термоэдс [8], который определяет взаимосвязь электродвижущей силы с градиентом температуры, наблюдающимся на торцах кристалла, находящегося при разности температур  $\Delta T$ , равен:

$$\alpha_T = \frac{k}{q} \frac{\left[ A\left(nu_n - n_p u_p\right) + nu_n \ln\left(\frac{N_c}{n}\right) - n_p u_p \ln\left(\frac{N_p}{n_p}\right) \right]}{nu_n + n_p u_p},$$

где *А* – константа, зависящая от типа кристаллической решетки и типа рассеяния носителей заряда. В результате этих преобразований коэффициент термоэдс приобретает вид

$$\alpha_T = \frac{k}{q} \frac{\left[ A(n\gamma - n_p) + n\gamma \ln \frac{N_c}{n} - n_p \ln \frac{N_p}{n_p} \right]}{n\gamma + n_p}.$$

Учет соотношения взаимности в выражениях для концентраций разноименных носителей заряда позволяет выделить в формуле  $\alpha_{\tau}$  явную зависимость от параметров  $\gamma$  и  $\alpha$ :

$$\alpha_T(n_s,\alpha) = \frac{k}{q} \frac{\left\{ n_s \left[ A(1+\gamma) + (1-\gamma) \ln \frac{n}{N_c} + \frac{\varepsilon_G}{kT} \right] - \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} \left[ A(1-\gamma) + (1+\gamma) \ln \frac{n}{N_c} + \frac{\varepsilon_G}{kT} \right] \right\}}{(1+\gamma)\sqrt{n_s^2 + 4\alpha} - (1-\gamma)n_s},$$

где концентрация электронов проводимости определена стандартным соотношением  $n = \frac{1}{2} \left( \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} + n_s \right).$ 

Рассматривая предельный случай сохранения только металлических электронов проводимости  $\alpha \to 0$  (случай металла), для коэффициента термоэдс получаем выражение

$$\alpha_T(n_s, 0) = \frac{k}{q} \left( A - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_c}{kT} \right).$$

В противоположном пределе собственного полупроводника или полуметалла, когда  $n_s \to 0$ , коэффициент термоэдс приобретает форму

$$\alpha_T(0,\alpha) = -\frac{k}{q} \left[ \frac{3}{4} \ln \gamma + \frac{1-\gamma}{1+\gamma} \left( A + \frac{\varepsilon_G}{2kT} \right) \right],$$

где следует учесть, что  $\varepsilon_G$  в случае полуметалла является отрицательной величиной.

#### Многозонное рассмотрение кинетических характеристик вещества

Допустим, что кристаллическое вещество обладает многозонной структурой энергетических состояний носителей заряда – электронов и дырок, составленной из k зон проводимостей и l зон валентностей. Будем различать электроны коллективизированных металлических состояний в каждой из зон проводимостей, полная концентрация которых определена суммой их частных концентраций в

зонах:  $n_s = \sum_{i=1}^k \lambda_i N_{ci} \exp \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{ci}}{kT}$ , где  $\varepsilon_{ci}$  – энергия дна *i* -й зоны проводимостей,  $N_{ci}$  – плотность со-

стояний в *i*-й зоне,  $\lambda_i$  – кратность эквивалентных минимумов энергий внутри зоны Бриллюэна,  $\varepsilon_s$  – энергия заполнения состояний коллективизированными металлическими электронами.

Полная концентрация носителей заряда в зонах проводимостей определяется аналогичным

соотношением вида  $n = \sum_{i=1}^{k} \lambda_i N_{ci} \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{ci}}{kt}$ , где  $\varepsilon_F$  – энергия уровня полного предельного запол-

нения состояний, названная энергией Ферми.

Заполнение состояний зон валентностей определяется аналогичным соотношением вида  $n_p = \sum_{j=1}^{l} \kappa_j N_{vj} \exp \frac{\varepsilon_{vj} - \varepsilon_F}{kT}$ , где  $\varepsilon_{vj}$  – энергия уровня потолка j-й валентной зоны,  $N_{vj}$  – число плот-

ности энергетических состояний в *j*-й зоне,  $\kappa_j$  – кратность эквивалентных максимумов энергий внутри зоны Бриллюэна.

Между полным числом электронов n и полным числом дырок  $n_p$  имеется соотношение взаимности обмена разноименными носителями заряда между зонами проводимостей и валентностей:

$$\alpha(T) = nn_p = \sum_{i=1}^k \lambda_i N_{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT}\right) \sum_{j=1}^l \kappa_j N_{vj} \exp\left(\frac{\varepsilon_{vj}}{kT}\right).$$

Фактор взаимности  $\alpha(T)$ , зависящий только от структуры зон вещества и температуры, определяет обмен между всеми зонами вещества. Концентрации носителей, электронов в зонах проводимостей n и дырок в зонах валентностей  $n_p$ , удовлетворяют системе алгебраических уравнений вида

$$\begin{cases} nn_p = \alpha, \\ n - n_s = n_p \end{cases}$$

Следовательно, полные концентрации носителей заряда, электронов n и дырок  $n_p$  определены концентрацией коллективизированных металлических электронов  $n_s$  и фактором многозонной взаимности  $\alpha$  известными уже соотношениями для концентраций n и  $n_p$ .

Значение энергии уровня Ферми определяется одним из двух соотношений вида

$$\varepsilon_{F}(T) = kT \ln \frac{n}{\zeta_{c}} = kT \ln \frac{\zeta_{V}}{n_{p}},$$
где величины  $\zeta_{c}$  и  $\zeta_{V}$  определены формулами  

$$\zeta_{c}(T) = \sum_{i=1}^{k} \lambda_{i} N_{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT}\right), \quad \zeta_{V}(T) = \sum_{j=1}^{l} \kappa_{j} N_{Vj} \exp\left(\frac{\varepsilon_{Vj}}{kT}\right).$$

Сохраняя полную аналогию в отношении представления уровня Ферми собственного полупроводника, определим энергию Ферми выражением  $\varepsilon_F(T) = \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{n\zeta_V}{n_p \zeta_c} \right)$ , которое, в случае веще-

ства с одной зоной валентностей и одной проводимостей, переходит в известную формулу энергии Ферми полупроводника [7].

Таким образом, определение концентраций носителей заряда n и  $n_p$ , а также энергии Ферми  $\mathcal{E}_F(T)$  системы сводится к вычислению температурных функций  $\alpha(T), \zeta_c(T)$  и  $\zeta_V(T)$ , которые для известной структуры зон вещества легко вычисляются.

Концентрации носителей заряда в каждой из зон проводимостей и валентностей определяются энергией Ферми формулами:

$$n_i = \lambda_i N_{ci} \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{ci}}{kT}, \ n_{pj} = \kappa_j N_{Vj} \exp \frac{\varepsilon_{Vj} - \varepsilon_F}{kT}.$$

Согласно определению энергии Ферми выражения для зонных концентраций могут быть представлены через полные концентрации носителей заряда формулами

$$n_{i} = \lambda_{i} N_{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT}\right) \frac{n}{\zeta_{c}},$$
$$n_{pj} = \kappa_{j} N_{Vj} \exp\left(\frac{\varepsilon_{Vj}}{kT}\right) \frac{n_{p}}{\zeta_{V}}.$$

Концентрация коллективизированных электронов зависит от структурного фактора  $\zeta_c$  и энергии  $\varepsilon_s$ . Полные концентрации носителей заряда удовлетворяют уравнению  $n - n_s = n_p$ , которое позволяет вывести следующую формулу для вычисления энергии Ферми:

$$\varepsilon_F(T) = \varepsilon_S + kT \ln \left[ \left( 1 + \sqrt{1 + 4\frac{\zeta_V}{\zeta_c} \exp\left(-\frac{2\varepsilon_S}{kT}\right)} \right) / 2 \right].$$
 Пределу собственной проводимости соответст-

Byet  $\varepsilon_s \to -\infty$ .

Кинетические характеристики вещества, обладающего электронно-дырочной проводимостью, определяются стандартными формулами общего вида. Например, электропроводность, коэффициент Холла и термоэдс определяются известными формулами [8].

# Вещества с составной системой носителей заряда

Вещества, занимающие промежуточное положение по электрическим свойствам между металлами и полупроводниками, являются полуметаллами. Характерная особенность структурного описания свойств полуметаллов – слабое перекрытие валентных зон и зон проводимости. Это обстоятельство приводит к тому, что полуметаллы остаются проводниками вплоть до абсолютного нуля температуры при сравнительно малой концентрации носителей тока ( $10^{18} - 10^{20}$  см<sup>-3</sup>). С ростом температуры число носителей тока увеличивается и электропроводность растет, что является характерной особенностью полупроводников. Полупроводники отличаются от металлов тем, что их электро-

проводность зависит экспоненциально от энергии активации проводимости:  $\varepsilon_A - \sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{kT}\right)$ .

Это означает, что величина  $\mathcal{E}_A$  представляет собой некую энергию связи для носителей тока, преодолевая которую они становятся свободными для участия в токе. Для лучших проводников тока – металлов – характерна высокая удельная электропроводность с концентрацией электронов проводимости порядка  $10^{22} - 10^{23}$  см<sup>-3</sup>. В аспекте аналитического описания электрических свойств металлы представляют собой остов положительных ионов, погруженный в высокоподвижный электронный газ. Этот газ электронов цементирует структуру решетки остова благодаря высокому уровню трансляционной симметрии.

Оказывается, что различный уровень удельной электропроводности металлов, полуметаллов и полупроводников не единственное принципиальное отличие этих веществ. Фундаментальное их отличие состоит в том, что в полуметаллах и полупроводниках носителями тока кроме электронов являются и положительные заряды. Ими оказались не ионы, а свободные места электронов в валентной зоне, откуда электроны перешли в зоны проводимостей. Другими словами, электронная плотность заряда в зоне Бриллюэна обладает областями пространства пониженной плотности относительно его среднего значения. Это подтверждается экспериментально измерениями эффекта Холла – генерации разности потенциала в направлении, перпендикулярном к току и магнитному полю. У некоторых металлов даже наблюдается незначительный эффект Холла, который позволяет утверждать, что дырки принимают участие в электропроводности и металлов. Другими словами, проводимость веществ ме-

таллов, полуметаллов и полупроводников является как бы составной из коллективизированных электронов, дырок и электронов, перешедших в зоны проводимостей из валентных зон. Если для металлов с успехом можно пренебречь собственной проводимостью, то для полупроводников обычно пренебрегают металлической. Естественно, что в полуметаллах следует сохранить составную проводимость. Оказывается, что в описании кинетических явлений все-таки пренебрегают металлической проводимостью в полуметаллах. Последствия таковы, что для обеспечения кинетики носителей заряда в идеологии описания одной собственной проводимости возникает необходимость перераспределения энергии и импульса (инерции) носителям тока – электронам и дыркам. Уменьшение количества дырок из-за пренебрежения металлической проводимостью приводит к завышению величин их эффективных масс, иногда превышающих эффективные массы электронов в сотни раз. Другой особенностью кинетических характеристик является их явная зависимость от отношений эффективных масс носителей заряда. Так как энергия уровня Ферми существенно зависит как от температуры, так и от концентрации заполнения состояний коллективизированными носителями, то уровень может смещаться в область не параболичности закона дисперсии согласно реальной схеме зон вещества. Учет последних особенностей требует знать полную схему энергетических зон в зоне Бриллюэна.

В данной публикации кинетические явления в полуметаллах переопределяются на основе составной проводимости с учетом подсистем металлических электронов. Основной модификацией описания служат переопределение энергии уровня Ферми и выявление температурной зависимости кинетических характеристик вещества.

Согласно представленной трехзонной схеме рассмотрим случай полуметалла при наличии двух зон валентностей, аналогичных зонам висмута [9]. Методика расчета кинетических характеристик состоит в выборе отсчета энергии по зонной схеме от дна основной зоны проводимостей. Основной зоне соответствует минимальная энергия уровня дна зоны среди всех зон проводимостей. Полуметаллы обычно характеризуются двумя основными энергетическими параметрами: щелью  $E_G = \varepsilon_c - \varepsilon_p$  и энергией перекрытия  $\Delta = \varepsilon_v - \varepsilon_c$ . Началом отсчета можно выбрать уровень энергии дна основной зоны проводимостей, поэтому энергии потолков зон валентностей находятся по разные стороны относительно точки начала отсчета  $\varepsilon_v = \Delta$  и  $\varepsilon_p = -E_G$ . Таким образом, формула для вычисления энергии Ферми принимает вид

$$\varepsilon_F(\overline{n}_s,T) = kT \ln \frac{\overline{n}}{\overline{\zeta}_c} = kT \ln \frac{\zeta_V}{\overline{n}_p}$$
, где введены относительные концентрации вида  $\overline{n}_s = \frac{n_s}{N_{c0}}$ ,  $\overline{n} = \frac{n}{N_{c0}}$ 

 $\overline{n}_{p} = \frac{n_{p}}{N_{V0}}$ ,  $N_{c0}$  и  $N_{V0}$  – плотности состояний в основных зонах проводимостей и валентностей.

Относительные величины  $\overline{\zeta}_c$  и  $\overline{\zeta}_V$  определены соотношениями

$$\overline{\zeta}_{c} = \frac{\zeta_{c}}{N_{c0}} = \sum_{i=1}^{k} \lambda_{i} (\gamma_{i0})^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT}\right), \ \overline{\zeta}_{V} = \frac{\zeta_{V}}{N_{V0}} = \sum_{j=1}^{l} \kappa_{j} (\gamma_{j0})^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{Vj}}{kT}\right).$$

Здесь введены отношения эффективных масс электронных зон проводимостей и валентностей к соответствующим эффективным массам основных зон:

$$\gamma_{i0} = \frac{m_{ci}}{m_{c0}}$$
 и  $\gamma_{j0} = \frac{m_{Vj}}{m_{V0}}$ . Энергии  $\varepsilon_{ci}$  и  $\varepsilon_{Vj}$  определены разностями  $\varepsilon_{ci} = \varepsilon_i - \varepsilon_c$  и  $\varepsilon_{Vj} = \varepsilon_j - \varepsilon_V$ 

Концентрации разноименных носителей заряда вычисляются по формулам

$$\overline{n} = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\overline{n_s^2} + 4\gamma_{v_c}^2 \overline{\alpha}} + n_s \right], \ \overline{n_p} = \frac{1}{2\gamma_{v_c}^{\frac{3}{2}}} \left[ \sqrt{\overline{n_s^2} + 4\gamma_{v_c}^2 \overline{\alpha}} - \overline{n_s} \right].$$

Здесь отношение эффективных масс основных зон валентностей и проводимостей  $\gamma_{Vc} = \frac{m_V}{m_c}$ ,

а относительный фактор взаимностей зон определен соотношением  $\overline{\alpha} = \overline{\zeta}_c \overline{\zeta}_v$ .

Расчет кинетических характеристик вещества полуметалла выполняется по схеме существования двух типов носителей заряда – электронов и дырок. Подвижности носителей определены формулой общего вида  $u_{n,p} = \frac{q}{m_{n,p}} \langle \tau \rangle$ , где q – абсолютное значение величины заряда носителей,

 $m_{n,p}$  – эффективные массы электронов и дырок вне зависимости от структуры зон вещества. Время релаксации  $\tau$  одинаковое для обеих подсистем носителей заряда вне зависимости от их принадлежности зонам вещества.

В представленной интерпретации двухкомпонентной системы носителей зарядов – электронов и дырок – времена их релаксаций одинаковы, в том смысле, что они представляют время стабилизации равновесного токового режима в среде. В таком аспекте аналитическое описание кинетиче-

ских характеристик вещества упрощается введением инерционного соотношения:  $\frac{u_n}{u_p} = \frac{m_p}{m_n} = \gamma_{pn}$ .

В результате простых преобразований кинетические коэффициенты электропроводности  $\sigma(\varepsilon_s, T)$ , Холла  $R(\varepsilon_s T)$  и термоэдс  $\alpha_T(\varepsilon_s, T)$  выражаются через концентрации носителей формулами

$$\sigma(\varepsilon_s, T) = qu_n(n + \gamma_{np}n_p), \ R(\varepsilon_s, T) = \frac{\gamma_{np}^2 n_p - n}{q(n + \gamma_{np}n_p)^2},$$
$$\alpha_T(\varepsilon_s, T) = \frac{k \left[A(n - \gamma_{np}n_p) + \gamma_{np}n_p \ln \frac{n_p}{N_p} - n \ln \frac{n}{N_c}\right]}{q(n + \gamma_{np}n_p)}.$$

После перехода к относительным концентрациям носителей заряда  $\overline{n}$  и  $\overline{n}_p$ , а также выделения температурной зависимости подвижности и плотностей состояний эти формулы приобретают удобный для численного счета вид:

$$\frac{\sigma(\varepsilon_{s},T)}{\sigma_{0}} = \left(\frac{T}{293}\right)^{3} \left(\overline{n} + \sqrt{\gamma_{pn}}\overline{n}_{p}\right), \frac{R(\varepsilon_{s},T)}{R_{0}} = \frac{\sqrt{\gamma_{pn}}\overline{n}_{p} - \overline{n}}{\left(\frac{T}{293}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\overline{n} + \sqrt{\gamma_{pn}}\overline{n}_{p}\right)^{2}},$$
$$\frac{\alpha_{T}(\varepsilon_{s},T)}{\alpha_{T0}} = \frac{A(\overline{n} + \sqrt{\gamma_{pn}}\overline{n}_{p}) + \sqrt{\gamma_{pn}}\overline{n}_{p}\ln\overline{\zeta_{V}} - \overline{n}\ln\overline{\zeta_{C}} - \frac{\varepsilon_{F}}{kT}(\overline{n} + \sqrt{\gamma_{pn}}\overline{n}_{p})}{\overline{n} + \sqrt{\gamma_{pn}}\overline{n}_{p}},$$

где  $\sigma_0, R_0$  и  $\alpha_{T0}$  – коэффициенты электропроводности  $\sigma$ , Холла R и термоэдс  $\alpha_T$ , определенные при комнатной температуре  $T_0 = 293K$ :

$$\sigma_0 = q u_n (T = 293) N_c (T = 293), R_0 = q^{-1} N_c^{-1} (T = 293), \alpha_{T0} = q^{-1} k.$$

В результате счета на компьютере получены зависимости от температуры и энергии уровня заполнения коллективизированными электронами.

#### Компьютерный счет

Компьютерный счет кинетических характеристик вещества выполнен для импровизированного полуметалла, у которого  $\Delta = 15,3$  мэВ и  $\varepsilon_G = 25$  мэВ. Межзонные отношения эффективных масс в данном счете приняты постоянными:  $\gamma_{Vc} = 3,33$ ,  $\gamma_{pV} = 1/11$  и  $\gamma_{pc} = 0,33$ . Отметим, что при выполнении счета по конкретной трехзонной схеме  $\gamma_{Vc}$ ,  $\gamma_{pV}$  и  $\gamma_{pc}$  являются сложными функциями температуры, так как они зависят от смещений уровня Ферми в областях непараболичности зонных законов дисперсии. Числа  $\lambda_1$  и  $\kappa_1$  равны единице, а  $\kappa_2 = 6$  соответственно шести точкам экстремумов в зоне Бриллюэна.

Результаты вычислений представлены графически как зависимости от температуры T и концентрации коллективизированных электронов через энергетический параметр распределения  $\varepsilon_s$ . Для идентификации семейства кривых по температуре T при различных  $\varepsilon_s$  и семейства кривых по параметру  $\mathcal{E}_s$  при различных значениях температуры номерам кривых соответствуют значения параметров из табл. 1 и 2.

Таблица 1. Идентификатор кривых по параметру  $\varepsilon_s$ , определяющий энергетический уровень концентрации коллективизированных квазичастиц (электронов)

Номер									
кривой	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ε <sub>s</sub> , мэВ	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20

Таблица 2. Идентификатор кривых по температуре

Номер										
кривой	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Т</i> , К	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165
Номер										
кривой	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<i>Т</i> , К	180	195	210	225	240	255	270	285	300	315

Отметим, что требование соответствия эксперименту не может быть полным ввиду выполнения счета только в энергетической области параболичности зонных законов дисперсии. Таким образом, допущено пренебрежение температурной зависимостью эффективных масс носителей зарядов.

Поведение относительных характеристик вещества (полуметалла) представлено 16 графиками. Графики сгруппированы парами по температуре T и параметру  $\varepsilon_s$ . На каждом из графиков сохранены лишь наиболее выделенные кривые, отобранные из полных семейств 9 и 20 графиков.

На данном этапе представления результатов счета воздержимся от комментариев, поясняющих особенности поведения и физические причины их порождающие.



Рис. 3. Энергия Ферми, выраженная в миллиэлектронвольтах



Рис.4. Концентрация коллективизированных электронов в единицах  $N_{co}$ 



Рис.8. Электропроводность в единицах  $\sigma_0$ 



Рис.10. Коэффициент термоэдс (A=1) в единицах  $\alpha_{Ta}$ 

#### Электропроводность растворов электролитов

Электропроводность жидкостей определяется возможностью движения носителей заряда под действием электрического поля E, определяющего ток через раствор электролита. Свободному движению заряженных частиц в растворах препятствует поляризационное трение, возникающее в результате кулоновского взаимодействия носителей тока. Уравнения движения разноименных носителей заряда одинаковой валентности представлены системой уравнений (1) в статье [10]. Эти уравнения, представленные в относительных кинетических переменных (скорости  $v = v_+ + v_-$  и импульса  $P = m_-v_- - m_+v_+$ ), имеют форму приведенных уравнений вида

$$\begin{cases} m\frac{dv}{dt} = qE - \overline{\mu}v, \\ \frac{dP}{dt} = v(\mu_{+} - \mu_{-}), \end{cases}$$

где  $\mu_+$  и  $\mu_-$  – коэффициенты поляризационного трения для анионов и катионов соответственно, q – абсолютное значение величины заряда разноименных носителей тока. Приведенные величины зависят от масс носителей следующим образом: масса  $m = \frac{m_+m_-}{m_+ + m_-}$ , коэффициент трения

 $\overline{\mu} = \frac{m_+\mu_- + m_-\mu_+}{m_+ + m_-} \,.$ 

Согласно теории Дебая-Хюккеля плотность пространственного заряда вблизи определенного иона определяется функцией распределения с определенным радиусом экранирования, зависящим от температуры раствора [11]. Другими словами, во внешнем поле носители заряда будут подчиняться свободному движению только с предопределенными, эффективными зарядами, величины которых

продиктованы плотностью зарядового окружения. Следовательно, свободному движению частиц носителей тока во внешнем поле *E* приписываются эффективные заряды:

$$q_{+} = q - \mu_{+}u, q_{-} = q - \mu_{-}u,$$

здесь u = v/E представляет относительную подвижность, общую для обоих видов зарядов. Следовательно, новые квазичастицы, носители зарядов с зарядовыми числами  $\mathcal{G}_{+} = q_{+}/q$  и  $\mathcal{G}_{-} = q_{-}/q$ , совершают свободное движение в поле E, избавленное от трения со средой.

Стабилизация токового режима происходит за время  $\tau = m/\overline{\mu}$ , при этом подвижность равняется отношению  $\frac{q}{\overline{\mu}}$ . Таким образом, зарядовые числа, определяющие перенос зарядов в электролите,

равны:

$$\mathcal{G}_{+}=1-\frac{\mu_{+}}{\overline{\mu}},\quad \mathcal{G}_{-}=1-\frac{\mu_{-}}{\overline{\mu}}.$$

 $\mu$   $\mu$ В таком аспекте электропроводность раствора электролита определяется обобщенной формулой  $\sigma = (q_+ + q_-)nu = (\vartheta_+ + \vartheta_-)\frac{nq^2}{\overline{\mu}}$ , где n – концентрация электролита. Зарядовые числа переноса

и электропроводность раствора электролита могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{+} &= \frac{m_{+} \left(\mu_{-} - \mu_{+}\right)}{m_{-} \mu_{+} + m_{+} \mu_{-}}, \\ \mathcal{G}_{-} &= -\frac{m_{-} \left(\mu_{-} - \mu_{+}\right)}{m_{-} \mu_{+} + m_{+} \mu_{-}}, \\ \sigma &= \frac{n q^{2} \left(m_{+}^{2} - m_{-}^{2}\right) \left(\mu_{-} - \mu_{+}\right)}{m_{-} \mu_{+} + m_{+} \mu_{-}} \end{aligned}$$

Такое представление кинетических характеристик раствора электролита является неполным – его следует дополнить фактором силового воздействия электрического поля на среду:  $F = \frac{dP}{dt} = v(\mu_+ - \mu_-)$ , который в стабилизированном токовом режиме принимает вид  $F = \frac{qE(\mu_+ - \mu_-)}{\overline{\mu}}$ . Отметим, что между плотностью тока  $j = \sigma E$  и силовым воздействием на элек-

тролит в принятой здесь модели устанавливается соотношение  $\frac{j}{F} = nq \frac{m_- - m_+}{m_+ + m_-}$ . Заметим, что исчез-

новение силового воздействия возможно только при условии  $\mu_+ = \mu_-$ , приводящем тут же к исчезновению тока. Таким образом, прохождение тока неминуемо взаимосвязано с силовым воздействием электрического поля на электролит. Это указывает на отмеченное в статье [10] действие разрушительного характера в биологических средах – электроплазмолиз сырья. Заметим также, что при выполнении условий  $m_+ \neq m_-$  и  $\mu_+ \neq \mu_-$ , которые являются почти безусловными для большинства электролитов, перенос заряда может произойти в стабилизированном токовом режиме. Это означает, что ток в электролитах будет течь до тех пор, пока не прекратятся процессы диссоциации и рекомбинации носителей в растворе. Вообще наблюдение условия сатурации тока не всегда возможно.

Стабилизация токового режима в электролитной среде происходит за время т.

Носители тока преодолевают расстояние между электродами d за время  $\tau_d = \frac{d}{v} = \frac{\overline{\mu}d}{qE}$ . Таким

образом, стабилизация токового режима возможна при условии, что  $\tau < \tau_d$ , или при умеренных по-

лях 
$$E < \frac{\overline{\mu}^2 d}{mq}$$

Кроме того, чисто физическое рассмотрение стабилизации тока в электролитах приемлемо для ограниченных интервалов концентрации раствора электролита, определенных уравновешенным уровнем диссоциации-рекомбинации носителей тока в растворе. Другими словами, электропроводность растворов в большей части является электрохимической характеристикой среды, чем кинетической, включающей обе при ее аналитическом описании.

Согласование чисел переноса зарядов носителями тока, принятых в электрохимии, может увязать зависимость коэффициента электропроводности растворов с химическими преобразованиями под воздействием поля самого электролита. Введенные числа переноса зарядов, исходящие от физического описания процесса, аналогичны принятым в электрохимии. Оценка чисел переноса для различных разбавленных растворов электролитов в воде [12] выполнена по формулам двухкомпонентной системы носителей заряда. Коэффициенты трения аппроксимированы формулой Стокса [13]. Значения зарядовых чисел переноса представлены в табл. 3.

Отметим, что числа переноса вообще зависят от температуры и концентрации электролита. Представленная модель не предусматривает выявление температурной и концентрационной зависимостей. Кроме того, модель развернута аналитически только для одновалентных носителей в случае парного взаимодействия.

Электролит	AgNO <sub>3</sub>	NaCl	KCl	HCl
Число переноса катиона	$\mathcal{9}_{Ag^+} = 0,31$	$\mathcal{G}_{_{\mathrm{Na}^{+}}}=0,25$	$\mathcal{9}_{K^{+}} = 0,16$	$\mathcal{G}_{H^+} = 1$
Число переноса аниона	$\mathcal{G}_{_{\mathrm{NO}_{3}^{-}}}=-0,18$	$\mathcal{G}_{CI^{-}} = -0,38$	$\mathcal{G}_{CI^-} = -0,14$	$\vartheta_{\rm CI^-} = -35$
Электролит	KBr	KI	KNO <sub>3</sub>	LiCl
Число переноса катиона	$\mathcal{G}_{K^+} = 0,14$	${\cal G}_{{\rm K}^+}=0,13$	$\mathcal{G}_{K^+} = 0,14$	$\mathcal{G}_{\mathrm{Li}^+} = 0,25$
Число переноса аниона	$\mathcal{G}_{\mathrm{Br}^{-}} = -0,28$	$\vartheta_{\Gamma} = -0,43$	$\mathcal{G}_{\mathrm{NO}_{3}^{-}}=0,22$	$\mathcal{G}_{\rm CI^{-}} = -1,26$
Электролит	NH <sub>4</sub> Cl	КОН	LiOH	NaOH
Число переноса катиона	$\mathcal{G}_{_{\mathrm{NH}_{4}^{+}}}=0,08$	$\mathcal{G}_{K^+} = 0, 1$	$\mathcal{G}_{\mathrm{Li}^+} = 0,31$	$\vartheta_{_{\mathrm{Na}^{+}}}=0,24$
Число переноса аниона	$\mathcal{P}_{\rm CF} = -0.16$	$\vartheta_{_{\mathrm{OH}^{-}}} = -0,04$	$\vartheta_{_{\mathrm{OH}^{-}}} = -0,76$	$\mathcal{G}_{OH^-} = -0,18$

# Таблица 3.Значения зарядовых чисел переноса

#### Комментарии и выводы

Металлическая проводимость, основанная на всеобъемлющей ковалентной связи, когда из-за перекрытия атомных оболочек электронной плотности некая доля всех электронов, участвующих в кристаллической связи, свободна, является основополагающей для кристаллических проводников. По существу, это удивительное свойство ковалентной связи между атомами, когда в области перекрытия электронных оболочек у электронов связи появляется излишняя свобода. Доля свободных электронов (квазичастиц) пропорциональна относительному объему области перекрытия всех атомов, участвующих в ковалентной связи. Поэтому даже у металлов первой группы коэффициенты электропроводности различные.

Закон дисперсии для свободной квазичастицы всегда параболический, только с переопределенной массой. Можно смело утверждать, что вещества с электронной проводимостью в структурном строении основываются на ковалентных связях. В металлах всеобъемлющая ковалентная связь, названная металлической, основывается на перекрытии атомных облаков электронной плотности с большим числом ближайших соседей перекрытия. Осуществление такой связи приводит к обретению электронами связи излишней свободы. В лучших проводниках такие электроны составляют десятые доли электрона на атом решетки. Именно эту характеристику свободы квазичастиц определяют эффективной массой.

В полупроводниках и полуметаллах отличают электроны металлической связи, осуществляющие связь между цельными структурными единицами кристалла (ячейками), от электронов внутренних связей. Ковалентные связи внутри элементарных ячеек по жесткости находятся на более высоком уровне и определяют превалирующую стабильность структуры ячеек. Электроны этих связей обретают свободу только в обменных процессах внутри ячеек, так как уход из связи оставляет свободное место для изменения ячеечной электронной плотности. Таким образом, в собственной проводимости полупроводника участвуют те же электроны ковалентных связей.

Согласно принятой идеологии наличие физического перекрытия атомных облаков электронной плотности означает, что вещество обладает электронной проводимостью. Естественно, менее плотные структуры, для которых не характерно перекрытие атомных оболочек электронной плотности, электронной проводимостью не обладают. Например, ионные или молекулярные кристаллы могут обладать значительной электронной проводимостью только под давлением, достаточным для обеспечения перекрытия электронных оболочек.

Отметим, что зонная структура ковалентных кристаллов является приближенной схемой ячеечной кинетики электронов. Модельные ошибки зонной схемы могут превалировать над ошибками расчета моделей. Поэтому вычисления с параболическим законом дисперсии в зонах вполне оправданы экспериментальным учетом эффективных масс квазичастиц.

Обширный класс ионных проводников не исключает наличия электронной проводимости у них, только ее доля в общей проводимости, по-видимому, незначительна.



Поскольку это последняя работа нашего коллеги, сочли целесообразным сопроводить ее памятной информацией.

Николай Иванович Ботошан родился 6 августа 1941 г. в с. Дрепкауцы Бричанского района Республики Молдова. Окончил среднюю школу в родном селе и в 1959 году поступил на физический факультет Кишиневского госуниверситета. Как один из лучших выпускников был оставлен при кафедре теоретической физики, руководимой проф. Ю.Е. Перлиным, впоследствии ставшим член.корреспондентом Академии наук Молдовы.

В Институте прикладной физики работает с 1978 г. Защитил успешно диссертацию по сверхпроводимости в 1980 г. под руководством академика В. А. Москаленко. В 1985 г. перешел в Лабораторию электрической обработки продуктов растениеводства.

Николай Иванович, вне всякого сомнения, был талантливым физиком. Научные интересы ученого охватывали весьма широкий круг исследований – от элементарных частиц до вопросов, связанных с землетрясениями и астрономией. Его отличало огромное трудолюбие, он обладал уникальной интуицией и мог объяснить самые различные явления и закономерности. С большим энтузиазмом и самоотдачей работал как с учениками и студентами, так и с научными сотрудниками, более того, он всегда старался прийти на помощь тому, кто в ней нуждался. Нельзя недооценить нашего коллегу и как изумительного собеседника, умеющего поддержать разговор практически по любым вопросам.

Николай Иванович ушел из жизни ранним утром 11 декабря 2006 г., поднимаясь по ступенькам Института прикладной физики в лабораторию, которой в последнее время руководил весьма старательно во имя возрождения ее былой славы и продвижения благодатных электроплазмолизных технологий.

Особенно не хватает Николая Ивановича в части исследований, проводимых лабораторией. И это истинное подтверждение того, что, уходя, коллеги уносят с собой частички наших душ. При этом горько сознавать, насколько страшна вечность безвозвратных потерь. В то же время успокаиваем себя тем, воображаем, будто Николая Ивановича просто нет на работе.

Коллеги

# ЛИТЕРАТУРА

1. *Сурис Р.А., Френкель В.Я.* Исследования Я.И. Френкеля по теории электропроводности металлов // УФН. 1994. Т. 164(4). С. 379–396.

2. Буш Г. Электронная проводимость неметаллов // УФН. 1952. Т. 47(2). С. 258-317.

3. *Гуржи Р.Н., Копелиович А.И.* Низкотемпературная электропроводность чистых металлов // УФН. 1981. Т. 133(1). С. 33–74.

4. *Гудден Б.* Электропроводность электронных полупроводников // УФН. 1935. Т. 15(6). С. 703–738.

5. Полинг Л. Природа химической связи. М.; Л., 1947. 440 с.

6. *Мотт Н., Девис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1 и 2. М.: Мир, 1982. 7. *Фрэнк Дж. Блатт.* Теория подвижности электронов в твердых телах. М.;Л.: Физматгиз, 1963. 224 с.

8. Физика твердого тела. Спецпрактикум / Под ред. Б.А. Струкова. Изд-во Московского Университета. 1983. 294 с.

9. Полуметаллы и узкозонные полупроводники: Сборник статьей. Кишинев: Штиинца, 1979. С. 219.

10. *Ботошан Н.И., Болога М.К., Берзой С.Е., Цырдя И.Д.* Возникновение электрогидродинамического удара на границах неоднородностей в гетерогенных средах при прохождении тока // Электронная обработка материалов. 2002. № 1(213). С. 52–56.

11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1965. 509 с.

12. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.

13. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. 1006 с.

Поступила 08.06.06

#### **Summary**

Coefficient of electric conductivity of some substances is studied; peculiarities of general character are outlined in the process of description. For generalizing of kinetic characteristics in solids the factors of reciprocity, determining the level of interband exchange and permitting to present kinetic characteristics of metals, semimetals, and semiconductors from one point of view, are introduced. Methodology of description, taking into account interband exchange and the presence of common electrons in the far–order of their interaction, is developed. In particular, analytical expressions for generalized electric conductivity coefficients, Hall coefficient and thermoelectric force, which permit to describe these characteristics in metals, semimetals, and semiconductors using unique formulas, are obtained. The peculiarities in the description of the coefficient of electric conductivity for unarranged structures and conductors of non–electronic type are outlined. Common approaches in the description of various liquids by means of defining of characteristic of effective charge by analogy with the description of free quasi–particles in solids by the method of effective mass are outlined. Effective charge of an arbitrary current carrier in liquids is determined by means of transference number, expressed through the ion radii and masses of charge carriers, and can be redefined up to change of charge sign.

# РОЛЬ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПЬЕЗОКЕРАМИК ПКРЗМ

Бакинский государственный университет, ул. 3. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Республика Азербайджан

#### Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к композиционным материалам на основе полимеров и пьезокерамики. Применение таких материалов все более переходит из чисто научной в практическую область. Высокая пьезочувствительность  $g_{ij}$ , гибкость, низкая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь tg  $\delta$  являются положительными показателями композитов по сравнению с пьезокерамикой [1–3, 5–6]. Композиции на основе полимерпьезокерамики обладают высокими пьезоэлектрическими и электрофизическими свойствами и широко применяются в различных преобразователях, медицинских аппаратурах и в акустических антеннах.

Известно, что композиции полимер-пьезокерамика обладают пьезоэлектрическими свойствами после электротермополяризации. В процессе электротермополяризации заряды накапливаются на границе раздела фаз компонентов композиции. Однако это меняет прежде всего фазовое взаимодействие компонентов композита. Изменение фазовых взаимодействий сильно влияет на пьезоэлектрические и электрофизические свойства композиции. Поэтому влияние межфазных взаимодействий на пьезоэлектрические и электрофизические свойства требует тщательного анализа после циклической электротермополяризации.

# Эксперимент

В данной статье приведены результаты исследования влияния циклической электротермополяризации на пьезоэлектрические и электрофизические свойства композита на основе полярного полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) и пьезокерамики на основе цирконата-титаната-свинца (ЦТС) [4] с ромбоэдрической структурой марки ПКРЗМ. Пьезочастицы размером 50 < d < 63 мкм были механически смешаны в шаровой мельнице с полимерным порошком. В этом случаи объемное содержание композиции составляло ПВДФ+20%ПКРЗМ.

Композиции получили методом горячего прессования при температуре плавления полимерной матрицы, под давлением 15 МПа, в течение 10 мин с последующим охлаждением со скоростью 2000 град/мин путем погружения расплава между двумя алюминиевыми фольгами в среде жидкого азота. Все образцы композиции ПВДФ+ПКРЗМ были изготовлены в виде пленки, и ее пьезоэлектрические и электрофизические свойства определялись при температуре 293 К. Образцы были поляризованы методом циклической электротермополяризации. Каждый цикл поляризации включает в себя нагрев при температуре 393 К в течение часа и охлаждение в течение 0,5 часа между циклами в постоянном поле напряженностью  $3 \cdot 10^6$  (В/м). Число циклов в условиях наших экспериментов доведено до пяти. Прочностные характеристики исследуемых композиций определялись при температуре 293 К согласно [2]. Их пьезоэлектрические свойства измерялись в статическом режиме. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись с помощью автоматического моста E8-4 при частоте 1 кГц, а удельное сопротивление образцов – посредством тераомметра E6-13А. Зарядовое состояние композиций изучено методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [7]. Из площади ТСД рассчитана величина накопленного заряда в процессе поляризации композитов. Каждая точка на графике проверена пять раз, и вычислено среднее значение результатов.

<sup>©</sup> Рамазанов М.А, Мустафаев З.Е., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 95–99.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости механической  $\sigma$  и электрической  $E_{np}$  прочностей, а также плотность зарядов q от циклов электротермополяризации.

Из рисунка видно, что циклическая электротермополяризация существенно влияет на величину стабилизированного заряда и на прочностные характеристики композиции.



Рис. 1. Зависимости механической  $\sigma$ , электрической  $E_{np}$  прочностей, а также плотности зарядов q от числа циклов электротермополяризации для композиции ПВД $\Phi$ +20%ПКРЗМ. 1– q, 2 –  $E_{np}$ , 3 –  $\sigma$ 

Действительно, с увеличением циклов поляризации величины  $\sigma$ ,  $E_{\rm np}$ , q композиции ПВДФ+ПКРЗМ сначала возрастают (до трех циклов), а затем стремятся к насыщению. Плотность зарядов q рассчитана из кривых ТСД, приведенных на рис. 2. Из кривых ТСД наглядно видно, что циклическая электротермополяризация влияет не только на величину заряда, определяемую по площади кривых ТСД, но также изменяет спектр залегания зарядов, причем с увеличением числа циклов термополевой обработки температура возникновения максимума ТСД увеличивается, а площади спектра после третьего цикла остаются почти неизменными.



Рис. 2. Кривые ТСД композиции, предварительно подвергнутой ЭТП, при напряженности поля циклической поляризации 3·10<sup>6</sup> В/м

Эксперименты показали, что электротермополяризация сильно влияет на диэлектрические свойства композиции. В постоянном электрическом поле после различных циклических электротермополяризаций измерялись удельные объемные сопротивления lg  $\rho_{\nu}$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь tg  $\delta$  композиции.

На рис. З построены зависимости удельного объемного сопротивления  $\lg \rho_{\nu}$ , диэлектрической проницаемости є и тангенса угла диэлектрических потерь  $\lg \delta$  композиции от числа циклов электротермополяризации. Из рисунка видно, что є и  $\lg \delta$  в зависимости от циклов поляризации уменьшаются и после третьего цикла остаются неизменными. Такой характер зависимости объясняется изменениями физической структуры полимерной матрицы приграничного слоя и межфазного взаимодействия компонентов композиций. Увеличение  $\lg \rho_{\nu}$  свидетельствует об уменьшении объемных зарядов в композиции. Уменьшение объемных зарядов приводит к увеличению прочностных характеристик композита.



Рис. 3. Зависимости удельного объемного сопротивления  $\lg \rho_{\nu}$ , диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\lg \delta$  композиции от числа циклов электротермополяризации.  $1 - \varepsilon$ ;  $2 - \lg \delta$ ;  $3 - \lg \rho_{\nu}$ 

Можно предположить, что изменения вышеуказанных физических характеристик после циклической электротермополяризации должны сопровождаться изменением пьезомодуля  $d_{33}$  и пьезочувствительности  $g_{33}$  исследуемой композиции. На рис. 4 приведены зависимости пьезомодуля  $d_{33}$ , пьезочувствительности  $g_{33}$  и основного параметра пьезочувствительности в режиме приема  $d_{33} \cdot g_{33}$  от числа циклов электротермополяризации.



Рис.4. Зависимости пьезомодуля  $d_{33}$ , пьезочувстивительности  $g_{33}$  и произведения  $d_{33}$ · $g_{33}$  от числа циклов электротермополяризации. 1 -  $d_{33}$ ; 2 -  $g_{33}$ ; 3 -  $d_{33}$ · $g_{33}$ 

Ясно видно, что после электротермополяризации пьезомодуль и пьезочувствительность композита заметно улучшаются. Этот факт указывает на то, что основную роль в формировании пьезоэлектрических свойств в композитах играют поляризационные процессы в частицах керамики и на границе раздела полимер-пьезокерамика.

В процессе электротермополяризации композита в нем происходят различные поляризационные процессы, важнейшими из которых являются ориентационная поляризация доменов в частицах пьезонаполнителя, инжекция носителей заряда с электродов в композиции и их стабилизации на ловушках в полимере, а также поляризационные явления на границе полимера-наполнителя. Эти процессы увеличивают пьезомодули и пьезочувствительности композиции.

Образцы полимерных пьезокомпозитов исследовались до и после ЭТП на сканирующем электронном микроскопе фирмы JEOL серии JSM-6480 (Япония) в вакууме при комнатной температуре. Многоугловой сканирующий микроскоп JSM-6480 позволяет изучать образцы без всякой предварительной ЭТП, без напыления токопроводящим слоем и получать изображение до 3 нм.



Рис. 5. Микрофотографии композиции ПВДФ+20%ПКРЗМ, а – до обработки; б – после обработки

Из фото рисунков ясно видно, что после циклической (рис. 5,6) ЭТП в композиции происходит упорядочение структуры.

#### Заключение

Анализы экспериментальных результатов свидетельствуют о том, что межфазное взаимодействие компонентов композита после циклической ЭТП существенно влияет на их прочностные и электрофизические свойства. Наблюдаемое увеличение о и E<sub>str</sub> композиции при различных циклах после ЭТП можно связывать с упорядочением физической структуры межфазной приграничной прослойки и накоплением заряда на границе раздела фаз компонентов композиции. В результате накопления заряда в композиции создается сильное внутреннее локальное электрическое поле (внутреннее локальное электрическое поле рассчитывается с помощью формулы  $E_k = O(\varepsilon \varepsilon_k)$ , а это в свою очередь снижает напряженность внешнего электрического поля, в результате чего пробой происходит при высоком напряжении. Смещение максимумов ТСД в более высокую температурную область указывает на то, что после циклической ЭПП внутри композиции происходит упорядочение физической структуры. Смещение максимумов в спектре ТСД после предварительной ЭТП в сторону высоких температур объясняется увеличением концентрации центров локализации зарядов, имеющих направленность от поверхности пьезочастиц в глубь полимерной матрицы. Уменьшение є указывает на увеличение поляризации композита. Если є становится меньше, тогда поляризация композиции становится больше. А уменьшение tg δ указывает на увеличение прочности и межфазного взаимодействия композиции. Увеличение lg  $\rho_{\nu}$  предсказывает уменьшение объемных зарядов, которые снижают прочность композиции.

Отметим, что в процессе ЭТП большинство зарядов накапливаются в межфазном слое, а это в свою очередь увеличивает ориентации доменов, то есть улучшается процесс поляризации и величина максимальной реориентации ионной поляризации составляет для ПКРЗМ 0,866P<sub>s</sub> соответственно. За счёт таких поляризаций пьезомодуль и пьезочувствительность композиции увеличивается.

Таким образом, из вышеприведенных экспериментальных данных следует, что между изменениями диэлектрических, пьезоэлектрических и прочностных свойств полимерных пьезокомпози-

ций в зависимости от числа циклов электротермополяризации существует корреляция. Уменьшение величины диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрической потери соответствует увеличению удельного сопротивления, электрической и механической прочности пьезомодуля, а также пьезочувствительности и зарядов, накопленных в процессе электротермополяризации. Наблюдаемые изменения  $\varepsilon$ , tg  $\delta$ ,  $d_{33}$ ,  $g_{33}$ ,  $\sigma$  и  $E_{\rm str}$  от числа циклов электротермополяризации связаны с действием зарядов во время электротермополяризации, при которых меняется межфазное взаимодействие между компонентами композиции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мустафаев* 3.Э. Влияние электрополяризации на прочностные свойства композиции на основе полимер-пьезоэлектрик // "Новые технологии-21-й век".2001. № 6. С. 26–29.

2. Abasov S.A., Ramazanov M.A., Ibragimova H.S., Mustafayev Z.E. The influence of preliminary treatment under the effect of electric field on the strength properties of the composition on the base of polyethylene and piezoceramics // Physics and chemistry of processing of materials. 2003. № 5. P. 87–88.

3. *Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.С., Абасов С.А., Гасанов А.М.* Влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезокерамик // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 57–61.

4. *Фесенко Е.Ф., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н.* Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: изд. РГУ, 1983. 154 с.

5. *Furukawa T., Fujino K., Fukada E.* Electromehanical properties in the composites of Epoxy. Resin and PZT Ceramics Jap. // J.Appl.Phys. 1976. V. 15. P. 2119–2129.

6. *Chen J.T.* A constitutive equation for composite systems // J.Polm.Sci.,-Poly.Phys.Ed., 1983. 11. P. 2013–2026.

7. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. М., 1983.

Поступила 27.06.07

#### **Summary**

In the given work the role of interphase interactions in piezoelectric and physical properties of a composition on basis PVDF+PCR3M is investigated. The role of boundary polarizing processes in formation piezoelectric and physical properties of a composition is revealed and is established, that change thus strength characteristics of a composition is connected to change of physical structure of a frontier layer and interactions between phases. The increase in interphase interaction and increase in orderliness of structure of polymer at border of phases is shown, that results in growth piezoelectric and physical properties of a composition.

# STATISTICAL MODELING OF ELECTROCHEMICAL REACTIVATION CONDITIONS FOR DETECTING SENSITIZATION TO IGC OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL TYPE 316L

\*Departement de Physique Chimie, Ecole Supérieure des Sciences et Techniques de Tunis, \*\*Institut National de Recherche Scientifique de Borj-Cedria, Hammam lif BP 95-2050 Tunis, \*\*\*Laboratoire de Mécanique et Matériaux de l'ESSTT, 5 Avenue Taha Hussein 1008, monfleury, Tunis, Tunisia

#### **1. Introduction**

The austenitic stainless steels are susceptible to intergranular corrosion (IGC) and intergranular stress corrosion craking (IGSCC). The basic cause of both these forms of corrosion is sensitization. Exposure to a temperature range of 500-800°C, during welding or service, leads to precipitation of chromium rich carbides at the grain boundaries and formation of chromium depletion regions adjacent to these carbides. In 1978, the potentiodynamic reactivation technique was developed into a quantitative, nondestructive test method for measuring sensitization in welded and weldable AISI 304 and 304L stainless steel (SS) piping for use in boiling water nuclear reactor [1, 2]. It has been found that sensitization made the piping subject to intergranular stress corrosion cracking in high temperature (289  $^{0}$ C) water. This created the need for a non destructive method of determining sensitization at the grain boundaries.

Several investigations [2-21] have contributed to the development of the EPR (Electrokinetic Potentiodynamic Reactivation) method. Different versions of this technique exist today and the most frequently used, due to its lower sensitivity at the surface state [13, 18, 19] is the Double Loop Reactivation method (DL-EPR) [7, 10]. The high sensitivity of this technique has been proved on numerous grades of austenitic stainless steels and nickel alloys. The most published experimental data of EPR tests, relative to austenitic stainless steels, are summarized in Table 1. One can notice that the composition of the electrolyte is usually constituted by sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) added with a depassivator as KSCN [13-15] or NH<sub>4</sub>SCN [2, 17] or HCl [14] in the case of modified EPR method. The scan rate range is between 0,5 and 2,5 mV/s [13–15] and the temperature of the test is often ambient [2, 13, 17, 23] or 30°C [13, 15, 20]. However, the high precision to detect mild degrees of sensitization, i.e., in a range from where no carbide precipitation occurs to the level where one or more grains are completely surrounded by "ditches" in the etch structure, needs (i) a specific study of electrolyte composition, temperature, potential range and sweep rate [2, 13-17] and (ii) the selectivity required to detect sensitization Table 1.

The double loop EPR test consists of an anodic sweep from the corrosion potential to a peak potential in the passive region followed by a reactivation scan from the peak potential back to the corrosion potential. The degree of sensitization is then determined from the ratio of the maximum current in the reactivation scan divided by the maximum current in the anodic scan, or  $I_r/I_a$ . The greater the ratio, the greater the degree of sensitization. In order for the EPR test to be selective, there must be significant increases in the  $I_r/I_a$  value corresponding to increases in the level of sensitization in the material. Therefore, the electrolyte composition and parameters must be examined with outmost care, to determine changes that would make the test more selective and thus, to involve much better discriminating capacity of the test [22].

The electrochemical reactivation conditions for detecting sensitization to IGC of austentic stainless steels have not been widely studied in the literature. For this reason, we have conducted experiments to study the main parameters controlling the sensitivity of the EPR technique, in order to detect mild intergranular precipitation inducing sensitization of forged austenitic stainless steel to the IGC.  $2^n$  factorial experimental design was used to determine the optimum conditions and a first-order model which relate the degree of sensitization (DOS) to process factors, was obtained.

<sup>©</sup> Kriaa A., Hamdi N., Jbali K., Sidhom H., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 100–110.

Table 1. Main	published	experimental	data of EPR	tests
---------------	-----------	--------------	-------------	-------

Specimen	Tempe-	Electrolyte	Limits	Scan	Criteria of	
designation	rature,	composition	conditions	rates,	sensitization to	References
_	°C		of potential,	mV/s	IGC	
			mV/S.C.E			
304-304L	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	-400 to +300	1,67	_	[13]
		KSCN 0,01M				
316L	30	$H_2SO_4 6N$	-600 to + 200	1,67		[15]
		KSCN 0,005M			$I_r / I_a >> 0$	
AISI 304	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	-400 to +300	1,67	$I_r/I_a > 0,005$	[18]
		KSCN 0,01M			Metallographic	
AISI 304L	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	-500 to + 300	-	$I_{r}/I_{p} > 0,0182$	[20]
		KSCN 0,01M			Ĩ	
Z2NCDU	25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33%	-30 to + 560	0,5	$I_r/I_a > 1\%$	[14]
25-20.04M		0,3% HCl				
Super						
austenitic						
304LN et		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	-	1,67	-	[13] [2]
316LN	25	NH <sub>4</sub> SCN 0,01M				
304LN-	25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	$+200$ to $E_{corr}$	1,66	$I_r >> 0$ ou	[17]
316LN		NH <sub>4</sub> SCN 0,01M			$Q_r >> 0$	
					Metallographic	
316L		$H_2SO_4 0, 1-4M$			$I_r / I_a > \text{to } 1\%$	
	25-40	NH <sub>4</sub> SCN 0,01 -	-400 to -300	0,5-5	metallographic	this study
		0,1M				

With:  $I_a$ : activation peak current density;  $I_r$ : reactivation peak current density;  $Q_r$ : reactivation electric charge density;  $Q_a$ : activation electric charge density.

# 2. Experimental design

Experimental design is widely used for controlling the effects of parameters in many processes. Its usage decreases number of experiments, using time and material resources. Furthermore, the analysis performed on the results is easily realized and experimental errors are minimized. Statistical methods measure the effects of change in operating variables and their mutual interactions on process through experimental design way. Today, the mostly widely used experimental design to estimate main effects, in addition to interaction effects, is the  $2^n$  factorial design, when each variable is investigated at two levels. According to  $2^n$  factorial experimental design method, the principal steps of experiments are designed: determination of response variables, choice of factor levels, and statistical analysis of the data. Consequently, the final step of the work is to obtain a statistically regression model [24].

# 3. Experimental method

# 3.1. Materials and heat treatment

The austenitic stainless steel samples of type 316 L was used during the course of this investigation, and its chemical composition is given in Table 2. All specimens were solution heat-treated at 1100°C for 1h in argon protective atmosphere followed by water quenching. It was confirmed by microscopic examination that alloys were in fully solution annealed form.

Table 2. Chemical composition of austenitic stainless steel, type 316L used in this investigation weight percent (%)

Material	С	S	Р	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Cu	Ν
316L	0,022	0,015	0,020	0,35	1,74	13,4	17,3	2,13	<0,005	<0,005	0,04	0,035

The sensitization treatment was carried out at 550°C for 80 000 h for 316 L stainless steels [25]. The sensitization heat treatment was selected so as to result in a full coverage of grain boundaries by the chromium-depleted regions and at the same time not to allow for a very high DOS.

#### 3. 2. Microstructural analysis

The microstructures of the as received and aged states have been examined by metallographic microscope and Scanning Transmission Electron Microscope (STEM). The profiles of chromium, molybdenum and nickel concentration at grain boundaries of the aged state 550°C-80 000 h have been established by X-ray microanalysis on thin foils at 300 kV. The identification of intergranular carbides has been done by electronic diffraction and their contents in metallic elements have been determined also by X-ray microanalysis [25].

### 3.3. Factorial design and DL EPR test

#### 3.3.1. Design of experiments

Factorial design is widely used in statistical planning of experiments to obtain empirical linear models relating process response to process factors [26-29].  $2^n$  factorial design, where each variable runs at two levels, is often used to obtain first-order models. If the variance analysis indicates that overall curvature is significant, auxiliary experiments are carried out to develop a second-order models [30]. A full factorial design was selected to study the influence of different factors in order to establish the optimum conditions of the degree of sensitization ( $I_r/I_a$  or  $Q_r/Q_a$  in %). These factors are the scan rates (dE/dt, mV/s), the concentration of sulphuric acid ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], mol/l), and the concentration of depassivator [NH<sub>4</sub>SCN], mol/l and the temperature of the electrolyte (°C).

#### 3.3.2. DL -EPR test

The EPR test equipment consisted of a Tacussel-type PGT 24-1 potentiostat / galvanostat, a servovit generator and a millivoltmeter. The platinum sheet and saturated calomel electrode (SCE) were used as counter and reference electrodes, respectively. The curves were plotted on a SE-790 x-y recorder. The series of DL-EPR tests were conducted as mentioned by some authors [4, 17, 22, 18]. After establishing of  $E_{corr}$ , the specimen was polarized from the initial potential,  $E_{corr} = -450$  mV in the cathodic region to an anodic potential of +250 mV/SCE in the passivity region. As soon as this potential was reached, the scanning direction was reversed and the potential was decreased to the cathodic region (figure 1). The peak reactivation current ( $I_r$ ) and the peak activation current ( $I_a$ ) were measured by determining the ratio of the maximum current generated by the reactivation scan to that of the anodic scan: ( $I_r/I_a$  %), or by the ratio of electric charges ( $Q_r/Q_a$  %) where  $Q_r$  is the reactivation surface charge density and  $Q_a$  the activation passivation surface charge density. The criteria of sensitization, indicated in Table 3, are in agreement with Y.Cètres et al [14].



Fig.1. Methods of the data analysis

For the DL-EPR test, a 30  $\mu$ m SiC paper was usually used for final polishing, the finer finish of 1  $\mu$ m was used to enhance the quality of photographs. The specimens of section equal 1 cm<sup>2</sup>, aged at the same mentioned above conditions have been polished mechanically and mounted in an epoxy resin. The freshly polished specimen was immersed in the electrolyte for 120 s to determine the corrosion potential.

#### 3.3.3. Microstructural examination

After each DL-EPR test, the microstructure was observed and the mode of attack was determined using an optical microscope. The extent of the attack is compared with the ratio  $I_r/I_a$  % value.

*The Test selectivity* is a qualitative evaluation of the sample attack with the optical microscope. It refers to grain boundary attack without causing others forms of corrosion during the DL-EPR test.

The test sensitivity is the absolute value of the test criterion, as indicated in Table 3.

Table 3. Evaluation of the test criteria

Criteria of sensitization	Annealed state	Sensitized state
$I_r/I_a$ (%)	< 0,03	> 1
$Q_{l}/Q_{a}(\%)$	< 0,05	>1

# 4. Results and discussion

# 4.1. Microstructural analysis

The microstructural examination of annealed samples was performed by optical microscope and Scanning Transmission Electron Microscope (STEM). The results reveal an austenitic structure, perfectly homogenized and without intergranular precipitation (fig. 2).



Fig. 2. perfectly homogenized austenitic structures obtained after annealing. Structure of sample on optical microscope (a), structure on thin foil by STEM (b)

On the other hand, the aged state at  $550^{\circ}$ C for 80 000 h shows a discontinuous precipitation of  $M_{23}C_6$  carbides at grains boundaries and abundant intragranular precipitation (fig.3). At this point, the chromium depletion consecutive to intergranular precipitation shows denuded zones of intragranular carbides at grains boundaries (fig.3,*a*).



*Fig. 3. Precipitations of M23C6 carbides after heat -treatment at 550°C for 80 000h. M23C6 carbides precipitations using MES (a), intergranular precipitation M23C6 carbides using MET (b)* 

The X-ray microanalysis on thin foils in STEM, performed on  $M_{23}C_6$  carbides, permits to determine the average concentration of metallic elements of these carbides without taking into account the carbon. Table 4 shows that these carbides, rich in chromium (68,7%), contain other significant metallic elements as iron, nickel and molybdenum.

Table 4. Concentration in metallic elements of the determined carbides M23C6 by X-ray microanalysis on thin foils in STEM



*Fig. 4. Cr-depleted zones obtained after intergranular precipitation of M23C6 carbides (Aged state 550°C for 80 000h). Cr-depleted zones obtained after electrolytic polishing (a), qualitative distribution of the chromium in depleted zones (b)* 

The involvement of elements as chromium and molybdenum to intergranular carbides composition, decreases appreciably their content in the vicinity of grain boundaries and contribute to the formation of Cr-depleted zones responsible for sensitization to IGC (fig. 4). The profiles of concentration associated to these zones, confirm the depletion in elements of  $M_{23}C_6$  carbides composition, compensated by an increase of Fe and Ni content (fig. 5).



Fig. 5. Profiles of iron, chromium, and nickel and molybdenum concentration associated to Cr- depleted zone shown in figure 4 (Aged state 550°C for 80 000h). Nominal content : 1 - [Fe] 65,2; 2 - [Cr] 18,6; 3 - [Ni] 12,7; 4 - [Mo] 1,2 Wt.%

#### 4.2. DL-EPR test results

It is well known that during The EPR test, an oxide layer is electrochemically built up at the passivation potential. This layer protects the underlying matrix from corrosion during subsequent reactivation. Assuming a chromium depletion mechanism, the zones adjacent to the grain boundaries are deficient in free chromium once they have become sensitized. At these sites, the passivation layer

preferentially breaks down during reactivation, allowing active dissolution to occur. The inside of the grain, where no chromium depletion has occurred, remains unattacked [22, see references therein]. The quality of the oxide layer depends primarily on the passivation circumstances, on the one hand, and the local composition of the underlying matrix, on the other hand. The extent of the grain boundary attack depends on the reactivation circumstances and the local quality of the built up oxide layer [22].

Symbols	Factors	High level	Medium level	Low level	Increment
Of factors		(+)	(0)	(-)	
X1	Sweep rate( mV/s)	5	2,25	0,5	2,75
X2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentration (mol/l)	4	2,05	0,1	1,95
X3	NH <sub>4</sub> SCNconcentration (mol/l)	0,1	0,055	0,01	0,045
X4	Temperature °C	40	32,5	25	17,5

Table 5. Factor levels used in the full factorial design

The assessment of sensitization to the IGC of austenitic stainless steel, type 316L by DL EPR test was investigated. The ratios  $I_r/I_a$  % and charge density  $Q_r/Q_a$  % determined for annealed and aged samples at 550°C for 80 000 h, are reported in Table 5. Experimentally, for the reproducibility, all the tests were at least repeated in twice in order to reduce the scatter of the test results. As is seen in Table 6, annealed samples show low DOS in DL-EPR test ( $I_r/I_a \% = 0$ ). A laboratory solutionizing heat treatment [1100°C WQ (water quenching)] shows no IGC with DL EPR test (fig. 6). On the other hand, aged samples show different levels of sensitization depending of the parametric values of the DL-EPR test (fig. 7).



*Fig. 6. Microstructure produced on non sensitized sample after DL-EPR test in an electrolyte at 25°C. (No intergranular attack is observed)* 



Fig. 7. Microstructure produced on a sensitized sample ( $550^{\circ}C$ -80000 h) after DL-EPR test at  $25^{\circ}C$ . The electrolyte was  $4M H_2SO_4+0.01M$  NH4SCN, the scan rate was 0.5 mV/s (severe grain boundary attack and general corrosion produced on this sample)

The collected data were analyzed by a PC using NEMRODW computer software package for the evaluation of the effect of each parameter on the optimization criteria. In order to determine optimum conditions and derive a model for the criteria  $I_r/I_a$ , a full factorial of the type 2<sup>4</sup> has been used. Sweep rate (X<sub>1</sub>), sulphuric acid concentration (X<sub>2</sub>), ammonium thiocyanate concentration (X<sub>3</sub>) and temperature (X<sub>4</sub>) were chosen as independent variables to model. Factors level is shown in table 6. The matrix for four variables is varied at two levels (+1 and -1). The higher level of variable was designed as "+" and the lower level was designed as "-".

Table 6.	<b>Experimental</b>	design matrix	and response	value
	1	0	-	

Exp.	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	Ann	ealed		Aged s	tate	
no.	dE/dt	$H_2SO_4$ ]	[NH <sub>4</sub> SCN]	Tempe	st	tate				
				rature	$I_r/I_a$ ,	$Q_{r'}Q_{a}$ ,	$I_a$ ,	$I_r$ ,	$I_r/I_a$ ,	$Q_r/Q_a$ ,
					%	%	mA/cm <sup>2</sup>	mA/cm <sup>2</sup>	%	%
6	-1	-1	-1	-1	0	0	32,0	2,54	7,93	7,19
7	+1	-1	-1	-1	0	0	11,49	1,05	9,1	15
12	-1	+1	-1	-1	0	0	5,237	3,435	65,6	53,65
9	+1	+1	-1	-1	0	0	8,033	1,267	15,8	28,57
1	-1	-1	+1	-1	0	0	42,28	10,17	24,07	21,68
8	+1	-1	+1	-1	0	0	32,14	4,432	13,78	31,98
13	-1	+1	+1	-1	0	0	162,4	56,89	35,03	34,65
4	+1	+1	+1	-1	0	0	250,2	45,82	18,31	18,70
5	-1	-1	-1	+1	0	0	2,02	0,340	16,83	23,33
10	+1	-1	-1	+1	0	0	0,558	0,186	33,33	33,33
16	-1	+1	-1	+1	0.04	0	2,892	1,071	37,03	45,45
2	+1	+1	-1	+1	0	0	6,145	1,584	25,77	30
11	-1	-1	+1	+1	0	0	69,88	8,68	12,42	9,89
14	+1	-1	+1	+1	0	0	73,63	6,832	9,27	8,81
3	-1	+1	+1	+1	0.02	0	143,6	21,66	15,08	20,04
15	+1	+1	+1	+1	0	0	157,0	14,44	9,19	14,04
1*	0	0	0	0	0	0	16,73	3,67	21,93	17,85
$2^*$	0	0	0	0	0	0	31,14	6,52	20,94	15,65
3*	0	0	0	0	0	0	21,61	4,82	22,30	18,75

\* Central point replicates

The  $2^4$  full factorial design was used to obtain first-order model with interaction terms. As usual, the experiments were performed in random order to avoid systematic error. In addition, three central replicates were also added to the experimental design to calculate pure experimental error. The results are given in Table 6. In order to confirm the predictability of the obtained model, two tests have been performed on both sides of experimental central domain (Table 7). A first order model with interaction terms was chosen to fit the experimental data:

 $\tilde{Y} = u_0 + u_1 H_1 + u_2 H_2 + u_3 H_3 + u_4 H_4 + u_{12} H_1 H_2 + u_{23} H_2 H_3 + u_{14} H_1 H_4 + u_{24} H_2 H_4 + u_{34} H_3 H_4 + u_{123} H_1 H_2 H_3 + u_{124} H_1 H_2 H_4 + u_{124} H_1 H_2 H_4 + u_{123} H_1 H_2 H_3 + u_{124} H_1 H_2 H_4 + u_{123} H_1 H_2 H_4 + u_{123} H_1 H_2 H_3 + u_{124} H_1 H_2 H_4 + u_{123} H_1 H$ 

Table 7. Tests carried out on both sides of the experimental central domain

Exp.no	dE/dt	$[H_2SO_4]$	[NH <sub>4</sub> SCN]	Temperature	Y <sub>exp</sub>	$Y_{cal}$
1	1 mV/s	1 M	0,03 M	30 °C	21,75	20,67
2	2,5 mV/s	3 M	0,06 M	40 °C	19,84	20,06

where  $\tilde{Y}$  is the degree of sensitization expressed by the ratio  $I_r/I_a$  %,  $b_0-b_{1234}$  are the interaction coefficients and X1-X4 are dimensionless coded factors for the variables; the first order model obtained by variance analysis conducted at 95 % confidence interval is as follows:

 $\tilde{Y}_{1r/la} = 21,784 - 4,965X_1 + 5,942 \ X_2 - 4,640 \ X_3 - 1,919 \ X_4 - 5,494 \ X_1X_2 - 3,684X_2X_3 + 4,490 \ X_1X_4 - 4,04 \ X_2X_4 - 3,735 \ X_3X_4 + 4,348 \ X_1X_2X_3 + 1,681 \ X_1X_2X_4 - 2,224 \ X_1X_3X_4 + 2,426 \ X_2X_3X_4 - 1,220 \ X_1X_2X_3X_4.$ 

Table 8 gives the optimal conditions of the sensitization to IGC of austenitic stainless steel, type 316L (annealed and aged states) by DL EPR test. The results are shown in Table 9. The highest  $I_r / I_a$  value for AISI 316L steel, (aged state 550°C-80000 h) was obtained at 0,5 mV/s sweep rate, 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration, 0,01 M NH<sub>4</sub>SCN concentration and temperature 25°C. Contrarily The lowest  $I_r / I_a$  value was obtained for AISI 316L steel, (aged state 550°C-80000 h) at 0,5 mV/s sweep rate, 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01M NH<sub>4</sub>SCN concentration and temperature 25°C.

dE/dt,	$[H_2SO_4],$	[NH <sub>4</sub> SCN],	Temperature, °C	EPR DL response				
mV/s	mol/l	mol/l						
				Aged state		Annea	led state	
				$I_r/I_a$	$Q_r/Q_a$	$I_r/I_a$	$Q_r/Q_a$	
0,5	4	0,01	25	65,6	53,65	0	0	

Table 8. Optimal conditions of the sensitization to IGC by DL EPR test

Table 9.	Effect	of factors	and their	interaction	s
----------	--------	------------	-----------	-------------	---

Factors and	Coefficient	degree	standard	t <sub>exp</sub> *	Significance
interactions		of freedom (d.o.f)	error		or Decision
					$(\alpha = 0,05)$
$X_1$	-4,97	2	0,175	28,4	effective
$X_2$	5,94	-	-	33,94	effective
$X_3$	-4,64	-	-	26,51	effective
$X_4$	-1,92	-	-	10,97	effective
$X_1X_2$	-5,49	-	-	31,37	effective
$X_1X_3$	0,46	-	-	2,63	ineffective
$X_2X_3$	-3,68	-	-	21,03	effective
$X_1X_4$	4,49	-	-	25,67	effective
$X_2X_4$	-4,04	-	-	23,08	effective
$X_3X_4$	-3,74	-	-	21,37	effective
$X_1X_2X_3$	4,35	-	-	24,86	effective
$X_1X_2X_4$	1,68	-	-	9,6	effective
$\overline{X_1X_3X_4}$	-2,24	-	-	12,8	effective
$X_2X3X_4$	2,43	-	-	13,89	effective
$X_1X_2X_3X_4$	-1,22	-	-	6,97	effective

 $t_{exp}$  is t - Student [28,29],  $t_2^{0.05} = 4,303$  (from statistic table, where  $\alpha = 0,05$  and d.o.f =2. If  $t_{exp} < t_2^{0.05}$ , the factor is ineffective).

To test the significance of the factor effects, an analysis of variance has been conducted at 95% confidence interval. The significant main and interaction terms are schown in Fig. 8. From the statistical analysis, described in Table 9, sweep rate, sulfuric acid concentration, ammonium thiocyanate concentration and temperature have positive effects on DOS of austentic stainless steel, of type 316L, evaluated by the ratio  $I_r/I_a$  %. Also, the second order interaction effects, given in fig. 9, were an important factor on DL-EPR tests. In fact, the interactions study reveals five significant second-order interactions (X1X2, X<sub>1</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>4</sub> and X<sub>3</sub>X<sub>4</sub>). In the other side, in order to validate this model, our approach to operate is as follows (i) the analysis of residuals ( $\tilde{Y}_{exp} - \tilde{Y}_{cal}$ ) shown in Table 10, are consistent with experimental and calculated values of  $I_r/I_a$  in % and (ii) the analysis of variance, shown in Table 11, and established also at 95% confidence interval, substantiates that the overall effective factors retained for the first-order model, has significant effect on the response  $I_r/I_a$  %. Moreover, the analysis of variance indicate that the first-order model can be satisfactorily used in such multiple linear regression analysis ( $F_{0.05 (12.4)} > F_{0.05 (14.4)} > F_{0.05 (24.4)}$ ). The correlation coefficient,  $r^2$ , was found to be 99,427 %, indicating the pertinency of the model. Based on these results, it was not obviously necessary to conduct auxiliary experiments, using an orthogonal central

composite design to obtain second-order model. The NEMRODW of the obtained results shows that all of variables studied and their combinations, affect the degree of sensitization of austenitic stainless steel, evaluated by the ratio  $I_r/I_a$  in %.



Fig.8. Significant main, second order and interaction terms on the DOS of AISI 316L steel using DL-EPR tests (aged state 550°C-80000 h)



Fig. 9. Significant second order interactions on the DOS of AISI 316L steel using DL-EPR tests (aged state 550°C-80000 h) Table10. Residuals

$I_r/I_a$	7.93	9.1	65.6	15.	24.	13.	35.	18.	16.	33.	37.	25.	12.	9.2	15.0	9.19
exp				8	07	78	03	31	83	33	03	77	42	7	8	
(%)																
$I_r/I_a$	7.47	9.5	65.1	16.	24.	13.	35.	17.	16.	33.	36.	26.	12.	8.8	15.5	8.73
cal		6	4	26	53	32	49	85	37	79	57	23	88	1	4	
(%)																
resid	-	0.4	-	0.4	0.4	-	0.4	-	-	0.4	-	0.4	0.4	-	0.46	-0.46
uals	0.46	6	0.46	6	6	0.4	6	0.4	0.4	6	0.4	6	6	0.4		
						6		6	6		6			6		

Source of variation	Sum of squares	d.o.f	Mean squares	F ratio	Signifiance
regression	3415.9815	14	243.998679	223.989424	<0,01***
residual	4.357325	4	1.08933125		
total	3420.29046	18	190.016137		

 $F_{0,05 (12,4)} = 5,91$  and  $F_{0,05 (24,4)} = 5,77$  (statistical table).

The significant factors, deducted from experimental design that have a direct influence on the quality of the DL-EPR test results, will be discussed in next paper. This parametric study is needed in order to further improve the selectivity of the test.

#### 5. Conclusion

The optimum conditions of the criteria to the sensitization to IGC of austenitic stainless steels, type 316L were investigated. The ratio  $I_r/I_a$  % was determined with respect to temperature, sweep rate, concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>SCN by means of factorial design. The 2<sup>4</sup> full factorioal design was used to obtain first-order model with interaction terms. From the experimental results, the optimal conditions were obtained as the sweep rate 0,5 mV/s, the [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] 4M, the [NH4SCN] 0,01M and temperature 25°C. In this tudy, the highest degree of sensitization for AISI 316L obtained was 65,6%. The correlation coefficient calculated for the first-order model at 95% confidence level has a high value of 99,427 %. The model has nearly fitted the full first-order model. Thus, the model supports the experimental data very well. It is very efficient, pertinence and has no systematic errors. All the parameters studied, affect the response  $I_r/I_a$  %. It is believed that the model obtained for the DOS to IGC of AISI 316L may provide a background for pilot and industrial scale applications.

#### REFERENCES

1. *Clarke W.L., Romero V.M., Danko J.C.* Detection of Sensitization in Stainless Steels using Electrochemical Techniques // CORROSION/77. 1977. Preprint No. 180. National Association of corrosion Engineers, Houston, Texas.

2. *Clarke W.L., Cowan R.L., Walker W.L.* Comparative Methods for Measuring Degree of Sensitization in stainless Steel. Intergranular Corrosion of Stainless Alloys // ASTM STP 656, R.F. Steigerwald, Ed., ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, 1978. P. 99-132.

3. *Wasnik D.N., Kain V., Samajdar I., Verlinden B.* Resistance to Sensitisation and Intergranular Corrosion through Extreme Randomisation of Grain Boundaries // Acta Materialia. 2002. V. 50. P. 4587-4601.

4. *Matula M., Hyspecka L., Svoboda M., Vodarek V., Dagbert C., Galland J., Stonawzka Z., Tuma L.* Intergranular Corrosion of AISI 316L Steel // Materials Characterization. 2001. V. 46. P. 203–210.

5. *Cihal V., Stefec R.* On the Development of the Electrochemical Potentiokinetic Method // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P.3867–3877.

6. *Cihal V., Desestret A, Wagner G.H.*Test d'étude et d'évaluation de la sensibilité des aciers inoxydables a la corrosion intergranulaire // 5ème Congrès Européen de la Corrosion, Paris, mars 1973, p. 249–254.

7. Verneau M., Charles J., Dupoiron F. in:G.Cragnolino, N.sridhar (Eds), Application of Accelerated Corrosion Tests to Service Life Prediction of Materials // ASTM, STP1194, Philadelphia, 1993.

8. *Cihal V.* Progrès récents de la méthode potentiocinétique par réactivation de mesure de la sensibilité des aciers inoxydables à la corrosion intergranulaire" // 30ème Cercle d'étude des Métaux, Lyon, mai 1991.

9. *Cihal V.* A Potentiokinetic Reactivation Method for Predicting the I.C.C and I.G.S.C.C Sensitivity of Stainless Steels and Alloys", Corros. Sci. 1980.Vol. 20. P. 737.

10. Verneau M., Scarabello J.M. -EPR (Electrochemical Potentiodynamic Reactivation)-une Technique pour Réceptionner les Matériels en Aciers Inoxydables Corroyés et Moulés" // 206ème Manifestation de la Fédération Européenne de la Corrosion, Corrosion Dans les Usines Chimiques et Para Chimiques, Grenoble, Octobre 1994.

11. *Sibaud G*. Développement de la Méthode EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) pour le Contrôle de Structure de Matériaux Moulés en Acier Inoxydable et Alliage Base Nickel // Mémoire C.N.A.M., Métallurgie, Septembre 1995.

12. Lopez N., Cid M., Puiggali M., Azkarate I., Pelayo A. Application of Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Test to Austenitic and Duplex Stainless Steels // Mater.Sci. Eng. 1997. A 229. P. 123.

13. *Mazaudier D., Sanchez G.et Fauvet P.* Application de la Méthode EPR au Contrôle des Aciers Inoxydables de Type 304L" // 3ème Colloque Européen, Lyon, 14-15 octobre 1997, p. C4-1 à C4-12.

14. *Cètre Y., Eichner P., Sibaud G.et Scarabello J.M.* Développement de la Technique EPR pour le Contrôle de la Structure des Matériaux Moulés" // 3ème Colloque Européen, Lyon, 14-15 octobre 1997, p.C4-1 à C4-12.

15. Verneau M., Bonnefois B. // 3ème Colloque Européen, Corrosion Dans les Usines Chimiques et para Chimiques - Lyon, 14-15 octobre 1997, C4-1 à C4-12.

16. *Lopez N*. Mesure de la sensibilité à la C.S.C. Intergranulaire, d'un Acier Inoxydable Duplex a l'aide D'essais Electrochimiques (Technique EPR) // Matériaux et Techniques. 1995. No X I I, p. 50–52.

17. *Mudali U.K., Dayal R.K., Gnanamoorthy J.B., Rodriguez P.* Influence of Thermal Aging on the Intergranular Corrosion Resistance of Types 304 LN and 316 LN Stainless Steels // Metall. Mater. Trans. 1996. A 27, octobre. P. 2881–2887.

18. *Majidi A.P. et Streicher M.A.* The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels // Corrosion –NACE. novembre (1984). Vol.40, No 11, p. 584.

19. *Majidi A.P., Streicher M.A.* Potentiodynamic Reactivation Method for Detecting Sensitisation in AISI 304 and 304 L stainless steels // Corrosion, 1984. V. 40, N 8, p. 393.

20. *Goodwin S.J., Quayle B. and Noble F.W.* Polarization Behaviour of Austenitic and Duplex Steels in the Double Loop Reactivation test // Corrosion- NACE, December, 1987, Vol.43, No-12, p.743.

21. *Charbonnier J.C., Jossic T.* An Electrochemical Study of Intergranular Corrosion Related to the Chromium Depletion Mechanism in the Case of 18-10 Austenitic Stainless Steels // Corros. Sci., 1983. V. 23. N 11, p.1191.

22. *Roelandt A., Vereecken J.* A Modified Electrochemical Technique (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) for Evaluating the Susceptibility of Inconel 600 to Intergranular Corrosion // Corrosion - NACE, 1986, V. 42, N 5, p. 289–298.

23. *Edgemon G.L., Marek M., Wilson D.F.and Bell G.E.C.* Sensitisation Behaviour of Alloy 800H as Characterised by the Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR) Technique // Corrosion-NACE, 1994. V. 50, N 12, p. 912–918.

24. Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, USA, 6th edition, (2005).

25. *Sidhom H.* Etude de l'évolution Structurale au Cours du Vieillissement de deux Aciers Inoxydables Austénitiques, et de Son Influence sur les Propriétés Mécaniques et de Corrosion Intergranulaire" // Thèse d'état, à l'université de Paris –Sud centre d'ORSAY (1990).

26. *Pradymna K., Nail, L. B. S., and Das, S.C.* Aqueous SO2 Leaching Studies on Nishikhal Manganese ore through Factorial Experiment // Hydrometallurgy 2000, V. 54. P. 217–228.

27. *Şayan, E. and Bayramoğlu, M.* Statistical modeling and optimization of ultrasound –assisted sulfuric acid leaching of TiO2 from red mud. Hydrometallurgy, 71 (2004), 397-401.

28. *Gilles and Marie SADO*. Les Plans d'Expérience. De l'Expérimentation à l'Assurance Qualité // AFNOR 1991, pp.2-3, 69-83, 87-108, 125-130, 139-144, 183-185, 189-190.

29. Goupy J. DUNOD La Méthode des Plans d'Expérience. Paris, 1988. Code 042962.

30. Myers R.H. Response Surface Methodology. Allyn and Bacon, New York, 1971, p.126.

Received 23.05.07

#### Summary

The aim of this study was to determine optimum conditions of the DL EPR test in order to evaluate the highest values of the degree of sensitization (DOS) of a forged austenitic stainless steel type 316L, evaluated by the ratio  $I_{r}/I_{a}$  or  $Q_{r}/Q_{a}$  in %. The criteria of sensitization to the IGC corresponds to  $I_{r}/I_{a} > 1\%$  and  $Q_{r}/Q_{a} > 1\%$ . A model using a full factorial design has been established and the selected factors were the sweep rate (dE/dt), sulphuric acid concentration (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ammonium thiocyanate concentration (NH<sub>4</sub>SCN) and temperature in °C. A first order model is obtained by using 2<sup>4</sup> full factorial design. An experimental test carried out using a factorial design 2<sup>4</sup> indicated that all the factors and their interactions have a positive effect on the response  $I_{r}/I_{a}$ . Furthermore, the highest value detected of  $I_{r}/I_{a}$  was found to be 65,6 %. On the other hand, a microstructural study based on optical microscope and Scanning Transmission Electron Microscope (STEM), have been carried out for annealed and aged samples (550°C-80 000 h). The profiles of chromium, nickel and molybdenum concentration established by X-ray microanalysis in STEM, confirm a decrease of content of these elements leading to the formation of Cr-depleted zones responsible of the sensitization to the IGC.

# ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

М.К. Бахадырханов, С.А. Валиев, С.С. Насриддинов, С.А. Тачилин

# ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ТЕРМОДАТЧИКИ НА ОСНОВЕ СИЛЬНОКОМПЕНСИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан

Без чувствительных и быстродействующих термодатчиков трудно представить успешное решение современных технических и экологических задач. При этом особый интерес представляет разработка термодатчиков, позволяющих дистанционно управлять и контролировать температуру объекта. Существующие термодатчики на основе полупроводниковых материалов практически исчерпали свои возможности по чувствительности и быстродействию [1]. Поэтому для создания нового поколения чувствительных датчиков следует использовать новые материалы или новые физические явления. В этом плане большой интерес представляют функциональные возможности сильнокомпенсированного полупроводника. В отличие от обычных полупроводников он обладает такой же концентрацией носителей заряда, как и собственный полупроводник (при T = 300 K). В решетке таких полупроводников существует нелокальное экранирование ионов примесных атомов (в том числе двукратно и более ионизованных), концентрация которых в сотни или миллионы раз больше, чем концентрация равновесных носителей заряда ( $N_a^- >> p_o, N_d^{++} >> n_o$ ). Эта разница существенно увеличивается при понижении температуры. В таких материалах отсутствует локальная электронейтральность и сама система находится в крайне неравновесном состоянии. Электрофизические и фотоэлектрические свойства таких материалов существенно отличаются от слабокомпенсированных материалов, в которых наблюдается ряд новых физических явлений [2–3].

Технология получения сильнокомпенсированного кремния с воспроизводимыми параметрами является достаточно тонкой и сложной задачей, требующей индивидуального подхода для каждой легирующей примеси и параметров исходного материала соответственно, так как в условиях сильной компенсации существенно меняется не только распределение носителей заряда на энергетических состояниях и электронной структуре дефектов, но и коэффициент диффузии, растворимость, энергетические уровни примесных атомов.

Сильнокомпенсированный кремний получался с помощью многоэтапного диффузионного легированния монокристаллического кремния p-типа с удельным сопротивлением c = 1.10 Ом·см, примесями серы и марганца. Диффузия этих примесей осуществлялась из газовой фазы на основе разработанной нами технологии, позволяющей полностью исключить эрозию поверхности кремния в процессе диффузии этих примесей, а также получить сильнокомпенсированный кремний с воспроизводимыми параметрами. Выбор этих примесей диктовался тем, что они в отличие от остальных примесных атомов, создающих глубокие уровни, обладают большей концентрацией электроактивных атомов и стабильными состояниями в решетке в условиях сильной компенсации. В каждой партии при диффузии было использовано пять образцов. В табл. 1 приведены основные параметры сильнокомпенсированного кремния, легированного серой и марганцем.

Для изготовления термодатчиков полученный материал подвергался соответствующим механической и химической обработкам. На его поверхности химическим путем осаждался металлический никель толщиной d = 1 мкм с последующим термоотжигом в вакууме при  $T = 450 - 470^{\circ}$ С в течение t = 12 - 15 мин.

<sup>©</sup> Бахадырханов М.К., Валиев С.А., Насриддинов С.С., Тачилин С.А., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 111–113.

Далее полученные кремниевые пластины разрезались на специальной установке на квадраты с размерами  $1 \times 1 \times 0.5$  мм<sup>3</sup>. После лужения и пайки внешних контактов производилась герметизация термодатчиков.

При выборе герметика основное внимание обращается на его прочность, водонепроницаемость, стойкость к различным кислотам и щелочам. Термостойкость и теплопроводность герметика обеспечивают высокое быстродействие и эксплуатационные параметры готовых термодатчиков. Исследование ВАХ показало, что контакты являются омическими во всей исследуемой области температур.

До дифф	узии	После диффузии							
Удельное	Тип	Образцы	Удельное	Концентра-	Концент-	Концентрация			
сопротивле-	прово-		сопротивле-	ция носителей	рация	ионов S <sup>++</sup> ,			
ние,	ди-		ние,	заряда, см <sup>-3</sup>	ионов	$Mn^{++}$ , $cm^{-3}$			
Ом.см	мости		Ом.см		бора, см <sup>-3</sup>				
1	Р	Si <b,s></b,s>	$(1,5-1,7) \cdot 10^5$	$(3-3,5) \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{16}$	$10^{16}$			
1	Р	Si <b,s></b,s>	$(2-2,5) \cdot 10^5$	$(2,5-3) \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{16}$	$10^{16}$			
5	Р	Si <b,s></b,s>	$(1,3-1,6) \cdot 10^5$	$(3-3,5) \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$			
5	Р	Si <b,s></b,s>	$(1,9-2,5) \cdot 10^5$	$(2,5-3,5) \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$			
2	Р	Si <b,mn></b,mn>	$(1,4-1,7) \cdot 10^5$	$(3-3,5) \cdot 10^{10}$	$10^{16}$	$5 \cdot 10^{15}$			
2	Р	Si <b,mn></b,mn>	$(2-2,4) \cdot 10^5$	$(2,5-3) \cdot 10^{10}$	$10^{16}$	$5 \cdot 10^{15}$			
10	Р	Si <b,mn></b,mn>	$(1,5-1,7) \cdot 10^5$	$(3-3,5) \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{15}$	$10^{15}$			
10	Р	Si <b,mn></b,mn>	$(2-2,3) \cdot 10^5$	$(2,5-3) \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{15}$	$10^{15}$			

Таблица 1. Параметры сильнокомпенсированного кремния Si<S, Mn>

Основные параметры готовых термодатчиков определялись в одинаковых термодинамических условиях. В табл. 2 и 3 приведены параметры термодатчиков, изготовленных на основе сильнокомпенсированных материалов, приведенных в табл. 1.

Таблица 2. Параметры термодатчиков на основе сильнокомпенсированного Si<B,S>

Партия	Номинальное	Коэффициент	Температурная	Инерцио	Інерционность, с.	
	сопротивление,	чувствительности	область, К	$\tau_1$	$\tau_2$	MM
	Ом.см	В, К		-	_	
1	$(3-5)\cdot 10^5$	6900-7000	200-450	12-15	20-25	1x1x0,5
2	$(8-10)^5$	7100-7200	200-450	12-15	20-25	1x1x0,5
3	$(3-5)\cdot 10^5$	7000-7100	200-450	12-15	20-25	1x1x0,5
4	$(8-5) \cdot 10^5$	7200-7400	200-450	12-15	20-25	1x1x0,5

Примечание: Концентрация серы: 1–2-я партии –  $N_s = 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, 3–4-я партии –  $N_s = 10^{16}$  см<sup>-3</sup>;  $\tau_1$  – время установления при T = 25 - 100 К;  $\tau_2$  – время восстановления при T = 100 - 25 К на воздухе.

Таблица 3. Параметры термодатчиков на основе сильнокомпенсированного Si<B,Mn>

Партия	Номинальное сопротивление,	Коэффициент чувствительности	Температурная область, К	Инерцио	онность, с	Размер, мм
	Ом.см	В, К		$\tau_1$	$ au_2$	
1	$(4-5)\cdot 10^5$	6700–6950	200-450	13-15	25-30	1x1x0,5
2	$(7-8) \cdot 10^5$	6900-7100	200-450	13-15	25-30	1x1x0,5
3	$(4-5) \cdot 10^5$	7100-7200	200-450	13-15	25-30	1x1x0,5
4	$(7-8) \cdot 10^5$	7200-7300	200-450	13-15	25-30	1x1x0,5

Примечание: Концентрация марганца: 1–2-я партии –  $N_{Mn} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , 3–4-я партии –  $N_{Mn} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ;  $\tau_1$  – время установления при T = 25-100 K,  $\tau_2$  – время восстановления при T = 100-25 K на воздухе.

Из этих таблиц видно, что термочувствительность представленных термодатчиков очень высокая, она в 25–50 раз больше, чем у существующих самых чувствительных. В результате теоретических расчетов и анализа параметров термодатчиков, изготовленных на основе некомпенсированного кремния с собственной проводимостью, полученного безтигельной зонной плавкой с  $\rho \sim 2 \cdot 10^4$  Ом·см, было установлено, что чувствительность этих термодатчиков также на 50–70% ниже, чем у разработанных нами термодатчиков.

Следующая особенность термодатчиков – это достаточно высокое быстродействие как при установлении, так и при восстановлении температуры объекта. При эксплуатации термодатчик потребляет очень мало энергии. Также следует отметить, что у одинаковых термодатчиков с различной концентрацией легирующих примесей термочувствительность существенно больше в случае высокоомного компенсированного кремния. Эти данные свидетельствуют об особенностях свойств термодатчиков, изготовленных на основе сильнокомпенсированного кремния, и об их больших функциональных возможностях. Основное преимущество данных термодатчиков – их использование для дистанционного контроля и управления температурой объекта.

Стабильность параметров разработанных термодатчиков исследовалась при различных экстремальных условиях и довольно длительно (в течение 3 лет). Как показали результаты, практически заметных изменений не происходило.

Также установлено, что термодатчики на основе сильнокомпенсированного кремния, легированного марганцем, более эффективно работают в области температур T = 100-400 K, а термодатчики на основе Si<B,S> могут успешно применяться в области более высоких температур – T = 200-450 K.

Стабильность параметров, малое потребление энергии при эксплуатации, высокая чувствительность, высокое быстродействие и возможность использовать термодатчики для дистанционного управления температурой объекта, а также в различных средах и объектах определяют большие функциональные возможности термодатчиков на основе сильнокомпенсированного кремния.

# ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.w3.org/TR/html4/loose.dtd

2. Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Аюпов К.С. // ЖТФ. 2006. 76. № 9. С. 125–129.

3. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Саттаров О.Э. // ЖТФ. 2005. 39. № 7. С. 823–825.

Поступила 04.05.07

# Summary

In work are presented the results of studies working out and the creation of thermosensor on the basis of strongly compensated silicon doped with Mn and S. It is stated that thermosensitivity and stability of parameters of worked out thermosensor is high than the existing sensitive thermosensor. It is stated, that thermosensor on the basis of strongly compensated silicon doped with manganese Si<B,Mn> more effectively work in the field of temperature T=100-400 <sup>0</sup>K and thermosensor on bass of Si<B,S>, can be successfully used in the field of more high temperature T=200-450 <sup>0</sup>K.

# ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

# М.М. Кулиев

# ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОКЕРАМИКА МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Ф. Агаев, 9, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан

Введение. Электроактивные (электретные, пьезо- и пироэлектрические) свойства многофазных (двух и более) систем на основе полимеров и пьезокерамических наполнителей определяются, наряду с типом связности и природой наполнителя, также особенностями протекания в них электронно-ионных, поляризационных процессов в отдельных фазах и на границах их раздела [1, 2]. Также известно [2, 3], что кинетика формирования этих свойств существенно зависит от характера протекания релаксационных процессов этих материалов. Кроме того, на эффективность формирования электроактивных свойств полимерных композитов (ПК) также влияют и межфазные явления, образование объемных зарядов и т.п. [4, 5]. В частности, показано, что поляризационное состояние приводит к перезахвату стабилизированных на ловушках зарядов, в результате чего диэлектрические потери в электретных пленках ПЭ и ПП снижаются [2-5]. Вместе с тем роль структурных и неравновесных процессов в формировании электроактивных свойств композитов изучена недостаточно. Следует подчеркнуть, что особую актуальность приобретают радиационнотехнологические вопросы, связанные как с получением радиоэлектретов, фотоэлектретов из ПК, так и при их радиационном и структурном модифицировании электроактивных свойств. Изучение релаксационных свойств ПК методом радиотермолюминесценции (РТЛ) позволит выявить некоторые особенности приобретения электроактивных свойств полимерных материалов [3-8], определить места локализации избыточных зарядов на ловушках разной природы. В работе [8] методом РТЛ изучено наличие температур структурных переходов в полимерных композитах на основе BaTiO<sub>3</sub> и обнаружено смещение положений В-перехода полимерной матрицы в область низких температур с увеличением содержания пьезонаполнителя.

Кроме того, авторы [9] полагают, что в областях температур 4,2–500 К в твердых композитных материалах имеется наличие ряда характеристических температур. Представляются важной проверка и исследования эксплуатационных свойств электроактивных композиционных материалов при этих характеристических температурах. До сих пор нет единого мнения о молекулярном механизме формирования электроактивных свойств радиационно-модифицированных ПК. Метод РТЛ широко применяется при изучении совместимости компонентов и ряда других свойств ПК и их модификаций [7–10].

Цель работы – изучение методом РТЛ изменения температур структурных переходов, особенностей стабилизации зарядов в зависимости от дозы ү-облучения D и степени наполнения полимерных композитов.

Экспериментальная часть. Объектами исследований были композиции на основе полиэтилена высокой плотности марки 20806-024 (ПЭВП) с пьезокерамическим наполнителем ПКР-3М семейства цироконата-титаната-свинца (ЦТС). Образцы композитов в виде диска получали из гомогенной смеси порошков полимер-пьезокерамика с размером пьезочастиц от 63 до 100 мкм. Образцы, используемые для РТЛ анализа, помещались на дно нержавеющей чашки диаметром 8 мм, покрывались нержавеющей сеткой для выхода света. Перед облучением образцы в чашках вакуумировали в стеклянной ампуле до давлении 1,33·10<sup>-3</sup> Па и охлаждали до температуры 77 К

<sup>©</sup> Кулиев М.М., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 114–118.

погружением в сосуд с жидким азотом. Время вакуумирования *t*, необходимое для удаления растворенных в образце газов, определяли в зависимости от толщины пленок по формуле

$$T=h^2/4K,$$

где h – толщина пленок, K – коэффициент диффузии воздуха в полимере  $\approx 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с [2].

Облучение проводилось у-излучением <sup>60</sup>Со на установке РХ-у-30 при температуре 77 К,

мощность дозы составляла 3,3·10<sup>3</sup> Гр/ч.

РТЛ спектры, описанные в [6], снимались на приборе ТЛГ-69М, при скорости нагрева 12 град/мин в интервале температур от 77 до 300 К. Воспроизводимость положения максимума РТЛ, как правило, составляла 2–3 градуса. Свечение образца регистрируется в интервале 300–820 нм с помощью фотоэлектретного умножителя ФЭУ-51. Температура образца регистрировалась термопарой медь-константан.

Эффективную энергию активации  $E_a$ , соответствующую  $\gamma$ -процессу, определяли методом полуширины пиков РТЛ, отдельные значения  $E_a$  сопоставляли с результатами, полученными методом начальных скоростей. Расчеты были произведены по формуле

$$E_a = \frac{E_- + E_+}{2}$$
 rge,  $E_- = \frac{0.98kT_mT_+}{T_m - T_-}$ , a  $E_+ = \frac{1.42T_mT_-}{T_+ - T_m}$ .

Здесь  $T_m$  — температура максимума интенсивности на кривой РТЛ;  $T_-$  и  $T_+$  — температуры низкотемпературной и высокотемпературной стороны максимума высвечивания в точке, где интенсивность равна половине максимальной; K — постоянная Больцмана.

**Результаты и их обсуждение.** На рис.1 приведены кривые РТЛ исходного ПЭВП (кривая *1*) и композиты на его основе (кривые 2–5) после  $\gamma$ -облучения при 77 К и дозе  $3 \cdot 10^4$  Гр. Такая же картина наблюдается и при значениях поглощенной дозы  $0,5 \cdot 10^4$  и  $1,5 \cdot 10^4$  Гр. Как видно из рисунка, кривая РТЛ чистого ПЭВП в основном имеет два максимума свечения: низкотемпературный первый максимум при 169 К и относительно высокотемпературный второй пик при 239 К соответственно.

Наличие структурных переходов в ПК, регистрируемых по кривым РТЛ, связано с изменением молекулярной подвижности кинетических единиц в областях α-, β- и γ- переходов.

Кривая РТЛ представляет собой ряд пиков свечения, возникающего в результате рекомбинации зарядов, стабилизированных в процессе облучения при низких температурах. Интенсивность пиков свечения усиливается из-за увеличения скорости рекомбинации зарядов и dn

 $(J \sim \Psi \frac{dn}{dt})$ , где  $\psi$  – доля электронов, вызывающих эмиссию света) в интервале релаксационного или

фазового перехода, и поэтому их температурное положение (пики РТЛ) тесно связано с фазовоагрегатным состоянием, наличием примесей и т.д., в частности с особенностями протекания релаксационных или фазовых переходов [6].

После модификации ПЭВП введением ПКР-3М на кривых РТЛ обнаруживаются следующие изменения: введение 5% ПКР-3М в ПЭВП увеличивает интенсивность свечения обоих пиков, сдвигает температуру их максимума  $T_{\rm M}$  в сторону низких температур. Дальнейшее увеличение степени наполнения приводит к уменьшению интенсивности этих пиков, при 30% об. второй пик, соответствующий  $\beta$ -релаксационному процессу, почти исчезает. При этом значение  $T_{\rm M}$  первого пика ПЭВП остается выше, чем  $T_{\rm M}$  композитов.

По температурному положению пиков свечения их можно связать с  $\gamma$ - и  $\beta$ -переходами в ПЭВП [6, 9]. Обычно  $\gamma$ -переход обусловлен колебаниями нескольких атомов углерода основной цепи полимера или движением отдельных сегментов на поверхности полимерных кристаллов. Второй пик 239 К характеризует процесс расстеклования ПЭВП, и этот процесс именуется  $\beta$ -переходом. Между  $\gamma$ - и  $\beta$ -переходами на кривых РТЛ исследованных образцов наблюдается  $\gamma$ -пик (рис. 1) в виде плеча. Из рисунка следует, что введением наполнителя экстремальное изменение его интенсивности в зависимости от степени наполнения  $\Phi$  связано с изменениями молекулярной подвижности сегментов макромолекул. При значениях  $\Phi > 5\%$ об. ПКР-3М в ПЭВП подавляется (затрудняется)  $\beta$ -релаксационный процесс. Аналогичный эффект наблюдается также на зависимостях интенсивности  $\beta$ -пика от дозы  $\gamma$ -облучения для эпоксидных композиций [10].



Рис. 1. Радиотермолюминесценция ПЭВП и его композитов: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭВП+5%об.ПКР-3М; 3 – ПЭВП+10%об.ПКР-3М; 4 – ПЭВП+20%об.ПКР-3М; 5 – ПЭВП+50%об.ПКР-3М. Поглощенная доза 3·10<sup>4</sup>Гр

Увеличение интенсивности свечения при  $\Phi = 5\%$ об. ПКР-3М показывает, что структурные изменения, происходящие при этом в полимерной фазе, приводят к образованию новых центров (ловушек) для стабилизации зарядов. А уменьшение амплитуды максимума РТЛ композитов с увеличением объемного содержания можно объяснить уменьшением доли мелкомасштабной сегментальной подвижности. Температура максимума  $\beta$ -перехода смещается в сторону низких температур, что свидетельствует о том, что с введением наполнителя подавляется  $\beta$ -релаксационный процесс в ПЭВП. Эти выводы подтверждаются результатами, приведенными на рис.2.

Здесь приведены зависимости интенсивности  $\gamma$ - и  $\beta$ -максимумов от содержания пьезонаполнителя (кривые 1 и 2 соответственно), а также изменение температурного положения  $\beta$ -перехода (кривая 3). Видно, что при значениях  $\Phi \approx 3-6\%$ об. интенсивность свечения максимальна, и при этом  $T_{\beta}$  уменьшается в сторону низких температур. Эти изменения могут быть связаны со структурированием полимера. По-видимому, наполнители играют роль зародышей кристаллизации, наблюдаемых с ростом кристалличности ПЭВП.

На рис. 3 приведены зависимости  $T_{\rm M}$  максимума  $\gamma$ -пика от поглощенной дозы для ПЭВП (кривая 1) и его композитов (кривые 2–4) с объемными содержаниями пьезофазы 5, 10 и 30%об. соответственно. Видно, что с увеличением поглощенной дозы D температура максимума  $\gamma$ -пика для ПЭВП растет от 150 до 169 К. Такое изменение для ПЭВП может быть связано с процессом сшивания функциональных групп под действием облучения, который затрудняет движение метиленовых групп (CH<sub>2</sub>) аморфной области. А для композитов ПЭВП наблюдается монотонное уменьшение значений  $T_{\rm M}$ . Это может быть связано с неглубокими примесными центрами, обусловленными частицами наполнителя. Действительно, как видно из таблицы, эффективная
энергия активации низкотемпературного γ-процесса композитов с увеличением степени наполнения всегда остается меньше, чем у ПЭВП.



Рис. 2. Зависимости интенсивности  $\gamma$  - (1) и  $\beta$  - максимумов (2) и температурного положения (3)  $\beta$ -перехода от содержания наполнителя. Поглощенная доза 3.10<sup>4</sup> Гр



Рис. 3. Зависимости температуры максимума үперехода ПЭВП и его композитов от поглощенной дозы: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭВП+5%об.ПКР3-М; 3 – ПЭВП+10%об.ПКР-ЗМ; 4 – ПЭВП+30%об.ПКР-ЗМ

Большой практический интерес вызывает зависимость  $T_{\beta} - (\Phi)$  (рис.2, кривая 3). Изменения  $T_{\beta}$ , то есть температуры стеклования полимера, с введением других наполнителей наблюдались и ранее [6, 10]. В данном случае понижение  $T_{\beta}$  ПЭВП при наполнении ПКР-3М может быть связано также с релаксацией внутренних напряжений, возникающих при кристаллизации полимера. Образцы с объемным содержанием наполнителя  $\Phi = 5\%$ об. (рис.2, кривая 1) характеризуются высоким выходом термовысвечивания, что свидетельствует об образовании множественных центров локализации избыточных зарядов при радиолизе. Это предположение может быть подтверждено данными по электретным свойствам таких композитов.

На рис. 4 приведены результаты по изменению поверхностной плотности электретных зарядов  $\sigma_3$  в зависимости от времени хранения  $t_{xp}$  короноэлектретов из композита состава 95:5% об. ПЭВП и ПКР-3М соответственно до (кривая 1) и после (кривая 2) предварительного  $\gamma$ -облучения D = 30 кГр. Поляризация проведена действием униполярного коронного разряда (7 кВ, 5 мин). Видно, что предварительно  $\gamma$ -модифицированные образцы ПЭВП/ПКР-3М обладают более высокими электретными зарядами и стабильностью. Эти данные согласуются с результатами работы [2], где было показано возрастание  $\sigma_3$  для системы ПЭВП/ЦТС-19 состава 90:10% об. Данные на рис.2 показывают, что, действительно, для наполненного ПЭВП радиационное модифицирование приводит к образованию новых центров стабилизации зарядов и вместе с тем подавляет  $\beta$ -релаксационные процессы в полимере. Эти утверждения подкрепляются данными по измерению дозных зависимостей интенсивности РТЛ как для индивидуальных, так и для смесовых композиций полимеров. Как известно, для чистых полимеров интенсивность РТЛ линейно возрастает до дозы 30-50 кГр, а затем наступает насыщение по заполнению ловушек. При дозах более 50 кГр интенсивность РТЛ начинает понижаться [7, 11].

Изменение значений  $E_a$  (эВ)  $\gamma$ -перехода в зависимости от поглощенной дозы для композитов ПЭВП +ПКР-3М

D, кГр	5	15	30
Ф, %об.			
0	0,196	0,247	0,289
5	0,113	0,170	0,153
10	0,125	0,180	0,190
30	0,145	0,195	0,213
50	0,163	0,215	0,241



Рис. 4. Зависимости плотности электретных зарядов от времени хранения  $t_{xp}$  до (кривая 1) и после (кривая 2) предварительного  $\gamma$ -облучения

Таким образом, метод РТЛ позволяет обнаружить новые особенности стабилизации избыточных зарядов в полимерных композитах ПЭВП/ПКР-3М. Показана корреляция между изменениями интенсивностей максимумов РТЛ и электретных свойств композита в зависимости от степени наполнения и дозы γ-облучения, что приводит к β-релаксационному процессу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Kuliev M.M., Niftiev S.N., Musaeva S.N., Faradzhade I.A., Shakhtaktinsky M.G., Kurbanov M.A.* On mechanism of the electrets effect in the polymers, dispersed by the particles of the piezoelectric materials // Fizika (Azerb.). 2000. Vol.6. No 4. P. 3–5.

2. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, 2001.

3. *Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Сафаров Н.Ю.* Особенности радиотермолюминесценции в неоднородно поляризованных пьезокомпозитах // Труды V межд.конф. «Оптика, оптоэлектроника и технологии». Ульяновск, 2003. 135 с.

4. Шахтахтинский М.Г., Садыхов Х.А., Магеррамов А.М. О роли межфазных явлений при формировании пьезосвойства полимерных композитов // Уч.записки АзТУ. 1994. № 2. С.165–170.

5. *Магеррамов А.М., Дашдамиров М.К.* О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полиолефинов // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 2. С. 1–7.

6. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991. 128 с.

7. *Кулиев М.М.* Радиотермолюминесценция композитов полимер-пьезокерамика // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С.79-82.

8. Богатко В.В., Аулов В.А., Веневцев Ю.Н. Радиотермолюминесценция соединений SrTiO<sub>3</sub>, KtaO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub> // Системы особых температурных точек в твердых телах / Под ред. Ю.Н.Веневцева. М., 1986. С. 90–94.

9. Аулов В.А., Леднев И.К. Связь максимумов РТЛ с релаксационными переходами в полимерах // Системы особых температурных точек в твердых телах / Под ред. Ю.Н.Веневцева. М., 1986. С. 82–87. 10. Аулов В.А., Кучкина И.О., Макаров С.В., Пантюхин А.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. Особенности радиотермолюминесценции в ректорных порошках сверхмолекулярного полиэтилена // Высокомолекулярные соединения. 2003, сер. 45, № 4, с. 588–596.

11. *Партридж Р.* Радиотермолюминесценция полимеров // Радиационная химия макромолекул. М.: Атомиздат, 1978, с. 176–204.

Поступила 04.06.07

#### Summary

In this work the features of radiothermoluminescence (RTL), charge stabilization, change of temperature of structural  $\beta$ - and  $\gamma$ - transitions dependence on doze of  $\gamma$ -radiation and filling degree  $\Phi$  of composites based on high density polyethylene (HDPE) and piezoceramica fillers of type of PKR-3M are investigated. It is shown, that dependences of thermo luminescence intensities on filling degree J ( $\Phi$ ) are characterized with extremes at filler content up 5% vol. and dose of D = 20-30 kGy. It is shown, that  $\gamma$ -radiation at determined doses leads to inhibition of  $\beta$ -relaxation process of HDPE in the composition, this may be connected with formation of new trapping centers of excess electrets charges.

# ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И НАНОЧАСТИЦ Cu₂S И CdS К ПАРАМ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Бакинский государственный университет, ул. З.Халилова, 23, г. Баку, АZ-1073, Азербайджан \*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Ф.Агаев, 9, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан

Потребность в контроле окружающей среды и экологии всегда стимулировала исследования по разработке газовых сенсоров. Эти сенсоры необходимы при технологическом контроле химикометаллургических, газо- и нефтедобывающих производств. Существуют различные газочувствительные сенсоры, отличающиеся по принципу действия и технологии изготовления. Одна из разновидностей сенсоров – это твердотельные сенсоры, которые отличаются от других простотой конструкции и портативностью. Вырабатываемые такими портативными сенсорами электрические сигналы позволяют получать информацию о составе среды и ее физических параметрах. Разработки в этой области привели к созданию на их основе многофункциональных приборов [1]. Чувствительными элементами в газовых сенсорах служат различные полупроводниковые материалы [2].

Материалами, представляющими большой интерес при создании газовых сенсоров, являются нанокомпозиты. В этих материалах процессы взаимодействия нанокомпозита с молекулами газовой фазы определяющие. В настоящее время широкое распространение получили сенсоры резистивного типа [3, 4] на основе полимеров с металлическими наполнителями. Особый интерес представляют полимерные композиты с полупроводниковыми наночастицами. Наногетерогенные полимерные композиты состоят из полимерной матрицы с ультрадисперсными частицами размерами 20-100 нм и расстояниями между ними такого же порядка [5]. Такие системы обладают необычными фото- и газочувствительными свойствами, которые определяются процессом перераспределения заряда за счет внешних воздействий. Электропроводность этих систем даже при комнатной температуре изменяется очень сильно в результате адсорбции различных паров и газов [6, 7]. Изменение электропроводности нанокомпозитов при сорбции различных газов зависит от множества факторов: степени заполнения полимерной матрицы с полупроводниковыми наночастицами, межчастичного расстояния, межфазного взаимодействия между матрицей и полупроводниковыми частицами. В связи с этим технология формирования наночастиц халькогенидных полупроводников в объеме полимерной матрицы с помощью послойной хемосорбции ионов [8] позволяет целенаправленно изменять концентрацию частиц и межчастичное расстояние в нанокомпозитах.

Целью представленной работы является изучение газочувствительности композитов на основе желатиновой полимерной матрицы и наночастиц сульфида меди (желатин/Cu<sub>2</sub>S) и сульфида кадмия (желатин/CdS) при воздействии паров различных растворителей и этилового спирта.

## Экспериментальная часть

Нанокомпозиты желатин/CdS и желатин/ Cu<sub>2</sub>S были получены с помощью метода послойной хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы, описанной в работах [9–12]. В качестве подложки использовали тонкие пленки желатина. Источником катионов и анионов были растворы Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O соответственно с концентрацией 0,2 М. Время сорбции составляло 30 с. После сорбции каждого типа ионов проводили тройную промывку образцов в воде для удаления остатков электролитов. Это позволяло предотвращать возможность образования спонтанного зародышеобразования в объеме полимерной матрицы.

<sup>©</sup> Мурадов М.Б., Нуриев М.А., Эйвазова Г.М., Электронная обработка материалов, 2007, № 6, С. 119–123.

На рис. 1 представлено изображение образцов желатин/3 цикла CdS (a) и желатин/15 циклов CdS(b), полученных с помощью атомно-силового микроскопа (NTEGRA, NT-MDT). По изображению можно оценить размеры наночастиц и расстояние между ними. Оценка для образца с тремя циклами формирования показывает, что средний размер наночастиц составляет порядка 3,2 нм. Из рисунка видно, что плотность наночастиц по дефектам полимерной матрицы больше, чем на остальном участ-ке. Это, по-видимому, связано более высокой плотностью сорбционных центров. Для образцов желатин/30 циклов CdS средние размеры частиц составляют 19 нм. Видно, что с увеличением количества циклов увеличиваются размеры частиц и уменьшается межчастичное расстояние. Изменения межчастичного расстояния должно приводить к изменению механизма проводимости и влиять на газочувствительность композита.



Рис. 1. Морфология поверхности образцов желатин/3 цикла CdS (а) и желатин/15 циклов CdS (б)

Для тестирования газочувствительности образец, на поверхности которого были параллельно расположены электроды, помещали в измерительную ячейку. Изменение сопротивления со временем при определенном давлении в различных газовых средах регистрировали самописцем через тераомметр E6-13A. Измерения производили двумя способами: 1) объем откачивался до вакуума 10<sup>-1</sup> атм. (76 торр), и после напуска тестируемого газа или паров по изменению значения сопротивления определяли чувствительность образца к данному газу (была определена газочувствительность образцов на пары этилового спирта и ацетона); 2) сосуд с тестируемым веществом (спиртом или растворителем) помещался в дюар и предварительно охлаждался с помощью жидкого азота. После замерзания вакуумная система с измерительной ячейкой и сосуд откачивались до вакуума 10<sup>-2</sup> атм. Затем сосуд с тестирующим веществом нагревался в различных режимах. Давление в измерительной ячейке увеличивалось до давления насыщенных паров определенной жидкости при данной температуре и производилась регистрация изменения сопротивления с изменения сопротивления с определенной температуре и определенной веществом нагревался в различных режимах. Давление в измерительной ячейке увеличивалось до давления насыщенных паров определенной жидкости при данной температуре и производилась регистрация изменения сопротивления с изменением давления. Газочувствительность определялась по следующей формуле:

$$\gamma = (R_1 - R_0) / (P_1 - P_0) = \Delta R / \Delta P , \qquad (1)$$

где  $P_0$  и  $R_0$  – начальные значения давления и сопротивления;  $P_1$  и  $R_1$  – конечные значения давления и сопротивления;  $\Delta P$  и  $\Delta R$  – изменения давления и сопротивления.

## Обсуждение результатов

На рис. 2 показана временная зависимость изменения сопротивления нанокомпозитов желатин/15 циклов Cu<sub>2</sub>S, желатин /15 циклов CdS и желатин/30 циклов CdS в воздухе при нормальном давлении 1 атм. (760 торр) (участок I), после откачки до  $10^{-1}$  атм. (76 торр) (участок II), после напуска воздуха (участок III), после повторной откачки до  $10^{-1}$  атм. (участок IV) и после напуска паров этилового спирта (участок V), когда давление в ячейке изменяется от 76 до 117 торр.



*Рис. 2. Кинетика изменения удельного поверхностного сопротивления со временем для* нанокомпозитов желатин/15 циклов Cu<sub>2</sub>S, желатин /15 циклов CdS и желатин /30 циклов CdS

Видно, что значения начального сопротивления и сопротивления, соответствующего давлению  $10^{-1}$  атм. (76 торр), со временем не изменяются, то есть относительно стабильны. Но изменение сопротивления при напуске этанола после откачки до  $10^{-1}$  атм. имеет разные значения для разных составов. Лучшая газочувствительность при напуске паров этилового спирта наблюдается для нанокомпозитов желатин /15 циклов CdS (9,5·10<sup>10</sup> Ом/торр).

Для определения газочувствительности образцов желатин/15 циклов CdS был использован второй метод.

На рис. З показан ход зависимости сопротивления образцов желатин/15 циклов CdS от давления насыщенных паров этилового спирта (кривая *I*), ацетона (кривая 2), дихлорэтана (кривая *3*) и метилэтилкетона (кривая *4*). По наклону зависимостей можно сказать, что высокая газочувствительность наблюдается при напуске паров этилового спирта. Такие изменения чувствительности будут понятными, если сравнить химические данные этих растворителей.



*Рис.3. Зависимость сопротивления с изменением давления паров спирта для образцов жел./15 циклов CdS: 1 – спирт; 2 – ацетон; 3 – дихлорэтан; 4 – метилэтилкетон* 

Таблица

Пары	этилового	ацетона	метилэтил	дихлорэтана
	спирта		кетона	
Структура	$C_2H_6O$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	$C_4H_8O$	$Cl_2C_2H_4$
Молекулярный вес	46	58	72	99
Температура кипения, <sup>0</sup> С	78	56	83	79,6
Р <sub>0</sub> , торр	76	76	76	76
<i>P</i> <sub>1</sub> , торр	125	146	146	139
<i>R</i> <sub>0</sub> , 10 <sup>12</sup> Ом	1	2	3,5	5,3
$R_1, 10^{12} \text{ Om}$	8,5	8	6.5	6,8
$\Delta R$ , $10^{12}$ Om	7,5	6	3	1,5
$\Delta P$ , $10^{12}$ topp	49	70	70	63
γ, 10 <sup>10</sup> Ом/торр	15,3	8,6	4,3	2,38

В таблице показаны химическая структура, температура кипения и молекулярный вес использованных растворителей и газочувствительность для образца желатин/15 циклов CdS, рассчитанная по формуле (1) из зависимости, представленной на рис. 3. Из сравнения видно, что наименьший молекулярный вес среди этих материалов имеют молекулы этилового спирта и высокая газочувствительность образцов наблюдается при воздействии его паров. Последовательность газочувствительности образцов к парам этих растворителей должна совпадать с последовательностью уменьшения их молекулярного веса. Можно сказать, что при контакте образца с парами этих растворителей наилучшая адсорбция и соответственно высокая газочувствительность наблюдаются в парах и газах с относительно меньшим молекулярным весом.

При адсорбции газа или паров различных материалов молекулы адсорбента, проникая в межчастичное пространство, приводят к уменьшению потенциального барьера и соответственно изменению работы выхода наночастиц. А это в свою очередь сопровождается увеличением проводимости в связи с туннеллированием между наночастицами. Если структуры нанокомпозита сравнить с моделью динамической сетки случайных сопротивлений, то уменьшение работы выхода наночастиц при адсорбции приводит к образованию проводящих связей между ними и увеличению эффективной проводящей сетки в нанокомпозите. Понятно, что выбор тестируемого газа или пара с различным размером молекул и химической активностью должен по-разному отражаться на газочувствительности нанокомпозита. Увеличение размеров молекул, ухудшая проникновение в межчастичное пространство, должно привести к ухудшению газочувствительности, что и наблюдается экспериментально.

Таким образом, проведенные исследования показали, что композиты на основе полимера с наночастицами сульфида меди и сульфида кадмия являются чувствительными к парам различных растворителей. Газочувствительность нанокомпозитов зависит от степени заполнения матрицы и хи-

мических данных тестируемого газа. Эти материалы могут применяться в качестве чувствительного элемента различных газовых сенсоров и датчиков.

Данная работа выполнялась при поддержке УНТЦ, грант №3486.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Moriizumi T. // Thin Solid Films. 1988. № 160. P. 413.

2. Temofonte T.A., Schoch K.E. // J.Appl. Phys. 1989. V. 65. № 3. P. 1350.

3. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов И.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю.* Нанокопозиционные металл-полимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства, Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 325.

4. Григорьев Е.И., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. Влияние адсорбции на проводимость самоорганизованных металл-полипараксилилен нанокомпозитов // «Письма в ЖТФ». 2003. Т. 28. № 20. С.15–21.

5. Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., *Трахтенберг Л.И.* Газочувствительные и каталитические свойства ансамбля взаимодействующих наночастиц палладия // Жур. Физ. Химии. 1998. Т. 72. № 10. С.1912-1914.

6. Ударатин А.В., Федоров М.И. Измеритель концентрации метана Сенсор. 2003. № 1. С. 50–51.

7. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Филонов Н.Г., Хлудкова Л.С., Черников Е.В. Особенности электрических и газочувствительных характеристик, полученных катодным напылением тонких пленок диоксида олова Сенсор. 2003. № 1. С. 40-47.

8. Клечковская В.В., Маслов В.Н., Мурадов М.Б. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 1. С. 182.

9. Nicolau Y.F., Menard J.C. // J. Crystal Growth. 1988. V.92. P.128.

10. Lindroos S., Kanniainen T., Leskela M.// Thin Solid Films. 1995. 263. P.79.

11. Агасиев А.А., Мурадов М.Б. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 17. С.54.

12. Kalandaragh Yashar Azizian, Muradov M.B., Mamedov R.K. // J. Crystal Growth 2007 (submited).

Поступила 29.06.07

## Summary

It was investigated gas-sensitivity of gelatin/Cu<sub>2</sub>S and gelatin/CdS samples in effect of vapors of different solvents and ethyl alcohol. It was showed that, composites on base of polymers with Cu<sub>2</sub>S and CdS nanoparticles are sensitive to vapors of different solvents. Gas-sensitivity of nanocomposites depends on rate of matrix filling and chemical data of testing gas. These materials could be used as a sensitive element in different gas sensors and detectors.