

Влияние электроискровой обработки поверхности полупроводникового чувствительного слоя сенсора газа на его электрофизические свойства

С. А. Богданов, А. Г. Захаров, И. В. Писаренко

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»,
пер. Некрасовский, 44, г. Таганрог, 347928, ГСП-17А, Ростовская область, Россия,
e-mail: bogdanov_sa@mail.ru*

Исследуются особенности модификации состава и структуры поверхности кремния электроискровой обработкой (ЭИО) для формирования чувствительного слоя (ЧС) сенсора газа. Методами атомно-силовой микроскопии, динамической спектроскопии глубоких уровней и вольт-фарадных характеристик изучаются электрофизические свойства кремния, прошедшего обработку электроискровым разрядом с энергией 0,4 Дж никелевым электродом с последующим отжигом в атмосфере азота при температуре 1000°C в течение одного часа. Показано, что ЭИО кремния никелевым электродом приводит к развитому микрорельефу поверхности, изменяя более чем в восемь раз значение высоты неровности и более чем в 11 раз шероховатость поверхности. При этом происходит увеличение плотности поверхностных состояний на порядок до $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$. Кроме того, в запрещенной зоне кремния обнаружены акцепторные глубокие энергетические уровни (ГУ) с энергиями ионизации 0,24, 0,34, 0,40, 0,55 эВ. Возникающий на поверхности полупроводника изгиб энергетических зон (обусловленный неравномерным распределением ГУ, сформированных ЭИО, а также высокой плотностью поверхностных состояний) и развитый микрорельеф поверхности будут существенно влиять на сорбционные процессы на поверхности ЧС сенсоров газов, их чувствительность и селективность.

Ключевые слова: сенсор газа, чувствительный слой, селективность, газовая чувствительность, морфология поверхности, электроискровая обработка, глубокий энергетический уровень, атомно-силовая микроскопия, динамическая спектроскопия глубоких энергетических уровней, плотность поверхностных состояний.

УДК 53.087.4

ВВЕДЕНИЕ

Принцип действия многих полупроводниковых сенсоров газов основан на изменении электрофизических свойств и характеристик чувствительного слоя в результате физико-химических процессов (сорбционные процессы, окислительно-восстановительные реакции и др.) на границе раздела чувствительный слой (ЧС) сенсора–газовая среда с участием анализируемого газа. Важную роль при этом играет явление газовой адсорбции, при котором частицы (молекулы, атомы, ионы) газа преимущественно накапливаются на поверхности ЧС и вступают с ней в связь [1, 2].

Химически адсорбированная на поверхности адсорбента частица газа и адсорбент формируют единую квантово-механическую систему. Помимо энергетических состояний, обусловленных хемосорбированными частицами, реальная поверхность адсорбента обладает также энергетическими состояниями «биографического» происхождения (поверхностные уровни Тамма и Шокли, структурные дефекты поверхности, примеси и др.), что вызывает локализацию заряда на ней и при отсутствии хемосорбированных частиц.

При электроискровой обработке (ЭИО) адсорбента могут происходить различные физико-химические превращения, обусловленные межэлектродной средой, режимами процесса и свойствами материала обрабатываемого электрода. В частности, восстанавливается нарушенный поверхностный слой. Толщина этого слоя при ЭИО кремния может составлять 1–2 мкм [3, 4]. Электроискровая обработка, по данным [5, 6], приводит к формированию в кремнии дополнительных акцепторных состояний, а также к возникновению слоя напряженного материала, который является источником дислокаций [7]. Кроме того, имеют место процессы, связанные с переносом материала обрабатываемого электрода при электроискровом разряде на полупроводниковую подложку, а следовательно, и появления, обусловленные материалом электрода, дополнительных глубоких энергетических уровней (ГУ) в запрещенной зоне полупроводника.

Появление анализируемого газа способствует перераспределению свободных носителей заряда между разрешенными зонами и локальными поверхностными энергетическими уровнями и, как следствие, к изменению электрофизических свойств ЧС, по характеру которого можно судить

о концентрации анализируемого газа в среде [8, 9].

Важная характеристика, от которой зависят многие поверхностные и объемные свойства ЧС, – это положение уровня Ферми относительно краев разрешенных зон. Согласно электронной теории адсорбции положение уровня Ферми определяет следующие хемосорбционные свойства поверхности адсорбента [10]: общее число частиц газа, химически связанных с поверхностью при заданных давлении и температуре; величину заряда поверхности при заданном ее заполнении хемосорбированными частицами; вероятность пребывания хемосорбированной частицы в состоянии «прочной» и «слабой» связи с поверхностью; реакционную способность хемосорбированной частицы; относительное содержание на поверхности обратимой и необратимой форм адсорбции (при определенных условиях). В объеме полупроводника положение уровня Ферми влияет на концентрацию свободных и локализованных носителей заряда, скорость рекомбинации носителей заряда, электропроводность (сопротивление) и др.

Решение задачи повышения адсорбционной чувствительности полупроводниковых сенсоров газа невозможно без интенсивного исследования методов управления свойствами поверхности полупроводников. Установлено, что образование гетероразмерных кластеров различного фазового состава и конфигураций на поверхности полупроводника существенно изменяет как его электронные, так и адсорбционные свойства [11, 12].

В качестве модельного материала, электрические свойства которого можно изменять в широких пределах, на этапе исследования общих физико-химических закономерностей адсорбционной чувствительности целесообразно использовать кремний.

Цель настоящей работы – исследование особенностей модификации состава и структуры поверхности кремния электроискровой обработкой для формирования чувствительного слоя сенсора газа.

Будем полагать, что электрофизические свойства полупроводникового ЧС изотропны и при любых взаимодействиях сенсора с газовой средой адсорбционное равновесие (равенство скоростей процессов адсорбции и десорбции) устанавливается практически мгновенно и потому кинетика адсорбции в дальнейшем не рассматривается. Интегральной характеристикой физико-химических процессов на поверхности ЧС условимся считать величину поверхностного потенциала.

Пластины кремния марки КЭФ-4,5 обработали электроискровым разрядом на установке [3] с

энергией 0,4 Дж никелевым электродом с последующим отжигом в атмосфере азота (при температуре 1000°C в течение одного часа). Далее на этих пластинах в стандартном технологическом процессе изготовили МДП-структуры. Кроме того, изготовили тестовые МДП-структуры на основе пластин кремния КЭФ-4,5 без проведения ЭИО. Толщина SiO₂ составляла в обоих случаях 230 нм.

После ЭИО и термического отжига проводилось исследование поверхности $Z(x, y)$ кремниевых пластин методом атомно-силовой микроскопии. Гистограммы плотности распределений функций $Z(x, y)$ по высоте неровности приведены на рис. 1, 2.

Согласно результатам исследования атомно-силовой микроскопии ЭИО существенно влияет на морфологию поверхности ЧС – максимальное значение высоты неровности составляет 473 нм, среднее ее значение – 250 нм, шероховатость поверхности – 239 нм. В свою очередь максимальная высота неровности для пластин, не прошедших ЭИО, составила 54 нм, а среднее ее значение и шероховатость поверхности – 20 и 27 нм соответственно.

Известно, что развитый микрорельеф поверхности полупроводника может существенно влиять на газовую чувствительность сенсоров на его основе [13].

Таким образом, с помощью ЭИО возможна модификация поверхности чувствительного слоя сенсора газа с целью увеличения его газовой чувствительности.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) тестовых МДП-структур, сформированных на пластинах кремния после ЭИО и без нее, приведены на рис. 3.

Полученные ВФХ МДП-структур позволяют выполнить исследование параметров глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне кремния, прошедшего ЭИО, методом динамической спектроскопии глубоких уровней (ДСГУ) [14]. Из ДСГУ-спектра видно наличие глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне кремния, проявивших себя в области температур от минус 100°C до плюс 10°C.

На рис. 4 видно наличие четырех пиков, соответствующих акцепторным ГУ с энергиями ионизации ($E_C - E_{i1} = 0,24$ эВ, $E_C - E_{i2} = 0,34$ эВ, $E_C - E_{i3} = 0,40$ эВ, $E_C - E_{i4} = 0,55$ эВ), близкими к известным из литературы параметрам ГУ никеля в кремнии [15], а также ГУ, обусловленных наличием в кремнии дислокаций [3, 5, 6].

Оценка плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник проводилась дифференциальным методом [16], основанным на сравнении экспериментальной

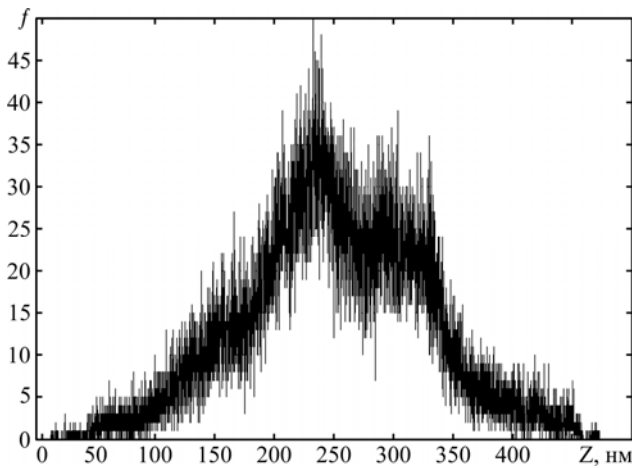


Рис. 1. Гистограмма плотности распределения функции $Z(x, y)$ по высоте неровности для поверхности кремния, прошедшего ЭИО.

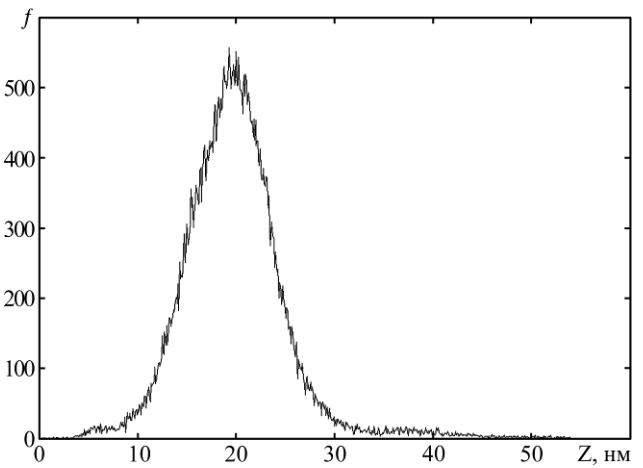


Рис. 2. Гистограмма плотности распределения функции $Z(x, y)$ по высоте неровности для поверхности кремния без ЭИО.

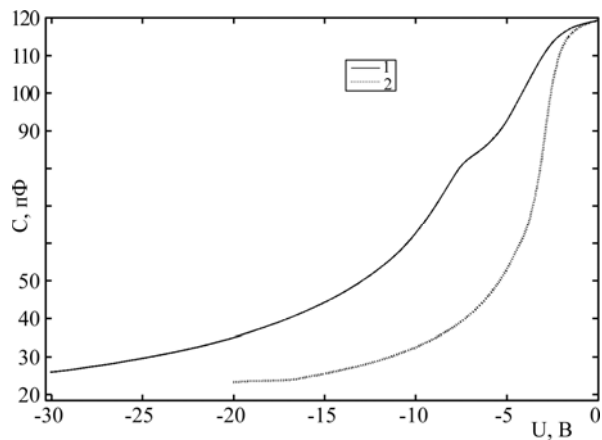


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики тестовых МДП-структур: 1 – после ЭИО; 2 – без ЭИО.

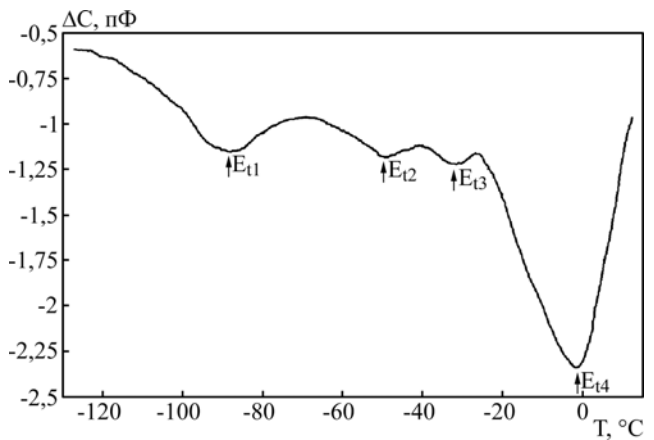


Рис. 4. ДСГУ-спектр кремния, обработанного электрохромным разрядом никелевым электродом.

высокочастотной емкости МДП-структуры с теоретической расчетной емкостью ее модели для двух случаев. При этом предполагалось отсутствие зарядового взаимодействия между ГУ.

В первом случае при моделировании теоретической вольт-фарадной характеристики глубокие энергетические уровни не учитывались, а во втором случае учитывалось влияние ГУ в соответствии с моделью, предложенной в [17].

Полученные распределения плотности поверхностных состояний N_{SS} от величины поверхностного потенциала ϕ_s показаны на рис. 5. Плотность поверхностных состояний находится в соответствии с пределом Вейца [18] и достигает значений $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$, что позволяет оценить величину максимального поверхностного потенциала [19]. При оценке $N_{SS}(\phi_s)$ пространственное распределение ГУ в полупроводнике принималось равномерным, что может в первом приближении объяснить появление минимума при поверхностном потенциале $\phi_s \approx 0,25 \text{ В}$ на распределении $N_{SS}(\phi_s)$ (рис. 5).

Оценим влияние ГУ, обусловленных ЭИО кремния никелевым электродом, на распределение потенциала $\phi(x)$ в ЧС сенсора газа с учетом

возможного перераспределения атомов никеля в результате ЭИО и последующего термического отжига. Будем считать, что результирующее распределение атомов никеля по координате имеет следующий вид:

$$N(x) = N_s \exp(-\alpha x), \quad (1)$$

где N_s – концентрация примесных атомов на поверхности полупроводника; α – коэффициент, характеризующий скорость изменения концентрации атомов в объеме полупроводника.

Уравнение Пуассона, решение которого позволяет найти $\phi(x)$, имеет вид

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon \epsilon_0} (p - n + N_d^+ - N_{ta1}^- - N_{ta2}^- - N_{ta3}^- - N_{ta4}^-), \quad (2)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная вакуума; ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводникового материала; q – элементарный заряд; p, n – концентрации свободных носителей заряда – дырок и электронов соответственно; N_d^+ – концентрация ионизированных атомов донорной легирующей примеси; $N_{ta1}^-, N_{ta2}^-, N_{ta3}^-, N_{ta4}^-$ –

концентрации акцепторных ГУ, обусловленных ЭИО, распределение которых по координате определяется выражением (1), а степень ионизации выражением

$$f(E_i, \varphi) = \frac{\gamma_n n + \gamma_p p_1}{\gamma_n (n + n_1) + \gamma_p (p + p_1)}. \quad (3)$$

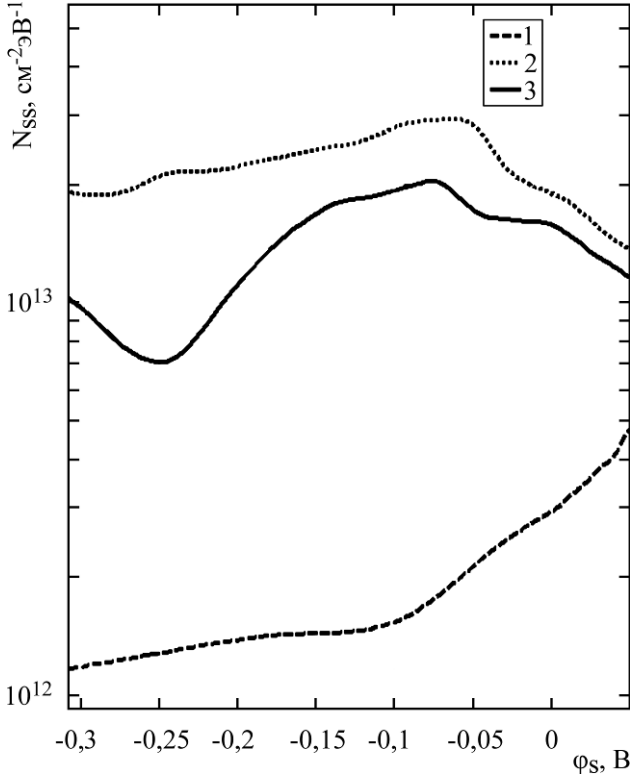


Рис. 5. Зависимость плотности поверхностных состояний от величины поверхностного потенциала: 1 – для МДП-структуры без ЭИО; 2, 3 – для МДП-структуры, сформированной на кремнии, обработанном электроискровым разрядом никелевым электродом (2 – модель не учитывает ГУ; 3 – учитывает ГУ).

В выражении (3): $\gamma_n = \sigma_n V_n$, $\gamma_p = \sigma_p V_p$ – скорости термического захвата электронов и дырок ГУ, определяемые через сечения захвата носителей заряда, и их средние значения тепловых скоростей движения; $n_1 = N_C \exp((E_i - E_C)/kT)$ – концентрация электронов в зоне проводимости при $E_F = E_i$; $p_1 = N_V \exp((E_V - E_i)/kT)$ – концентрация дырок в валентной зоне при $E_F = E_i$. Известно [20], что отношение термических скоростей захвата электронов и дырок в большинстве случаев можно описать следующими неравенствами: $1 \leq \gamma_n/\gamma_p \leq 100$ для акцепторного ГУ и $0,01 \leq \gamma_n/\gamma_p \leq 1$ для донорного ГУ. В связи с этим ограничимся рассмотрением таких акцепторных ГУ, для которых выполняется равенство $\gamma_n/\gamma_p = 1$.

При наличии в полупроводнике многозарядных примесных центров, формирующих в запрещенной зоне полупроводника несколько глубоких энергетических уровней (ГУ), для определения их степени ионизации следует использо-

вать методику, рассмотренную в [21]. Уравнение Пуассона (2) с учетом (1) и (3) решалось численно конечно-разностным методом. Рассчитанная зависимость величины поверхностного потенциала от параметра α функции распределения ГУ (1) при $N_d^+ = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ приведена на рис. 6.

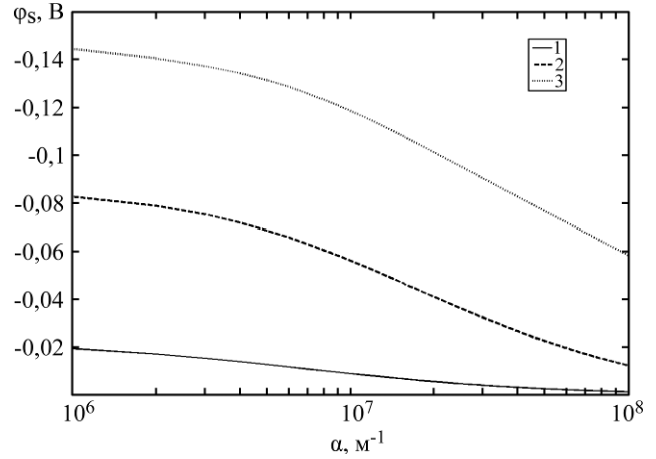


Рис. 6. Зависимость величины поверхностного потенциала от параметра α функции распределения ГУ (1) при $N_d = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. 1 – $N_S = 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_S = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 3 – $N_S = 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

ВЫВОДЫ

Таким образом, ЭИО кремния никелевым электродом приводит к развитому микрорельефу поверхности, изменяя более чем в восемь раз значение высоты неровности и более чем в 11 раз шероховатость поверхности. При этом плотность поверхностных состояний увеличивается на порядок до $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$. Кроме того, ЭИО кремния никелевым электродом приводит к формированию в запрещенной зоне кремния акцепторных ГУ с энергиями ионизации $E_C - E_{i1} = 0,24 \text{ эВ}$, $E_C - E_{i2} = 0,34 \text{ эВ}$, $E_C - E_{i3} = 0,40 \text{ эВ}$, $E_C - E_{i4} = 0,55 \text{ эВ}$. Возникающий на поверхности полупроводника изгиб энергетических зон на величину φ_s (обусловленный неравномерным распределением ГУ, сформированных ЭИО), а также развитый микрорельеф поверхности и высокая плотность поверхностных состояний будут оказывать существенное влияние на сорбционные процессы на поверхности ЧС сенсоров газов, изменяя их чувствительность и селективность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вашпанов Ю.О., Смынтына В.А. *Адсорбционная чувствительность полупроводников*. Одесса: Астропринт, 2005. 216 с.
2. Barsan N., Weimar U. Understanding the Fundamental Principles of Metal Oxide Based Gas Sensors; the Example of CO Sensing with SnO₂ Sensors in the Presence of Humidity. *J Phys-Condens Mat.* 2003, **15**(20), 813–839.
3. Сеченов Д.А., Захаров А.Г., Беспятов В.В. Формирование в кремнии локальных дислокационных

- областей электроискровым разрядом. *ЭОМ*. 1975, (2), 14–17.
4. Захаров А.Г., Сеченов Д.А., Беспятов В.В., Котов В.Н. Геттерирование дефектов в кремнии электроискровой обработкой. *ЭОМ*. 1989, (1), 9–11.
 5. Сеченов Д.А., Беспятов В.В., Арушанов А.П., Басов И.М. Структура поверхности кремния после электроискровой обработки. *ЭОМ*. 1980, (5), 17–21.
 6. Сеченов Д.А., Захаров А.Г., Беспятов В.В. Влияние дислокационной структуры, сформированной электроискровым разрядом в кремнии, на параметры диффузионных *p-n*-переходов. *ЭОМ*. 1976, (4), 20–24.
 7. Гитлевич А.И. и др. Особенности пластической деформации, возникающей при электрической эрозии некоторых полупроводниковых монокристаллов. *ЭОМ*. 1967, (4), 6–11.
 8. Barsan N., Weimar U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J Electroceram*. 2001, 7(3), 143–167.
 9. Богданов С.А., Захаров А.Г., Лытчук А.А. Моделирование газовой чувствительности кондуктометрических сенсоров газов на основе оксидов металлов. *Нано- и микросистемная техника*. 2011, (1), 12–14.
 10. Волькенштейн Ф.Ф. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*. М.: Наука, 1987. 432 с.
 11. Моисеева Т. А., Мясоедова Т.Н., Петров В.В., Кошелева Н.Н. Разработка газочувствительного элемента на основе пленок оксидов меди для датчика аммиака. *Инженерный вестник Дона*. 2012, (4).
 12. Надда М.З., Петров В.В., Шихабудинов А.А. Исследование свойств нанокompозитного материала для высокочувствительных сенсоров диоксида азота. *Инженерный вестник Дона*. 2012, (4).
 13. Тихов С.В., Павлов Д.А., Шилаев П.А., Шоболов Е.Л., Оськин А.А. Увеличение чувствительности к водороду кремниевого диода Шоттки путем модификации микрорельефа поверхности полупроводника. *Письма в ЖТФ*. 2002, (9), 1–5.
 14. Lang D.V. Deep Level Transient Spectroscopy: A New Method to Characterize Traps in Semiconductors. *J Appl Phys*. 1982, 7, 3023–3032.
 15. Абдурахманов К.П., Куликов Г.С., Лебедев А.А. и др. Исследования поведения примесей марганца и никеля при диффузионном легировании кремния. *ФТП*. 1991, 25(6), 1075–1078.
 16. Захаров А.Г., Богданов С.А., Набоков Г.М. *Определение свойств структур твердотельной электроники методами емкостных характеристик*. Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2009. 108 с.
 17. Богданов С.А., Захаров А.Г. Вольт-фарадные характеристики МДП-структур с учетом однозарядного глубокого энергетического уровня. *Известия вузов. Северо-Кавказский регион*. 2007, (5), 22–24.
 18. Weiz P.B. Effect on Electronic Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorptions and Catalysis. *J. Chem Phys*. 1953, 21, 1531–1538.
 19. Богданов С.А. Моделирование газовой чувствительности кондуктометрических сенсоров на основе неоднородных полупроводников. *Нано- и микросистемная техника*. 2013, (9), 2–6.
 20. Милнс А. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках*. М.: Мир, 1977. 562 с.
 21. Богданов С.А., Захаров А.Г., Писаренко И.В. Влияние многозарядных примесных центров на распределение потенциала в приповерхностной области полупроводника. *Инженерный вестник Дона*. 2013, (1).

Поступила 11.09.13

Summary

This work is devoted to the research of composition and structure modification features of the silicon surface under the electrical discharge machining (EDM) for the gas sensor sensitive layer generation. Atomic force microscopy, dynamic spectroscopy of deep-lying levels and voltage-capacitance characteristics methods were used for the study of electrophysical properties of silicon subject to the EDM with the energy of 0.4 J by the nickel electrode and then annealed in the nitrogen atmosphere at the temperature of 1000°C within an hour. It is shown that the EDM of silicon by the nickel electrode gives an advanced surface micro relief, changing the values of the irregularity height more than 8-fold and of roughness more than 11-fold. This results in the increase in the values of the density of the surface states by the order of magnitude to $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. In addition, in the forbidden zone of silicon, the acceptor deep-lying levels with ionization energies of 0.24 eV, 0.34 eV, 0.4 eV and 0.55 eV were discovered. The bend of the energy bands, arising on the semiconductor surface, which is caused by the non-uniform distribution of deep-lying levels, generated during the EDM and the high density of surface states, as well as the advanced surface micro relief, have a significant impact on sorption processes on the surface of sensitive layers of gas sensors, their sensitivity and selectivity.

Keywords: gas sensor, sensitive layer, selectivity, gas sensitivity, surface morphology, electrical discharge machining, deep-lying level, atomic force microscopy, dynamic spectroscopy of deep-lying levels, density of surface states.

Электропроводность и диэлектрические свойства композитов ПЭВП/ TlInS_2

М. М. Кулиев, Р. С. Исмаилова

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика,
e-mail: musafir_g@rambler.ru, rafiqa55@rambler.ru*

Из гомогенной смеси порошков полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полупроводника TlInS_2 методом горячего прессования получены композиты полимер/полупроводник. Изучены их электропроводность (σ_{ac}) и диэлектрические характеристики (ϵ' и ϵ'') в зависимости от объемного содержания сегнетоэлектрика TlInS_2 (0–60%), температуры (20–150°C) и частоты ($10^2 - 10^6$ Гц) измерительного электрического поля. Полулогарифмический график проводимости от температуры, то есть кривая $\ln \sigma_{ac} - \text{температура}$, содержит три участка: первый из них соответствует низкотемпературной части кривой, где σ_{ac} слабо зависит от температуры, и два других, где σ_{ac} сильно зависит от последней. График зависимости σ_{ac} от частоты для композитов ПЭВП + TlInS_2 показывает, что в низкочастотной области σ_{ac} растет экспоненциально, а в высокочастотной имеет место ее нелинейный рост. Наблюдаемое уменьшение ϵ' с увеличением частоты отражает процесс диэлектрической релаксации. Этот релаксационный процесс подтверждается также максимумом графика $\epsilon''(f)$ при 10 кГц. Предполагаем, что релаксационные процессы в композитных структурах ПЭВП + TlInS_2 обусловлены межфазовой поляризацией, локальной подвижностью полярных элементов и коротких сегментов основной цепи полимера.

Ключевые слова: полимерные композиты, проводимость, частота, диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая релаксация.

УДК 541.64:539.26:537.529

ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким применением электроактивных полимерных композитов (ЭАПК) с микро- и наноразмерными сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми наполнителями в таких перспективных областях техники, как радио-, опто- и акустоэлектроника, нелинейная оптика, вычислительная и копирующая техника и др., вопросы получения новых ЭАПК и изучения их свойств стали наиболее актуальными проблемами полимерной физики и современного материаловедения [1–4]. В этих системах совмещаются высокая технологичность полимеров и уникальные электрические свойства наполнителей, что позволяет получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии при небольших вариациях одного из компонентов. Однако вследствие неоднородности распределения частиц наполнителя в объеме полимера даже при хорошем перемешивании исходных компонентов непредсказуемо или даже противоречиво ведут себя характеристики полимерных композитов, происходит их изменение при воздействии температуры, внешнего электрического поля, различного рода ионизирующего излучения, механического напряжения и т.д. Расширение практического применения композитов ограничивается отсутствием детальной информации о процессе электропереноса в структуре при различ-

ных напряженностях и частотах прикладываемого электрического поля, температурной зависимости электрофизических характеристик в условиях нагрева–охлаждения и т.д. Несмотря на интенсивные исследования в последние годы свойств композитных многослойных структур [5–10], механизм переноса носителей заряда в них до сих пор остается недостаточно изученным. В частности, не выяснен механизм захвата носителей, их удержания и эмиссии из локализованных состояний, определяющий параметры некоторых эффектов в композитных пленках, также не до конца понятна роль промежуточного слоя – границы раздела фаз полимер–наполнитель и процессов, возникающих на границе электрода с образцом (на интерфейсе), из-за специфики изменения электронных состояний на поверхности композита. На электронную структуру контакта заметно влияют появление объемных зарядов на локализованных поверхностных уровнях, формирование электростатического барьера, сдвиг уровней заполненных и не заполненных электронных состояний в полимере и др. [7]. Так как в настоящее время обсуждаемые механизмы переноса зарядов через интерфейс и по объему композитного образца в значительной степени умозрительны, преимущество отдается экспериментальным методам изучения особенностей интерфейсов и электрических характеристик композитных материалов.

В работе [5] отмечается, что при разработке реальных электронных устройств одним из важнейших параметров является их быстродействие, определяемое во многом скоростью релаксационных процессов. И в связи с этим важно изучать механизмы поляризации и температурных зависимостей энергии активации поляризационных процессов в изучаемых материалах. Однако температурные и частотные исследования релаксационных процессов в композитных материалах на переменном поле по-прежнему являются малоизученными. Поэтому считаем целесообразным продолжение изучения электропроводности и диэлектрических свойств полимерных композитных материалов на переменном токе в широком температурном и частотном диапазонах. С точки зрения возможности практического применения полимерных композитов в пластиковой электронике сведения о характере распределения времен электрической релаксации необходимы для оценки быстродействия получаемого композита.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию устойчивости свойств сформированных модельных макросистем диэлектрик–полупроводник в зависимости от объемной концентрации полупроводника x , температуры T и частоты f приложенного внешнего электрического поля. Для изучения устойчивости электрофизических параметров макросистем исследовались температурно-частотные зависимости удельной объемной электропроводности σ_{ac} в переменном электрическом поле, действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ в композициях диэлектрик–полупроводник от объемной концентрации наполнителя x и температуры T при прямом и обратном изменении. Одной из целей работы было определение вида зависимостей Коула-Коула от температуры.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве диэлектрика (матрицы) был выбран порошкообразный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 20806-024, средняя молекулярная масса которого равнялась 95000, степень кристаллизации – 52%, температура плавления – 130°C, плотность – 958 кг/м³. Выбор ПЭВП как матрицы был продиктован в основном хорошими диэлектрическими свойствами и технологичностью материала. Наполнителем служил полупроводник – сегнетоэлектрик TiInS_2 , диэлектрическая проницаемость которого $\epsilon \approx 38$.

При изготовлении пленочных образцов ненаполненного ПЭВП и композитов на его основе применялась технологическая схема, использующая операции:

- механическое дробление полупроводника и получение путем просеивания через сито порошка с размерами частиц не более 50 мкм;

- смешивание порошкообразного полупроводника с порошком ПЭВП (размеры частиц не более 300 мкм) в фарфоровой ступке;

- прессование гомогенной смеси порошков компонентов в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа с выдержкой при температуре 150°C в течение 5 мин и получение методом горячего прессования образцов композитов в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной порядка 170 мкм;

- с целью обеспечения надежного электрического контакта между образцом и электродами из нержавеющей стали впрессовывание на обе рабочие поверхности образцов электродов из тонкой алюминиевой фольги толщиной 7 мкм с последующим охлаждением в смеси вода–лед (режим закалки).

При получении варьировалась концентрация исходных компонентов. Все указанные в работе концентрации объемные. Режим изготовления композита позволяет получить повторяющиеся электрофизические параметры (электрическое сопротивление, емкость, диэлектрические потери, добротность) для основного количества образцов при одной и той же концентрации. Отдельные образцы, которые имели параметры, отличные от параметров основной группы (количество их было невелико), не учитывались при анализе. Предполагается, что наполнитель распределен в композите достаточно равномерно.

Данные материалы исследовались на плоских конденсаторах по двухэлектродной системе в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора и конденсатора в диапазоне частот $10^2 - 10^6$ Гц и температуры 20–150°C при амплитуде измерительного напряжения $U = 1V$ с применением специальной экранированной и заземленной обогреваемой измерительной ячейки типа «сэндвич», имеющей систему измерительного и потенциального электродов с диаметрами 15 и 35 мм соответственно, как в прямом, повышая температуру T , так и в обратном, понижая T , направлениях. Температурные измерения проводились на частоте 1 кГц. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами из нержавеющей стали. Температура образца контролировалась с помощью термопары медь–константан. Центровка электродов обеспечивалась специальной оправкой в обогреваемой камере. Толщина испытуемых образцов определяла расстояние между электродами. Измерения емкости C , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, ac -проводимости σ_{ac} в переменных полях осуществлялись в направлении, перпендику-

лярном плоскости прессования образцов с помощью широкополосного прецизионного измерителя иммитанса типа Е7-20. Затем на основании измеренных значений указанных параметров и геометрических размеров образцов стандартными методами определялись величины действительной ϵ' ($\epsilon' = C \cdot d/\epsilon_0 S$, где S – площадь плоского образца; d – толщина пленки) и мнимой ϵ'' ($\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$) частей комплексной диэлектрической проницаемости измерительной ячейки с образцом.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты исследований температурно-частотной дисперсии σ_{ac} проводимости, действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ , диаграммы Коула-Коула $\epsilon''(\epsilon')$ ПЭВП и композиционных материалов на основе полиэтиленовой матрицы представлены на рис. 1–4.

2.1. Температурно-частотная дисперсия σ_{ac} проводимости

Исследования зависимости объемной удельной электропроводности σ_{ac} композиционных материалов на основе ПЭВП (значение σ_{ac} для ненаполненного ПЭВП составляет $\sim 2,85 \cdot 10^{-10}$ Ом $^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) от содержания в нем микрочастиц полупроводника – сегнетоэлектрика TlInS_2 показали (данные не представлены в виде отдельного рисунка), что для проводимости выделяются два участка: сравнительно быстрый рост σ_{ac} при увеличении концентрации наполнителя от нуля до 20% и более пологий на участке увеличения до 60%. Получены линейные аппроксимации участков кривой, в точке пересечения которых определен порог протекания электрического тока, составляющий 25–30%. С увеличением концентрации σ_{ac} композита увеличилась до $1,75 \cdot 10^{-7}$ (Ом·м) $^{-1}$ для ПЭВП + 60% TlInS_2 . Уменьшение степени увеличения σ_{ac} композитов после образования перколяционного кластера (пологий участок), согласно выводам [8], означает, что вклад в проводимость дополнительных каналов в кластере частиц, образующих при увеличении концентрации последних выше перколяционного порога, существенно меньше суммарной проводимости каналов, образовавшихся при формировании перколяционного кластера на пороге перколяции. При введении микрочастиц TlInS_2 до 60% наблюдается увеличение удельной электропроводности ПЭВП на три порядка. Можно считать, что рост электропроводности обусловлен увеличением концентрации носителей.

На рис. 1а представлены типовые результаты измерений зависимости логарифма удельной проводимости композитов ПЭВП + $x\%$ TlInS_2 от обратной температуры. Как видно из рисунка, температурные зависимости проводимости, представленные в координатах $\ln \sigma_{ac} - 1/T$, имеют сложный вид. При увеличении температуры до 60–70°C проводимость ПЭВП и композитов, наполненных до 40% (кривые 1–3), практически остается постоянной (I область), затем начинает сравнительно резко уменьшаться при дальнейшем увеличении температуры и достигает минимума перед началом температурного интервала плавления (110–115°C) кристаллитов матрицы (II область), а потом увеличивается (III область). Линейный характер температурной зависимости логарифма удельной проводимости в II и III областях свидетельствует об экспоненциальной зависимости σ_{ac} в соответствующих областях. Анализ углов наклона этих прямых показывает, что для ненаполненного ПЭВП и композитов с концентрацией наполнителя до 20% наклон во II области, как видно из графиков, больше, чем в III, а для композитов с концентрациями 40–60% они практически одинаковые.

Следовательно, можно предполагать, что для этих композитов действуют, по крайней мере, два механизма проводимости, которые можно обнаружить в соответствующих интервалах температуры с различными энергиями активации. Уменьшение проводимости с ростом температуры свидетельствует об электронной проводимости образцов и обусловлено освобождением электронов из энергетических ловушек в процессе нагрева, которое снижает долю электронной составляющей общей проводимости. Увеличение σ_{ac} в III области, видимо, обусловлено как увеличением сегментальной подвижности полимерной матрицы, так и носителями тока, поставляемыми частицами TlInS_2 . Увеличение объемного содержания TlInS_2 до 60% (кривая 4) приводит к незначительному росту проводимости при низких (до 80°C) температурах. Выше 80°C ход зависимости $\ln \sigma_{ac}(10^3/T)$ идентичен графикам образцов композитов с объемными содержаниями до 40%. Следует отметить, что с увеличением объемного содержания TlInS_2 температура, при которой начинается увеличение проводимости (III область), сдвигается в сторону высоких температур на 15°C.

Как было отмечено ранее, исследование электропроводности σ_{ac} проводилось в прямом и обратном направлениях – при повышении температуры до 150°C и понижении до комнатной. Так как для ПЭВП и композитов с концентрацией TlInS_2 до 40% разница между прямыми и обрат-

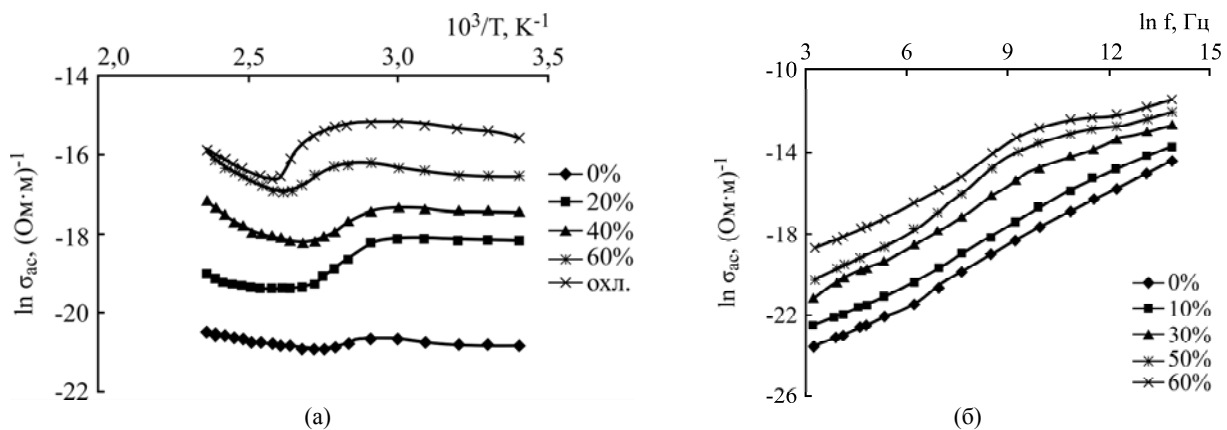


Рис. 1. Зависимости логарифма проводимости композитов ПЭВП + TlInS₂ от температуры (а) и логарифма частоты (б) приложенного электрического поля.

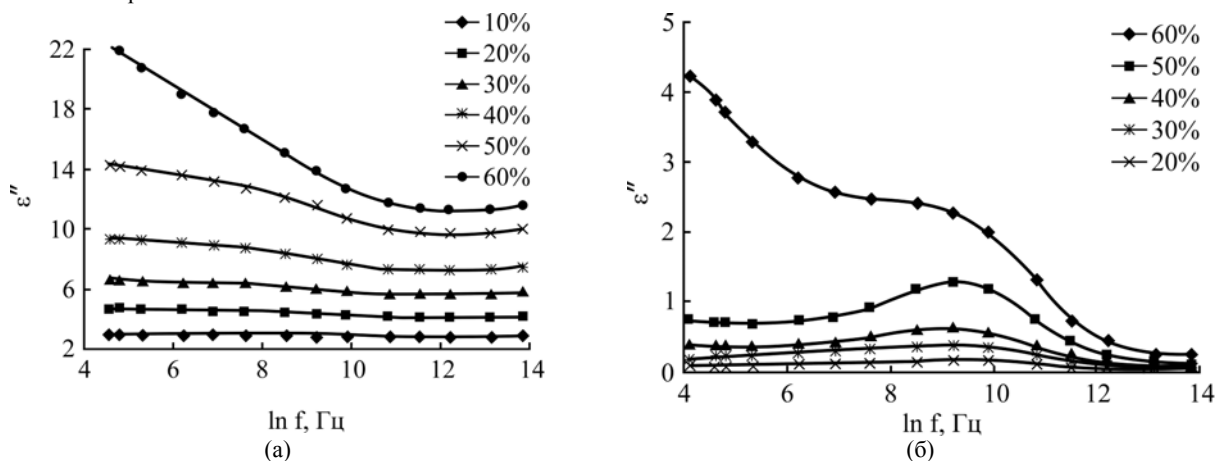


Рис. 2. Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитов ПЭВП + TlInS₂ от логарифма частоты приложенного электрического поля.

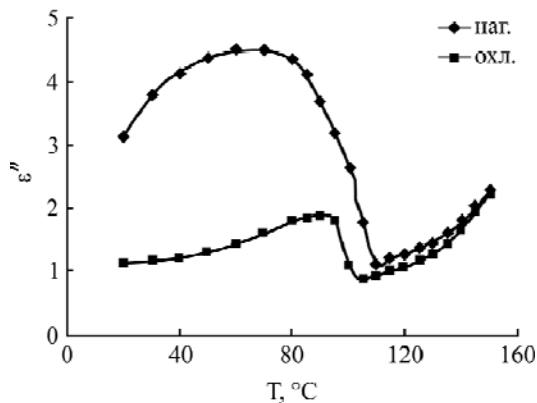


Рис. 3. Температурная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости для образца композита ПЭВП + 60% TlInS₂ в условиях нагрева-охлаждения.

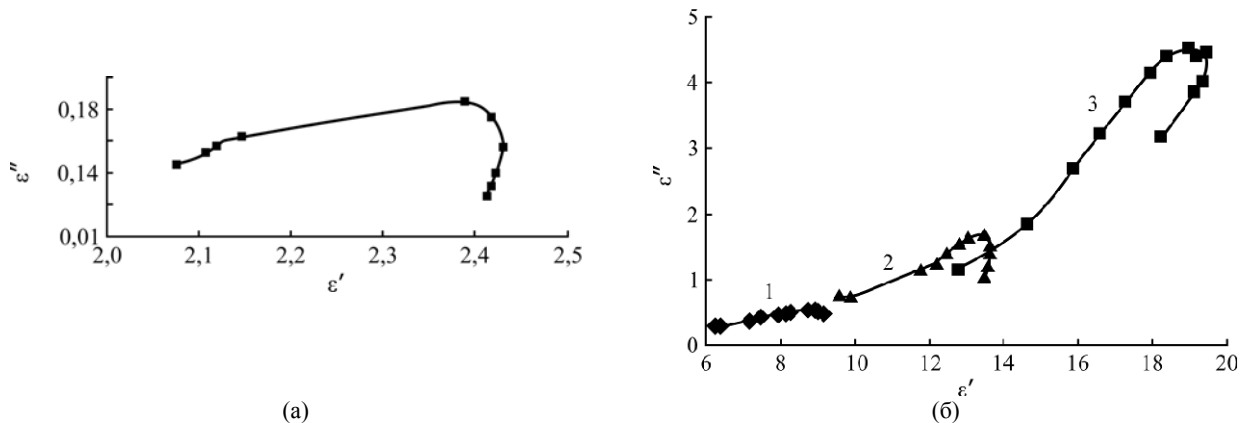


Рис. 4. Диаграммы Коула-Коула $\epsilon''(\epsilon')$ для ПЭВП (а) и образцов композита ПЭВП + TlInS₂ (б), %: 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60 TlInS₂.

ными значениями проводимости при комнатной температуре была невелика или вовсе отсутствовала, на рис. 1а изображен полученный экспериментально размах для композита ПЭВП + 60% TlInS₂. Из представленной зависимости $\sigma_{ac}(10^3/T)$ следует, что охлаждение материала вызывает спад проводимости и проводимость обратного хода $\ln\sigma_{ac}(10^3/T)$ ниже, чем прямого хода, и практически повторяет ход изменения удельной проводимости от температуры при нагреве. С уменьшением температуры различие между проводимостями прямого и обратного хода $\ln\sigma_{ac}(10^3/T)$ усиливается.

Зависимости электропроводности в переменных полях σ_{ac} от частоты электрического поля композитов ПЭВП/TlInS₂ различных концентраций при $T = 20^\circ\text{C}$ в двойном логарифмическом масштабе представлены на рис. 1б. Все зависимости характеризует общее свойство – возрастание проводимости с ростом частоты. Для сравнения на этом же рисунке показана частотная зависимость чистого ПЭВП. При этом видно, что зависимость $\sigma_{ac}(f)$ для ПЭВП в логарифмических координатах обнаруживает два линейных участка. Это свидетельствует о степенной зависимости проводимости от частоты ($\sigma_{ac} \sim f^S$, где S – параметр, определяемый природой механизма проводимости). Такой характер зависимости $\sigma_{ac}(f)$, согласно [6], говорит о прыжковом механизме переноса заряда. Для ПЭВП на обоих участках параметр $S < 1$ (0,6 и 0,8 соответственно), что указывает на существование неомического переноса заряда. Выше частоты $1 \cdot 10^3$ Гц область сравнительно слабой ($S \approx 0,6$) зависимости проводимости (I участок) переходит к более сильной ($S \approx 0,8$) области (II участок). А для образцов композитов с концентрацией TlInS₂ до 60% после низкочастотной линейной области обнаруживается «аномальная» область, которая не описывается уравнением $\sigma_{ac} \approx \sigma_{dc} + \sigma_{rel}$, где σ_{dc} – проводимость на постоянном токе, а σ_{rel} – релаксационная часть электропроводности, определяемая совокупностью релаксационных процессов в полимере, наполнителе и на межфазной границе. Авторы [6] считают, что появление данной области с увеличением концентрации полупроводникового наполнителя соответствует межфазной поляризации, связанной с существованием свободных носителей заряда в системе, которые мигрируют под влиянием приложенного поля, накапливаясь на границе раздела между средами с существенными различными диэлектрическими проницаемостями и проводимостями, обуславливающими появление межфазной поляризации (Максвелл-Вагнеровская релаксационная поляризация).

2.2. Температурно-частотная дисперсия ϵ' и ϵ''

Результаты изучения зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' составляющих комплексной диэлектрической проницаемости матрицы ПЭВП (в виде отдельного рисунка не представляется) показали, что в интервале исследуемых частот с увеличением f от 10^2 до 10^6 Гц действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости практически остается постоянной, при этом максимум мнимой ее части наблюдается при $f = 2 \cdot 10^4$ Гц.

На рис. 2 приведены результаты исследования частотных зависимостей ϵ' (а) и ϵ'' (б) композиционных полимерных материалов на основе ПЭВП с различным объемным содержанием наполнителя TlInS₂. Видно, что с повышением концентрации наполнителя (с ростом электропроводности) до 60% действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости при частоте 10^2 Гц увеличиваются соответственно примерно в 10 и 2,5 раза по сравнению с полимерной матрицей, и при изменении частоты внешнего электрического поля от 10^2 до 10^6 Гц ϵ' и ϵ'' композитов с объемными содержаниями наполнителя до 30% слабо зависят от частоты. С повышением концентрации наполнителя от 30 до 60% степень изменения (уменьшения) ϵ' увеличивается и в случае композита ПЭВП + 60% TlInS₂ значение ϵ' снижается примерно в 1,9 раза, а параметр $\Delta\epsilon = (\epsilon_c - \epsilon_\infty)$, где ϵ_c и ϵ_∞ – соответственно низкочастотная и высокочастотные диэлектрические проницаемости, описывающие полную ширину дисперсии, оказывается равным 10,6. При этом в частотной зависимости максимум мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композитов до 50% концентрации наполнителя наблюдается при $f_m = 1 \cdot 10^4$ Гц (происходит смещение f_m в область более низких частот внешнего электрического поля по сравнению с чистым ПЭВП), а относительная высота пика в максимуме увеличивается с ростом концентрации (электропроводности), что свидетельствует о сильно выраженной релаксационной поляризации в этих композитах. Смещение f_m в область низких частот может быть обусловлено увеличением энергии активации процессов поляризации, за счет взаимодействий, возникающих в ПЭВП, индуцируемым нагревом материала полярных элементов с частицами TlInS₂, которые обладают доменной поляризацией. С другой стороны, и захват носителей заряда молекулой полимера ведет к повышению поляризуемости захватившего носитель мономера и увеличению полярных свойств матрицы в целом. Фактор диэлектрических потерь ϵ''

композита ПЭВП + 60% TlInS₂ с увеличением частоты от 10² до 10⁶ Гц не обнаруживает максимума и уменьшается примерно в 16 раз. Исчезновение максимума $\varepsilon''(f)$ указывает на слабый релаксационный процесс [8] в этом композите. В высокочастотной области поведение частотных зависимостей ε' и ε'' композитов ПЭВП + TlInS₂ схоже с аналогичными зависимостями чистого полимера. Однако при низких частотах с увеличением содержания TlInS₂ в исходной смеси наблюдается область сильной частотной зависимости. Полученные нами результаты по исследованию зависимости $\varepsilon''(f)$ подтверждают выводы работы [9] о том, что с ростом сквозной электропроводности относительная высота пика в максимуме снижается, при $\sigma_{dc} = \sigma_1$, где $\sigma_1 = \varepsilon_0(\Delta\varepsilon)/(8\tau)$, на кривой $\varepsilon''(f)$ наблюдается точка перегиба. При $\sigma_{dc} > \sigma_1$ максимумы в зависимости $\varepsilon''(f)$ исчезают.

Интересен также вопрос поведения фрактальных цепей при нагревании – как следует из рис. 3 (кривые приведены как для режима нагревания, так и для режима охлаждения в рамке одного цикла нагревание–охлаждение), абсолютное значение мнимой части диэлектрической проницаемости в исследуемых образцах с увеличением температуры растет, проходит через максимум при 70°C, затем резко уменьшается, достигая минимума при 110°C (температура плавления кристаллитов матрицы), а дальше с увеличением температуры вновь наблюдается рост $\varepsilon''(T)$. При нагреве и охлаждении вид кривых $\varepsilon''(T)$ практически не различается. Однако значения ε'' при нагревании выше, чем при охлаждении, температурный гистерезис проявляется при $T < 110^\circ\text{C}$, положения пиков ε'' , наблюдающихся при охлаждении и нагреве в композитном образце, значительно смещены к низким температурам (температура максимума ε'' при охлаждении равна 90°C), а температура минимума ε'' незначительно (на 5°C) смещена к высоким температурам. Полученный результат (см. рис. 3) – уменьшение фактора диэлектрических потерь в обратной ветви – согласуется с данными рис. 1а – уменьшением проводимости в обратной ветви.

На основании полученных экспериментальных данных были построены диаграммы Коула-Коула для материала матрицы и композита ПЭВП + TlInS₂ (рис. 4а,б) в случае изменения температуры. Выявлены изменения данной зависимости, возникающие при стабилизации частиц TlInS₂ в матрице ПЭВП. Из диаграммы следует существование недебаевского механизма релаксации с широким распределением времен релаксации, то есть исследованные образцы материалов отличаются не одним временем релаксации,

им свойствен целый их спектр. Характер полученной зависимости показывает, что полимерная матрица и композиты отличаются значительным набором вариантов полярных элементов. Это еще раз доказывает, что изначально неполярный материал ПЭВП приобретает полярные свойства при получении (в результате частичного окисления) и после стабилизации в нем частиц TlInS₂. Исходя из этого, можно считать, что стабилизация в объеме полимера частиц наполнителя приводит к формированию широкого набора полярных элементов, возникающих на границе частица–полимерная матрица [10], разброс параметров которых предположительно связан с тем, что условия возникновения диполей меняются от одной межфазной границы к другой.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований по изучению устойчивости электрических и диэлектрических свойств полупроводниксодержащих композитов на основе матрицы из полиэтилена высокой плотности в зависимости от частоты f приложенного электрического поля, концентрации x наполнителя TlInS₂ и температуры T при прямом и обратном изменениях помогут более полному выявлению законов и механизмов, описывающих процессы электропроводности и диэлектрической поляризации в модельных композиционных макросистемах.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы зависимости ас–проводимости, действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композитов ПЭВП/TlInS₂ и рассмотрены особенности этих кривых.
2. Показано, что для композитной системы ПЭВП/TlInS₂ действуют, по крайней мере, два механизма проводимости.
3. Установлено существование сильно выраженной релаксационной поляризации в композитной системе ПЭВП/TlInS₂.
4. Выявлены изменения в зависимости функции $\varepsilon''(\varepsilon')$, возникающие при стабилизации частиц TlInS₂ в матрице ПЭВП в случае изменения температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чмырева В.В. *Электрофизические свойства полимерных композиционных материалов с сегнетоэлектрическими наполнителями*. Автореф. дисс. канд. хим. наук. ИСПМ РАН, 2004.
2. Лушейкин Г.А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы. *ФТТ*, 2006, **48**(6), 963–964.
3. Tomer V., Polizos G., Randall C.A. and Manias E. Polyethylene Nanocomposites Dielectrics: Implications of Nanofiller Orientation on High Field Proper-

- ties and Energy Storage. *J Appl. Phys.*, 2011, **109**(7), 074113/11.
4. Кулиев М.М., Исмаилова Р.С. Диэлектрические и электрические свойства композитов с пьезоэлектрическим наполнителем. *Пластич. массы*, 2012, (4), 10–13.
 5. Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д. Термодиэлектрические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления. *ЖТФ*, 2008, **78**(12), 65–69.
 6. Kuliev M.M., Samedov O.A., Ismayilova R.S. The Temperature-frequency Dispersion of the Dielectric Characteristics of Composite Materials Based on Polyethylene with TlInS₂ Inclusions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2012, **40**(2), 91–96.
 7. Коломов С.А., Аляев Ю.Г. О влиянии свойств подложки на электронную структуру интерфейсов органических пленок на неорганических подложках. *ЖТФ*, 2007, **54**(4), 61–66.
 8. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями. *ФТТ*, 2012, **54**(10), 1993–1998.
 9. Богатин А.С., Лисица И.В., Богатина С.А. Влияние сквозной проводимости на определение характеристик процессов релаксационной поляризации. *Письма в ЖТФ*, 2002, **28**(18), 61–66.
 10. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. Поверхностные состояния на границе наночастица – полимерная матрица. *Письма в ЖТФ*, 2004, **30**(8), 40–45.

Поступила 16.10.13

После доработки 20.02.14

Summary

Polymer/semiconductor composites with a controlled spatial distribution of fillers (TlInS₂) based on the high density polyethylene (HDPE) have been prepared from a homogeneous mixture of powder components by hot-pressing. Their electrical conductivity (σ_{ac}) and dielectric characteristics (ϵ' and ϵ''), as a function of ferroelectric semiconductor volume fraction (0–60%), temperature (20–150°C), and frequency (10^2 – 10^6 Hz) of the measuring electrical field, have been studied. It was found that a semilogarithmic plot of the conductivity vs temperature, i.e., the $\ln\sigma_{ac}$ – temperature curve, consists of three regions, one of them being confined to the lower temperature portion of the curve where σ_{ac} varies but slightly with the increase of temperature; while in two others the value of σ_{ac} shows a much stronger temperature dependence. A plot of σ_{ac} vs frequency for the HDPE + TlInS₂ composites reveals that σ_{ac} increases exponentially in a low frequency region and shows a nonlinear conduction at higher frequencies. The observed decrease in ϵ' at the increase of frequency reflects a dielectric relaxation. This relaxation process was also detected on the $\epsilon''(f)$ plot by a loss peak at around 10 kHz. We have noticed the relaxation processes in composite structures of HDPE + TlInS₂ attributed to the interfacial polarization, local motions of polar side groups and of small segments of the main polymer chain.

Keywords: polymer composites, ac-conductivity, frequency, dielectric permeability, dielectric relaxation.

Об устойчивости дефектов структуры электрохимических покрытий

А. В. Звягинцева, Ю. Н. Шалимов

Воронежский государственный технический университет,
ОАО НКТБ «Феррит»,
ул. Генерала Лизюкова, 3-248, г. Воронеж, 3904053, Россия,
e-mail: zvygincevaav@mail.ru, shalimov_yn@mail.ru

Рассмотрены условия образования гидридов металлов при их катодном восстановлении при параллельных реакциях катиона Me^{n+} и H^+ . Установлено, что такое взаимодействие обусловлено как возможностью внедрения атома водорода и его локализации в структуре металла, например в междоузлиях, так и способностью образования гидридов по дефектам структуры металла. Показано, что энергетика процессов взаимодействия металла с водородом в технологиях металлургии и гальваностегии различается. Поэтому нами изучены некоторые механизмы взаимодействия водорода с электролитическими металлами и сплавами. Отмечается исключительная роль дефектов структуры, по которым возможно образование связей Me-H. Установлено, что устойчивые дефекты могут быть использованы для аккумуляции водорода в гидридной форме.

Ключевые слова: гидрид металла, плотность тока, внутреннее трение, магнитная восприимчивость, потенциал восстановления водорода.

УДК 544.6.018

ВВЕДЕНИЕ

Анализ приоритетных направлений в энергетике, представленных в отечественной и зарубежной литературе [1–13], позволяет сделать вывод о возрастающем интересе к использованию водородных соединений металлов для безопасного и энергетически выгодного способа хранения и транспортировки водорода. Однако основные усилия, как правило, прилагаются для исследования поведения металлов и сплавов, полученных металлургическим методом. Что касается возможности применения электрохимических систем в качестве накопителей водорода, то эти сведения нуждаются в более широком освещении.

Развитие этого направления в настоящее время осуществляется также учеными России и Украины. Важно отметить, что в научных публикациях по гальваностегии [14–18] внимание в основном уделяется проблеме удаления водорода из электрохимических систем (металлов и сплавов), являющегося компонентом, обуславливающим ухудшение физико-механических свойств (появление водородной хрупкости). Исследования, проводимые в этом направлении, по-прежнему являются одними из важнейших в электрохимии.

В материалах данной статьи нашли отражение проблемы применения электрохимических систем для аккумуляции водорода. Это направление научной деятельности получило развитие в российских научных школах.

Химическое соединение водорода в форме металлических гидридов является привлекательной альтернативой традиционному способу хранения, которому в последнее время уделялось большое внимание. Множество металлов и сплавов реагируют с водородом согласно уравнению



где M – металл, сплав твердого раствора или интерметаллид; s – атомное отношение водорода к металлу.

Реакция экзотермическая и обратимая, то есть водород может быть восстановлен путём нагрева гидрида. Для оптимизации процессов аккумуляции водорода в форме гидридов необходимо определить потенциальные возможности элементов хранения, которые могут быть представлены отдельными металлами Периодической системы Д.И. Менделеева или их сплавами.

На рис. 1 представлены элементы, образующие активные соединения с водородом и способные обеспечить высокую степень аккумуляции топлива (водорода) и его безопасное хранение.

Из этого состава целесообразно исключить элементы подгруппы VIII (палладий, платина и другие металлы), относящиеся к классу благородных металлов, а также редкоземельные элементы (лантаноиды). Перспектива их использования в качестве аккумуляющих систем хранения водорода экономически нецелесообразна, поскольку высокая стоимость таких устройств не

IA	IIA												IIIB		
Li	Be														
Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	II B	Al			
K	Ca	Se	Ti	V	Cr*	Mn*	Fe*	Co*	Ni*	Cu	Zn	Ga	IVB		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo*	Tc*		Rh*	Pd		Cd	In	Sn		
Cs	Ba	La	Hf	Ta								Tl	Pb		
		Ac													
Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk								

Ионные гидриды *Ionic hydrides*
 Ковалентные гидриды *Covalent hydrides*
 Металлические гидриды *Metallic hydrides*

* Металлы, формирующие гидриды под давлением водород от 1 атм. (0,1 атм.) и выше.
 * Metals requiring hydrogen pressure greater than 1 atm. (0,1 MPa) to form hydrides.

Рис. 1. Металлы, склонные к образованию гидридов.

позволяет конструировать аккумуляторы массового производства. Применение редкоземельных элементов (III A группа – лантаноиды и актиноиды) также не имеет перспективы вследствие ограниченных запасов этих элементов в составе земной коры или наличия радиоактивного излучения практически всех изотопов.

Металлы побочных подгрупп (IVA и VA) могут образовывать гидриды и использоваться для аккумуляции водорода, например, электронная конфигурация $4s^23d^2$ и $4s^23d^3$ позволяет получить гидриды соответствующих металлов – Ti и V. Гидриды металлов этих подгрупп способны образовывать устойчивые соединения с водородом, термическое разложение которых происходит при температурах 150–200°C. Для металлов этих подгрупп, имеются определенные электрохимические ограничения. Это вызвано как особенностями разряда катиона гидроксония H_3O^+ на катоде при одновременном восстановлении его с металлами высокой химической активности (Ti, V, Zr), так и наличием оксидной пленки на поверхности этих металлов в растворах электролитов. Кроме того, при электрохимическом формировании гидридов возможно получение гидридов металлов в газообразном состоянии (TiH_4).

При одновременном восстановлении катиона металла Me^{n+} до атомарного состояния и разряде катиона H^+ возрастает вероятность образования соединений типа $Me-H$, так как атом восстановленного металла находится в активной форме. Поэтому, на наш взгляд, наиболее перспективным методом аккумуляции водорода является электрохимический способ восстановления

катиона гидроксония из водных растворов электролитов.

Исходя из расположения элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева, можно сделать вывод, что некоторые переходные металлы, например, Ni, Cr, Fe, полученные методом гальваностегии, могут легко взаимодействовать с водородом при их катодном восстановлении [19].

Экспериментальные данные, полученные авторами, позволяют сделать заключение, что эти металлы способны образовывать гидриды на катоде при их электрохимическом восстановлении из водных растворов электролитов [20]. Также было установлено, что такая возможность повышенного содержания водорода в структуре электролитического хрома объясняется повышением концентрации дефектов структуры в единице объема металла. Кроме того, в работе [21] показано, что наличие компонентов некоторых неметаллов, например, бора в электрохимическом сплаве Ni-B, приводит к увеличению вероятности образования гидридных соединений в структуре металлов.

Гидриды разделяются на три типа (некоторые из них могут иметь несколько свойств связей, например, быть металл-ковалентными): металлические, ионные и ковалентные.

Ионные гидриды, как правило, создаются при высоких давлениях (~ 100 атм.) и при температурах больше 100°C. Типичные представители — гидриды щелочных металлов. Интересной особенностью ионных гидридов является большая степень плотности атомов, чем в исходном веществе.

Ковалентные гидриды практически не находят применения из-за малой стабильности и высокой токсичности используемых металлов и интерметаллидов. Типичный представитель — гидрид бериллия, получаемый методом «мокрой химии»: реакцией диметилбериллия с литийалюмогидридом в растворе диэтилового эфира [3].

Металлические гидриды можно рассматривать как сплавы металлов с водородом. Эти соединения отличаются высокой электропроводностью, как и материнские металлы. Металлогидриды образуют почти все переходные металлы. В зависимости от типов связей они могут быть как ковалентными (например, гидрид магния), так и ионными. Практически все металлогидриды требуют высоких температур для дегидрирования (реакции отдачи водорода).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБЛЕМЫ

При взаимодействии водорода с металлом не только изменяются физико-механические свойства образующейся структуры Me–H, но и появляется возможность оценить динамику процесса взаимодействия водорода со структурой металла при образовании нового соединения. По нашему мнению, водород, взаимодействуя с металлами, может дать четкую информацию о динамике образования гидридов в процессе катодного получения последних.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) используется для изучения свойств парамагнитных частиц [22]. К этим частицам относят свободные радикалы и комплексы металлов переменной валентности (такие как Fe, Cu, Co, Ni, Mn). В основе метода ЭПР лежит поглощение электромагнитного излучения радиодиапазона неспаренными электронами, находящимися в магнитном поле [22, 23].

Необходимое условие поглощения – равенство энергии падающего кванта ($h\nu$) и разности энергий между уровнями электронов с различными спинами ($g\beta H$):

$$\Delta E = h\nu = g\beta H, \quad (2)$$

где $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; ν – частота поглощения электромагнитного излучения; g – коэффициент, идентичный фактору спектроскопического расщепления Ланде, может быть выражен через полные квантовые числа s , p и d ; $\beta = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Гл, является элементарным магнитным моментом и носит название магнетон Бора для электрона; H – напряжённость внешнего магнитного поля.

Формула (2) выражает основное условие поглощения энергии электронами и является ос-

новным уравнением резонанса. Это условие обычно выполняется разверткой по полю, то есть варьированием H при постоянной частоте излучения ($\nu = \text{const}$).

Таким образом, энергетические уровни электронов, помещенных в магнитное поле, расщепляются в этом поле в зависимости от величины спинового магнитного момента и интенсивности магнитного поля (эффект Зеемана).

Если от изолированного электрона перейти к рассмотрению системы, содержащей большое число парамагнитных частиц, то поведение парамагнетика в магнитном поле будет существенно зависеть от взаимодействия парамагнитных частиц друг с другом и с окружающими их диамагнитными частицами. Эти взаимодействия смогут способствовать установлению термодинамического равновесия, если почему-либо оно окажется нарушенным. Поэтому в статическом магнитном поле H , если достигнуто равновесное состояние и допустимо пользование законами распределения классической статистики, заселенности отдельных энергетических уровней N_1 и N_2 будут определяться в соответствии с распределением Больцмана, а именно:

$$\frac{N_{1/2}}{N_{-1/2}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g\beta H}{kT}}, \quad (3)$$

где $N_{1/2}$ и $N_{-1/2}$ – количество электронов на более высоком или более низком энергетическом уровне, соответствующем магнитному моменту электрона со спином $+1/2$ или $-1/2$.

Если на систему электронов, находящуюся в магнитном поле, падает электромагнитная волна, то при определенных значениях величины энергии падающих квантов происходят переходы электронов между уровнями. Под влиянием излучения электроны, находящиеся на более высоком энергетическом уровне, испускают энергию и возвращаются на нижний уровень. Это явление называется индуцированной эмиссией. Электроны же, находящиеся на нижнем уровне, поглощают энергию и переходят на более высокий энергетический уровень. Это явление называется резонансным поглощением. Поскольку вероятности одиночных переходов между энергетическими уровнями равны, а общая вероятность переходов пропорциональна количеству электронов, находящихся на данном энергетическом уровне, то поглощение энергии будет преобладать над ее излучением. Это связано с тем, что, как следует из распределения Больцмана, заселенность нижнего уровня выше заселенности верхнего энергетического уровня.

Заметим, что различие в уровнях энергии электрона в магнитном поле (а также и других заряженных частиц, обладающих спином,

например, у протонов) связано с наличием у электрона собственного магнитного момента. У спаренных электронов магнитные моменты скомпенсированы, и они на внешнее магнитное поле не реагируют, поэтому обычные молекулы не дают сигналов ЭПР. Таким образом, ЭПР позволяет обнаруживать и изучать свойства свободных радикалов (имеющих неспаренный электрон на внешней орбитали) и комплексов металлов переменной валентности (у которых неспаренный электрон принадлежит более глубоким электронным оболочкам). Эти две группы парамагнитных частиц часто называют парамагнитными центрами.

Метод ЭПР позволяет нам изучать свойства парамагнитных центров посредством спектров поглощения электромагнитного излучения этими частицами [24]. По основным характеристикам спектров (амплитуда, ширина линии, форма линии, g -фактор и сверхтонкая структура спектров) можно судить о свойствах парамагнитных частиц.

В ЭПР обычно используются спектрометры с $H \leq 30$ кЭ, и тогда $g\beta H \ll 1$. Если температура парамагнетика достаточно высока, так что $E_2 - E_1 = h\nu \ll kT$, то для объема, содержащего N_0 магнитных частиц, разность заселенностей пары уровней E_1 и E_2 равна:

$$N_1 - N_2 \approx N_0 \frac{h\nu}{kT}. \quad (4)$$

Это приводит к появлению в образце макроскопического магнитного момента:

$$M = \chi_0 H, \quad (5)$$

где M – намагниченность вещества; H – напряженность магнитного поля; χ_0 – статическая парамагнитная восприимчивость, применяемая при изучении поведения веществ в постоянных магнитных полях.

Основными параметрами спектров ЭПР являются интенсивность, форма и ширина резонансной линии, g -фактор, константы тонкой и сверхтонкой структуры.

Определение электронного парамагнитного резонанса даёт возможность оценить динамику процесса взаимодействия водорода с металлами при их совместном катодном восстановлении.

Магнитная восприимчивость образца зависит не только от электронного строения металла или сплава, но и от межатомного расстояния в системе сплава Me_1 – Me_2 . Этим, например, определяются особые магнитные свойства триады элементов – Fe, Co, Ni. Примером образования сплава с особыми магнитными свойствами является система Хейслера, образующая сплав со свойствами ферромагнетика из элементов, не

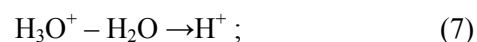
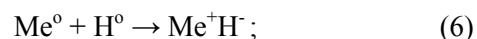
относящихся к этому классу, – Cr, Mn. При электронной структуре ${}_{24}\text{Cr}$ ($3d^5 4s^1$) и ${}_{27}\text{Mn}$ ($3d^5 4s^2$) становится возможным образование системы из двух парамагнетиков структуры, обладающей ферромагнитными свойствами.

Однако, нет основания полагать, что ферромагнитные материалы обладают наибольшим сродством к водороду при образовании гидридов следующими известными технологическими приемами:

1) насыщением металла при больших температурах и давлениях водородом;

2) электрометаллургической обработкой водородом металлов в расплавах (восстановительные процессы).

В ряде работ [19, 25] изучается механизм взаимодействия водорода с металлами при наличии двух параллельных процессов на катоде:



В указанных схемах реакций необходимо учитывать, что процесс дегидратации катионов гидроксония связан с затратой энергии от электрохимической системы, а процесс взаимодействия металла с водородом в общем уравнении теплового баланса имеет незначительный вклад.

Анализируя вышесказанное и учитывая, что при взаимодействии атома водорода с атомом металла суммарная магнитная восприимчивость, вероятнее всего, будет определяться не непосредственными магнитными характеристиками атома водорода, а его взаимодействием с атомом металла, который в свою очередь и будет влиять на магнитную восприимчивость образующейся системы. Теплота образования гидридов имеет относительно небольшое значение [3], и внести весомый вклад в общее уравнение теплового баланса не может. Поэтому учет их, очевидно, не может сказаться на общей картине диффузии катиона H^+ в глубь структуры катодно-восстанавливаемого металла.

В большей мере на процесс диффузии оказывает влияние фактор наличия водородных ловушек, образование которых связано с неоднородностями металлической структуры, как самого покрытия, так и основы металла. Установить этот факт возможно лишь при детальном изучении характеристик металла (покрытия основы) по глубине слоя. Поскольку водород является объектом, наличие в структуре металла классическими методами определить затруднительно.

Рентгеноструктурный метод обладает низкой чувствительностью, метод электрографии не позволяет определить водород без разрушения

структуры, масс-спектропия используется редко в связи со сложностью самого метода и с нарушением структуры (большие потоки энергии). Поэтому процесс взаимодействия водорода со структурой металла предполагается исследовать с помощью разрабатываемого нами метода измерения магнитных свойств образца независимо от глубины проникновения водорода в структуру металла.

Ввиду малого размера молекулы и высокой диффузионной способности газообразный водород способен проникать в решетку твердого металла или сплава и закрепляться в определенных местах ячейки кристалла. Для многих металлов возможная степень насыщения водородом так велика, что его концентрация в единице объема гидрида существенно выше, чем в случае жидкого водорода [26].

Физико-химические свойства гидридов довольно хорошо коррелируют с расположением металлов в группах Периодической системы. Щелочные металлы и их сплавы дают солеподобные гидриды, в которых водород играет роль аниона. Все они относительно стабильны. Давление диссоциации этих гидридов достигает 0,1 МПа при следующих температурах, °С: лития – 894; натрия – 421; калия – 428; рубидия – 364; цезия – 389.

Щелочные металлы и их сплавы образуют гидриды, которые характеризуются высоким содержанием водорода: у гидрида бериллия – 15,6% (масс.), магния – 7,65. Гидриды трех остальных редкоземельных металлов значительно более стабильны, чем MgH_2 . Диссоциация CaH_2 происходит при температуре 1074°С; SrH_2 – при 992; BaH_2 – при 943°С.

Среди сплавов редкоземельных металлов описано много важных гидридов, и особенно сплавов типа AB_5 , где A – редкоземельный элемент; B – не образующий гидрида переходный элемент (обычно никель или кобальт, например, $LaNi_5H_2$; $LaCo_5H_2$). Редкие земли очень дороги, однако технические смеси редких земель – мишметаллы – могут представлять значительный интерес [13, 26]. Кроме того, фактором, сдерживающим широкое использование этих элементов, является их большой удельный вес, что ограничивает возможность их применения в летательных аппаратах в качестве водородных аккумуляторов. Особый интерес для процессов абсорбции водорода представляют легкие соединения на базе алюминия или бериллия.

Гидрид алюминия AlH_3 содержит 10% водорода и разлагается при относительно низкой температуре (несколько выше 100°С), однако его получить, так же как гидрид бериллия, очень сложно. По нашим данным, сложность получе-

ния гидрида алюминия обусловлена наличием на металле плотной оксидной пленки из боэмита алюминия, представляющей высокий потенциальный барьер, преодолеть который свободному атому водорода или катиону водорода весьма затруднительно [27].

Однако образование гидрида алюминия по электрохимическому механизму осуществить гораздо проще, так как разряжающийся катион водорода уже в двойном слое, свободный от гидратной оболочки, имеет малые геометрические ($\sim 10^{-5}$ Å) размеры [1]. Поэтому вероятность взаимодействия со свободным атомом металла, восстанавливаемом на катоде, намного выше, чем в других условиях.

В работах [28–33] по отношению к системам, полученным металлургическим способом, а также при изучении внутреннего трения электролитического хрома [20] было установлено, что степень вероятности взаимодействия водорода с металлом на катоде увеличивается по мере возрастания плотности дефектов в структуре металлов. Реализация таких дефектов возможна также при его анодной обработке, например, при электрохимическом травлении [27].

Некоторые авторы [26] предполагают, что титан, цирконий, гафний и их сплавы мало пригодны для обратимого хранения водорода. Однако эти предположения не в полной мере убедительны, поскольку в работе нет ссылок на режимы температурной обработки и способы образования гидридов металлов. Тем не менее, практика подтверждает, что такие сплавы взаимодействуют с водородом, образуя тройные гидриды, некоторые из них можно использовать для хранения водорода, например, интерметаллическое соединение $TiFeH_x$, каждая молекула которого поглощает почти два атома водорода.

Особенностью гидридов ванадия, ниобия, тантала и их сплавов является чувствительность стабильности этих гидридов к небольшим количествам металлических примесей к исходным металлам. Следуя этим путем, можно, в зависимости от количества указанных примесей, получить спектр гидридов с различными P - T (давление – температура) характеристиками, как и в случае, например, AB_x сплавов.

Палладий, уран, торий и их сплавы представляют пока только научный интерес, хотя гидрид урана UH_3 использовался в качестве источника водорода для ряда экспериментальных целей. Он разлагается при температуре 430°С, при этом получается очень чистый водород. В табл. 1 приведены известные бинарные соединения водорода, расположенные по группам элементов Периодической системы, которые согласуются с данными рис. 1. В табл. 2 дана характеристика некоторых гидридов.

Таблица 1. Бинарные соединения водорода (гидриды)* [26]

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VIII	V	VI	VII
	Твердые гидриды при температуре 20°C							Газообразные гидриды при температуре 20°C		
2	LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆	C _n H _m	–	–	–	NH ₃	H ₂ O (ж)	HF
3	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	–	–	–	PH ₃	H ₂ S	HCl
4	KH	CaH ₂	ScH _{<3}	TiH _{<2}	VH _{<1}	CrH _{<2}	FeH ₂ , CoH ₂ , NiH ₂	–	–	–
	CuH	ZnH ₂	Ga ₂ H ₆	GeH ₄	–	–	–	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
5	RbH	SrH ₂	YH _{<3}	ZrH _{<2}	NbH _{<1}	–	PdH _{<1}	–	–	–
	AgH	CdH ₂	JnH ₃	ZnY ₄	–	–	–	SbH ₃	H ₂ Te	HJ
6	CsH	BaH ₂	–	HfH _{<2}	TaH _{<1}	–	–	–	–	–
	AuH	HgH ₂	TeH ₃	PbH ₄	–	–	–	BiH ₃	H ₂ Po	–

* Не все перечисленные здесь вещества являются стехиометрическими соединениями, что отражено формулами (например, ScH_{<3}, VH_{<1}). Элементы Периодической системы, для которых вообще не указана формула гидрида, не образуют бинарных соединений с водородом.

Таблица 2. Сравнительные характеристики некоторых гидридов металлов с высоким содержанием водорода

Гидрид	Содержание водорода		Водородная емкость, см ³ H ₂ /(г гидрида)	Плотность, г/см ³	
	10 ²² атом H/(см ³ гидрида)	% (масс.)		гидрида	водорода, парциальная
LiH	5,87	12,60	1615	0,77	0,097
CaH ₂	5,47	4,75	560	1,91	0,091
	7,31	4,25	500	2,86	0,121
	9,05	4,04	486	3,75	0,153
TiH ₂	7,78	3,26	378	3,96	0,129
ZrH ₂	7,25	2,15	246	5,60	0,121
H ₂ (ж)	4,20	100	–	0,071	0,070

По сведениям автора [26], наибольшее массовое содержание водорода обеспечивают гидриды щелочных металлов (LiH до 12,6%). Они образуются при непосредственном взаимодействии металла с водородом. Но скорость разложения таких гидридов невелика. Гидриды Al, Be, B, имеющие ковалентную связь, разлагаются легко и при невысокой температуре, но не получают прямым воздействием водорода на металл. Образование гидридов этих элементов, вероятно, связано с наличием дефекта структуры, потенциал которого позволяет образовать соединение Me–H.

Концентрация водорода на единицу объема, как это видно из табл. 2, в гидридах металлов даже больше, чем у жидкого водорода. Например, гидрид титана (TiH₂) содержит 1,7 дм³ H₂/см³. В то же время использование Ti в качестве элемента накопителя водорода требует некоторой осторожности, так как некоторые соединения титана с водородом обладают летучестью, например, TiH₄.

Из [1–3, 5–8] следует, что переходные металлы обычно образуют устойчивые при температуре гидриды, поэтому они также не могут быть

использованы в качестве аккумуляторов водорода. Образование гидридов при взаимодействии металлов с водородом происходило при высоких температурах. Поэтому можно предположить, что данные табл. 2 относятся к металлургическому способу получения гидридов в структуре металла. Если образование гидридов достигается методом гальваностегии или гальванопластики, то вывод может быть противоположным.

ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Многообразие физических эффектов, возникающих в твердом теле при растворении в нем водорода, заставляет обратить внимание на такой структурно-чувствительный способ их исследования, как метод внутреннего трения, который также можно рекомендовать для определения относительного содержания водорода в образцах различных материалов. Суть его заключается в том, что в исследуемых образцах возбуждаются механические колебания и проводятся измерения действительных и мнимых частей упругого модуля или соответственно значений упругого модуля и внутреннего трения на частоте возбуждения образца.

Внутреннее трение при этом служит мерой рассеяния энергии в твердом теле в процессе периодического его деформирования и определяется разнообразными физическими процессами, протекающими при этом. Высокая чувствительность, сравнительная простота реализации и большой объем информации, который может быть получен об особенностях и параметрах процессов образования, взаимодействия и влияния на свойства твердых тел разнообразных типов дефектов структуры, а также – об особенностях протекания в них фазовых переходов. Это позволяет рекомендовать метод внутреннего трения не только для определения содержания водорода в образцах, но и для систематического изучения процессов, указанных выше [28, 29]. Достаточно полный обзор методик измерения внутреннего трения приведен в [30, 31]. Частотный диапазон, охватываемый этими методиками, начинается с 10^{-4} Гц. При этом имеется в виду использование гармонического возбуждающего механического напряжения, а не квазистатические методы.

В работе [20] практически реализована установка для измерения внутреннего трения и модуля упругости пленок электролитического хрома толщиной $1 \div 50$ мкм в диапазоне частот 50–1500 Гц и при температуре от -180 до $+1000^\circ\text{C}$.

Методика измерения основана на параметрической емкостной модуляции высокочастотного гармонического сигнала знакопеременным низкочастотным напряжением. С помощью, которого осуществляются колебания (раскачивание) образца, представляющего собой ёмкость (параметрический модулятор), последовательно включенную в цепь высокочастотного синусоидального тока. После отключения напряжения, раскачивающего испытуемый образец, в последнем возникают затухающие свободные колебания на частоте собственного резонанса образца. На этой установке изучалось внутреннее трение образцов. Полученный таким способом частотно-модулированный электрический сигнал из зоны испытаний излучается электромагнитным способом, затем принимается приёмной антенной для последующей обработки и получения требуемых характеристик, исследуемых образцов.

Образцы на основе соединений хрома (VI) изготавливали по методике, представленной в [20], на основе хрома (III) – в [34], сплав никель-бор по методике, изложенной в [35]. Алюминиевые образцы получали по методике изготовления анодной фольги для производства электролитических конденсаторов [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время алюминий широко используется во многих отраслях человеческой деятельности. Алюминий легок сам по себе, совершенно нетоксичен для живых существ и растений, не выделяет никаких токсичных газообразных веществ. Теперь этот универсальный металл может найти применение еще в одной области – в качестве аккумулятора водорода, которым будут питаться топливные элементы, приводящие в действие электрические водородные автомобили и летательные аппараты.

Нами была изучена возможность электролитического наводороживания алюминиевых образцов с целью определения возможности взаимодействия алюминия с водородом. При этом использовался электролит для оксидного алюминиевого конденсатора, содержащий, мас.: борную кислоту – 35,7; аммиак – 12,3; воду – 19,8; этиленгликоль остальное. Аммиак вводился в виде 25% водного раствора.

Наводороживание алюминия проводилось электрохимическим способом с использованием кислого раствора электролита следующего состава, г/л: 700 ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$), 535 аккумуляторной серной кислоты, 57 хромового ангидрида и 270 воды. Рабочая температура 80°C , анодная плотность тока $5\text{--}80 \text{ А/дм}^2$.

Получены результаты измерения температурной зависимости внутреннего трения алюминиевой фольги толщиной 16 мкм и отожженной при 400°C . На рис. 2 представлена зависимость $Q^{-1} = f(T)$ для Al фольги. Из данных рис. 2 следует, что на кривой температурной зависимости внутреннего трения при температуре 300°C наблюдается зернограничный пик (частота колебаний образца 100 Гц). Фон внутреннего трения $5 \cdot 10^{-4}$. Анализ данных, представленных в [28–30, 36], показывает, что для массивных образцов фон внутреннего трения составляет 10^{-3} и пик наблюдается в диапазоне температур $+250 \dots +350^\circ\text{C}$. Эти результаты достаточно хорошо согласуются, если принять во внимание, что температура зернограничного пика алюминия чувствительна к размеру зерна, чистоте металла, термической обработке.

Экспериментальные результаты работ [28, 29] и наше предположение о том, что дефекты структуры могут служить местами включения водорода в структуру металла, согласуются. В данном случае на основании рис. 2 можно считать, что их наличие в структуре металла допустимо до температуры $\sim +350^\circ\text{C}$, и по этим дефектам возможно образование связи Al-H.

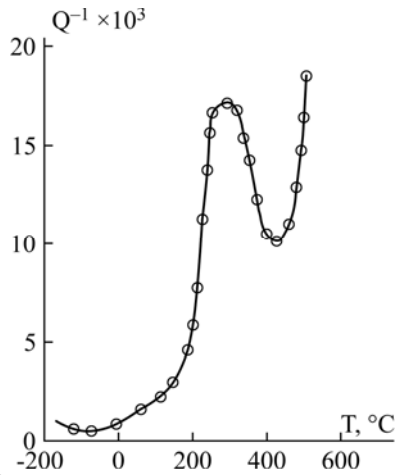


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения алюминиевой фольги, отожженной при 400°C.

Авторами публикации также проведены исследования процессов хромирования. На рис. 3 представлены результаты измерения $Q^{-1}(T)$ электролитического хрома, полученного из стандартного электролита (2,5M CrO₃, 0,025M H₂SO₄, $i_k = 60$ А/дм² и $t_{эл-ма} = 60$ °C).

При температуре ~ -14°C обнаружен широкий максимум внутреннего трения *A*, который при увеличении частоты колебаний образца (~ 100 ÷ 1000 Гц) смещается в сторону (0,6 эВ) более высоких температур. Энергия активации этого пика определялась методом частотного сдвига пика и была рассчитана по приведенной ниже формуле:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{f_1}{f_2}, \quad (9)$$

где ΔH – энергии активации *H* релаксационных процессов, вызывающих появление пиков на кривой $Q^{-1} = f(T)$; T_1 и f_1 – соответственно абсолютная температура и частота колебаний образца, при которых по модели Зинера возникает пик на кривой добротности $Q^{-1}(T)$; T_2 и f_2 – температура и частота, соответствующие максимуму добротности при смещении частоты колебаний образца от значения f_1 до значения f_2 ; *R* – универсальная газовая постоянная.

С ростом температуры отжига (кривые 2, 3, 4) фон Q^{-1} электролитического хрома падает и при 900°C достигает величины $5 \cdot 10^{-5}$. В области низких температур в отожженных образцах электролитического хрома на кривых $Q^{-1}(T)$ наблюдается небольшой максимум, который не исчезает при отжиге 1200°C (кривые 2, 3, 4). Энергия активации этого пика была определена по его положению на оси температур [36] и оказалась равной 1,65 эВ:

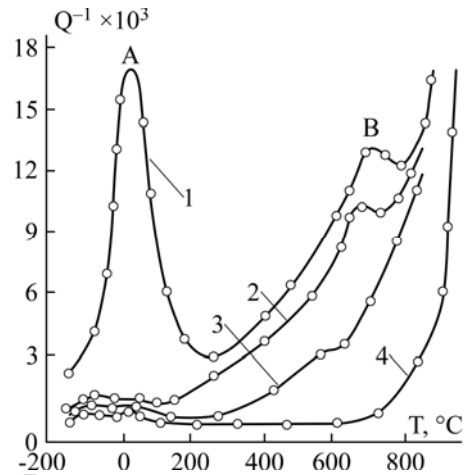


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, полученного из стандартного электролита: 1 – хром после осаждения; 2 – хром после отжига при 200°C в течение 1 часа; 3 – хром после отжига при 400°C в течение 1 часа; 4 – хром после отжига при 900°C в течение 1 часа.

$$\Delta H = RT \ln \frac{KT}{h\omega}, \quad (10)$$

где ω – круговая частота колебаний при температуре пика; *h* – постоянная Планка.

Анализируя зависимости, приведенные на рис. 3, можно установить, что содержащийся в электролитическом хrome водород легко выделяется при нагревании и при температуре 400°C его в металле практически не остается, тогда как микротвёрдость хрома при этих условиях меняется незначительно [34]. Как показали наши исследования, максимум $Q^{-1}(T)$ из температурной зависимости внутреннего трения электролитического хрома полностью исчезает после отжига в вакууме при 150–200°C. Эта температура, соответствует удалению из электролитического хрома до 80% водорода [37].

Нами установлено, что этот пик в отожженном хrome наблюдается снова, при проведении повторного электролитического наводороживания образцов в растворах серной кислоты или едкого натрия. Энергия активации релаксационного процесса, соответствующего этому пику, определенная по частотному сдвигу, мало отличается от энергии активации для свежесаженного хрома.

На рис. 4 представлена температурная зависимость внутреннего трения наводороженного хрома в 1 н H₂SO₄ при $i_k = 1$ А/дм².

С увеличением времени наводороживания пик растёт по величине и смещается в сторону более высоких температур (кривые 2, 3, 4). Энергия активации этого пика, определённая по частотному сдвигу, мало отличается от энергии активации свежесаженного хрома.

Экспериментальная полуширина пика Q^{-1} определялась из соотношения:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{ЭК} = \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}, \quad (11)$$

где T_L и T_H – абсолютные температуры, соответствующие значениям точек на полуширине максимума $Q_m^{-1}/2$ с левой и правой стороны от Q_m^{-1} .

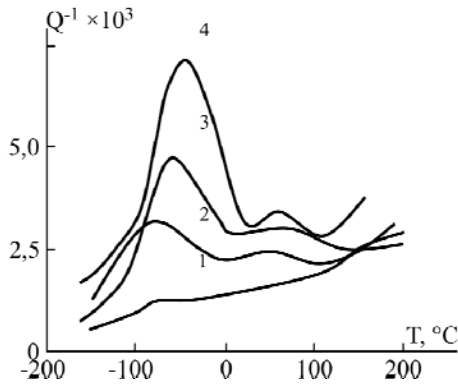


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, подвергнутого наводороживанию в 1 н H_2SO_4 при $i_k = 1$ А/дм², при различных временных интервалах τ , мин: 1 – ненаводороженный образец; 2 – 8; 3 – 14; 4 – 20.

Полученные значения сравнивали с расчетными величинами, определенными по формуле простого релаксационного процесса [38]:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{расч} = \frac{K}{\Delta H} = \frac{K}{\Delta H} \ln\left(\frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}}\right), \quad (12)$$

где K – постоянная Больцмана; ΔH – энергия активации.

Таким образом, ширина пика $\Delta(1/T)_{расч}$ обратно пропорциональна энергии активации ΔH , что позволяет произвести оценку энергии активации по температурной зависимости внутреннего трения.

Анализ полученных данных показал, что ширина пика зависимости $Q^{-1} = f(T)$ электролитического хрома для этого процесса релаксации в 3–4 раза превышает расчётную величину.

По-видимому, в электролитическом хrome наблюдается наложение процессов восходящей диффузии атомов водорода, хаотично расположенных на дефектах кристаллической решетки. Степень насыщенности валентных связей атомов хрома, находящихся на локальных искажениях решетки, различна, а, следовательно, неодинакова их способность к взаимодействию с атомами водорода. В результате энергия активации ΔH диффузии водорода имеет не одно значение, а целый ряд сравнительно близких значений.

Известно, что время релаксации диффузии τ_r описывается уравнением Аррениуса:

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (13)$$

где ΔH – начальная энергия активации; τ_0 – предэкспоненциальный множитель, равный по по-

рядку величины периоду тепловых колебаний атомов; T – температура; $R = K \cdot N_A$; где N_A – число Авогадро; K – постоянная Больцмана.

Связи с изложенным можно заключить, диффузия водорода характеризуется определенным спектром τ_r , что, очевидно, и является причиной расширения пика внутреннего трения на кривой $Q^{-1} = f(T)$ электролитического хрома.

Из теории внутреннего трения известно, что деформирование металлов, содержащих примеси (H, C, O, N), приводит к появлению пиков на $Q^{-1}(T)$, величина которых зависит от концентрации примеси и степени деформации [16, 17]. Положение деформационных пиков на температурной оси зависит от степени деформации, и с повышением ее пик смещается в сторону низких температур.

Проведенные нами исследования позволяют заключить, что пик на кривых $Q^{-1} = f(T)$ электролитического хрома имеет много общего с деформационными пиками Q^{-1} металлов с ОЦК решеткой, содержащих внедренные атомы водорода, углерода, азота. Это вытекает из следующего:

1) пик (кривые 1–4) увеличивается с ростом внутренних напряжений в осадках хрома;

2) пик смещается в сторону низких температур при увеличении внутренних напряжений осадков хрома;

3) пик полностью исчезает при удалении водорода низкотемпературным отжигом (200°C).

Особенность пика A заключается в смещении его в сторону высоких температур при повышении концентрации водорода (рис. 4). Изменение энергии активации релаксационного процесса в данном случае является результатом взаимодействия примесных атомов водорода с дислокациями [31, 39, 40].

На рис. 5 приведена температурная зависимость внутреннего трения хромовых покрытий, полученных из сернокислых электролитов [37].

Как следует из характера изменения кривых, максимальное содержание водорода наблюдается в покрытиях, полученных в нестационарных режимах электролиза. При больших значениях паузы и постоянной величине катодного тока за период увеличивается число центров зародышеобразования. Так как водород включается по границам кристаллитов, то его содержание должно расти, что приводит к увеличению пика внутреннего трения. Это влияние характерно для режима с инфранизкими частотами следования импульсов.

Согласно проведенным экспериментальным данным водород удаляется из металла при низкотемпературном отжиге (200°C), поэтому хромовые покрытия могут применяться в качестве аккумуляторов топлива. При этих температурах

дефекты структуры электролитических осадков хрома исчезают и, следовательно, сохраняется возможность вторичного наводороживания металлических структур электрохимическим способом.

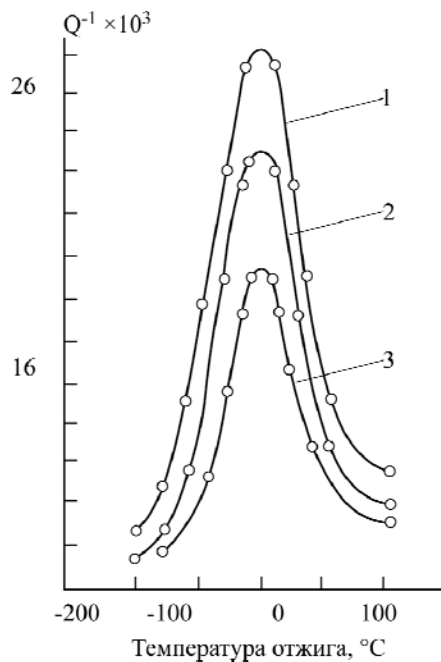


Рис. 5. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, полученного из сернокислого электролита при непрерывном (3) и импульсном (1, 2) режимах: 1 — $i_k = 35$ А/дм², время, сек: импульса — 15, паузы — 10; 2 — $i_k = 35$ А/дм², время, сек: импульса — 15, паузы — 5; 3 — $i_k = 35$ А/дм².

Количество поглощаемого водорода определяется режимами электролиза и степенью развития поверхности электрода. Анализ зависимостей внутреннего трения для покрытий, полученных из стандартных и сернокислых электролитов, показывает, что в сернокислых электролитах формируются осадки с большим числом дефектов [37]. Даже при меньших значениях плотности катодного тока, идущего на формирование электролитического хрома, амплитуда пика на кривых $Q^{-1} = f(T)$ увеличивается почти вдвое. Поэтому энергия связи водород–хром в осадках, формируемых из сульфатных электролитов, ниже, чем из стандартных электролитов хромирования. Об этом косвенно свидетельствует смещение положения пика в сторону снижения температуры. Наибольшее количество водорода будет поглощаться на катоде в сернокислых электролитах хромирования. Согласно [41, 42], количество поглощаемого водорода определяется степенью дефектности структуры формируемых покрытий. Поэтому для увеличения объема поглощаемого водорода необходимо иметь высокую степень развития поверхности с максимальным количеством дефектов структуры. Таким образом, гальванические покрытия, полученные при оптимальных режимах на поверхности металлов с большим коэффициентом травления,

являются эффективными накопителями водородного топлива.

Одним из доказательств теории природы связи в системе водород–металл, определяющей основную форму химической связи как гидридную, служит анализ зависимостей количества поглощенного водорода в образцах из сплава никель–бор, подвергнутых «старению». Образцы получали из сульфатного электролита с борсодержащей добавкой [21]. При идентичных режимах электролиза (плотность тока, продолжительность электролиза, химический состав электролита и его температура) полученные образцы подвергались «старению». Последующая экстракция водорода из образцов показала, что содержание водорода зависит от времени «старения» (рис. 6).

Анализ характера изменения экстрагируемых объемов из образцов показывает, что наиболее резко изменяется содержание водорода в свежесоздаваемых покрытиях. В соответствии с этим можно предположить, что релаксация структурных дефектов сплава Ni–В носит затухающий во времени характер. Следовательно, с увеличением времени «старения» происходит нормализация структуры сплава. Этот факт служит подтверждением наших выводов о том, что взаимодействие водорода с металлами наиболее вероятно по дефектам металлической структуры [43].

Анализируя вышесказанное, можно предположить, что эффект самопроизвольного «течения» водорода из металла обусловлен наличием большого числа связей H–Me, имеющих очень малую энергию разрыва. Число таких дефектов в сплаве Ni–В в несколько раз превосходит количество таковых в образцах из чистого никеля. По-видимому, бор, образуя с электролитическим никелем раствор внедрения, вносит микроискажения в его кристаллическую решетку. По местам таких искажений дислоцируются атомы водорода, образуя соединения с никелем и бором. В результате «временной» релаксации структуры сплава и очень малой энергии связи Me–H и возникает вышеописанное явление «течения» водорода. Аномально большое количество водорода, поглощаемое сплавом Ni–В, можно объяснить также возможностью образования дополнительных связей водорода с бором. Являясь полным электронным аналогом алюминия, бор легко образует соединения с водородом.

Таким образом, легирующие добавки, включаемые в основу структуры металла, создающие дополнительные потенциальные ямы для закрепления водорода, способствуют увеличению количества поглощаемого газа; при этом энергия связи Me–H должна изменяться в достаточно широких пределах. Создавая многокомпонентные сплавы, видимо, можно получать водородные контейнеры с регулируемым выходом водорода при изменении температуры.

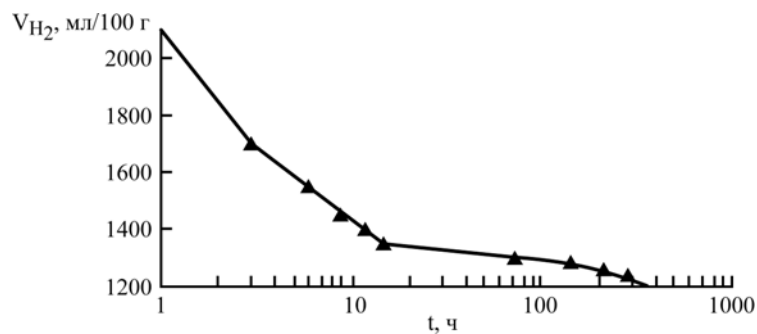


Рис. 6. Зависимость содержания водорода в образцах сплава Ni–В от времени «старения».

ВЫВОДЫ

По результатам обсуждения и данным эксперимента, используя метод внутреннего трения для исследования образцов на основе алюминия, хрома и никеля, нам удалось установить:

1) природу водородного пика, а также величину его смещения по оси температур, связанного с концентрацией окклюдируемого водорода. Максимум внутреннего трения Q^{-1} в случае релаксации тем больше, чем выше концентрация диффундирующих внедренных атомов и чем сильнее каждый внедренный атом искажает кристаллическую решетку металла;

2) на примере хромовых покрытий – взаимосвязь количества поглощенного водорода с режимами получения осадков;

3) взаимодействие водорода с металлом происходит главным образом по дефектам структуры образца. При удалении этих дефектов в результате отжига водородный пик на кривой внутреннего трения исчезает;

4) механизм взаимодействия водорода с различными дефектами структуры, который характеризуется шириной водородного пика;

5) водородный пик исчезает после отжига образцов при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$;

6) в процессе вторичного наводороживания электролитических осадков хрома в растворах серной кислоты и едкого натрия водородный пик хорошо воспроизводится для образцов, не прошедших термическую обработку при температуре рекристаллизации;

7) легирующие добавки, включаемые в основу структуры металла, способствуют увеличению количества поглощаемого водорода.

Использование метода внутреннего трения для изучения свойств электролитических покрытий даёт возможность получить информацию о механизме взаимодействия водорода с металлом с целью изучения возможности компактного накопления в нём водорода и последующего его беспрепятственного извлечения.

ЛИТЕРАТУРА

- Маккей К. *Водородные соединения металлов*. М.: Мир, 1968. 244 с.
- Галактионова Н.А. *Водород в металлах*. М.: Металлургия, 1967. 303 с.

- Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. *Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов*. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. 232 с.
- Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. Grain Size and Grain-boundary Effects on Diffusion and Trapping of Hydrogen in Pure Nickel. *Acta Materialia*, 2012, (60), 6814–6828.
- Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. *Аморфные металлы*. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- Алефельд Г., Фёлькль И. *Водород в металлах*. Т. 1. Основные свойства. М.: Мир, 1981. 476 с.
- Алефельд Г., Фёлькль И. *Водород в металлах*. Т. 2. Прикладные аспекты. М.: Мир, 1978. 430 с.
- Fromm E., Uhcida H. Surface Phenomena in Hydrogen Absorption Kinetics of Metals and Intermetallic Compounds. *J of Less-Common Metals*, 1987, **131**, 1–12.
- Chene I. Contribution of Cathodic Charging to Hydrogen Storage in Metal Hydrides. *J of Less-Common Metals*, 1987, **131**, 337–347.
- Libowitz G.G., Maeland A.J. Hydride Formation by BCC Solid Solution Alloys. *Materials Science Forum*, 1988, **31**, 176–196.
- Pick M.A., Greene M.G., Strongin M. Uptake Rates for Hydrogen by Niobium and Tantalum: Effect of thin Metallic Overlayers. *J of Less-Common Metals*, 1980, **73**, 89–95.
- Pick M.A., Davenport J.W., Strongin M., Dienes G.J. Enhancement of Hydrogen Uptake Rate for Nb and Ta by thin Surface Overlayers. *Phys. Rev. Letters*, 1979, **43**(4), 286–289.
- Основы водородной энергетики. Под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. СПб.: СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2011. 288 с.
- Полторацкий Л.М., Громов В.Е., Чинокалов В.Я. *Водород в сталях и сплавах*. Новокузнецк: СибГИУ, 2008. 162 с.
- Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. *Наводороживание металлов в электролитах*. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
- Колачев Б.А. *Водородная хрупкость металлов*. М.: Металлургия, 1985. 217 с.
- Арчаков Ю.А. *Водородная коррозия стали*. М.: Металлургия, 1985. 192 с.
- Белоглазов С.М. *Электрохимический водород и металлы. Поведение, борьба с охрупчиванием*. Калининград: Калининградский государственный

- университет, 2004. 321 с.
19. Поветкин В.В., Ковенский И.М. *Структура электролитических покрытий*. М.: Металлургия, 1989. 136 с.
 20. Гранкин Э.А., Шалимов Ю.Н., Островская Е.Н. Зависимость внутреннего трения электролитического хрома от режимов электрокристаллизации. *Альтернативная энергетика и экология*, 2004, (7), 12–18.
 21. Zvyagintseva A.V. *Interaction Peculiarities of Hydrogen and Ni-B Galvanic Alloys / Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. Springer. 2008. 437–442 p.
 22. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. *Физические методы в химии*. М.: Наука, 1984. 175 с.
 23. Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С. *Краткий справочник по физике*. М.: Высш. шк., 1964. 574 с.
 24. *Элементарный учебник физики*. Под ред. Г.С. Ладсберга. М.: Наука, 1964. Т. 2. 300 с.
 25. Гамбург Ю.Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
 26. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнов Л.Н.; Под ред. Гамбурга Д.Ю., Дубовкина Н.Ф. *Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение*. Справ. изд. М.: Химия, 1989. 672 с.
 27. Шалимов Ю.Н., Литвинов Ю.В., Мандрыкина И.М. *Оптимизация электрохимического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов*. Воронеж: ВГТУ, 2000. 343 с.
 28. Блантер М.С., Пигузов Ю.В. и др. *Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях*. М.: Металлургия. 1991. 248 с.
 29. Постников В.С. *Внутреннее трение в металлах*. М.: Металлургия. 1974. 351 с.
 30. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. *Водород и несовершенство структуры металла*. М.: Металлургия, 1979. 221 с.
 31. Новик А., Берри Б. *Релаксационные явления в кристаллах*. Под ред. Э.М. Надгорного, Я.М. Соифера. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
 32. Бекман И.Н. *Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах / Физика, химия и механика поверхности. Взаимодействие водорода с металлами*. Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
 33. Любов Б.Я. *Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел*. М.: Металлургия, 1985, 202 с.
 34. Гранкин Э.А., Шалимов Ю.Н., Островская Е.Н. Наводороживание электролитических осадков хрома, никеля и их сплавов. *Альтернативная энергетика и экология*, 2005, (6), 13–17.
 35. Звягинцева А.В. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2007, XV(1), 16–22.
 36. Криштал М.А., Пигузов Ю.В., Головин С.А. *Внутреннее трение в металлах и сплавах*. М.: Металлургия, 1964. 246 с.
 37. Шалимов Ю.Н., Гусев А.Л., Харченко Ю.В., Литвинов Е.Л., Кудряш В.И. Классические и альтернативные подходы к взаимодействию водорода с металлами при электрохимическом восстановлении на катоде. *Альтернативная энергетика и экология*, 2007, 8(52), 35–42.
 38. Александров Л.Н., Мордюк В.С. *Внутреннее трение и физические свойства тугоплавких металлов*. Саранск: Мордов. кн. изд-во, 1965. 250 с.
 39. Фридель Ж. *Дислокации*. М.: Мир, 1967. 650 с.
 40. Кудинов Г.М., Любов Б.Я. Влияние структурных дефектов на диффузию примесей внедрения в металлах. *ФММ*, 1981, 51(6), 1297–1300.
 41. Звягинцева А.В. Зависимость процессов взаимодействия металлов с водородом от структуры электрохимических систем. *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия»*, 2013, 26(65), 259–269.
 42. Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л. Особенности механизмов образования водородных соединений металлов в электрохимических системах. *Альтернативная энергетика и экология*, 2007, 3(47), 43–54.
 43. Власов Н.М., Звягинцева А.В. *Математическое моделирование водородной проницаемости металлов / Монография*. Воронеж: ВГТУ, 2012. 247 с.

Поступила 17.08.13

После доработки 18.05.14

Summary

The article reviews a possibility of the metal hydride formation during the cathod reduction of metals through parallel reactions of the Me^{n+} and H^+ cations. It is established that such interaction is possible not only due to the introduction and localization of a hydrogen atom in the metal structure (for example, in interstices). Hydrides can also be formed in the areas of metal structure defects. It is shown that the energy of the hydrogen–metal interaction in metallurgy is different from that in electroplating. So, we have observed some of the mechanisms of hydrogen interaction with electrolytic metals and alloys. We have shown the exceptional role of structural defects that cause the formation of metal-hydrogen bonds. It is found that stable defects can be applied for accumulation of hydrogen in the form of hydrides.

Keywords: metal hydride, current density, internal friction, magnetic susceptibility, hydrogen reduction potential.

Electrochemical Production of Peroxocarbonate at Room Temperature Using Conductive Diamond Anodes

E. J. Ruiz-Ruiz^a, Y. Meas^b, R. Ortega-Borges^b, J. L. Jurado Baizabal^b

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas,
Av. Universidad S/N, Ciudad Universitaria San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

^bCentro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Departamento de Electroquímica Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro C.P. 76703, México
e-mail: edgar.ruizr@uanl.mx

This work describes a method for synthesizing sodium peroxocarbonate by electrooxidation of carbonate on conductive-diamond thin film electrodes in a sodium carbonate solution at room temperature. The effect of several parameters including: electrolyte concentration, current intensity, addition of Na₂SiO₃ as a stabilizing agent, and increments in temperature for sodium peroxocarbonate formation has been studied in an electrochemical *H* cell of two compartments separated by a cation-exchange membrane. The oxidant formation has been confirmed by cyclic voltammetry and *in situ* reduction during water electrolysis. The optimal experimental conditions are: the current density of 34.3 mA·cm⁻², an electrolyte concentration of 1M, and the addition of 4 g/L of sodium metasilicate in the two compartments of the electrochemical cell.

Keywords: peroxocarbonate, peroxosalts, diamond electrodes, electrosynthesis.

УДК 546

INTRODUCTION

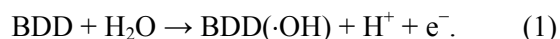
Electro-synthetic processes for producing stable oxidant compounds of industrial or ecological interest, particularly anodic oxidation of inorganic ions on diverse electrode materials, have been intensively studied in recent years [1–3].

The electrochemical formation of those compounds is mainly carried out in strong acidic media with high oxygen overpotential in order to minimize the secondary reaction of oxygen evolution. Platinum (Pt) or metallic oxides, like PbO₂, are commonly used for the anode. Despite its lower overpotential platinum is usually the material of choice because PbO₂ anodes corrode slowly and release Pb-ions in solutions [4]. In this regard, over the last two decades many researchers have studied electrochemical oxidation as an alternative technology for the degradation of a wide variety of organic pollutants [4–6]. In addition, some studies have been focused on the use of diamond electrodes in the synthesis of oxidants that can be difficult to generate by more usual synthesis methods, most of them in acidic media [2, 7, 3, 8, 9]. Thanks to the high overpotential for water electrolysis and the large electrochemical window, enough to produce hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) with high efficiency [4, 5, 10], boron-doped diamond (BDD) anodes have been shown to be suitable for electrosynthesis of powerful oxidants. These include: ferrates (FeO₄²⁻) [6, 7, 11] peroxodiphosphate (P₂O₈⁴⁻) [9], peroxyacetic acid (CH₃CO₃H) [12], peroxodisulfate (S₂O₈²⁻) [3, 1, 8], perbromates (BrO₄⁻) [13] or chlorine oxoanions [14], and even peroxocarbonate (C₂O₆²⁻) in an alkaline medium [15, 16]. Synthesis of those

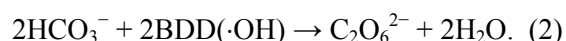
compounds is very attractive, because they are strong oxidizing agents that can be used to degrade organic pollutants [17], and in other syntheses applications.

It has been reported [18] that there are two kinds of “percarbonates”. One is chemical percarbonate (Na₂CO₃ – 1.5H₂O₂) and the other is electrolytic percarbonate. Na₂CO₃ – 1.5H₂O₂. The chemical percarbonate is usually obtained by simply mixing H₂O₂ and Na₂CO₃ in an alkaline solution. It is an effective oxygen-based bleaching agent used in textile, chemical, paper- and -wood industries as a source of active oxygen [19–21].

Among the oxidized forms of carbonate is Na₂C₂O₆, with a redox potential of 1.8 V (NHE) [22], which has a higher redox potential than perchlorate (1.201 V) or periodate (1.653 V). In this article the term SPOC will be used to refer to sodium peroxocarbonate (Na₂C₂O₆) in order to differentiate it from the sodium carbonate Na₂CO₃ – 1.5H₂O₂. The electrochemical production of SPOC has been investigated by direct oxidation of carbonate using Pt anodes [18, 23, 21] as well as BDD anodes [16, 15]. In the respective literature, the mechanism of their formation on BDD anodes implies the generation of free radicals ($\cdot\text{OH}$):



Free radicals ($\cdot\text{OH}$) on the electrode surface react with bicarbonate or carbonate, oxidizing it into peroxocarbonate, according to reaction (2) [15, 22].

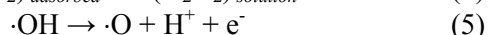
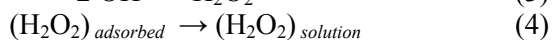


SPOC is obtained by electro-oxidation precipitates at 0–5°C, yielding a dry white powder with the

same XRD pattern as sodium percarbonate [15]. Unfortunately, peroxocarbonate in solution exhibits poor stability with a half-life estimated to be 1–2 min at 15°C, pH 10, SPOC is hydrolyzed to peroxide [18]. In addition, heat or the presence of low levels of ions of heavy metals can accelerate its decomposition.

Certain inorganic salts, e.g. sodium metasilicate (Na_2SiO_3), have been used to stabilize sodium percarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) [24]. Some authors also have reported good results in stabilizing peroxocarbonate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ in solution [20, 16].

During electrosynthesis of peroxocarbonate on BDD anodes, some factors can cause the decomposition of this oxidant and decrease the generation efficiency. One of these factors is the increase of temperature due to high over voltages on the electrode surface and membrane resistance. In addition to $\cdot\text{OH}$ production and formation of SPOC, several parallel parasite reactions can occur, like the generation of ozone O_3 and hydrogen peroxide.



H_2O_2 generation is certainly not a parasite reaction, since it can be used to form sodium percarbonate as shown in the formula $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ by simple abduction of hydrogen peroxide to carbonate ions. The primary objective of this work is to study the effect of current density and electrolyte concentration on the electrochemical synthesis of peroxocarbonate or peroxodicarbonate at room temperature on a BDD anode.

EXPERIMENTAL

Materials and reagents

Analytical-grade Na_2CO_3 and Na_2SiO_3 were obtained from Aldrich and KMnO_4 from J.T. Baker and used as received. All electrolytic solutions were prepared with deionized water. BDD (from Fraunhofer IST) films were synthesized by the filament chemical vapor deposition technique on conducting *p*-Si substrates. The thickness of the diamond film was about 1 mm. The geometric area of the BDD anodes was 8 cm². Graphite was used as a cathode with a geometric area of 54 cm². All electrochemical experiments were carried out with an Autolab PGSTAT 30 potentiostat/galvanostat connected to a PC for processing data.

Electro-synthesis of SPOC

Anodic oxidation of carbonate was carried out in a two-compartment H-type cell in order to insulate the anolyte and avoid SPOC reduction in cathode.

Figure 1 shows a schematic representation of the experimental setup.

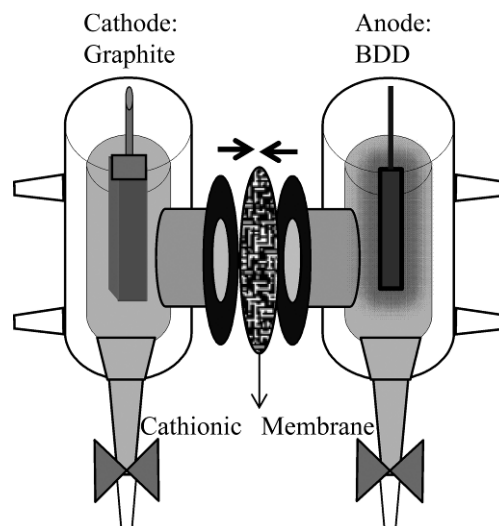


Fig. 1. Schematic representation of the H type electrochemical cell used to produce peroxocarbonate.

The anodic side of the cell contained 80 mL of carbonate solution Na_2CO_3 at different concentrations, and separated from the catholyte by a cation-exchange membrane (Asahi) with a cross-sectional area of 6.2 cm². No stirring was applied to the anolyte except prior to sampling. The distance from the membrane to the anode was 5 cm and it was 7 cm to the cathode. Constant-current electrolyses were conducted over a period for 3 h at current density levels from 31.2 mA·cm⁻² to 37.5 mA·cm⁻². The temperature was initially 25±2°C and it was recorded during the electrolysis experiments. Every 30 min, a 5 mL sample was taken from each compartment and replaced by an equal volume of a fresh solution. Total peroxocarbonate concentration in the solution was measured using a titration by the standard KMnO_4 method [25].

Cyclic Voltammetry

Cyclic Voltammetry was carried out in a solution immediately after the anodic synthesis of SPOC in a conventional three-electrode electrochemical cell. In this cell, a BDD was used as the working electrode, a graphite bar as the auxiliary or counter electrode, and saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode. The sweep rate was 10 mV/s⁻¹ in the reduction sense.

In situ detection of SPOC was done using an H-type cell with 4 electrodes using a potentiostat in the bi-potentiostat mode. In the cathodic compartment a graphite bar is used as the counter electrode. On the anodic side there was the reference electrode (SCE) and two work electrodes: BDD (8 cm²) designated as the working electrode one (WE1) and another BDD (2 cm²) designated as the working electrode two (WE2). The electrochemical

generation was done in WE1 for a sweep potential from 0 to 3.8 V (SCE) at 2.5 mV s^{-1} . The WE2 was maintained at -1.45 V (SCE) . The distance between the WE1 and WE2 was 1 cm.

Current efficiency was calculated using equation (7). Where n is the number of electrons consumed to generate one molecule of SPOC according to the mechanism in EQ ($n = 2$), F is the Faraday constant ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$), C is the concentration of SPOC (mol L^{-1}), V_s is the solution volume (L), and I represents the applied current (A) at sampling time t (s).

$$\eta(\%) = \frac{nFCV_s}{\int_0^t idt} \times 100. \quad (7)$$

RESULTS

Effect of the presence of stabilizer

Under open circuit conditions, no oxidant products were detected in any cell arrangement. The effect of the presence of sodium metasilicate Na_2SiO_3 (SMSC) as a stabilizer of peroxocarbonate was evaluated by adding 4 g L^{-1} of stabilizer. Figure 2 shows the concentrations of SPOC obtained applying a current density of 31.2 mA cm^{-2} under different electrolysis conditions in Na_2CO_3 1M at pH 10.8: i) without stabilizer; ii) with 4 g L^{-1} of stabilizer. A BDD was used as the working electrode, a graphite bar as the auxiliary or counter electrode, and SCE as the reference electrode. The sweep rate was 10 mV s^{-1} in reduction sense.

Figure 2b shows that the presence of SMSC enhanced the production of SPOC, reaching about 25 mM after 3 hour of electrolysis. This is 10 mM more than is produced in the absence of a stabilizing agent.

During the first 1.5 hours of the synthesis, in both experiments, there was a linear increase in the concentration of SPOC. After that time, changes in concentrations were minimal. This can be attributed to chemical decomposition and to the effect of temperature [18], because the increment is about 6°C at the end of each experiment. The membrane also acted as a resistive element in the electrochemical cell. This was confirmed by an increase in the temperature of the solution mainly on the anodic side. It is worth mentioning that Na_2SiO_4 did not protect the SPOC molecules from destruction by temperature.

This behavior is also reflected in the current efficiency for SPOC production. In all cases the highest efficiencies for both electrodes were obtained in the first few minutes of polarization, with the current efficiency of 25% in the presence of a stabilizer and of 22% without SMSC. After that, the efficiency decreased over time as the rate of SPOC accumulation decreased until it reached the values of 15% and

9%, respectively. This result indicates that addition of sodium metasilicate increases the stability of SPOC and consequently the total current efficiency. However, efficiency also is affected by the decomposition of free radicals according to reactions (3)–(6) and by the oxygen evolution directly on the anode (reaction 8) [18]:

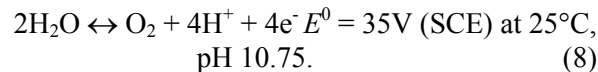


Figure 3 shows the influence of the concentration of Na_2CO_3 solution on the electrogeneration of SPOC. Experiments were carried out in 0.5, 1, and 2M of Na_2CO_3 solutions, applying 31.2 mA cm^{-2} in a divided cell, with the addition of 4 g L^{-1} of sodium metasilicate. In all cases, SPOC concentration increased rapidly for the first hour of electrolysis. However, after that, the velocity of accumulation decreased. The concentration as function of time became almost asymptotic in the 0.5M solution. In this case, the concentration of SPOC after one hour was 9.1 mM, which was more than 70% of the total oxidant that was synthesized within 3 hours (11.25 mM).

Changes in slopes using 1 and 2M solutions of Na_2CO_3 are similar but not as pronounced as in the 0.5M solution. The accumulated concentration of SPOC in 1M solution reached 26.5 mM. This was more than the double quantity obtained in the 0.5M solution of carbonate. However, when the concentration of electrolyte was doubled again, to the concentration of 2M, the SPOC produced was 30 mM at the end of electrolysis. Differences in SPOC concentrations obtained can be attributed primarily to the effect of temperature during electrolysis, because of the poor stability of SPOC. The final ΔT with respect to the initial room temperature were: 5.8°C for the 2M carbonate solution, 6.1°C for the 1M, and 7°C for the 0.5M concentration. This is attributed to the electrical resistance of the solution and membrane and corresponds to the high cell voltage shown in the Table for each current. Heating on the surface and around the anode may have caused accelerated decomposition of the product.

Evidently, since current efficiency is a function of the concentration of, it shows a similar behavior. Figure 3b presents the current efficiency for SPOC generation. The maximum efficiencies were 18.9, 25.7, and 29.1%, respectively, for each solution in the early phase of the experiment. Later, the efficiency decreased dramatically, to the final values of 6%, 15% and 17%, because of the difficulty of accumulation SPOC in a solution.

These results indicate that, although it is more efficient to use a 2M solution, this does not improve the carbonate/oxidant relationship. In order to determine the relationship of the oxidant to carbonate, the content of the active oxygen was calculated by

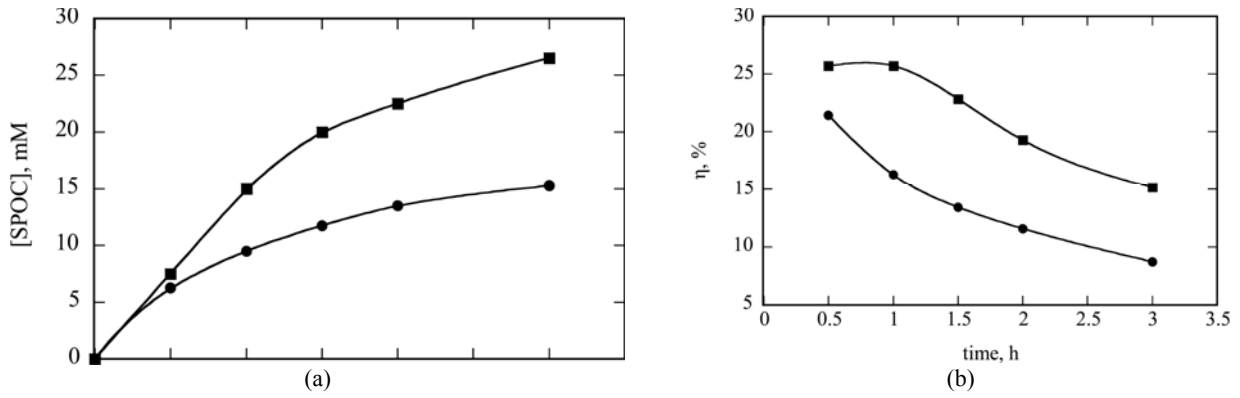


Fig. 2. Effect of addition of sodium metasilicate as stabilizer in a 1M Na₂CO₃ solution. (a) on SPOC concentration and (b) current efficiency at 31.2 mA·cm⁻². ● in absence; ■ with addition of 4 mgL⁻¹ of sodium metasilicate.

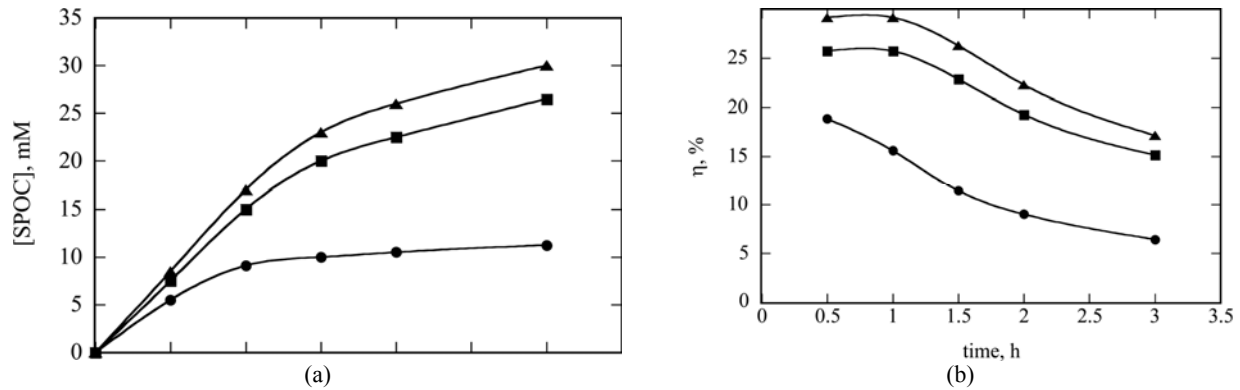


Fig. 3. Influence of concentration of Na₂CO₃ solution as supporting electrolyte and precursor of SPOC on (a) concentration and (b) current efficiency. ● 0.5M solution; ■ 1M solution; ▲ 2M solution current density applied 31.2 mA·cm⁻².

titration with the permanganate method, using the equation:

$$O\% = \left[(V - B) NA \times \frac{0.008}{W} \right] \times 100. \quad (9)$$

Where O% represents the weight percentage of the active oxygen, V is the required volume of titrant, B is the required volume of titrant needed for the blank, N is the normality of titrant, A is the aliquot factor, and w corresponds to the grams of sample used (in solution).

The Table summarizes the effect of electrolyte concentration on the active oxygen content (O%), average current efficiency (η), cell potential (E), and final increase in temperature (ΔT) for producing SPOC on the BDD anode at 31.2 mA cm⁻². As shown in the Table, the highest SPOC content (30 mM) and average current efficiency (12%) were obtained in a carbonate 2M solution. However, the oxidant content (0%) was greater using only 1M with a value 0.404% obtained with an average efficiency of 22%. In a less concentrated carbonate solution, the oxidant power was weaker and efficiency lower. It can be accounted for in the following way: after reaching a certain concentration of SPOC, the charge transportation is limited to the charge transference on the electrode surface, but not to the diffusion on the electrolyte, as evidenced by high voltage

levels reached during electrolysis; the raise of temperature was registered in all experiments.

Table. Influence of electrolyte concentration on the SPOC production in function of Na₂CO₃ concentration at BDD anodes in a divided electrochemical cell applying 31.2 mA·cm⁻².

Na ₂ CO ₃	[Na ₂ C ₂ O ₆] mM	% O	average η/%	E/V	ΔT/°C
0.5M	11.25	0.171	12	9.8	7
1M	26.5	0.404	22	8.5	6.1
2M	30	0.243	25	7.8	5.8

SPOC reduction

Evidently, SPOC concentration depends on the duration of electrolysis, and different quantities of oxidant can be obtained by changing this duration. In order to confirm the formation and electrochemical reduction of SPOC, cyclic voltammograms were obtained after the electrolysis. The cyclic voltammograms in Fig. 4 show the cathodic part after electrolysis applying 37.5 mA·cm⁻². A for different times (0, 30, 120, and 180 min) in a 1M Na₂CO₃ solution in the presence of sodium metasilicate. A 5 mL sample was taken from the anodic compartment and SPOC was quantified by titration with thiosulphate. The concentrations obtained were 8, 22, and 26 mM. A cyclic voltammetry was made immediately in the reduction sense using the BDD as the work electrode

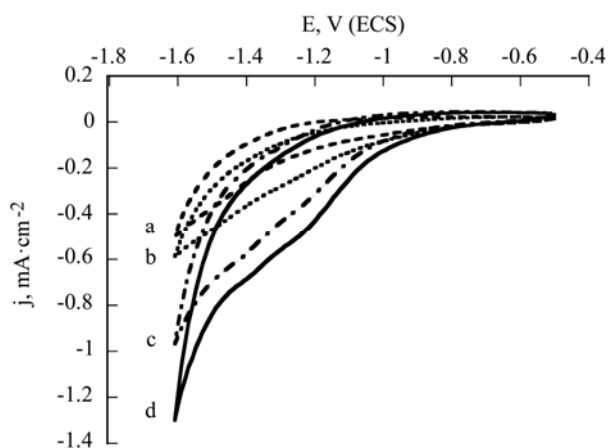


Fig. 4. Cyclic voltammograms of boron diad doped electrode after polarization of electrode in a 1M Na₂CO₃ solution. Sodium peroxocarbonate concentrations quantified: (a) 0; (b) 8; (c) 22; (d) 26 mM. Sweep rate 10 mV s⁻¹.

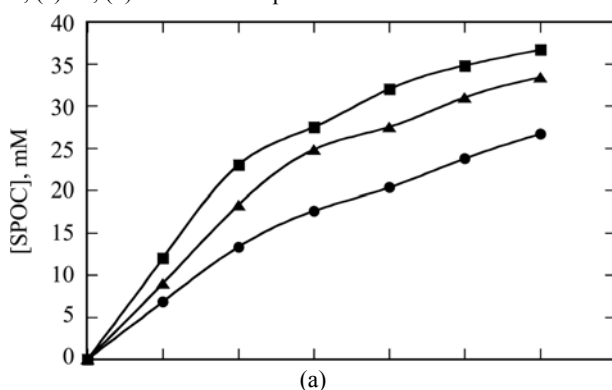


Fig. 6. Influence of current density on the anodic synthesis of SPOC in 1M Na₂CO₃ solution. (a) concentration and (b) current efficiency. ● 31.2 mA·cm⁻²; ■ 34.3 mA·cm⁻²; ▲ 37.5 mA·cm⁻².

in a typical three electrode electrochemical cell. A graphite bar was used as the counter electrode and SCE as the reference. The cyclic voltammograms in Fig. 4 show the cathodic part of the scans. Increases in current can be observed in potentials between 1 and 1.5 V vs. SCE with respect to non-electrolyzed solution. The peak current increases with SPOC concentration quantified. This behavior has been observed during synthesis of other peroxocompounds obtained under similar conditions. These peaks are attributed to the reduction of the electro-generated K₂S₂O₈ [3].

An experiment was carried out in a four-electrode electrochemical cell, using a 1 cm² BDD as a working electrode 1 (W1) and a 5 cm² BDD as W2. In W1, a linear sweep at 2 mV s⁻¹ in the oxidation direction was carried out, while in electrode W2 the potential was set at -1.45 V (SCE), enough to reduce the SPOC formed during polarization on W1 electrode.

The lower graph shows the polarization curves in the oxidation direction at 10 mV s⁻¹ over DDB (W1). The upper graph shows the reduction current response at the W2 electrode. It was observed that there was not a substantial response in W2 after the electrolysis of water in W1. Upon initiation of water oxidation (> 2 V) in the diamond electrode W1,

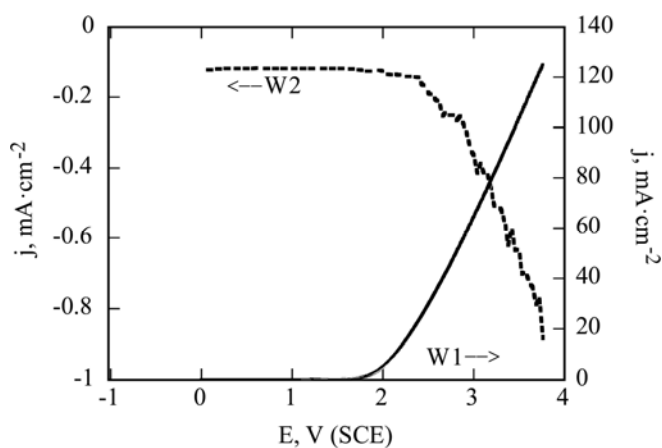
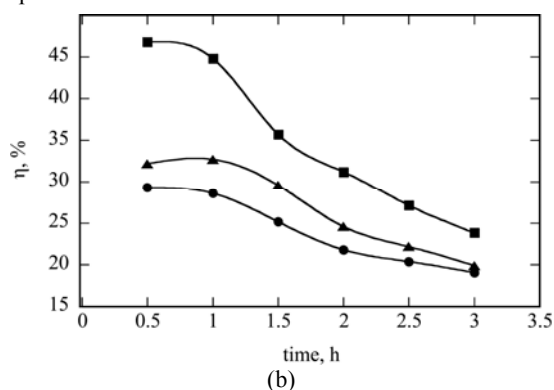
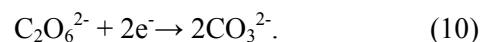


Fig. 5. *In situ* generation and detection of SPOC on BDD electrodes in 1M Na₂CO₃ solution. Lower line: polarization curve at sweep rate 2.5 mVs⁻¹ in anodic sense (W1). Upper line: simultaneous response on BDD at -1.45 V vs ECS for SPOC reduction.



sodium percarbonate is formed. Then it is carried by diffusion to the second electrode where SPOC is reduced, with a consequent increase in the reduction current in the electrode. SPOC reduction can be represented by equation (10). However, Osetrova and co-workers [21] have suggested that several organic compounds, such as methane, ethylene and formaldehyde, are also formed in a complex reduction mechanism.



When the anodic process is insulated by using a cationic membrane, the SPOC that is generated cannot pass to the cathodic compartment, which avoids its destruction by electro reduction in the cathode.

These results confirm that SPOC is formed as the result of CO₃²⁻ oxidation by free radicals during water discharge according to equation 2. Then SPOC is carried by diffusion to the second electrode, where SPOC is reduced, with a resultant increase in the reduction current in the electrode.

Effect of current on sodium peroxocarbonate generation

Figure 6 shows the effect of current density in the range 31.2–37.5 mA·cm⁻² on anodic production of SPOC in a 1M Na₂CO₃ solution in a two compart-

ment electrochemical cell. It can be observed that peroxocarbonate generation is strongly dependent on current density. The highest SPOC concentration reached was 37 mM. This was obtained after 3 hours of polarization applying $34.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Applying higher current density ($37.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) decreased the final accumulation of SPOC considerably to 33 mM.

This behavior is reflected in the current efficiency (Fig. 6b), where the best values were obtained during the early stages of polarization. The graphic shows a big difference in the values obtained when applying currents densities of 31.2, 34.3 and $37.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. SPOC is produced with efficiencies up to 45% by applying a current density of $34.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Clearly, the decrease in current efficiency is due to a diminution of the generation rate. Some authors explain this in terms of mass transfer limitations or by some sort electrochemical or chemical destruction of the oxidants that were formed [26]. However, there is another important factor that could cause the chemical degradation of SPOC.

This other factor which could affect the efficiency is temperature. The temperature increase after 3 hours was 12°C for $37.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 10°C for $34.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, and 6°C for $31.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. This is attributed to the electrical resistance of the solution and membrane and corresponds to the high cell voltage. The heating on the surface and around the electrode may cause accelerated decomposition of the product (4) despite the presence of stabilizer.

CONCLUSIONS

Sodium peroxocarbonates ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_4$) in solution are formed by oxidation of Na_2CO_3 in a process that implies there are free radicals on the BDD anode. The effects of these parameters including: electrolyte concentration, current, addition of stabilizer agent composition, and temperature on the formation of sodium peroxocarbonate have been studied. SPOC can be electro reduced at the cathode, and for that reason, the use of a membrane is recommended. Active oxygen content is better when SPOC is synthesized in a 1M solution than it is in either a 2M or 0.5M solution under these experimental conditions. The best current efficiency was obtained by applying $34.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in a Na_2CO_3 solution in the presence of 4 g L^{-1} of Na_2SiO_3 as a stabilizer. Temperature is an important factor in the decomposition of SPOC.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the local Council of Science and Technology in Queretaro (CONCYTEQ) and the Mexican Council of Science and

Technology (CONACyT) for their financial support of this work.

REFERENCES

1. Michaud P.A., Mahé E., Haenni W., Perret A., Comninellis C. Preparation of Peroxodisulfuric Acid using Boron-Doped Diamond thin Film Electrodes. *Electrochem Solid State*. 2000, **3**(2), 77–79.
2. Cañizares P., Sáez C., Sánchez-Carretero A., Rodrigo M.A. Synthesis of Novel Oxidants by Electrochemical Technology. *J Appl Electrochem*. 2009, **39**(11), 2143–2149.
3. Serrano K., Michaud P.A., Comninellis C., Savall A. Electrochemical Preparation of Peroxodisulfuric Acid using Boron-Doped Diamond thin Film Electrodes. *Electrochimica Acta*. 2002, **48**(4), 431–436.
4. Michaud P.A., Panizza M., Ouattara L., Diaco T., Foti G., Comninellis C. Electrochemical Oxidation of Water on Synthetic Boron-Doped Diamond thin Film Anodes. *J Appl Electrochem*. 2003, **33**(2), 151–154.
5. Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.A., Rodrigo M.A., Comninellis C. Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *J Electrochem Soc*. 2003, **150**(3), D79–D83.
6. Sáez C., Rodrigo M.A., Cañizares P. Electrosynthesis of Ferrates with Diamond Anodes. *American Institute of Chemical Engineers J*. 2008 **54**(6), 1600–1607.
7. Villanueva-Rodríguez M., Sánchez-Sánchez C.M., Montiel V., Brillas E., Peralta-Hernández J.M., Hernández-Ramírez A. Characterization of Ferrate Ion Electrogenation in Acidic Media by Voltammetry and Scanning Electrochemical Microscopy. Assessment of its Reactivity on 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid Degradation. *Electrochimica Acta*. 2012, **64**, 196–204.
8. Khamis D., Mahé E., Dardoize F., Devilliers D. Peroxodisulfate Generation on Boron-Doped Diamond Microelectrodes Array and Detection by Scanning Electrochemical Microscopy. *J Appl Electrochem*. 2010, **40**(10), 1829–1838.
9. Weiss E., Sáez C., Groenen-Serrano K., Cañizares P., Savall A., Rodrigo M.A. Electrochemical Synthesis of Peroxomonophosphate using Boron-Doped Diamond Anodes. *J Appl Electrochem*. 2008, **38**(1), 93–100.
10. Chaplin B.P., Hubler D.K., Farrell J. Understanding Anodic Wear at Boron Doped Diamond Film Electrodes. *Electrochimica Acta*. 2013, **89**, 122–131.
11. Sánchez-Carretero A., Rodrigo M.A., Cañizares P., Sáez C. Electrochemical Synthesis of Ferrate in Presence of Ultrasound using Boron-Doped Diamond Anodes. *Electrochem Commun*. 2010, **12**(5), 644–646.
12. Cotillas S., Sánchez-Carretero A., Cañizares P., Sáez C., Rodrigo M.A. Electrochemical Synthesis of Peroxyacetic Acid using Conductive Diamond Electrodes. *Ind Eng Chem Res*. 2011, **50**(18), 10889–10893.
13. Sáez C., Cañizares P., Sánchez-Carretero A., Rodrigo M.A. Electrochemical Synthesis of Perbromate using Conductive-diamond Anodes. *J Appl Electrochem*. 2010, **40**(10), 1715–1719.

14. Sánchez-Carretero A., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A. Electrochemical Production of Perchlorates using Conductive Diamond Electrolyses. *Chem Eng J.* 2011, **166**(2), 710–714.
15. Saha M.S., Furuta T., Nishiki Y. Electrochemical Synthesis of Sodium Peroxycarbonate at Boron-Doped Diamond Electrodes. *Electrochem Solid St.* 2003, **6**(7), D5–D7.
16. Ruiz E.J., Ortega-Borges R., Jurado J.L., Chapman T.W., Meas Y. Simultaneous Anodic and Cathodic Production of Sodium Percarbonate in Aqueous Solution. *Electrochem Solid St.* 2009, **12**(1), E1–E4.
17. Costa C.R., Montilla F., Morallón E., Olivi P. Electrochemical Oxidation of Acid Black 210 Dye on the Boron-Doped Diamond Electrode in the Presence of Phosphate Ions: Effect of Current Density, pH, and Chloride Ions. *Electrochimica Acta.* 2009, **54**(27), 7048–7055.
18. Zhang J., Oloman C. Electro-Oxidation of Carbonate in Aqueous Solution on a Platinum Rotating Ring Disk Electrode. *J Appl Electrochem.* 2005, **35**(10), 945–953.
19. Koukabi N. Sodium Percarbonate: A Versatile Oxidizing Reagent. *Synlett.* 2010 (EFirst), 2969–2970.
20. Manoharan G.M., Raghavendran N.S., Narasimham K.C. Electrolytic Preparation of sodium and Potassium Percarbonate. *Transactions of the SAEST.* 2000, **35**(2), 69–72.
21. Osetrova N.V., Bagotzky V.S., Guizhevsky S.F., Serov Y.M. Electrochemical Reduction of Carbonate Solutions at Low Temperatures. *J Electroanal Chem.* 1998, **453**(1–2), 239–241.
22. Saha M.S., Furuta T., Nishiki Y. Conversion of Carbon Dioxide to Peroxycarbonate at Boron-doped Diamond Electrode. *Electrochem Commun.* 2004, **6**(2), 201–204.
23. Petrucci E., Montanaro D. Anodic Oxidation of a Simulated Effluent Containing Reactive Blue 19 on a Boron-Doped Diamond Electrode. *Chem Eng J.* 2011, **174**(2–3), 612–618.
24. Zhubrikov A.V., Legurova E.A., Gutkin V., Uvarov V., Khitrov N.V., Lev O., Tripol'skaya T.A., Prikhodchenko P.V. XPS Characterization of Sodium Percarbonate Granulated with Sodium Silicate. *Rus J Inorganic Chemistry.* 2009, **54**(9), 1455–1458.
25. ASTM International WC, PA, 2003, ASTM D2180-89 (2008). *Standard Test Method for Active Oxygen in Bleaching Compounds.* ASTM. 2008.
26. Martínez-Huitle C.A., Brillas E. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review. *Appl Catal B-Environ.* 2009, **87**(3–4), 105–145.

Received 06.08.13

Accepted 02.10.13

Реферат

В работе описан метод синтеза пероксокарбоната натрия при комнатной температуре путем электроосаждения карбоната на проводящие алмазные тонкопленочные электроды. Целью было изучение роли таких параметров, как концентрация электролита, интенсивность тока, добавление Na_2SiO_3 в качестве стабилизирующего компонента, а также повышение температуры при образовании пероксокарбоната натрия в электрохимической ячейке водорода, состоящей из двух отделений, разделяемых катион-обменной мембраной. Образование окислителя подтверждено циклической вольтамперометрией и восстановлением *in situ* при электролизе водного раствора. Оптимальные условия эксперимента: плотность тока $34,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, концентрация электролита 1M, при добавлении 4 g/L метасиликата натрия в оба отделения электрохимической ячейки.

Ключевые слова: пероксокарбонат, пероксо соль, алмазные электроды, электросинтез.

К механизму электрического старения полимерных изоляционных материалов

Г. М. Керимли

*Igdir University, Igdir, Turkey,
Rıza Yalçın Cad. PK: 76000,
e-mail: genber.kerimli@igdir.edu.tr*

Приведены результаты исследований взаимосвязей структуры и свойства образцов поливинилиденфторида (ПВДФ), подвергнутых воздействию тлеющего и факельного разрядов, осуществляемых в среде остаточных газов атмосферного воздуха, аргона и SF₆. Показано, что количество накопленных электрических зарядов в образцах, подвергшихся воздействию электрического разряда, зависит от дефектов и степени дефектности образцов. Были исследованы процессы термостимулированной релаксации зарядов с образцов ПВДФ. Это дает возможность качественно оценить изменение размеров дефектов и степени дефектности образцов путем изменения свойства материала.

Ключевые слова: полимерные диэлектрики, электрический разряд, газовые включения, электроизоляция, электрический разряд, поливинилиденфторид, кристаллизация.

УДК 621.9.04.8.4+539.2.678.01

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные диэлектрические материалы, широко используемые в качестве электроизоляции в изделиях и устройствах электроэнергетических и других промышленных отраслей в качестве изоляционных материалов (конденсаторное производство, кабельная промышленность, трансформаторные устройства и др.), зачастую содержат в своем объеме газовые включения. Их наличие обусловлено технологией изготовления, которая в свою очередь определяет также надмолекулярную структуру изоляционного материала.

В газовых включениях высоковольтной изоляции в зависимости от их размеров и величины приложенного напряжения развиваются процессы ионизации определенной интенсивности, из-за которых она разрушается в сильных электрических полях [1–3].

В связи с вышеизложенным представляет интерес изучение некоторых физических процессов, происходящих как на поверхности, так и в объеме кристаллизующихся полимеров, в зависимости от надмолекулярной структуры исследуемых образцов. Другими словами, нами сделана попытка выявить роль надмолекулярной структуры в процессе старения полимерного диэлектрика, подвергнутого воздействию электрических разрядов.

В работе также исследовались процессы, происходящие в пленке поливинилиденфторида (ПВДФ), подвергнутого воздействию электрического разряда, осуществляемого в среде остаточных газов атмосферного воздуха, аргона и SF₆.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Известно, что количество накопленных зарядов в образцах, подвергшихся воздействию электрического разряда, зависит от размера и степени их дефектности. Поэтому для оценки количества релаксированных зарядов нами был использован метод термостимулированной релаксации (ТСР) зарядов с образцов, который заключается в следующем. Исследуемый образец путем воздействия электрического разряда приводился в неравновесное состояние при комнатной температуре. Затем при равномерном увеличении температуры стимулировался его переход из возбужденного (неравновесного) состояния в равновесное. Далее, построив график температурно-временной зависимости тока регистрации, вызванного релаксационными процессами, вычисляли площадь, заключенную под кривой $i = f(t)$ (где t – время релаксации), которая равна суммарному заряду, релаксируемому в образце.

Принципиальная электрическая схема представлена на рис. 1.

Давление остаточного газа в реакторе с образцом перед напуском плазмообразующего газа составляло 10⁻⁴ Па. Давление (10² Па) плазмообразующих газов (аргон, воздух, SF₆), поддерживалось в течение всего эксперимента.

Питание электродов реактора факельного разряда осуществлялось переменным напряжением 6 кВ с помощью высоковольтного трансформатора ТВО-140. Для плавной регулировки высокого напряжения на вход трансформатора был включен автотрансформатор. При этом ток разряда в межэлектродном пространстве составлял 80 мА.

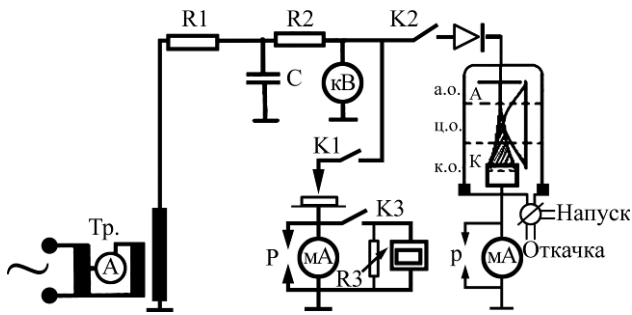


Рис. 1. Электрическая схема экспериментальной установки и контрагированного тлеющего разряда *а.о.* – анодная область; *к.о.* – катодная область и *ц.о.* – центральная область.

Для исследования в сильно неоднородных полях была использована конструкция, содержащая систему электродов «игла – плоскость». Такая система электродов реактора позволяла создавать в межэлектродном промежутке резко неоднородное поле и возбуждать в нем электрический разряд коронного типа. А при ограничении поверхности иглы диэлектрическим материалом с кончика иглы в разрядном объеме поддерживался мощный факельный разряд, охватывающий широкий участок поверхности образца.

Электродная система состояла из полого катода радиусом 14 мм, плоского круглого анода радиусом 27,5 мм. Расстояние d между ними равнялось 140 мм. Режим разряда в процессах обработки поддерживался постоянным путем контроля тока разряда (более 60 мА) и давления (1,35 Па) в откачиваемом объеме. Время воздействия варьировалось от 60 до 120 с.

Газовый состав деструктивной эмиссии с поверхности полимерных диэлектриков контролировался с помощью времяпролетного масс-спектрометра МСХ-4.

Предварительные масс-спектрометрические исследования показали, что из применяемых видов разрядов наиболее интенсивное воздействие на полимерную пленку поливинилиденфторида оказывают тлеющий и факельный разряды. Поэтому в работе были исследованы воздействия именно этих разрядов.

При изучении процессов накопления электрических зарядов в образцах ПВДФ, подвергнутых воздействию газового разряда (плазмы), образцы ПВДФ размерами 20x15x0,2 мм изготавливались методом горячего прессования. Исходным материалом служил ПВДФ в виде порошка. Пленки из ПВДФ изготавливались при температуре $T = 523\text{K}$ под давлением $5 \cdot 10^6$ Па. Затем образцы закалялись в воде при $T_1 = 293\text{K}$, $T_2 = 323\text{K}$ и $T_3 = 373\text{K}$. При этом пленки ПВДФ обладают мелкосферолитной структурой с размерами $R = 2\text{--}5$ мкм.

С целью выяснения продолжительности сохранения электрически заряженного состояния пленок ПВДФ, приобретенного ими вследствие

кратковременного воздействия электрическим разрядом, нами были проведены контрольные эксперименты. Образцы помещались в герметичную стеклянную капсулу, и через каждые 15 суток по известной методике проверялось их зарядовое состояние. Результаты контрольных экспериментов свидетельствуют о том, что пленки ПВДФ сохраняют свое зарядовое состояние не менее шести месяцев. С увеличением температуры кристаллизации увеличивается также и радиус сферолитов. Далее их подвергали одноосному растяжению $\varepsilon \sim 0\text{--}400\%$ при $T = 293\text{K}$. Воздействия газового разряда на образцы осуществлялись в среде элегаза, аргона и остаточного газа атмосферного воздуха. Обработка образцов проводилась в катодной, анодной областях и центральной части газового разряда. Результаты масс-спектрометрических исследований показали, что существенное влияние на поверхность пленки ПВДФ оказывает разряд, осуществляемый в атмосфере элегаза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена масс-спектрограмма, характеризующая процесс деструктивной эмиссии с поверхности пленок ПВДФ, подвергнутых воздействию катодной области тлеющего разряда в элегазе SF_6 .

Выбор рабочего газа (SF_6) обусловлен тем, что, во-первых, он широко используется в высоковольтных газовых выключателях в качестве изолятора, во-вторых, в нейтральном состоянии его структура достаточно компактна, и он редко входит в химическую реакцию с какими-либо элементами. Однако ионы, продукты электрического разряда в элегазе, становятся агрессивными и при их воздействии на ряд материалов, в том числе и на полимеры, вызывают деструкцию последних. При этом в рабочий объем попадают атомы, молекулы или осколки макромолекул полимера.

На рис. 3 показана масс-спектрограмма нейтрального элегаза при давлениях в системе 10^{-2} Па.

На рис. 4 приведена спектрограмма SF_6 , подвергнутого воздействию тлеющего разряда при тех же давлениях в системе. На спектрограмме наблюдаются ионы фтора, серы и SF_6 . При воздействии продуктов разряда на образец ПВДФ имеет место повышение давления в системе, что связано с деструкцией материала этого образца.

Воздействие различных видов разряда и различных областей одного и того же вида разряда, а также обработка их в различных режимах последнего отличаются степенью ионизации среды. Поэтому нами представлена масс-спектрограмма деструктивной эмиссии образцов ПВДФ, под-

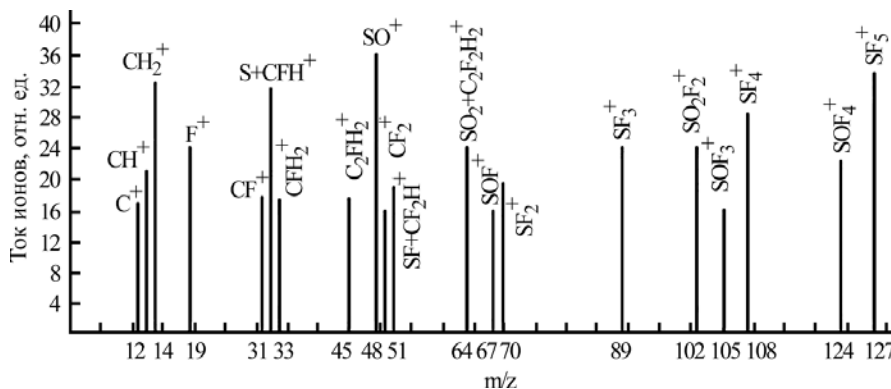


Рис. 2. Масс-спектрограмма деструктивной эмиссии газов пленок ПВДФ, подвергнутых воздействию тлеющего разряда в атмосфере SF₆.

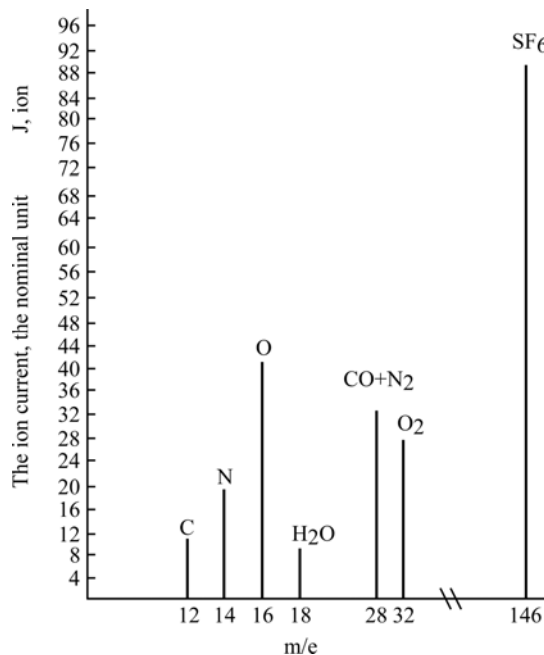


Рис. 3. Масс-спектрограмма нейтрального элегаза при давлении 10⁻² Па.

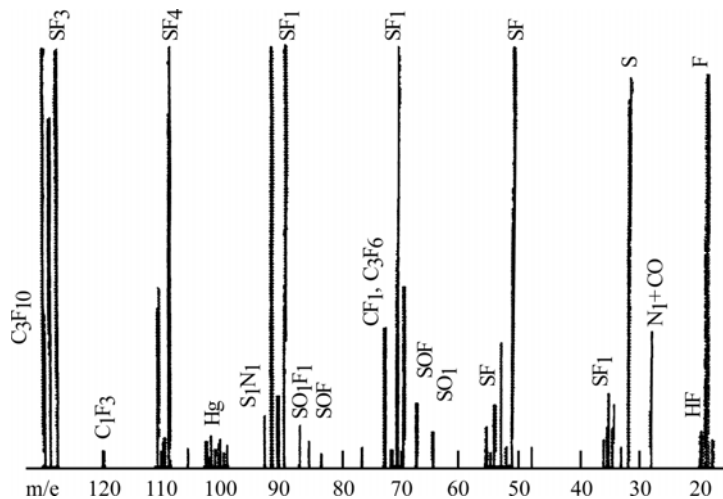


Рис. 4. Масс-спектрограмма SF₆, подвергнутого воздействию тлеющего разряда.

вергнутых воздействию тлеющего разряда в атмосфере SF₆, где процесс деструкции материала протекает достаточно интенсивно.

На рис. 5 представлены термограммы релаксации зарядов с образцов ПВДФ, подвергнутых воздействию различных областей тлеющего разряда в атмосфере остаточного газа (а), аргона (б) и элегаза (в).

Количество зарядов, рассчитанных на основе термограмм релаксации зарядов с образцов ПВДФ, предварительно подвергнутых воздействию тлеющего разряда, осуществяемого в различных условиях, представлено в табл. 1.

Анализы результатов исследований показали, что в случае обработки образцов ПВДФ в катодной части разряда и в среде элегаза количество

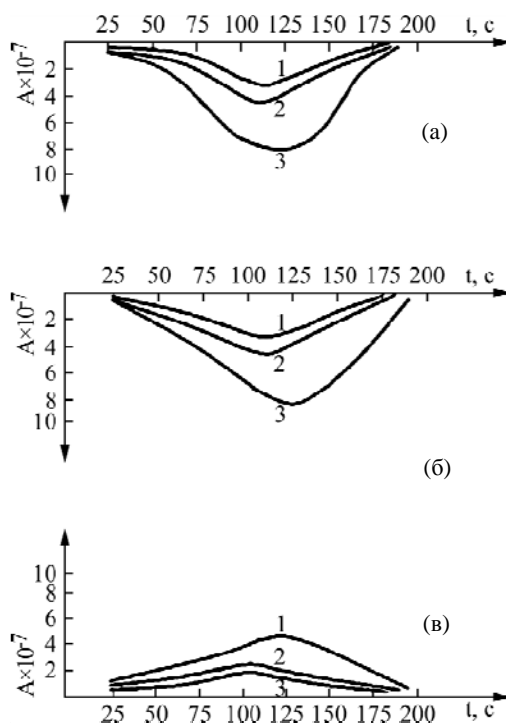


Рис. 5. Термограммы релаксации зарядов ПВДФ, подвергнутых воздействию катодной (а), средней (б) и анодной (в) областей тлеющего разряда.

накопившихся зарядов наибольшее. Это свидетельствует о том, что существенное воздействие на материалы оказывают положительные ионы SF_6^+ , что создает в образце множество дефектов, способствующих реализации условия для развития частичных разрядов.

Таблица 1. Количество зарядов, накопленных в образцах ПВДФ, подвергнутых воздействию различных областей тлеющего разряда

Газовая среда	Количество заряда $Q \times 10^{-7}$, Кл		
	в области катода	в центральной части	в области анода
SF_6	8,4	4,8	3,8
Ar	4,6	3,9	2,6
Атм.возд.	3,2	2,5	2,0

В [4, 5] отмечается, что те или иные свойства полимерных материалов во многом зависят от технологии их изготовления. В связи с этим в работе проведены исследования процессов накопления электрических зарядов в образцах ПВДФ, кристаллизованных при различных условиях и подвергнутых различной степени механической деформации. Образцы, обладающие различной структурой, подвергались воздействию факельного разряда, осуществляемого в среде SF_6 .

На рис. 6 представлены термограммы релаксации зарядов образцов ПВДФ, кристаллизованных при температурах 293К, 323К и 373К и подвергнутых одноосной механической деформации ($\epsilon \sim 0, 100, 200, 300$ и 400%). Следует отметить, что при одноосной механической деформации

неориентированных образцов происходят существенные структурные изменения в материале, то есть фактически имеет место процесс механической рекристаллизации [6–10]. При этом исходная сферолитная структура разламывается и образуется новая фибриллярная структура (рис. 7). Отметим, что в работе проведена деформация образцов до 400%, что является промежуточным этапом деформирования (предельным для данных образцов является 600%, далее они механически разрушаются). При разламывании исходных структурных элементов в промежуточном этапе деформации в образце образуется множество дополнительных дефектов. При этом чем крупнее исходные структурные элементы, тем больше дефектов.

В табл. 2 приведены результаты, характеризующие накопление зарядов в ПВДФ.

Таблица 2. Количество зарядов, накопленных в образцах ПВДФ, подвергнутых воздействию факельного разряда в среде SF_6

Температура кристаллизации, К	Количество заряда $Q \times 10^{-7}$, Кл при $\epsilon, \%$				
	0	100	200	300	400
293	1,4	2,5	3,6	5,3	7,2
323	2,6	3,5	4,7	6,4	7,8
373	3,8	4,6	5,3	7,2	8,4

Согласно исследованиям (см. табл. 2) с увеличением температуры кристаллизации и степени одноосной деформации количество накопленных зарядов в образцах увеличивается. Это объясняется тем, что в обоих случаях количество и

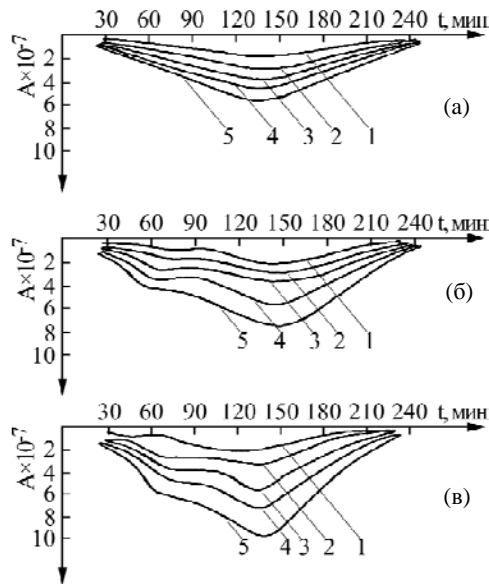


Рис. 6. Термограммы релаксации зарядов ПВДФ, кристаллизованных при различных температурах ($T_{кр}$, К): (а) – 293; (б) – 323; (в) – 373) и подвергнутых одноосной деформации ϵ , %: 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 400. Образцы подвергались воздействию факельного разряда в среде SF_6 .



Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок неориентированных образцов ПВДФ, обладающих сферолитной структурой (а); изменение структуры при одноосном деформировании исходных образцов ϵ , %: (б) – 60, (в) – 400.

размеры дефектов в указанных режимах увеличиваются за счет увеличения размеров структурных образований в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом измерения релаксационных электрических зарядов установлено, что размеры и степень дефектности в образцах ПВДФ зависят

от технологического режима изготовления последних, который в свою очередь определяет надмолекулярную структуру материала. На основе полученных результатов представляется возможность выбрать определенные технологические условия изготовления пленок ПВДФ, при которых степень дефектности и размеры дефектов будут минимальными и развитие частичных

разрядов, приводящих к электрическому пробоему материала, окажется невозможным из-за малой мощности разряда, имеющего место в дефектах с минимальными размерами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. *Электрический разряд в газовых включениях высоковольтной изоляции*. Баку: Элм, 1984. 193 с.
2. Койков С.Н., Цикин А.Н. *Электрическое старение твердых диэлектриков*. Л.: Энергия, 1968. 185 с.
3. Ильиченко Н.С., Кириленко В.М. Физические основы разрушения твердых высокомолекулярных диэлектриков частичными разрядами в сильных электрических полях. *Электрофизические аппаратура и электрическая изоляция*. М.: Энергия, 1970. 868 с.
4. Магеррамов А.М., Дашдамиров М.К. О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полимеров. *Химия высоких энергий*. 2005, **39**(3), 176–182.
5. Курбанов К.Б., Шоюбов Н.З. Роль структурных особенностей аморфно-кристаллических полимеров в процессах электризации. *ЭОМ*. 2000, (6), 47–49.
6. Hong K., Strobl G. Моделирование растяжения полиэтилена: влияние температуры и степени кристалличности. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А и Б*. 2008, **50**(5), 760–772.
7. Розова Е.Ю., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К. Структура и механические свойства пористых пленок из полиэтилена различной молекулярной массы. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2013, **55**(10), 1255–1262.
8. Ефимов А.В., Баженов С.Л., Тюнкин И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Влияние ориентации на механизм пластического деформирования полиэтилентерефталата в адсорбционно-активных средах. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2013, **55**(12), 1418–1426.
9. Ward I.M., Sweeny J. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. The Mechanical Properties of Solid Polymers*. New York: Wiley, 2004. 382 p.
10. Roester J., Harders H., Backer M. *Metals, Ceramics, Polymers and Composites. Mechanical Behavior of Engineering Materials*. New York: Springer, 2007, 552 p.

Поступила 08.11.13
После доработки 27.06.14

Summary

The investigation results of interconnection of structure and polyvinylidene fluoride (PVDF) properties under the influence of the glow flare discharge interaction carried out in the medium of residual gases of the ambient air, argon and SF₆ are presented. It is shown that the quantity of the accumulated electric charges in the samples under influence of the electric discharge depends on defects and the degree of sample defects. The investigations of thermally stimulated relaxation of charges from PVDF samples have been carried out. This gives a chance to qualitatively estimate changes in the defect size and the degree of sample defects by changing material properties.

Keywords: polymer dielectrics, electrical discharge, gas inclusions, insulation, electric charge, polyvinylidene fluoride, crystallization.

Влияние времени воздействия дугового разряда на микроструктуру композита Ti-TiC

И. Г. Жевтун^{a,b}, П. С. Гордиенко^a, В. Г. Курявый^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт химии ДВО РАН,

пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, e-mail: jevtun_ivan@mail.ru

^bФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования,

Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
ул. Гоголя, 41, г. Владивосток, 690014, Россия

Рассмотрено влияние времени воздействия дугового разряда с графитовым анодом на морфологию и размеры зерен карбида титана, формируемых в объеме титанового сплава BT1-0.

Ключевые слова: титановые сплавы, карбид титана, композит, микроструктура.

УДК 669-179

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы, широко применяемые во многих отраслях благодаря важным эксплуатационным характеристикам (низкая плотность, высокая прочность и коррозионная стойкость), имеют при этом низкие антифрикционные свойства, обусловленные высокой активностью титана [1].

В работах [2, 3] для повышения антифрикционных свойств титановых сплавов их поверхность обрабатывалась электродуговым способом с использованием графитового анода в водном электролите. При данной обработке в поверхностном слое титанового сплава формируется гетерогенная микроструктура, состоящая из тонкодисперсных включений карбида титана, хаотично расположенных в титановой матрице. Такое распределение твердых включений в пластичной матрице способствует повышению антифрикционных свойств сплава, а также его стойкости к окислению [4]. Формируемый на титане износостойкий композитный слой глубиной до 2 мм может использоваться при изготовлении деталей и изделий, сочетающих малый удельный вес с абразивной и коррозионной стойкостью. Так, в [5] рассмотрена возможность создания режущего инструмента на основе Ti-TiC.

Отмечается [3], что форма и размеры карбидных включений зависят от времени воздействия дугового разряда. Цель настоящей работы – исследование микроструктуры поверхностного композитного слоя титанового сплава BT1-0 при различном времени горения дуги.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Дуговой разряд возбуждался между графитовыми электродами (анод) и образцами из титано-

вого сплава BT1-0 (катод) в водном растворе 0,1–0,2% NaCl. Зазор между электродами составлял не более одного миллиметра. Ток в цепи составлял 100 А, диаметр анода $d_a = 4$ мм. Источником тока служила сварочная установка TIG160s (160 А). Время воздействия дугового разряда τ на поверхность титанового сплава (1, 2 и 3 с) фиксировали при помощи электронного секундомера (ошибка измерения 0,2 с). Более длительное поддержание дугового разряда при приведенных диаметрах анода невозможно ввиду самопроизвольного затухания, которое происходит из-за эрозии электродов и увеличения межэлектродного расстояния. Затем образцы шлифовали (снималось не более 0,3 мм поверхности).

Поверхность исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific. Соотношение Ti:C по поверхности образцов определяли как среднее из нескольких (не менее пяти) значений элементного состава. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «Bruker D8 ADVANCE» в Cu K_α -излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Гетерогенная микроструктура была выявлена путем вытравливания фазы карбида титана из титановой матрицы в концентрированной азотной кислоте (ч.д.а.).

РЕЗУЛЬТАТЫ

При однократном локальном воздействии электродугового разряда в водном электролите между графитовым анодом и катодно-поляризованным титановым сплавом в поверхностном слое последнего формируется объем переплавленного титана, содержащий зерна TiC. При таких условиях обработки в зоне воздей-

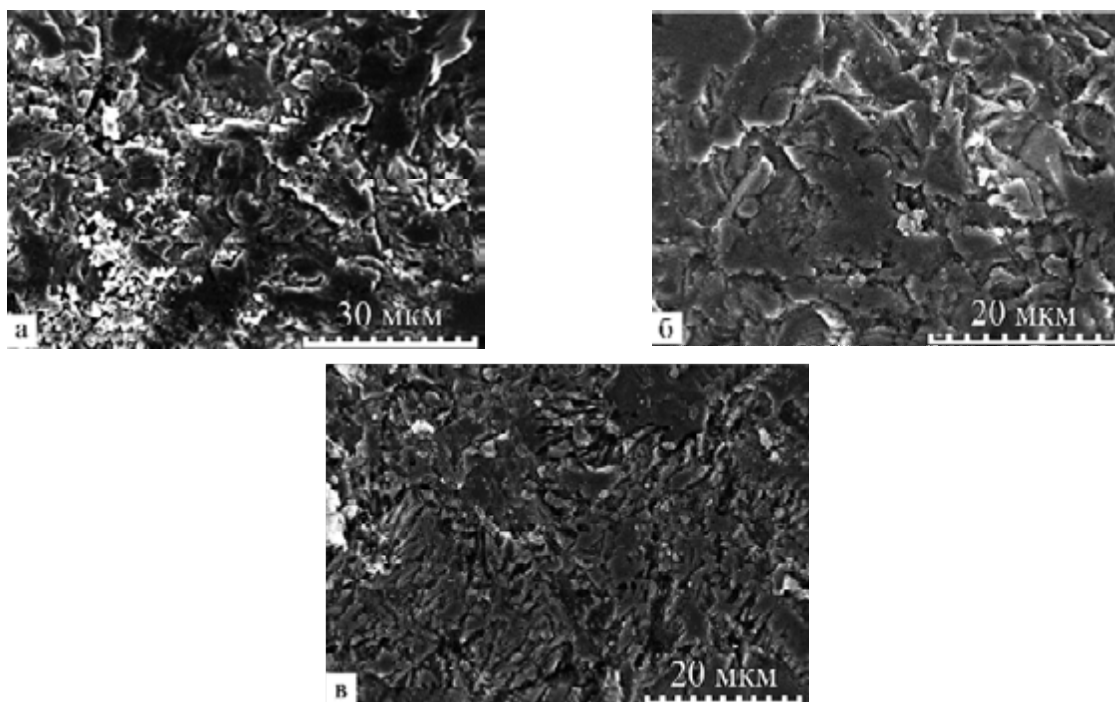


Рис. 1. Поверхность титанового сплава после обработки при времени воздействия τ , с: (а) – 1; (б) – 2; (в) – 3 (центральная область участка).

ствия дуги формируется восстановительная среда и получаемый карбид титана не содержит кислород [3]. После шлифования, по данным РФА, на поверхности всех трех групп образцов идентифицируются две фазы – Ti и TiC. Микрофотографии поверхности, характерной для каждого интервала времени обработки, приведены на рис. 1.

Следует подчеркнуть, что важно рассмотрение микроструктуры поверхности именно после единичного импульса, что не представляется возможным, например, при получении карбидсодержащих покрытий на титане методом ЭИЛ с графитовым анодом [6], так как при такой обработке используется многократное воздействие на поверхность, а толщина покрытия исчисляется десятками микрон [7].

Как видно из рисунка, при увеличении времени воздействия на поверхности более отчетливо различимы кристаллические включения. Причем с продолжительностью воздействия растет дисперсность таких включений. В среднем по поверхности образцов, обработанных при $\tau = 1$ и 2 с (рис. 1а и б соответственно), соотношение титана и углерода (Ti:C) колеблется в пределах от 2:1 до 3:1 независимо от места положения на локальном участке воздействия (в центре или на периферии).

Также при увеличении времени воздействия (на образцах с $\tau = 2$ и 3 с) на поверхности локальных участков визуально становятся все более различимы две области с четкими границами (рис. 2): периферийная область, имеющая при-

близительно одинаковое соотношение Ti:C = 3:1 на всех образцах (рис. 2, обл. 1), и ярко выраженная центральная область, отличающаяся более темным цветом, на поверхности которой значительно больше содержание углерода – Ti:C близко к 1:1 (рис. 2, обл. 2).

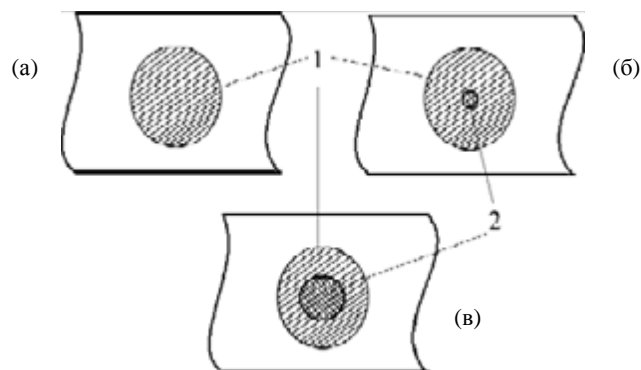


Рис. 2. Схематическое изображение локальных карбидсодержащих областей (при τ , с: (а) – 1; (б) – 2; (в) – 3).

Вследствие этого на образцах, обработанных 2 и 3 с, соотношение Ti:C отличается неравномерностью: по поверхности центральной области Ti:C близко к 1:1 (рис. 2, обл. 2), за ее пределами количество углерода значительно уменьшается и соответствует значениям на других образцах – Ti:C = 3:1 (рис. 2, обл. 1). Тонкодисперсные включения, наблюдаемые на поверхности области 2 после шлифовки (рис. 3), если учесть соотношение титана и углерода – 1:1, представляют собой кристаллы TiC, размеры которых варьируются от сотен нанометров до нескольких микрон.

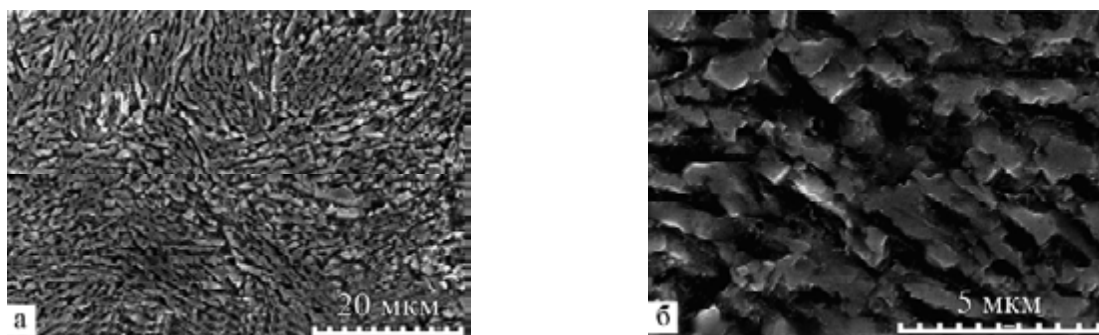


Рис. 3. Поверхность области 2 после шлифовки.

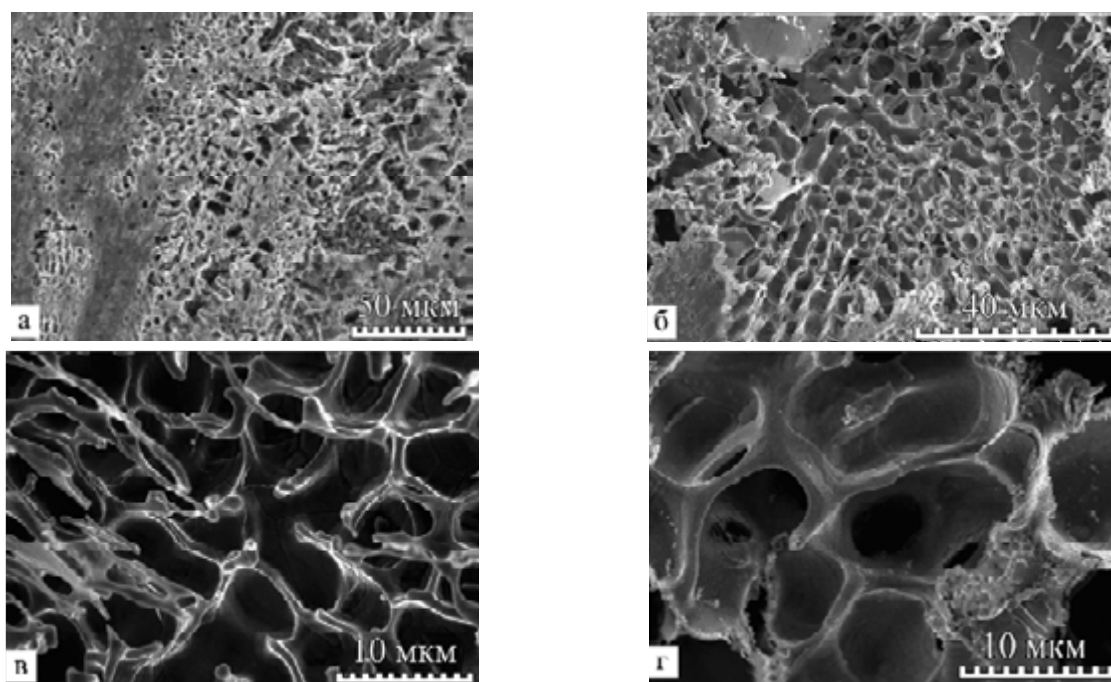


Рис. 4. Поверхность титанового сплава после электродуговой обработки ($\tau = 1$ с) и травления.

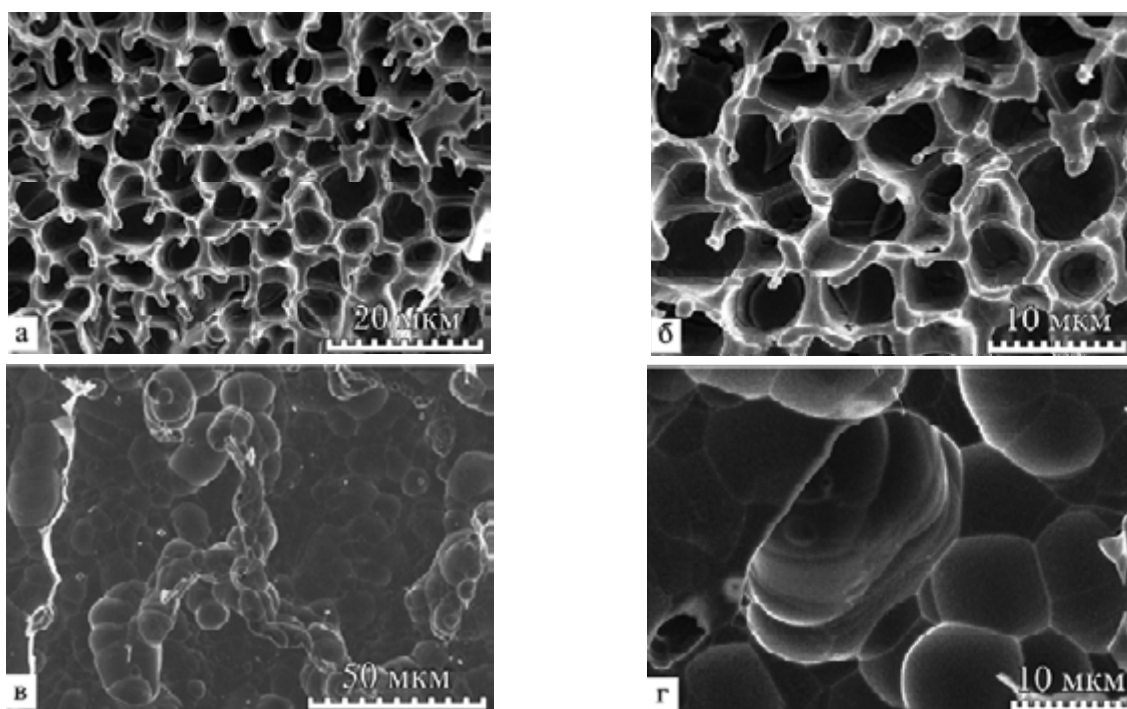


Рис. 5. Поверхность титанового сплава после электродуговой обработки ($\tau = 2$ с) и травления ((а), (б) – периферийная область, (в), (г) – центральная область участка).

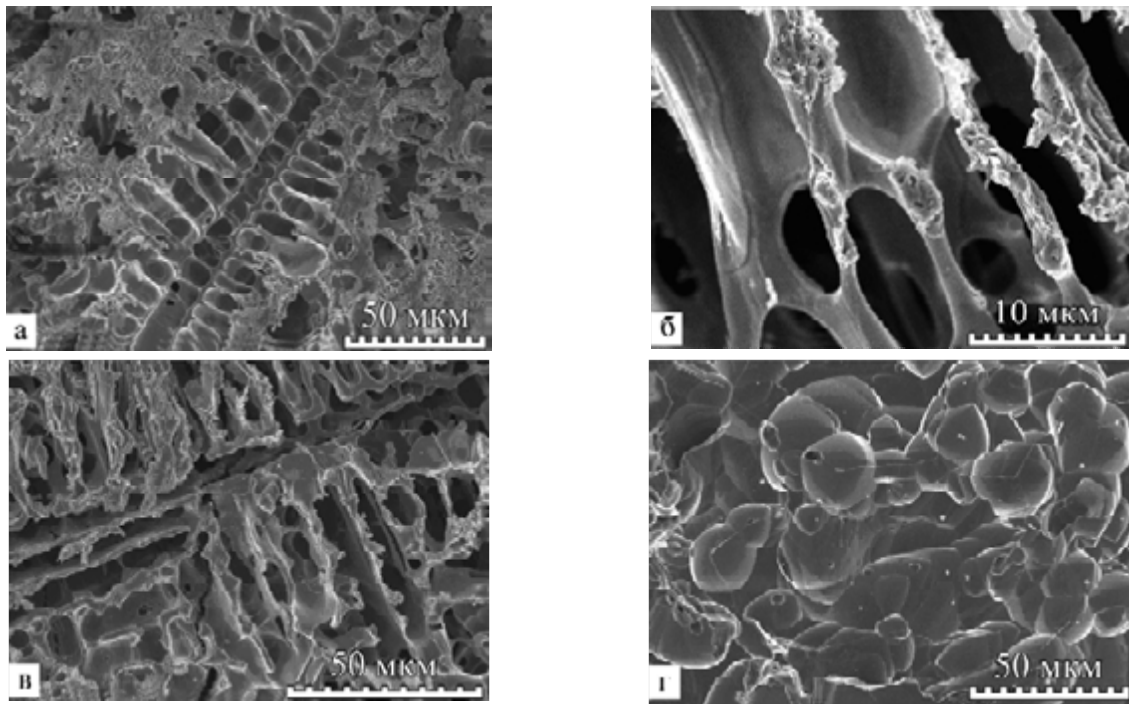


Рис. 6. Поверхность титанового сплава после обработки ($\tau = 3$ с) и травления ((а)–(в) – периферийная область; (г) – центральная область участка).

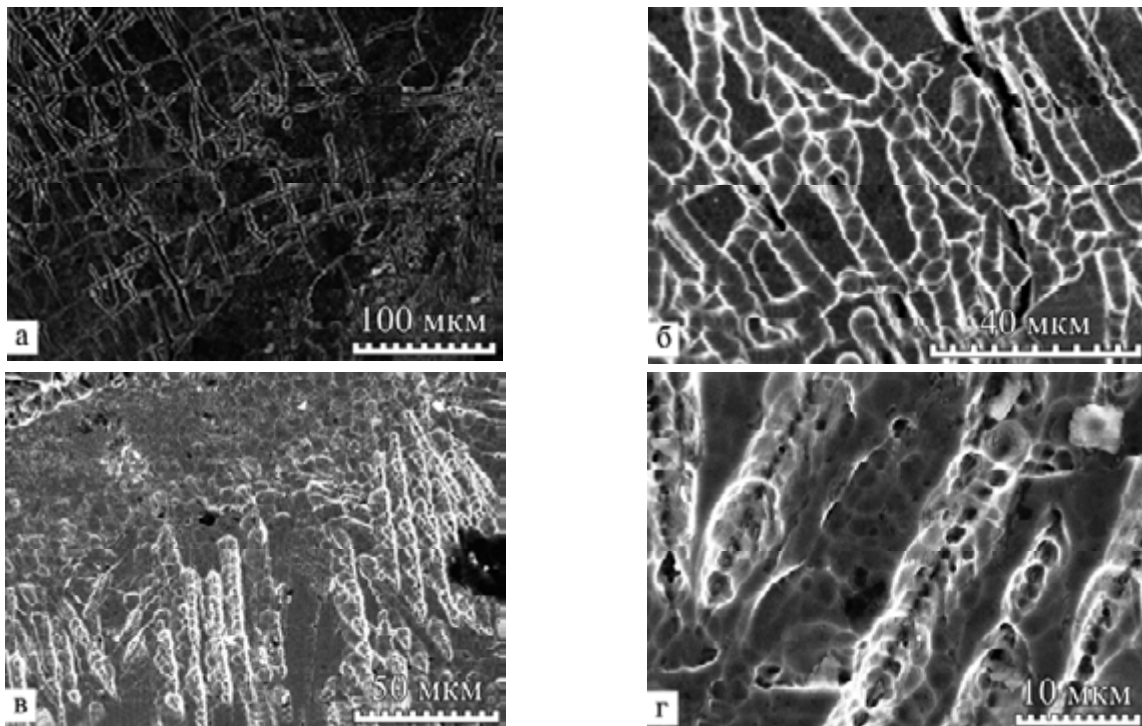


Рис. 7. Поверхность титанового сплава после обработки и травления в смеси $\text{HF} + 4\text{HNO}_3$.

Ранее [3] микроструктура композита Ti-TiC выявлялась селективным травлением в смеси кислот $\text{HF} + 4\text{HNO}_3$ (карбидные зерна вытравливаются, остается пористый титановый каркас). Однако при использовании такого подхода возможно только непродолжительное травление (5–30 с), так как более длительное взаимодействие сплава с раствором приводит к заметному травлению титановой матрицы (титан взаимодействует с плавиковой кислотой с образованием TiF_3 и H_2), что в свою очередь влияет на морфологию образовавшихся пор. Кратковременное же

взаимодействие с раствором зачастую не позволяет добиться полного вытравливания карбида с поверхности сплава, что также не дает четкого представления о микроструктуре композитного слоя. При использовании азотной кислоты в качестве травящего раствора удастся получить более точные результаты, хотя длительность процесса травления при этом значительно увеличивается из-за пассивации титановой матрицы.

После семи суток травления на поверхности участков можно наблюдать многочисленные поры, оставшиеся от вытравленных включений

TiC. По их форме и размерам можно судить о форме и размерах карбидных включений и таким образом получить информацию о микроструктуре образцов при различном времени воздействия.

На рис. 4–6 показаны микрофотографии поверхности образцов после травления. По данным энергодисперсионного анализа, состав на поверхности – 98–100% титан.

После травления образцов, обработанных при $\tau = 1$ и 2 с (рис. 4, 5 соответственно), следы, оставшиеся от карбидных включений, представляют собой сеть ячеек округлой формы, разделенных титановой связкой. Размеры зерен TiC составляют от единиц до десятков микрометров. Такая микроструктура характерна для всей поверхности локального участка при $\tau = 1$ с. На образцах, имеющих четко выраженную центральную область ($\tau = 2$ с), такая микроструктура характерна только для периферийных зон участка. В центре же, где соотношение Ti:C близко к 1:1 (рис. 5в,г), расположение карбидных включений, видимо, более «тесное», в результате чего после травления не наблюдается «ячеистой» микроструктуры с прослойками титановой связки.

На периферийных зонах образцов, обработанных 3 с (рис. 6а–в), форма карбидных включений заметно изменяется: вместо отдельных округлых зерен наблюдаются продолговатые образования, имеющие дендритное строение и направленные к центру участка. Длина их может достигать 200 мкм, ширина – 3–10 мкм.

Следует отметить, что форма и размеры подобных включений TiC в титановой матрице согласуются с полученными ранее результатами при использовании в качестве травящего раствора $\text{HF} + 4\text{HNO}_3$ (рис. 7).

ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химический механизм формирования карбидных включений в титановой матрице обсуждается в работах [2, 3]: первой стадией процесса пробоя между графитовым анодом и титановым катодом в электролите можно считать образование газового «мостика» (пузыря) под действием джоуль-ленцовского тепла [8], состоящего из продуктов термолитиза водного электролита (O и H), по которому далее и происходит пробой межэлектродного промежутка по известным законам газового разряда. Образовавшийся в момент дугового разряда плазменный канал наполняется преимущественно парами анода [9] (в данном случае – углерода). Пары углерода реагируют с кислородом, образуя газы CO и CO₂, что способствует формированию в зоне пробоя восстановительной водородсодержащей среды. На катоде под действием высокой температуры образуется объем расплавленного титана, в кото-

ром при реакции с парами углерода с высокой скоростью растут зерна карбида титана. При быстром остывании такого локального объема в водном растворе данный расплав, содержащий кристаллы TiC, «фиксируется», и в результате в зоне воздействия формируется титановый «скелет» с твердыми включениями карбида титана. Замечено также, что при проведении процесса выделяется водород.

Формирование в центре образцов с $\tau = 3$ с тонкодисперсных кристаллических зерен с высоким содержанием углерода (см. рис. 3), очевидно, связано с тем, что именно центральная область локального участка на катоде в момент плазменного воздействия обладает максимальной температурой (относительно периферийных областей), и именно туда поступает большее количество паров анода (углерода), а высокая скорость охлаждения приводит к снижению скорости роста зародышей карбидной фазы.

Рост карбидных зерен в длину на периферийных зонах (на образцах с $\tau = 3$ с), по-видимому, является результатом наложения нескольких факторов – не только достаточно длительное воздействие на поверхность высоких температур, способствующих формированию TiC на периферии участка, но и градиент температур между центральной и периферийной зонами, обуславливающий направленный рост зерен.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при увеличении времени воздействия электродугового разряда с графитовым анодом на поверхность катодно-поляризованного титанового сплава ВТ1-0 увеличивается общее содержание углерода и карбида титана в локальном объеме сплава. С ростом времени воздействия наблюдается также разделение локального объема на центральные и периферийные зоны, резко отличающиеся по составу, морфологии и размерам зерен TiC.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горынин И.В., Ушков С.С., Хатунцев А.Н., Лошакова Н.И. *Титановые сплавы для морской техники*. СПб.: Политехника, 2007. 387 с.
2. Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Жевтун И.Г., Харченко У.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Достовалов Д.В. Формирование карбидных фаз на катодно-поляризованной поверхности титана. *Коррозия: материалы, защита*. 2009, (7), 1–5.
3. Gordienko P.S., Zhevtun I.G., Dostovalov V.A., Kuryavyi V.G. and Barinov N.N. Composition and Structure of Carbon Rich Local Sections Formed on Titanium Alloys in Electrolytes. *Russian Engineering Research*. 2012, 32(2), 158–161.
4. Zhevtun I.G., Gordienko P.S., Kухлевская Т.С., and Mashtalyar D.V. Thermal Behavior of Carbide Zones

- on Titanium Alloys. *Russian Engineering Research*. 2013, **33**(6), 324–326.
5. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Верхотуров А.Д. Использование электродуговой обработки титановых сплавов для создания режущего инструмента на основе композита Ti-TiC. *ЭОМ*. 2013, **49**(4), 92–93.
 6. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Бачу К. Особенности электроискрового легирования титана графитом. *Материалы Международной научно-технической конференции «Теория и практика механической и электрофизической обработки материалов», Комсомольск-на-Амуре*. 2009. С. 11–19.
 7. Михайлов В.В., Бачу К.А., Пасинковский Е.А., Перетятку П.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов. *ЭОМ*. 2006, (3), 106–111.
 8. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде*. М.: Наука, 1971. 155 с.
 9. Филькенбург В., Меккер Г. *Электрические дуги и термическая плазма*. Пер. с нем. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 369 с.

Поступила 13.09.13

После доработки 31.10.13

Summary

This paper considers the influence of the time of the graphite-anode arc discharge on the morphology and size of titanium carbide grains formed in the titanium alloy VT1-0.

Keywords: titanium alloys, titanium carbide, composite, microstructure.

Understanding the Evolution of the Pop-out Effect in Si-based Structures for Photovoltaics

E. E. Harea^{a,b}, K. E. Aifantis^{b,c}

^a Institute of Applied Physics, ASM, Chisinau, Republic of Moldova,

^b Lab of Mechanics and Materials, Aristotle University, Thessaloniki, Greece,

^c Civil Engineering-Engineering Mechanics, University of Arizona, Tucson, AZ, USA

e-mail: aifantis@email.arizona.edu

The most interesting phenomenon observed during nanoindentation of Si is the strain burst which occurs during unloading. This feature is referred to as a “pop-out” effect, and it is linked to the phase transformation that occurs underneath the indenter at high stresses. One of the peculiarities of this effect is the observed linear dependence between the depth at which the “pop-out” effect occurs and the maximum penetration depth. By performing a systematic study on the doped Si as well as on photovoltaic structures such as ITO/Si and SnO₂/Si, it is shown that this linearity holds for different unloading rates, which strongly affects the “pop-out” appearance and contact pressure. Furthermore, it is illustrated that that phase transformation in the doped Si is delayed when it is coated with a thin film due to the tension preservation in the imprint under the film coating. This observation suggests that the mechanical properties at the interface between thin films and Si substrates in coated systems (MEMs and photovoltaics) should be further investigated.

Keywords: pop-out effect, Si, nanoindentation, silicon structures, photovoltaics.

УДК 538.9:539.2/.6:548.1

INTRODUCTION

One of the most common features observed in load-displacement curves recorded during nanoindentation are strain bursts. Such strain bursts, referred to as “pop-in” effects, take place during loading and indicate dislocation motion [1, 2], or fracture of surface oxides [3, 4]. A peculiar exception to this rule is Si that exhibits a strain burst during unloading [5–9], which is termed a “pop-out”. This effect has been widely studied and there are several interpretations for its nature. Pharr [6] attributed the “pop-out” effect to the crystal lateral cracks that are formed under the imprint of the indenter during unloading and can lead to a sudden expulsion of the indenter from Si. However, if this were indeed the case, it can not explain why other materials do not exhibit such strain bursts during unloading.

Another theory, which is more widely accepted, is the emergence of the “pop-out” effect due to a phase transformation that occurs under the indenter [10, 11]. During loading, at pressures between 11.3–12.5 GPa, the density of Si-I increases by 22% and it transforms to Si-II (β -Sn type of structure) [11]. As Si-II is metallic, it has mechanical and electrical properties similar to those of metals. However, this phase is unstable and during unloading it transforms into Si-XII and Si-III, as well as amorphous a-Si. The imprint region, along with the above mentioned crystalline phases, contains some amorphous silicon (a-Si). The mixture of crystalline and amorphous phases in the deformed zone under the imprint depends on the magnitude of the maximum applied

load [7, 11 and 12]. At very low loads of ~ 20 mN the amorphous phase is formed predominantly under the indenter, which is shown on the load/displacement curve, $P(h)$, as an “elbow” during unloading, rather than a distinct strain burst. At a maximum applied load of ~ 50 mN, the volume of the mixed amorphous-polycrystalline structures increases. With a further increase of the maximum applied load the quantity of crystalline phases Si-III and Si-XII also increases. In such cases the load/displacement curves $P(h)$ exhibit a distinct “pop-out”.

Numerous studies suggest that the final mixture of Si phases during unloading depends not only on the magnitude of the applied load but also on the unloading rate [8, 11, 13–17]. Particularly, it was shown that a slow unloading rate (6–120 mN/min) stimulates the formation of Si-III and Si-XII, while a high unloading rate (> 100 mN/min) favored the formation of the amorphous silicon (a-Si), which strongly affects the occurrence of pop-outs. These works motivated the present study whose purpose is to understand the sensitivity of the indentation depth at which the pop-out occurs to the nanoindentation parameters, such as the maximum applied load, penetration depth, as well as unloading rates. A wide range of maximum loads were examined (20–500 mN), while the loading and unloading rates were either kept constant or varied, between 40–1000 mN/min in order to observe how the depth at which the pop-out occurred would be affected.

It is well known that the mechanical properties in thin film/substrate systems are different from those

of their bulk counterparts. Hence, the question arises regarding the evolution of pop-outs in the coated silicon systems. This is why in addition to testing *n*-Si, coated silicon systems such as ITO/Si and SnO₂/Si used as photovoltaic cells were examined and *n*-Si was coated with a thin film (~ 350 nm) of ITO or SnO₂. These films with significant differences in their mechanical properties (especially adhesion), belong to the class of ceramic materials. The ITO films were our choice because they are used in different devices since they have outstanding physical properties such as: thermal, electrical and chemical stability, adhesion, transparency, thermoelectricity, conductivity, and piezoresistivity. Furthermore, the ITO films are used as transparent contacts for solar cells [18], active elements for temperature measurements [19], pressure sensors [20] and are promising gauge sensors that can work in elevated temperature conditions (up to 1500°C) [21]. So we try to answer some fundamental questions about Si using coated silicon systems that are fabricated for practical applications as solar cells.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Indentation was performed, using the trapezoidal loading sequence on a CSM nanoindenter. The maximum applied load (P_{\max}) varied from 20 mN to 500 mN, as shown in Table 1, and a hold time of 20 seconds was used in all cases. Different conditions allowed for the loading/unloading rates were as follows: (i) the loading and unloading rates were taken equal to each other, and were twice the maximum load/minute for each maximum load, (ii) the loading rate varied as in (i) but the unloading rate was kept constant at 80 mN/min (slow rate) for all maximum loads, (iii) the loading rate was varied as in (i) and (ii), but the unloading rate was kept constant at 600 mN/min (high rate) for all maximum loads.

As mentioned in the Introduction, these experiments were repeated for three Si samples: *n*-type Si, ITO/Si, and SnO₂/Si. The structures of ITO/Si and SnO₂/Si are promising for converting solar energy into electricity. These structures were obtained by pyrolytic spraying of the alcoholic solution of indium chloride and tin chloride (InCl₃:SnCl₄) in the case of ITO films, and the alcoholic solution of tin chloride (SnCl₄) in the case of SnO₂ films, on a heated phosphorus doped-silicon substrate, with a (100) crystallographic orientation [22]. As a result, initially a thin layer of SiO₂ of about 3–5 nm formed, followed by a polycrystalline film of In₂O₃:SnO₂ (ITO) or SnO₂, with $a \sim 350$ nm thickness. Since ITO and SnO₂ have significantly different mechanical properties it is important to investigate how they affect the substrate mechanical behavior during indentation.

The surface roughness is an important parameter that can affect the determination of mechanical parameters during nanoindentation [23]. Based on the atomic force microscopy (AFM) measurements the average roughness for ITO was $R_a = 6.4 \pm 0.5$ nm, and for the SnO₂ film it was $R_a = 10.5 \pm 1.2$ nm. These parameters were taken into consideration during the hardness and elastic modulus measurements (maximum penetration depth was chosen $h_c \approx 50$ nm in accordance with ISO 14577-4, where the surface roughness vs. indentation depth should be $R_a < 5\%$ h_c and $h_c < 10\text{--}15\%$ of the coating thickness).

The hardness and elastic modulus of the samples were automatically calculated by the nanotester software using the Oliver-Pharr method [24].

The adhesive properties of coated systems were assessed using the method proposed by Rosenfeld et al. [25], which is based on the indentation data. The energy (G) necessary to delaminate the coating from the substrate can be determined from the following expression:

$$G = \frac{0.627H_f^2 t (1 - \nu_f^2)}{E_f \left[1 + \nu_f + 2(1 - \nu_f) H_f a^2 / P_{\max} \right]^2} \quad (1)$$

where E_f and ν_f are the Young's modulus and Poisson's ratio of the coating, respectively, H_f is the hardness of the coating, a is the measured diameter of the delaminated area, t is the film thickness and P_{\max} is the value of the applied load.

RESULTS

Coatings strongly affect the mechanical properties of structures. Figure 1 shows that the maximum penetration depth in Si, ITO/Si and SnO₂/Si structures depends on the maximum applied load.

For SnO₂/Si it can be seen that after $P_{\max} = 60$ mN, its $h_m(P_{\max})$ plot is nearly parallel with the $h_m(P_{\max})$ curve for the doped Si. This suggests that the SnO₂ volume that is compressed from the indenter deforms until delamination and the circular crack formation occurs at loads between $0 < P_{\max} < 60$ mN. The moment at which film delamination takes place can be determined from the large "pop-in" that appears in the load-penetration curves (Fig. 2e and f) [26]. This "pop-in" occurs, since during delamination the bonding forces between the film and the substrate are suddenly broken. Particularly, the film compresses the substrate material around the indenter until delamination, but after delamination it can move easier and form for example pile-ups. Hence, fast lattice reorganization takes place and the indenter tip "falls" into the material at a constant load, resulting in a "pop-in". As the h_{\max} vs P_{\max} plots for *n*-Si and SnO₂/Si are parallel after delamination in the latter, it can be assumed that for

Table 1. Loading-unloading parameters

P_{\max} , mN	Case (i)	Case (ii)		Case (iii)	
	Loading rate=unloading rate, mN/min	Loading rate, mN/min	Unloading rate, mN/min	Loading rate, mN/min	Unloading rate, mN/min
20	40	40	80	40	600
40	80	80			
60	120	120			
80	160	160			
100	200	200			
200	400	400			
300	600	600			
400	800	800			
500	1000	1000			

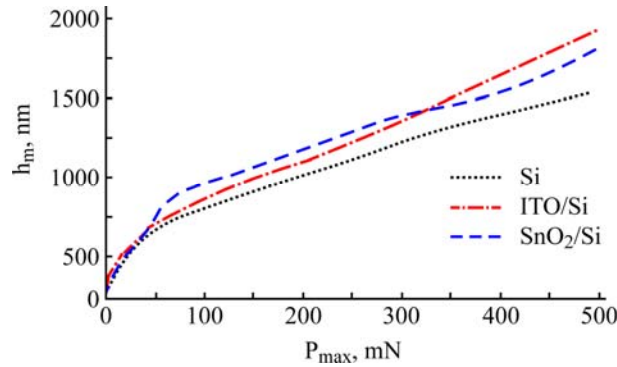
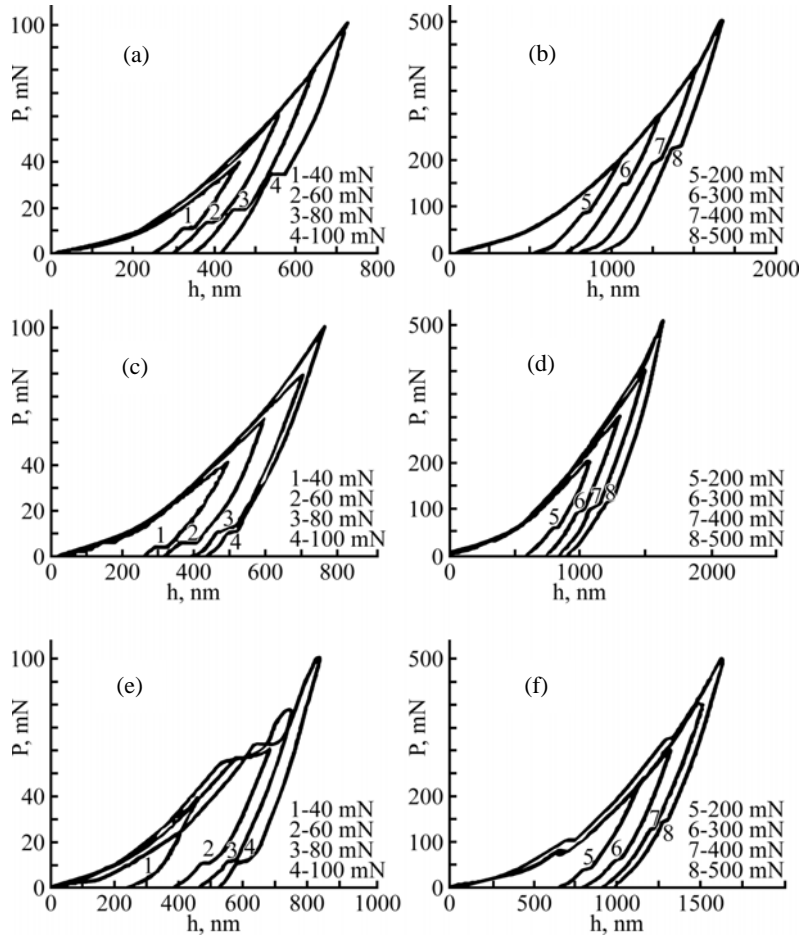
**Fig. 1.** Maximum penetration depth in Si, ITO/Si and SnO₂/Si structures depending of maximum applied load.**Fig. 2.** Load-displacement curves for: (a) and (b) doped Si, (c) and (d) ITO/Si, (e) and (f) SnO₂/Si.

Table 2. $h_{\text{pop-out}}(h_m)$ function constants and mechanical properties determined from nanoindentation and AFM

Material	Constants		Hardness H , GPa	Young's modulus E , GPa	Roughness R_a , nm	Adhesion G , J/m ²
	A	B				
Si	0.88	-72	13.2 ± 0.2	150 ± 10	1.2 ± 0.5	–
ITO	0.88	-123	9.6 ± 0.4	126 ± 16	6.4 ± 0.5	9.5 ± 0.8
SnO ₂	0.81	-89.5	7.5 ± 0.3	146 ± 11	10.5 ± 1.2	0.11 ± 0.05

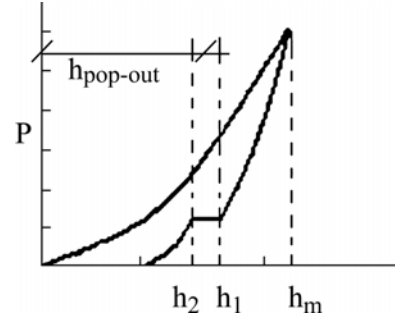
$P_{\text{max}} > 60$ mN, the SnO₂ film consistently affects the penetration of the indenter into the Si substrate regardless of the maximum applied load. It can be supposed that the silicon substrate is indented by a modified indenter system, which is the Berkovich diamond indenter covered by the stretched SnO₂ film. On the other hand, for the ITO/Si structure starting from $P_{\text{max}} = 40$ mN a monotonous increase is observed of the maximum penetration depth versus the maximum applied load in the coated samples compared with the uncoated Si. This suggests that the influence of the ITO film on the mechanical properties of the ITO/Si structure decreases continuously as the maximum applied load increases. This may be due to the fact that as the penetration increases the thickness of the stretched ITO film that covers the Berkovich diamond tip significantly decreases, making the existence of ITO negligible for applied high loads, whereas the thickness of the SnO₂ most likely remained more uniform with penetration depth. In Table 2 it can be seen that the elastic modulus of ITO is lower than that of SnO₂, which suggests that ITO bends more and therefore with increasing indentation depths (applied high loads) the thickness of ITO covering the tip would be less.

The nanoindentation experiments on all tested samples (Si wafers doped with phosphorus, the ITO/Si and SnO₂/Si structures) showed the existence of the anticipated “pop-out” (Fig. 2). The phenomenon had a probabilistic nature and occurred in about 80% of the total number of experiments depending on the unloading rate and applied load. The ITO and SnO₂ films had a significant influence on the emergence and development of the effect.

In the ITO/Si samples the “pop-out” began to appear when the maximum applied load was $P_{\text{max}} = 40$ mN or higher, while in the SnO₂/Si samples it began at loads of $P_{\text{max}} = 60$ mN and higher (Fig. 2). This is directly related to the presence of the ITO or SnO₂ thin film on the Si surface. In the uncoated samples the “pop-out” appeared starting with the load of 20 mN. When the load was not high enough to produce a distinct burst, an “elbow” feature was observed.

The depth at which the “pop-out” occurred ($h_{\text{pop-out}}$) was defined as $(h_1 - h_2)/2 + h_2$ (Fig. 3), where h_1 was the depth at which the burst began and h_2 the

depth at which it ended. The values of h_m and h_r are the maximum and residual depth, respectively.

**Fig. 3.** Definition of indentation depths considered to characterize the occurrence of pop-out effect.

In Fig. 4 the maximum penetration depth is plotted as a function of the depth at which the “pop-out” occurred. It was very interesting to observe that the relationship between h_m and $h_{\text{pop-out}}$ is quite linear not only for Si [12] but also for the coated Si systems (Fig. 4).

It is worth noting that in all experiments the relationship between $h_{\text{pop-out}}$ and h_m is linear regardless of the conditions for the unloading rates.

DISCUSSION

The fact that the strain bursts (Fig. 2) occurred at higher loads for the coated samples was expected as the thin film coatings limit the deformation that the substrate can undergo, and in order for the “pop-out” to occur a certain amount of pressure had to be exerted on Si. Particularly, in order to deform the silicon substrate to a depth necessary for the “pop-out” effect to take place, the indenter had to overcome the mechanical resistance of the film.

The “pop-out” is affected by the unloading rate, but the $h_{\text{pop-out}}$ vs h_m relationship remains linear, and fitted lines tilt angle shows a very small variation depending on the unloading rate. This feature of the silicon “pop-out” effect can be used to study the thin films mechanical characteristics. If it is assumed that only Si can produce “pop-outs”, the $h_{\text{pop-out}}$ for equal depths of deformation of Si should be the same in both uncoated and coated samples. But further studies indicated that this is not the case. Linear curves of Fig. 4 are described by the following equation:

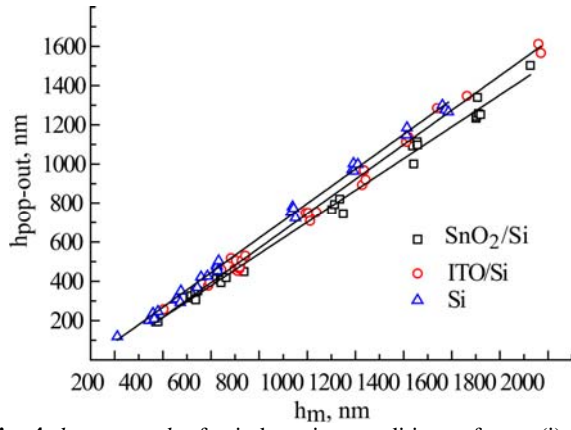


Fig. 4. $h_{\text{pop-out}}$ vs. h_m for indentation conditions of case (i): Si doped with phosphorus (substrate), as well as of ITO/Si and SnO_2/Si .

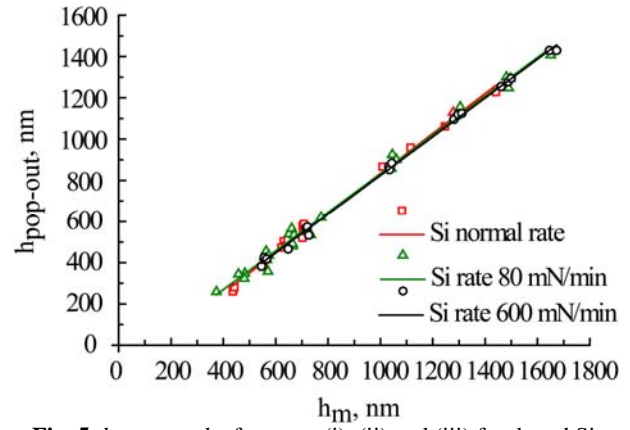
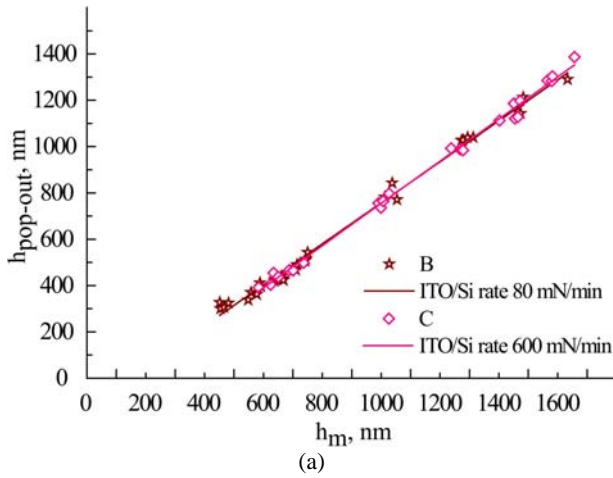
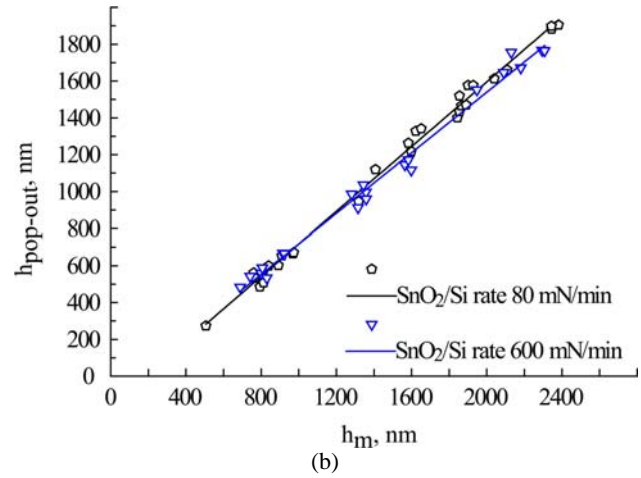


Fig. 5. $h_{\text{pop-out}}$ vs. h_m for cases (i), (ii) and (iii) for doped Si.



(a)



(b)

Fig. 6. $h_{\text{pop-out}}$ vs. h_m for cases (ii) and (iii) for (a) ITO/Si and (b) SnO_2/Si structures.

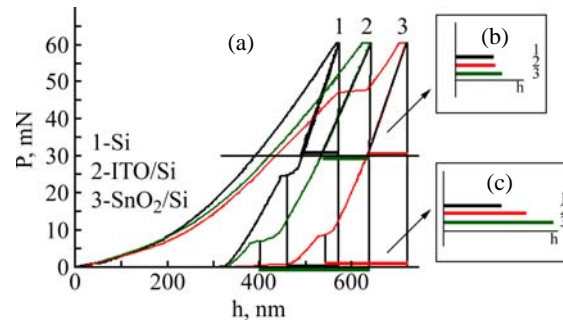


Fig. 7. (a) “Pop-out” effect when $P_{\text{max}} = 60$ mN for (1) Si doped with phosphorus (substrate), (2) for ITO/Si and for (3) SnO_2/Si ; case (i) from Table 1; (b) indenter displacement in unloading stage for studied samples for equal time sequence; (c) $h_m - h_{\text{pop-out}}$ distance for the same applied load.

Table 3. Examples of Eq. (3).

$h_m - h_{\text{pop-out}}, \text{nm}$	Si		ITO/Si		SnO_2/Si	
	h_m, nm	$h_{\text{pop-out}}, \text{nm}$	h_m, nm	$h_{\text{pop-out}}, \text{nm}$	h_m, nm	$h_{\text{pop-out}}, \text{nm}$
270	1672	1402	1230	960	959	689
250	1450	1200	1073	823	830	580

$$h_{\text{pop-out}} = Ah_m + B \quad (2),$$

where A and B are constants which depend on Si and the coating materials properties (Table 2). The estimation of A and B is important as they allow predicting the depth at which the “pop-out” will occur once the maximum penetration depth is known. This implies that one can predict the indenter displacement depth when the phase transition (Si-II trans-

forms into Si-XII, Si-III and α -Si mixture [27]) takes place during unloading. The physical interpretation of these constants is not clearly understood and is still being studied.

To better understand the phenomena that occur under the indenter during the unloading stage, we will examine the indentation curves for $P_{\text{max}} = 60$ mN (case (i) from Table 1) for all investi-

gated samples (Fig. 7a). First of all, our attention is captured by the significant difference between the maximum penetration depth in each sample. This is due to the presence of a thin film (~ 350 nm thick), which has a different Young's modulus and fracture toughness. The second difference can be observed when we compare the indenter motion speed during unloading. Fig. 7b illustrates the imprint recovery distance for the same period of time. It is interesting that in the SnO₂/Si sample the elastic recovery is faster.

The recovery process in imprints for the uncoated Si wafer is different from that of the coated systems. Even regardless of the equal unloading rates for all samples, in the uncoated Si the imprint depth decreased slower during the unloading stage. Fig. 7b presents the indenter motion distance as the indenter tip withdrew from the samples during the load decrease from 60 to 30 mN, within 15 sec (the unloading ratio is 120 mN/min according to case (i) from Table 1). The recovery speed for this case is: 5.5 nm/s for Si, 5.7 nm/s for Si covered by SnO₂ and 6.7 nm/s for Si coated by ITO. So it can be assumed that coatings (i) preserve tension in Si under the indenter and favor elastic recovery of the indented volume, (ii) delay significantly the phase transformation evolution during the unloading stage (Fig. 7c) and change the phase mixture proportions responsible for the "pop-out" effect [27] (see pop-out shape in Fig. 7a).

There appears a question: when the elastic recovery distance until the "pop-out" effect is the same in coated and uncoated Si samples? The answer may be: this will occur when the distances illustrated in Fig. 7c are equal. It is very difficult to achieve this in a "real life" experiment, but we can easily determine it from the h_m vs $h_{\text{pop-out}}$ graph of Fig. 4. We can find the distance at which the indenter had to be "removed" from the sample upon reaching the maximum depth, before the "pop-out" occurs for all of the investigated samples. An interesting observation is when

$$\begin{aligned} h_m(\text{Si}) - h_{\text{pop-out}}(\text{Si}) &= h_m(\text{ITO/Si}) - h_{\text{pop-out}}(\text{ITO/Si}) = \\ &= h_m(\text{SnO}_2/\text{Si}) - h_{\text{pop-out}}(\text{SnO}_2/\text{Si}). \end{aligned} \quad (3)$$

Some results of it are presented in Table 3.

It can be clearly seen that for the same recovery depth until the "pop-out" occurred ($h_m - h_{\text{pop-out}}$) the maximum penetration depth and therefore the maximum applied load are lower in the coated systems than in the uncoated ones. The connection between recovery distance until the "pop-out" occurrence and phase transformation in Si is not clearly understood. These results indicate the difference and complexity of mechanical processes that occur in coated substrates subjected to a concentrated load action.

CONCLUSIONS

In the present study it was shown that the depth at which the strain burst ("pop-out") observed in *n*-Si, ITO/Si and SnO₂/Si during unloading strongly depends on the maximum applied load and is linearly proportional to the maximum indentation depth. In particular, the relationship of $h_{\text{pop-out}}$ vs. h_m remains linear, and the fits in Figs. 5 and 6 show a very small variation depending on the unloading rate.

Some new features of the "pop-out" effect for the coated *n*-Si structures used in photovoltaics were depicted and analyzed. It was established that the phase transformations in *n*-Si are delayed and that the phase mixture proportions responsible for the "pop-out" effect change due to the tension preservation in the imprint under the film coating. Furthermore, by comparing the indentation behavior between the ITO/Si and SnO₂/Si samples, significant differences in the mechanical properties between the two coatings can be understood.

ACKNOWLEDGEMENTS

The present study was performed in the frame of the KEA's European Research Council Starting Grant 211166 MINATRAN.

REFERENCES

1. Kriese M.D., Gerberich W.W., Moody N.R. Quantitative Adhesion Measures of Multilayer Films: Part I. Indentation Mechanics. *J Mat Res.* 1999, **14**(7), 3007–3018.
2. Gerberich W.W., Kramer D.E., Tymiak N.I., Volinsky A.A., Bahr D.F., Kriese M.D. Nanoindentation-induced Defect-interface Interactions: Phenomena, Methods and Limitations. *Acta Mat.* 1999, **47**(15), 4115–4123.
3. Kriese M.D., Boismier D.A., Moody N.R., Gerberich W.W. Nanomechanical Fracture-testing of thin Films. *Eng Fract Mech.* 1998, **61**, 1–20.
4. Volinsky A.A., Moody N.R., Gerberich W.W. Interfacial Toughness Measurements for thin Films on Substrates. *Acta Mat.* 2002, **50**, 441–466.
5. Stone D., LaFontaine W.R., Alexopoulos P., Wu T.W., Li C-Y. An Investigation of Hardness and Adhesion of Sputter-deposited Aluminum on Silicon by Utilizing a Continuous Indentation Test. *J Mater Res.* 1988, **3**(01), 141–147.
6. Pharr G.M., Oliver W.C., Clarke D.R. The Mechanical Behavior of Silicon During Small-Scale Indentation. *J Electron Mater.* 1990, **19**(9), 881–887.
7. Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., Swain M.V., Munroe P. Transmission Electron Microscopy Observation of Deformation Microstructure under Spherical Indentation in Silicon. *Appl Phys Lett.* 2000, **77**, 3749.

8. Zarudi I., Zhang L.C., Cheong W.C.D., Yu T.X. The Difference of Phase Distributions in Silicon after Indentation with Berkovich and Spherical Indenters. *Acta Materialia*. 2005, **53**, 4795–4800.
9. Hu Huang, Hongwei Zhao, Chengli Shi, Lin Zhang, Shunguang Wan and Chunyang Geng. Randomness and Statistical Laws of Indentation-Induced Pop-Out in Single Crystal Silicon. *Materials*. 2013, **6**(4), 1496–1505.
10. Gerk A.P., Tabor D. Indentation Hardness and Semiconductor-metal Transition of Germanium and Silicon. *Nature*. 1978, **271**, 732–733.
11. Zarudi I., Zou J., Zhang L.C. Microstructures of Phases in Indented Silicon: A High Resolution Characterization. *Appl Phys Lett*. 2003, **82**(6), 874–876.
12. Grabko D.Z., Harea E.E. “Pop-out” Effect in ITO/Si and SnO₂/Si Structures. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(1), 36–41.
13. Yan J.W., Takahashi H., Gai X.H., Harada H., Tamaki J., Kuriyagawa T. Load Effects on the Phase Transformation of Single-crystal Silicon During Nanoindentation Tests. *Mater Sci Eng. A*. 2006, **423**, 19–23.
14. Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., Swain M.V., Munroe P. Mechanical Deformation in Silicon by Micro-indentation. *J Mater Res*. 2001, **16**(5), 1500–1507.
15. Domnich V., Gogotsi Y., Dub S. Effect of Phase Transformations on the Shape of the Unloading Curve in the Nanoindentation of Silicon. *Appl Phys Lett*. 2000, **76**(16), 2214–2216.
16. Liu Y.H., Chen T.C., Yang P.F., Jian S.R., and Lai Y.S. Atomic-level Simulations of Nanoindentation-induced Phase Transformation in Mono-crystalline Silicon. *Appl Surf Sci*. 2007, **254**, 1415–1422.
17. Rao R., Bradby J.E., Williams J.S. Patterning of Silicon by Indentation and Chemical Etching. *Appl Phys Lett*. 2007, **91**(12), 123113.
18. Simashkevich A.V., Sherban D.A., Bruk L.I., Kharya E.E. and Usatii Iu. Efficient ITO/nSi Solar Cells with Silicon Textured Surface. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(3), 266–271.
19. Yin Zhi Chen, Hong Chuan Jiang, Shu Wen Jiang, Xing Zhao Liu, Wan Li Zhang. Thin Film Thermocouples for Surface Temperature Measurement of Turbine Blade. *Advanced Materials Research*. 2014, **873**, 420–425.
20. Kai Wah Yeung, Chung Wo Ong. Micro-pressure Sensors Made of Indium tin Oxide thin Films. *Sensors and Actuators A*. 2007, **137**, 1–5.
21. Otto J. Gregory and Tao You. Piezoresistive Properties of ITO Strain Sensors Prepared with Controlled Nanoporosity. *J Electrochem Soc*. 2004, **151**(8), H198–H203.
22. Simashkevich A., Sherban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E. and Usatii Iu. Spray Deposited ITO/nSi Solar Cells with Enlarged Area. *Proc. of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Barcelona, Spain. 2005, pp. 980–982.
23. ISO 14577-4: *Test Method for Metallic and Non-metallic Coatings*.
24. Oliver W.C. and Pharr G.M. Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology. *J Mater Research*. 2004, **19**(1): p. 3–20.
25. Rosenfeld L.G., Ritter J.E., Lardner T.J., Lin M.R. Use of the Microindentation Technique for Determining Interfacial Fracture Energy. *J Appl Phys*. 1990, **67**(7), 3291–3296.
26. Fischer-Cripps A. *Nanoindentation. Mechanical Engineering Series 1*. Springer Science+Business Media, LLC 2011, 304 p.
27. Juliano T., Gogotsi Yu, and Domnich V. Effect of Indentation Unloading Conditions on Phase Transformation Induced Events in Silicon. *J Mater Res*. 2003, **18**(5), 1192–1201.

Received 05.03.14

Accepted 19.06.14

Реферат

Наиболее интересным явлением, замеченным в наноиндентировании кремния, считается разрыв деформационной кривой на стадии разгрузки. Данная особенность названа «pop-out» эффектом и относится к фазовым превращениям, имеющим место под индентором при большом давлении. Одним из свойств данного эффекта является обнаруженная нами линейная зависимость между глубиной, на которой «pop-out» эффект, и максимальной глубиной проникновения индентора. Систематическое изучение легированного Si, а также фотопреобразователей типа ITO/Si и SnO₂/Si показало, что данная линейность сохраняется при разных скоростях разгрузки индентора, которые сильно влияют как на появление «pop-out» эффекта, так и на контактное давление. Более того, показано, что фазовые превращения в легированном кремнии, покрытом тонкой плёнкой, заторможены из-за сохранения механического напряжения в отпечатке под плёнкой. Эти наблюдения предполагают необходимость дальнейших исследований механических свойств на границе раздела между плёнкой и кремниевой подложкой в плёночных структурах (МЭМС и ФЭП).

Ключевые слова: «pop-out» эффект, кремний, наноиндентирование, кремниевая структура, фотопреобразователи.

Моделирование перемагничивания аморфного микро- и нанопровода

С. А. Баранов^{a,b,c}

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: baranov@phys.asm.md

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, e-mail: sabaranov07@mail.ru

^cDépartement de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal,
C.P. 6079, succ. Centre-ville, Montréal H3C 3A7, (Québec) Canada

Предложена математическая модель, описывающая процесс перемагничивания аморфного микропровода с помощью большого скачка Баркгаузена. Проведены оценки моделей для возможности оптимизации отношения сигнал/шум.

Ключевые слова: доменная стенка, сплайн-функция, стохастический резонанс, остаточные напряжения.

УДК 621.318: 538

ВВЕДЕНИЕ

Свойство литого аморфного микро- и нанопровода в стеклянной оболочке (ЛАМНСО) с положительной магнитострикцией и широким диапазоном радиусов жилы микропровода (от 50 до 0,1 μm) перемагничиваться одним большим скачком Баркгаузена (БСБ) используется, например, для индикации магнитного поля (подробнее см. [1]). Существующий материал по изучению БСБ (см., например, [2–8]) целесообразно упорядочить в представленный здесь обзор, в котором выделим и принципиально новые результаты. Это определит направления дальнейшего развития, а именно метода феноменологического уравнения движения доменной стенки (ДС) [7, 8]. Так как выбор модели феноменологического уравнения движения ДС не однозначен, необходимо привлекать некоторые идеи микромагнетизма для моделирования возможных физических процессов [5, 6, 9]. Цель работы – найти соответствие между предложенной математической моделью и параметрами доменной стенки из [5, 6] для физической интерпретации процессов, описывающих БСБ. Принята следующая схема изложения. Вначале приведем использованную ранее теорию [2–4], модифицированную в [6–8]. Изложим кратко теорию ДС ЛАМНСО [5], дополненную важными новыми результатами. Обоснуем модификацию феноменологического подхода к динамике ДС для получения качественно нового явления – стохастического резонанса, уже предложенного в [8] для ЛАМНСО в частном случае. Чтобы не загромождать текст, вынесем более подробные результаты расчета остаточных напряжений, ранее частично опубликованные в [5], в приложение 1.

В приложении 2 приведем расчет формулы для энергии обменного взаимодействия.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ ДОМЕННОЙ СТЕНКИ

Изучение динамики движения ДС основывается на решении уравнения Дёринга (см., например, [2–4]):

$$m_{ef}\ddot{x} + \beta\dot{x} + F_i(x) = 2M_sSH(t), \quad (1)$$

где m_{ef} – эффективная масса ДС, β – феноменологический коэффициент затухания; $F(x)$ – функция силы, характеризующая воздействие магнитного материала на ДС. Эта сила описывает градиент потенциального рельефа (ГПР).

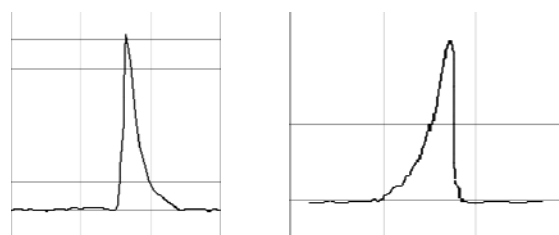


Рис. 1. Релаксационная (слева) и акселеративная (справа) формы импульсов ЭДС при БСБ зафиксированные на образцах ЛАМНСО с материалом жилы на основе железа (с положительной магнитострикцией) [2–7]. Далее нас будет интересовать в основном релаксационная форма движения ДС.

Согласно [5, 6] считаем, что $F(x)$ возникает в первую очередь благодаря остаточным напряжениям. Внешнее поле напряженностью H оказывает на 180° ДС давление $2M_sSH$ (M_s – намагниченность насыщения; S – площадь ДС). Обобщенная координата x – аналог радиальной координаты цилиндра, но ее область определения может быть формально расширена от $-\infty$ до ∞ ,

что диктуется соотношением расчетов с экспериментальными результатами.

Согласно [2–7] силу $F(x)$, действующую на ДС, можно описывать в математическом формализме *сплайн-функций* (СФ). В простейшем виде эти функции можно представить, как это сделано, например, в [7]:

$$F_1(x) = \begin{cases} 1) \frac{F_0}{x_0^2} x^2 & \text{при } x < 0 \\ 2) -\frac{2F_m}{c_i^3} x^3 + \frac{3F_m}{c_i^2} x^2 & \text{при } 0 \leq x \leq c_i; \\ 3) -F_m \frac{(x-c_i)^2}{(R_m-c_i)^2} + F_m & \text{при } x > c_i, \end{cases} \quad (2)$$

где R_m соответствует радиусу жилы микропровода, а c_i – размер области, в нашем случае аналогичный размеру области пластических деформаций (см. ниже). Считаем, что движение доменной стенки происходит от центра ЛАМНСО до внешней поверхности жилы. Так как форма сигнала импульса ЭДС (см. рис. 1) на измерительной катушке должна изменяться пропорционально скорости движения доменной стенки, то эта форма сигнала ЭДС должна соответствовать функции $F(x)$ (рис. 2).

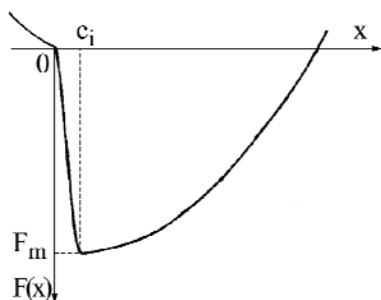


Рис. 2. Вид функции $F(x)$ (см. (2)), аппроксимирующей СФ, для значений параметров F_m и c_i в случае релаксационной формы импульса ЭДС для БСБ.

При этом величины F_m , c_i и др., определяющие коэффициенты при полиномах, несложно рассчитать из вида осциллограммы БСБ (см. [2–4] и ниже). В данном направлении расчетами было показано, что модель качественно описывает и релаксационный и акселеративный механизмы (см. подробнее далее, а также в [3, 4]), т.е. импульсы с крутым фронтом нарастания и пологим спадом или плавным нарастанием и резким спадом (рис. 1).

Основным результатом исследования является то, что величины коэффициентов в СФ должны также согласовываться с микромагнитными параметрами, что еще обсудим. Обоснуем, что для моделирования БСБ в ЛАМНСО представления СФ в виде формулы (2) недостаточно. Приведем вариант модифицированной теории.

Но вначале вернемся к исторически более ранним публикациям и проиллюстрируем хорошее совпадение более простого варианта представленной теории с экспериментом, в частности, на викаллоевых приводах [3, 4].

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ В РАМКАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ

В более ранних работах [3, 4] при математическом описании механизмов переключения ферромагнетиков использовалась упрощенная СФ – $F(x)$, описывающая ГПР. Эта функция имела вид:

$$F_2(x) = \begin{cases} -\frac{2F_m}{c^3} x^3 + \frac{3F_m}{c^2} x^2 & \text{при } x \leq c, \\ \frac{F_m}{(R_m-c)^2} x^2 + \frac{2F_m c}{(R_m-c)^2} x + \frac{F_m R_m (R_m-2c)}{(R_m-c)^2} & \text{при } x > c. \end{cases} \quad (2a)$$

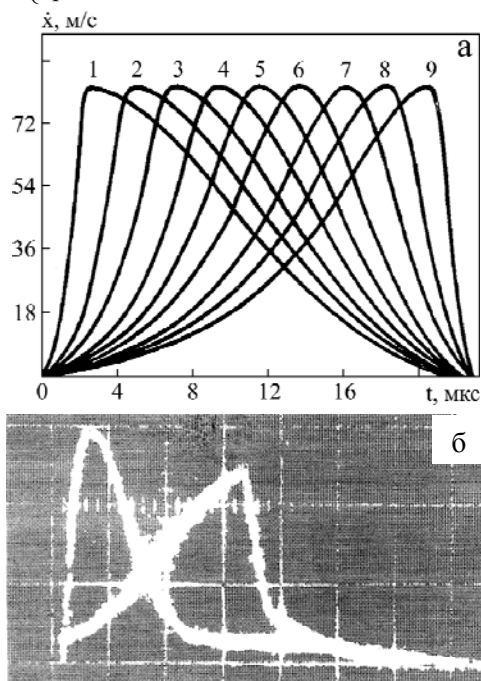


Рис. 3. Иллюстрация форм зависимостей скорости $x'(t)$ (а). Экспериментально наблюдаемые осциллограммы ЭДС – $e(t)$, снимаемые с измерительной катушки [3, 4] (б). В зависимости от параметров СФ наблюдается релаксационная (первая) или акселеративная (девятая) формы импульса ЭДС от БСБ, зафиксированные и на образцах ЛАМНСО с материалом жилы на основе железа (с положительной магнитострикцией) [6].

Данная аппроксимация СФ позволяла проводить варьирование физических параметров, которые изменяли характер движения ДС и сигнал ЭДС. Для этого менялись глубина F_m , величина радиуса R_m и положение минимума c . Таким образом (см. рис. 3):

а) подбором параметров СФ можно получить подобие расчетных зависимостей скорости движения ДС, которая пропорциональна ЭДС, то есть величине $e(t)$, экспериментально снимаемой с измерительной катушки (см. рис 3а);

б) результаты моделирования, полученные для магнитных (викаллоевых) проволочек, достаточно хорошо согласуются с импульсами ЭДС от БСБ (см. рис. 3б);

в) в магнитных аморфных микропроводах, и конкретно в ЛАМНСО, этот метод позволял удовлетворительно описать акселеративную форму движения ДС. Однако для описания релаксационной формы импульса с резким начальным фронтом необходимо учитывать начальную скорость движения ДС, которая может быть обеспечена из вида СФ, как она представлена в формуле (2), что было уже отмечено.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МИКРОМАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДОМЕННОЙ СТЕНКИ С МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЬЮ

Как уже отмечалось, и расчет остаточных напряжений в ЛАМНСО (см. [5] и приложение 1), и моделирование движения доменной стенки в ГПР – $F(x)$ [2–4] проводятся для модели, в которой условно разделяют сечение ЛАМНСО на несколько участков (рис. 4). Основываясь на этой схеме, проведем микромагнитное обоснование предлагаемого подхода динамики ДС.

Запишем рассчитанные нами размеры и энергии ДС для каждого из участков (расчет остаточных напряжений в этих выделенных участках вынесен в приложение 1).

Согласно модели [5, 6] процесс движения доменной стенки начинается из центрального участка внутри цилиндра в области 3 (рис. 4). В центре образуется зародыш перемагничивания.

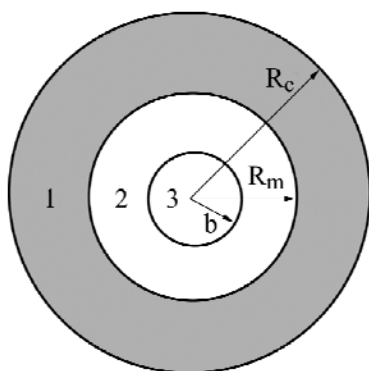


Рис. 4. Поперечное сечение микропровода ЛАМНСО. R_c – внешний радиус стеклянной оболочки; R_m – радиус металлической жилы; b – радиус границы пластической деформации.

Именно он представляет собой начальный участок, описываемый в (2), микромагнитные характеристики которого рассчитаем ниже.

1) В модели ЛАМНСО [5, 6] ДС энергетически выгодно зарождаться в области $r < b$ ($b \sim 10^{-6}$ м – радиус пластических деформаций (см. [5] и рис. 4)), где энергия анизотропии меньше. Оценим по порядку величины размеры ДС – Δ_i (определяющие, например, и размеры c_i). Формула для энергии обменного взаимодействия имеет стандартный вид [5, 9], который одинаков для всех участков (см. подробнее приложение 2):

$$W_A \approx \frac{A}{\Delta_i}, \quad (3)$$

где $A \sim 10^{-11}$ Дж/м – константа обменной энергии, $i = 1-3$ – индекс, характеризующий положение ДС в схеме сечения ЛАМНСО. В случае известной модели в теории Ландау и Лифшица (ЛЛ) энергию анизотропии можно представить

$$W_{a(LL)} \approx \lambda \sigma \Delta_{LL}, \quad (3a)$$

где $\lambda \sim 10^{-6}$ – магнитострикция, а σ – остаточные напряжения (в данном случае среднее их значение). Минимизация двух этих конкурирующих энергий, как известно, дает классический результат теории ЛЛ для размеров доменной стенки и ее энергии [5, 9]:

$$\Delta_{LL} \approx (A/K)^{1/2} \sim (10^{-5} \div 10^{-6}) \text{ м},$$

$$W_{LL} \approx (AK)^{1/2} \sim (10^{-4} \div 10^{-5}) \text{ Дж/м}^2. \quad (3b)$$

Если использовать для энергии анизотропии зависимость от Δ_3 (индекс «3» означает положение ДС) в центре металлической жилы ЛАМНСО, которая задается реальным видом остаточных напряжений (см. приложение 1 и [5, 6]):

$$W_{a3} \approx \lambda K b \times \ln\left(\frac{\Delta_3}{b}\right), \quad (4)$$

где $K \sim 10^8$ Па – константа напряжений пластической деформации, то минимизация суммы приводит к простому выражению, которое ранее было получено (см. [5, 6]):

$$\Delta_3 \approx \frac{A}{\lambda K b} \leq 10^{-7} \text{ м}. \quad (4a)$$

Полученное значение размеров ДС на порядок меньше характерного диаметра ЛАМНСО. Это важно для согласования модели, так как размеры доменной стенки не могут превышать размеров диаметра жилы микропровода (что имеет место в случае результата теории ЛЛ). Для величины плотности энергии, рассмотренной ДС, получим

$$W_3(\Delta_3) \approx \frac{A}{b} \leq 10^{-5} \text{ Дж/м}^2. \quad (5)$$

Соответствующее формуле (5) поле старта не зависит от анизотропии, но определяется технологическим параметром b , который по порядку

величины определяет полиномиальные коэффициенты в СФ. По формулам (4), (5) можно оценивать и размер возникающего зародыша доменной стенки цилиндрической формы и в других аморфных материалах. Отсюда следует, что энергетические оценки зарождения домена могут существенно отличаться от оценок в теории ЛЛ в пользу меньших энергий, необходимых для возникновения зародышей перемагничивания, что экспериментально наблюдается. Если вернуться к формуле (2), то начальный участок описывается первой функцией, что соответствует гармоническому колебанию или затухающему движению без колебания. Известно, что для ДС это затухающая форма движения [2–4, 9]. Поэтому в предложенной модели не столь важна точка начала движения.

Отметим, что формулы (3)–(5) применимы к любым магнитным материалам, в которых магнитные зародыши возникают в определенных видах дислокаций. Подробнее об энергии анизотропии, связанной с дислокациями, см. в [9] (с. 48). Данная энергии анизотропии

$$W_d \approx \lambda K_d b_d \times \ln \left(\frac{\Delta_d}{b_d} \right), \quad (5a)$$

где b_d – размер дислокации, $K_d \sim K$.

2) Рассмотрим случай, возможный благодаря особенности зависимости остаточных напряжений от радиальной координаты микропровода. Этот случай как раз описывает движение доменной стенки в центре микропровода (середины участка 2 на рис. 4). Зададим энергию анизотропии в виде (согласно [5] и приложению 1):

$$W_{a2g} \approx K_{2g} \left(\frac{\Delta_g}{b} \right)^n, \quad (6)$$

где

$$K_{2g} \approx \lambda P b^2,$$

а величина n уточнена ниже. Для величины ДС и удельной энергии ДС получим

$$\Delta_g \approx b \left(\frac{A}{n K_{2g}} \right)^{1/(n+1)}$$

$$W_{a2g}(\Delta_g) \approx K_{2g} \left(\frac{A}{n K_{2g}} \right)^{n/(n+1)}. \quad (7)$$

Формулы (7) в частном случае ($n = 1$) совпадают с результатом теории ЛЛ, когда размеры доменной стенки (и энергия доменной стенки), как известно, определяются средним геометрическим от двух характерных размеров, связанных с обменным взаимодействием и анизотропией. Из физических соображений ясно, что для

данной формулы необходимо условие $n > 0$, иначе доменная стенка реально не существует.

Отметим, что именно моделирование релаксационного импульса в самом начале перемагничивания (то есть в третьей и второй областях) является узким местом для моделирования функции $F(x)$. В этом случае акселеративный механизм движения ДС (рис. 1) моделируется лучше релаксационного, если даже считать, что начальная скорость доменной стенки равна нулю. Эта причина заставляет предположить существование ускоренного движения разгона ДС для случая релаксационного процесса (первый участок движения в формуле (2)).

3) Рассмотрим случай, когда ДС достигает области, близкой к спаяу силикатного стекла, то есть заканчивает процесс перемагничивания (окончание участка 2 на границе с участком 1 на рис. 4). В этом случае можно считать, что энергия анизотропии постоянна и определяется величиной $\sim \lambda P$, определенной в [5] и ниже в приложении 1. Поэтому будем считать, что именно эта величина $\sim \lambda P$ определяет постоянный член F_m в (2).

Квадратичный член в (2) учитывает тот факт, что доменная стенка при движении увеличивает размеры из-за ее цилиндрической формы. Поэтому рассматривается следующая форма энергии анизотропии:

$$W_{a21} \approx \lambda P \left(\frac{\Delta_{21}^2}{R_m} \right), \quad (8)$$

где R_m (радиус жилы ЛАМНСО) введен для соблюдения равенства размерностей W_A и W_{a21} . Тогда размер доменной стенки и ее энергия определяются так:

$$\Delta_{21} = \left(\frac{A R_m}{\lambda P} \right)^{1/3} \approx (10^{-6} \div 10^{-8}) \text{ м}, \quad (9)$$

$$W_{21}(\Delta_{21}) = \left(\frac{A^2 \lambda P}{R_m} \right)^{1/3} \approx 10^{-4} \text{ Дж/м}^2.$$

Поле старта H_{c21} (соответствующее W_{21}) больше поля старта H_{c3} в третьей области (соответствующего $W_3(\Delta_3)$). Зависимость H_{c21} от радиуса жилы микропровода R_m и стеклянной оболочки с радиусом R_c , используя для параметра P формулы (15) (формулы из приложения 1), имеет вид

$$H_{c21} \approx \sqrt[3]{\frac{\lambda k x}{R_m \left[\left(\frac{k}{3} + 1 \right) x + \frac{4}{3} \right]}},$$

$$k \approx 0,3 - 0,5, \quad (10)$$

$$x = \left(\frac{R_c}{R_m} \right)^2 - 1.$$

4) В последнее время часто предполагается использовать для изучения перемагничивания ЛАМНСО модель движения доменной стенки, которую называют моделью «голова к голове» [10] (см. рис. 5).

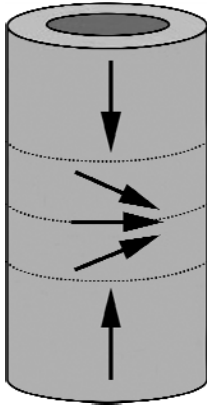


Рис. 5. Пример магнитной структуры, которая соответствует модели «голова к голове».

Упрощенный вариант такой модели, например, можно рассматривать как расширение сферической доменной стенки, находящейся в цилиндрической аморфной магнитной матрице, в области, где анизотропия отличается от анизотропии матрицы.

Если, аналогично предыдущему, энергия, соответствующая анизотропии ДС, будет изменяться только из-за увеличения поверхности ДС, то запишем данную энергию как функцию от ширины ДС в виде

$$W_{as} \approx K_s \left(\frac{\Delta_s^3}{R_s^2} \right), \quad (11)$$

где, аналогично предыдущему, добавлен множитель R_s^2 (R_s – характерный радиус действия анизотропии, близкий к размеру доменной стенки) для соблюдения равенства размерностей величин W_A и W_{as} . Минимизация функционала приводит к следующим формулам для размера ДС и ее энергии:

$$\Delta_s = \left(\frac{AR_s^2}{K_s} \right)^{1/4} \approx (\Delta_{LL} R_s)^{1/2}, \quad (12)$$

$$W_s(\Delta_s) \approx \frac{(W_{LL} A)^{1/2}}{(R_s)^{1/2}}.$$

Размер ДС здесь аналогичен размеру домена в теории ЛЛ с характерной «длиной образца», которую в данном случае играет величина R_s , то есть область, где существенно отличие анизотропии сферического включения от анизотропии матрицы. Энергия ДС пропорциональна среднему геометрическому от энергии ДС в модели ЛЛ и обменной энергии, но при этом обратно пропорциональна $(R_s)^{1/2}$. Можно говорить о «жесткости» этих доменов, которые не просто подавить

полем, противоположно направленным к полю анизотропии сферического включения. Существование таких доменов в ЛАМНСО, перемагничивание которых может существенно изменять прямоугольность петли гистерезиса, экспериментально не наблюдается.

Отметим, что результаты пунктов 2 и 4 приводятся здесь впервые и ранее не обсуждались.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ ДОМЕННОЙ СТЕНКИ

Численные расчеты с использованием функции (2) и параметров, соответствующих доменной стенке ЛАМНСО, не удовлетворяют ряду экспериментальных результатов, а также в большей мере представленной выше теоретической микромагнитной модели. Приведенные микромагнитные модели предполагают построение другой феноменологической модели движения ДС, которая будет учитывать существенные отличия ЛАМНСО от использованных ранее специально деформированных образцов провода из сплава викаллоу [2–4]. Было показано [7] и подтверждено выше, что для адекватного моделирования аппроксимации $F(x)$ в виде (2) и (2а) недостаточно. В [8] предложена другая аппроксимация ГПР для СФ, которая представляется нам наиболее адекватной и удобной для интерпретации физических явлений в ЛАМНСО. СФ представляется в виде двух потенциальных ям, разделенных энергетическим барьером. Отметим, что в [8] рассматривается только частный случай симметричных ям, что вряд ли реализуемо в ЛАМНСО. Представим в общем виде СФ:

$$F_3(x) = \begin{cases} 1) - F_{m1} \frac{(x-c_k)^2}{(R-c_k)^2} + F_{m1} \text{ при } x < -c_k; \\ 2) - \frac{2F_{m1}}{c_k^3} x^3 + \frac{3F_{m1}}{c_k^2} x^2 \text{ при } -c_k \leq x < 0; \\ 3) - \frac{2F_{m2}}{c_i^3} x^3 + \frac{3F_{m2}}{c_i^2} x^2 \text{ при } 0 \leq x \leq c_i; \\ 4) - F_{m2} \frac{(x-c_i)^2}{(R-c_i)^2} + F_{m2} \text{ при } x > c_i. \end{cases} \quad (13)$$

Использование градиентной СФ функции с двумя минимумами позволяет исследовать данную бистабильную систему для случая существования стохастического резонанса при квазистатическом перемагничивании ЛАМНСО. Так как рассматриваются сильно демпфированные движения, в которых масса доменной стенки достаточно мала по сравнению с воздействием на ДС силы трения, в первом приближении вместо динамического уравнения (1) рассмотрим урав-

нение, в котором для упрощения отброшено ускорение:

$$\beta\dot{x} + F_3(x) = 2M_s SH(t) + A \sin(\omega t) + g(t), \quad (14)$$

где $A \sin(\omega t)$ – монохроматическая сила, инициирующая переход из одного состояния в другое; $g(t)$ – стохастическая сила, возникающая из-за шумового магнитного поля. Это позволяет проще проинтегрировать уравнение движения доменной стенки. Амплитуды детерминированных сил предполагаем достаточно малыми. Скачок через барьер между двумя минимумами осуществляется, в частности, благодаря стохастической силе. В нашем рассмотрении необходимо найти скорость процесса, которая определяет амплитуду сигнала. Важным моментом здесь будет также нахождение отношения сигнал/шум.

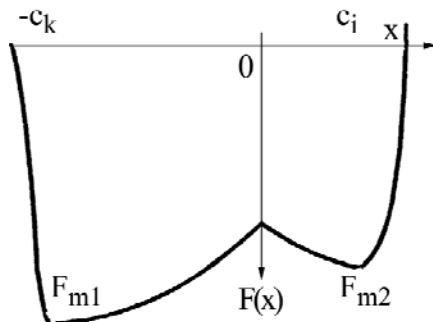


Рис. 6. Вид функции $F(x)$, аппроксимирующей СФ, в зависимости от значений ее параметров F_{m1} , F_{m2} и c_i , c_k . (В [8] данная функция имела симметричный вид.)

Предварительные результаты численных расчетов дают качественную картину увеличения на выходе отношения сигнал/шум при определенных соотношениях частоты монохроматической силы к параметрам градиентной функции. Диапазон этих частот лежит в области 10 кГц, что может представлять практический интерес для оптимизации работы миниатюрных датчиков магнитного поля из ЛАМНСО. Более подробное сравнение с экспериментом будет проведено в другом сообщении.

ВЫВОДЫ

1. Проанализирована возможность использования уравнения Дёринга с применением поля сил, которые описываются ГПР с помощью СФ, предложенных в ранних работах [2–7]. Эти СФ в зависимости от величины их параметров могут описывать релаксационную или акселеративную форму движения ДС. Однако для описания ряда эффектов и сопоставления описания с микромагнитными расчетами предложенный вид СФ нужно модифицировать, что и было сделано в заключительном параграфе.

2. Произведено сопоставление модели феноменологического уравнения движения ДС с микромагнитными расчетами, что позволяет обосновать

микромагнитную структуру ЛАМНСО и вид СФ, которые применяются для изучения динамики движения ДС.

3. Предложенная модификация ГПР для СФ позволяет изучить возможность существования для данной системы стохастического резонанса. Возможность экспериментального наблюдения стохастического резонанса для явления перемагничивания ЛАМНСО имеет большое теоретическое и практическое значение. В настоящее время существует достаточно ограниченное число систем, в которых присутствует стохастический резонанс.

4. Предложенная теория в корне отличается от известных существующих теорий динамики ДС [11–13], которые применимы к аморфным лентам или пленкам, но не учитывают специфику ЛАМНСО. Это, на наш взгляд, определяет научную значимость представленной работы, в которой сведены прежние результаты и новые их трактовки. Отметим, что для аморфных проводов, полученных по другим технологиям (см., например, [14]), необходимы другие теоретические модели динамики ДС.

Автор благодарен А. Елону (A. Yelon), Д. Менарду (D. Menard), Г.В. Ломаеву и А.И. Дикусару за обсуждение работы и ценные замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Приведем формулы для остаточных напряжений в ЛАМНСО (основанные на простой модели остывания цилиндра и цилиндрической поверхности с разными коэффициентами термического расширения). Данная модель (ее можно называть моделью Порицкого, Хэлла и Бергера [15]) широко используется для расчетов напряжений, которые возникают в макроскопических спаях стекла с металлом.

Для радиальной ($\sigma_{r(0)}$), тангенциальной ($\sigma_{\varphi(0)}$) и осевой ($\sigma_{z(0)}$) компонент напряжений ранее были получены (см., например, [5]) следующие формулы:

$$\begin{aligned} \sigma_{r(0)} = \sigma_{\varphi(0)} &= P = \sigma_m \frac{kx}{\left(\frac{k}{3} + 1\right)x + \frac{4}{3}}, \\ \sigma_{z(0)} &= P \frac{(k+1)x + 2}{kx + 1}, \\ x &= \left(\frac{R_c}{R_m}\right)^2 - 1, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\sigma_m = \varepsilon E_1$, $\varepsilon = (\alpha_1 - \alpha_2)(T^* - T) \approx 5 \cdot 10^{-3}$, α_i – коэффициенты термического расширения (КТР) металла ($i = 1$) и стекла ($i = 2$); T^* – температура застывания композита в области контакта металла и стекла ($T^* \sim 10^3$ К); T – температура, при ко-

торой проводится эксперимент; R_m – радиус металлической жилы микропровода; R_c – внешний радиус стеклянной оболочки микропровода;

$$k = \frac{E_2}{E_1} \sim 0,4 \div 0,5,$$

где E_i – модули Юнга (металла ($i = 1$) и стекла ($i = 2$)).

Наибольшим напряжением является продольное напряжение, что подтверждает продольную магнитную структуру, то есть:

$$\sigma_{z(0)} \approx (2-3)P, \sigma_{z(0)} > \sigma_{r,\varphi(0)},$$

а максимум величины P определится как

$$P \rightarrow 0,5\sigma_m \approx 10^9 \text{ Па.}$$

Так как рассмотренная модель предполагает одновременное застывание металлического стержня и стеклянной оболочки, то для следующего шага правомерно использовать (естественно учитывая все погрешности такого подхода) формулы (15) в качестве начального приближения. Будем считать, что напряжения, рассчитанные в (15), действуют на поверхности металлической жилы ЛАМНСО (по крайней мере, по порядку величин).

Более сложная, но соответственно адекватная модель расчета остаточных напряжений на поверхности металлической жилы рассмотрена в [16]. Учтено влияние оксидного слоя, возникающего между внутренней поверхностью силикатного стекла и внешней поверхностью металлической жилы (см. штрихпунктирную линию на рис. 7). В общем виде решение данной задачи возможно только численно. Но поправки в оценках остаточных напряжений (см. подробнее [16]) не меняют основные качественные результаты, следующие из (15).

Отметим, что для расчета доменной структуры ЛАМНСО нельзя не учитывать процессов релаксации в жиле микропровода, которые приводят к зависимостям в σ_r и σ_φ от r – координаты цилиндра. Вначале рассмотрим простой вариант такой теории расчета напряжений с применением теории упругости без учета области пластической релаксации, а далее – и с учетом пластических релаксаций [5]. Для бесконечно длинного цилиндра достаточно ввести радиальную деформацию u , которая удовлетворяет уравнению (задача Ламе, см. [5, 17–19]):

$$u'' + \frac{1}{r}u' - \frac{1}{r^2}u = 0. \quad (16)$$

Уравнение (16) позволяет решить задачу о деформации бесконечной цилиндрической фигуры с внутренним радиусом \bar{r}_1 и внешним радиусом

\bar{r}_2 . Пусть на цилиндрические поверхности данной фигуры действуют давления P_1 и P_2 . Решение этой задачи для остаточных напряжений в каждой оболочке можно представить в виде [5, 17–19]:

$$\sigma_r = P'_1 - \frac{c_1}{r^2}, \quad (17)$$

$$\sigma_\varphi = P'_1 + \frac{c_1}{r^2},$$

где величины P'_1 и c_1 определяются из граничных условий для напряжений. Для нашего случая:

$$P'_1 = \frac{P_2 r_2^2 - P_1 r_1^2}{r_2^2 - r_1^2}, \quad (18)$$

$$c_1 = \frac{P_2 - P_1}{r_2^2 - r_1^2} r_2^2 r_1^2.$$

Предполагается, что напряжения (то есть приложенные к цилиндрической поверхности давления) являются (в случае ЛАМНСО) растягивающими, что важно для выбора знака. В (17) и (18) представленные величины будут положительны, если

$$P_2 \geq P_1.$$

Именно такая ситуация возникает в ЛАМНСО. Отсюда следует важное соотношение:

$$\sigma_r \leq \sigma_\varphi. \quad (19)$$

Если представить жилу микропровода в виде осевых цилиндрических поверхностей, то, задавая внешние граничные условия, можно построить регурентные соотношения, которые позволяют численно рассчитать остаточные напряжения. Граничными условиями считаем условия максимальных напряжений на поверхности жилы, которые можно оценить из (15). Из численных расчетов следует, что остаточные напряжения для ЛАМНСО в следующих слоях убывают (по абсолютной величине), оставаясь растягивающими. Для расчета ширины ДС важны аналитические зависимости остаточных напряжений от координаты радиуса цилиндра, которые представим (согласно [17–19]) в виде

$$\sigma_{r(1)} \approx P \left[1 - \left(\frac{b}{r} \right)^2 \right], \quad (20)$$

$$\sigma_{\varphi(1)} \approx P \left[1 + \left(\frac{b}{r} \right)^2 \right],$$

где b – минимальное предельное значение радиуса \bar{r}_1 внутри металлической жилы, когда можно пренебрегать пластической релаксацией. Параметр b является феноменологическим параметром

ром, который необходимо оценивать из экспериментальных данных. В отличие от (15) остаточные напряжения (17) и (20) учитывают, что в центре микропровода идут релаксационные процессы. Если считать, что область с границами от $\bar{r}_1 \equiv b$ до внешнего радиуса $\bar{r}_2 \equiv \bar{R}_m$ является областью упругих напряжений, то из (17)–(20) сложно получить уравнение равновесия [17–19]:

$$r \left(\frac{d\sigma_r}{dr} \right) = \sigma_\phi - \sigma_r. \quad (21)$$

Кроме того, выполняется и соотношение, следующее из закона Гука, что сумма радиальных и тангенциальных напряжений при заданном радиусе цилиндрической поверхности постоянна:

$$\sigma_r + \sigma_\phi = 2P. \quad (22)$$

Оценим осевое напряжение $\sigma_{z(1)}$ из известных компонент $\sigma_{r,\phi(1)}$:

$$\sigma_{z(1)} \approx \nu 2P. \quad (23)$$

Для нулевой задачи (случай формулы (15)) выполнялось:

$$\sigma_{r(0)} = \sigma_{\phi(0)} = P. \quad (24)$$

Чтобы точнее привязать решение к (15), можно добавить к общему решению постоянные напряжения $\sigma_{r,\phi,z(1)}^0$.

Тогда (17) и (20) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \sigma_{r(1)} &\approx P \left(1 - \frac{b^2}{r^2} \right) + \sigma_{r(1)}^0, \\ \sigma_{\phi(1)} &\approx P \left(1 + \frac{b^2}{r^2} \right) + \sigma_{\phi(1)}^0, \\ \sigma_{z(1)} &\approx \nu \left(\sigma_{r(1)} + \sigma_{\phi(1)} \right) + \sigma_{z(1)}^0, \\ \sigma_{r(1)}^0 &= \sigma_{\phi(1)}^0 \approx 0,5 \left(\sigma_{z(1)}^0 \right), \end{aligned} \quad (25)$$

если $\nu \rightarrow 0,5$ (и $b \leq R_m/2$).

Отметим, что аналитическая экстраполяция численных расчетов имеет вид

$$\sigma_{r(12)} \approx A_{12} - B_{12} \left(\frac{r}{b} \right)^n, \quad (26)$$

где $-1 < n < 2$.

Учет пластических релаксаций в зоне $\bar{r} < b$ можно осуществлять, используя функцию Эйри – $\Phi(r)$ (подробнее см., например, [5, 17–19]), которая позволяет в нашем случае рассчитать остаточные напряжения с учетом пластической релаксации. Сразу ограничимся центрально-симметричным случаем, когда функция Эйри зависит только от радиальной координаты.

В этом случае формулы связи $\Phi(r)$ с остаточными напряжениями существенно упрощаются [5, 17–19]:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \left(\frac{1}{r} \right) \Phi'_r, \\ \sigma_\phi &= \Phi''_r. \end{aligned} \quad (27)$$

Для удобства интегрирования делается стандартное преобразование перехода к переменной t (см. [5, 17–19]) по формуле:

$$t = \ln\{r\}, \quad (28)$$

и после преобразования уравнение для функции $\Phi(t)$ имеет простой вид [5]:

$$\Phi_t''' - 4\Phi_t'' + 4\Phi_t' = 0, \quad (29)$$

где штрихами обозначено дифференцирование, произведенное по переменной t . Тогда общие решения для всех остаточных напряжений можно представить в виде [5, 17–19]:

$$\sigma_r = P'_1 - \frac{c_1}{r^2} + 2k \ln r, \quad (30)$$

$$\sigma_\phi = P'_1 + \frac{c_1}{r^2} + 2k(1 + \ln r),$$

где P'_1 , c_1 , k – параметры, завязанные на граничные условия и материальные константы. Первые два члена приведенного здесь общего решения соответствуют функциям, которые были использованы ранее в (25). Они описывают только механизм упругих напряжений в простейшем приближении. Напряжения, которые возникают в области, когда $r < b$, будем считать «пластическими», так как при быстрой закалке аморфных материалов возможно возникновение пластической релаксации.

Формулы (30) полностью описывают поставленную задачу вплоть до радиуса b во всей упругой области [18, с. 112–113]. Таким же образом в рамках теории пластических напряжений область решений можно продлить от радиуса b до размеров, где нарушаются критерии применимости континуальной модели (см. заштрихованную область вблизи нуля на рис. 7).

Проанализируем добавки к напряжениям в «пластической» области (для $r < b$) в виде, согласующемся с результатами более подробной теории [19] (при этом коэффициент Пуассона ν здесь равен $1/2$ согласно [17–19]). Аналитическая форма решения (30), достаточная для расчета магнитной структуры, известна в теории пластической релаксации как решение с учетом условий текучести в форме условий Треска (об условиях Треска см. подробнее [18, 19]). Представим данные функции в виде

$$\begin{aligned}\sigma_{r(2)} &= 2K \times \ln\left(\frac{r}{b}\right), \\ \sigma_{\varphi(2)} &= 2K \times \left[1 + \ln\left(\frac{r}{b}\right)\right], \\ \sigma_{z(2)} &\approx \nu \times (\sigma_{p(2)} + \sigma_{\varphi(2)}) \sim 2K \times \left[1 + 2\ln\left(\frac{r}{b}\right)\right]\end{aligned}\quad (31)$$

и отметим, что к формулам (30) и (31) могут быть также добавлены еще и слабо зависящие функции от переменной радиуса (см. подробнее [19]), которые для наших целей расчета доменной структуры не внесут существенный вклад. Оценки K и b на основании эксперимента и физических соображений (см. [5]) следующие: верхняя граница $b \leq R_m/2$, а нижняя граница $K \sim 0,1P$.

Предлагается модель, в которой остаточные напряжения σ_r и σ_z (для краткости будем обозначать $\sigma_{r,z}$) в жиле ЛАМСО монотонно убывают к центру жилы (см. рис. 7). Эта модель отличается, например, от моделей [20, 21] граничными условиями, что приводит к качественно разным результатам поведения остаточных напряжений (рис. 7, кривая γ). В [20, 21] остаточные напряжения $\sigma_{r,z}$ монотонно убывают к границе жилы – стекло, что физически не обосновано.

В случае нашей модели причиной убывания $\sigma_{r,z}$ к центру жилы является релаксация напряжений в центре ЛАМСО. Эти пластические релаксации упругих напряжений можно обосновать тем, что при остывании жилы перепад температуры между ее центром и периферией составляет сотни градусов. Поверхность микропровода сцепляется со стеклом химической энергией связи, которая с начала получения ЛАМСО превалирует над энергией остаточных напряжений. До внутреннего радиуса b происходит в основном лишь упругая релаксация напряжений. Напряжения, которые имеют место в области участка микропровода, близкого к центру жилы ($r < b$), считаем «пластическими», так как при быстрой закалке аморфных материалов возможно возникновение пластической релаксации. Для наглядности представлены схемы напряжений в аморфной жиле и силикатном стекле (рис. 7). Для рассматриваемой доменной модели представляют интерес радиальные остаточные напряжения. Все остаточные напряжения в жиле микропровода – растягивающие (положительные). Отрицательная добавка $\sigma_{r(2)}$, связанная с релаксацией (формулы (31)), меньше, чем положительное (растягивающее) напряжение, уже существующее в металлической жиле (за счет формул (15) и (20)). Для тех $r \ll b$, где эта добавка станет больше уже существующих там остаточных напряжений, вероятнее всего, нару-

шается область применимости нашей модели. И мы эту область «вырезаем» из рассмотрения (заштрихованная область вокруг нуля на рис. 7). В стеклянной оболочке остаточные напряжения – сжимающие (рис. 7). Исходя из условия равновесия на поверхности жилы–стекло, если жила растягивается, то стекло сжимается. Предполагаем также, что после снятия (либо повреждения сцепления) стеклянной оболочки радиальные напряжения внутри жилы могут стать сжимающими (например, во внутренней области жилы, что отмечено на рис. 7 штриховой линией β). Это позволяет более корректно определять физический смысл параметра b .

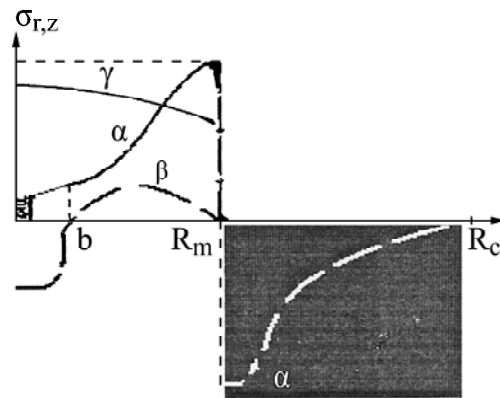


Рис. 7. Качественная диаграмма изменения остаточных напряжений $\sigma_{r,z}$ вдоль радиуса микропровода. Кривая α представляет исходное состояние данных напряжений в металлической жиле и стекле (в стекле выделено черным цветом и штриховой линией). В металлической жиле эти напряжения всегда растягивающие, то есть положительные. Остаточные напряжения в силикатном стекле всегда сжимают стеклянную оболочку (то есть они отрицательные). Внутри области пластической релаксации выделен фрагмент (вблизи центра жилы), где нарушается применимость континуальной модели. Кривая β – гипотетический вид остаточных напряжений в металлической жиле после стравливания стеклянной оболочки либо нарушения ее сцепления с металлической жилой. Для примера приведены качественные результаты вариантов расчета остаточных напряжений согласно [20, 21] (кривая γ), которые отличаются от наших результатов.

В заключение отметим, что использованная здесь в качестве граничного условия модель Полицкого, Хэлла и Бергера [15] для расчета остаточных напряжений в ЛАМСО является не единственной. В [22], например, предложена другая схема расчета. Полученный там результат отличается от формул (15). Однако формулы (15) хорошо объясняют эксперименты по ФМР и ЕФМР (см., например, [23, 24]), что не соответствует результатам [22].

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

При расчете размеров ДС используется член обменной энергии в виде формулы (3). Эта же формула применяется, например, в работах [9, 25, 26], где обсуждается и способ ее получе-

ния. Ввиду важности данной формулы приведем ее вывод более подробно.

Два ближайших спина в ферромагнетике, повернутых относительно друг друга на небольшой угол, увеличивают энергию обменного взаимодействия на

$$W_A \approx -\cos \varphi \approx -(1 - \varphi^2 / 2). \quad (32)$$

Для упрощения опустим константу взаимодействия, пропорциональную величине A , так как нас интересует только функциональная зависимость данной энергии от размера ДС, то есть от δ . В дальнейшем примем во внимание только приращение к энергии, которое вносит вклад при вариации энергии для нахождения δ . Поэтому константы в (32) будем отбрасывать.

Угол между векторами пропорционален расстоянию между спинами a и градиенту изменения угла. Средний градиент изменения угла пропорционален величине поворота угла, который необходимо еще разделить на размер ДС – δ .

Таким образом, получается следующая промежуточная величина, пропорциональная величине $(a^2/2\delta^2)$.

Для вычисления окончательного результата необходимо искомую величину $\sim (a^2/2\delta^2)$ умножить на число слоев поворота в промежутке, равном толщине доменной стенки, то есть на величину, равную $\pi(\delta/a)$.

В заключение получается формула (3), в которой опущен множитель $\pi/2$, как превышающий точность расчетов.

Приведенные рассуждения правомерны, если размеры доменной стенки много больше величины a . В этом случае мы переходим к непрерывному приближению, в котором быстрый поворот двух ближайших спинов на угол $\sim \pi$ заменяется медленным разворотом спиновой системы, который происходит на длине размера ДС – δ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ломаев Г.В., Баранов С.А., Каримова Г.В. О возможных механизмах переключения в литом аморфном микропроводе. *Магнитные явления*. Сб. статей под ред. Ломаева Г.В. Ижевск: Иж. ГТУ, 2011, (4), 43–47.
2. Ломаев Г.В., Петров М.Ю., Ходырев А.В. О математическом моделировании ГПР в процессе переключения бистабильных ферромагнетиков. *Вестник Удмуртского университета (физика)*. 2005, (4), 195–202.
3. Ломаев Г.В., Ахизина С.П., Водеников С.К. О двух формах импульсов ЭДС от скачка намагниченности в ферромагнетике. *Дефектоскопия*. 1996, (12), 54–59.
4. Ломаев Г.В., Ахизина С.П., Глушкова Т.Е. Моделирование больших скачков Баркгаузена. *ФММ*. 1997, **84**(5), 10–16.
5. Baranov S.A. Magnetic Models of Cast Amorphous Microwires. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(4), 316–330.
6. Baranov S.A., Karimova G.V., Lomaev G.V. Domain Wall Movement in the Cast Amorphous Microwire. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2006, **42**(2), 73–78.
7. Каримова Г. В., Ходырев А.В. Моделирование флуктуаций поля старта в аморфном микропроводе в стеклянной оболочке на основе Fe и Co. *Известия Института математики и информатики*. Ижевск. 2006, (2), 173–176.
8. Ходырев А.В. Моделирование стохастического резонанса в бистабильных ферромагнетиках. Тезисы научной конференции «Теория управления и математическое моделирование», 19 июня 2006. Ижевск, УГУ. С. 161–162.
9. Мишин Д.Д. *Магнитные материалы*. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.
10. Gudoshnikov S.A., Grebenshchikov Yu.B., Ljubimov B.Ya., Palvanov P.S., Usov N.A., Ipatov M., Zhukov A., Gonzalez J. Ground State Magnetization Distribution and Characteristic width of Head to Head Domain Wall in Fe-rich Amorphous Microwire. *Phys. Status Solidi*. 2009, **A 206**(4), 613–617.
11. Иванов А.А., Лобов И.В., Воробьев Ю.Д. Некоторые механизмы закрепления доменных границ в тонких магнитных пленках. *ФММ*. 1984, **58**(1), 11–20.
12. Hilzinger H.R., Kronmüller H. Statistical theory of Bloch Walls by Randomly Distributed Defects. *JMMM*. 1975, **2**(2–3), 11–17.
13. Кекало И.Б. *Нанокристаллические магнитомягкие материалы*. М.: МИСиС, 2000. (1561). 250 с.
14. Soeda M., Takajo M., Yamasaki J. Large Barkhausen Discontinuities of Die – Drawn FeSiB Amorphous Wire. *IEEE Tran. on Magnetics*. 1995, **31**(6), 3877–3879.
15. Любимов М.Л. *Наука металла со стеклом*. М.: Энергия, 1968. 131–142.
16. Baranov S.A. A Three-layer Model of an Amorphous Microwires. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(3), 271–275.
17. Амензаде Ю.А. *Теория упругости*. М.: Высшая школа, 1976. 272 с.
18. Годфри Д.Е.П. *Теория упругости и пластичности*. Киев: Будивельник, 1969. 312 с.
19. Boley B.A., Weiner J.H. *Theory of Thermal Stresses*. New York & London, John Willej and sons, INS., 1960, 470–490.
20. Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Prokoshin A.F., Usov N.A. Residual Quenching Stresses in Glass-coated Amorphous Ferromagnetic Microwires. *J Phys D: Appl Phys*. 2000, **33**, 1161–1168.
21. Velazquez J., Vazquez M., Zhukov A.P. Magnetoelastic Anisotropy Distribution in Glass-coated Microwires. *J Mater Res*. 1996, **11**(10), 2499–2505.
22. Замятина Е.В., Петржик М.И. Оценка внутренних напряжений, возникающих при изготовлении аморфных микропроводов в стеклянной обо-

- лочке. *Деформация и разрушение материалов*. 2010, **7**, 41–45.
23. Баранов С.А., Бержанский В.Н., Зотов С.К., Кокоз В.Л., Ларин В.С., Торкунов А.В. Ферромагнитный резонанс в аморфных магнитных проводах. *ФММ*. 1989, **67**(1), 73–78.
24. Баранов С.А., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В. Особенности естественного ферромагнитного резонанса. *ФММ*. 1991, **69**(12), 172–174.
25. Деринг В. Рост зародышей перемагничивания при больших скачках Баркгаузена. *УФН*. 1939, **22**(5), 78–92.
26. Вонсовский С.В. *Магнетизм*. М. Наука, 1971. 797.

*Поступила 16.07.13
После доработки 29.10.13*

Summary

A mathematical model that describes the process of remagnetization of an amorphous microwire with a large Barkhausen jump is offered. The estimations of the model so as to optimize the signal/noise ratio are performed.

Keywords: domain wall, spline-function, stochastic resonance, residual stresses.

Особенности использования магниевых сплавов в биосенсорных системах

Б. В. Владимиров^а, Б. Л. Крит^а, Н. В. Морозова^б, А. В. Эпельфельд^а

^аМАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского, ул. Полбина, 45, г. Москва, 109383, Россия, e-mail: bkrit@mail.ru

^бРоссийская медицинская академия последипломного образования (РМАПО), ул. Баррикадная, д. 2/1, г. Москва, 123995, Россия, e-mail: innat.m@mail.ru

Обсуждена возможность использования магниевых сплавов, поверхность которых модифицирована электролитно-плазменной обработкой (микродуговым оксидированием – МДО), для создания объектов биомедицинского назначения. Определены условия максимальной продолжительности «бездефектной» МДО-обработки сплава МА2-1, влияние состава электролитов на толщину покрытий, их пористость и плотность тока коррозии. Минимальная плотность тока коррозии ($0,0101 \text{ А/м}^2$) наблюдалась при содержании в электролите 4 г/л гидроксида калия и 6 мл/л жидкого стекла (силиката натрия).

Ключевые слова: магниевые сплавы, модифицирование, микродуговое оксидирование, технологические факторы, коррозия.

УДК 620.197: 621.794

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы во всем мире отмечается всплеск интереса к разработке и применению биосенсорных систем. Согласно определению, приведенному авторами сборника [1], биосенсорными системами (биосенсорами, биодатчиками, биочипами) называют персональные медицинские устройства или их функциональные компоненты, «ассоциированные» с организмом человека (имплантируемые, подкожные, носимые) и осуществляющие мониторинг тех или иных параметров жизнедеятельности *in vivo*. Помимо мониторинга, современные биосенсорные системы все чаще выполняют и лечебные функции. В качестве примера можно привести использование ортопедических и сосудистых имплантантов, хирургических имплантантов для внутренней фиксации, а также инвазивных устройств, содержащих требуемые фармацевтические препараты и обеспечивающих их адресную эмиссию в организме [2]. Главной тенденцией развития работ в сфере биосенсорных систем являются миниатюризация имплантируемых устройств, а также снижение дискомфорта, побочных эффектов и болевых синдромов, связанных с имплантацией и функционированием биосенсоров. В этом смысле немаловажным следует считать материаловедческий аспект при разработке и создании подобных устройств. Особое место занимают так называемые биодеградирующие в физиологических жидкостях материалы, то есть материалы, способные к разложению и растворению *in vivo* (подобно «рассасыванию» биоабсорбируемого шовного материала), что позволяет исключить риски и стрессы

повторной хирургии для извлечения имплантированных биосенсоров.

Для изготовления компонентов биосенсорных систем предлагается широкий спектр материалов, тем не менее доля металлов и сплавов остается весьма значительной. Среди металлических материалов большой интерес представляют сплавы на основе магния по причине его легкости, нетоксичности, биологической и механической совместимости с костными и мышечными тканями. Магний – четвертый по численности катион в человеческом организме – участвует во многих метаболических процессах. Однако проблема биомедицинских сплавов на основе магния состоит не столько в недостаточно высоком уровне их коррозионной стойкости вообще и в жидкостях человеческого тела в частности, а в неконтролируемости процесса их растворения. Решением проблемы является разработка изделий с требуемой скоростью коррозии. Это может быть достигнуто в том числе модифицированием поверхности магниевых компонентов биосенсорных систем.

Для этих целей все шире применяется метод микродугового оксидирования (МДО), благодаря которому возможно осуществлять синтез на поверхности изделий из магниевых сплавов нанокерамических слоев, обладающих высокой прочностью сцепления с основой и контролируемой коррозионно-защитной способностью [3].

Попытки создания биодеградируемых материалов на магниевой основе с помощью модифицирования поверхности изделий методом МДО с тем или иным успехом предпринимались и ранее [4, 5]. Тем не менее систематических данных о

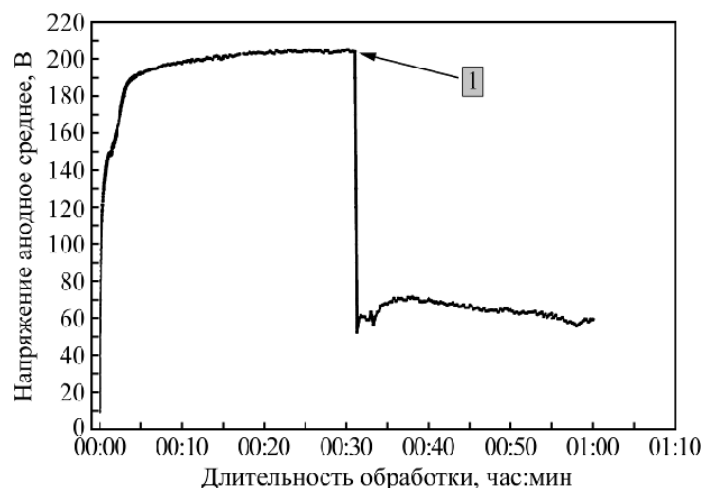


Рис. 1. Формовочная кривая среднего анодного напряжения процесса МДО (1 – спад напряжения).

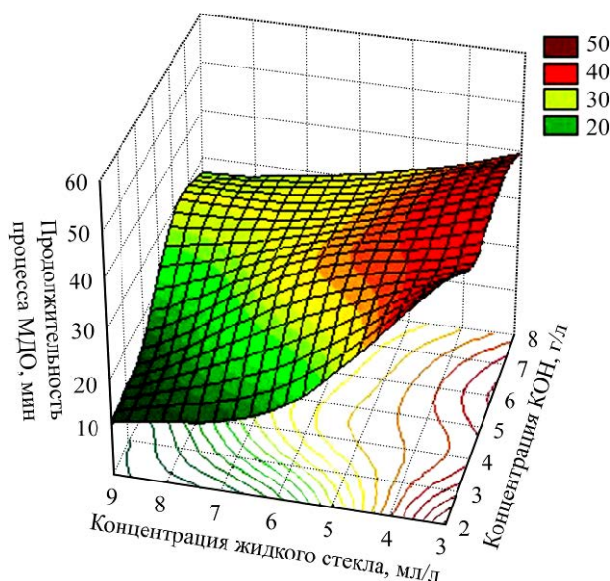


Рис. 2. Влияние состава электролита на максимальную продолжительность «бездефектной» МДО-обработки сплава МА2-1.

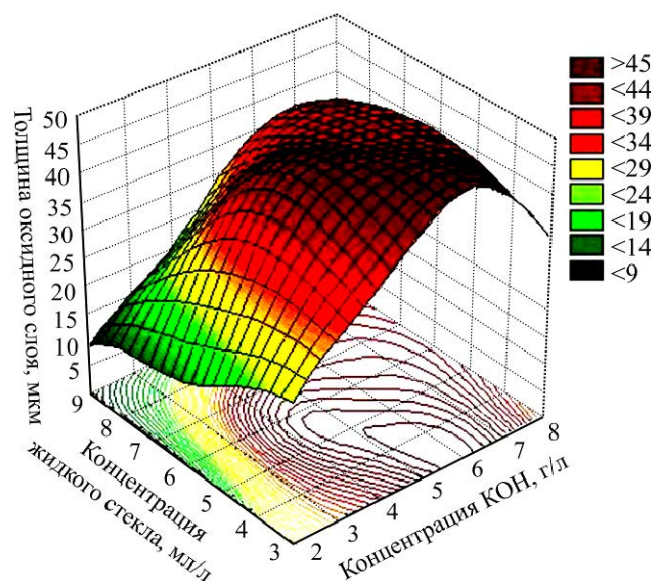


Рис. 3. Влияние состава электролита на толщину сформированных МДО-покрытий.

зависимости скорости коррозии от технологических параметров процесса МДО для подобных материалов нами не выявлено. Данная работа представляет собой первую часть исследований, направленных на разработку научно-технологических основ создания материалов с контролируемой скоростью саморазложения для имплантируемых биосенсоров контроля параметров работы внутренних органов и тканей, и посвящена исследованиям модифицирования методом МДО магниевого сплава МА2-1 (4,2% Al; 1,2% Zn; 0,5% Mn).

МДО-обработка образцов из магниевого сплава МА2-1 проводилась в силикатно-щелочном электролите с варьированием концентрации жидкого стекла (силиката натрия) $C_{ЖС}$ в пределах от 3 до 9 мл/л и гидроксида калия $C_{КОН}$ – от 2 до 8 г/л. Применялся анодно-катодный (50 Гц) режим при равенстве анодного и катодного токов и их суммарной плотности 11 А/дм^2 .

Проведённые эксперименты позволили установить, что при определенной продолжительности процесса МДО наблюдается резкий спад анодного напряжения, сопровождающийся угасанием микродугового разряда и растравливанием сформированного оксидного слоя, что делает его абсолютно непригодным для реализации поставленных задач (рис. 1).

Исследовалась зависимость максимальной продолжительности «бездефектной» МДО-обработки от концентрации компонентов силикатно-щелочного электролита (рис. 2). Максимальная продолжительность (54 мин) наблюдалась при $C_{КОН} = 2 \text{ г/л}$ и $C_{ЖС} = 3 \text{ мл/л}$, а минимальная (6 мин) – при $C_{КОН} = 4 \text{ г/л}$ и $C_{ЖС} = 9 \text{ мл/л}$.

Толщину сформированных МДО-покрытий измеряли методом неразрушающего контроля с помощью вихретокового толщиномера. Анализируя полученные результаты (рис. 3), можно отметить, что самые тонкие оксидные слои

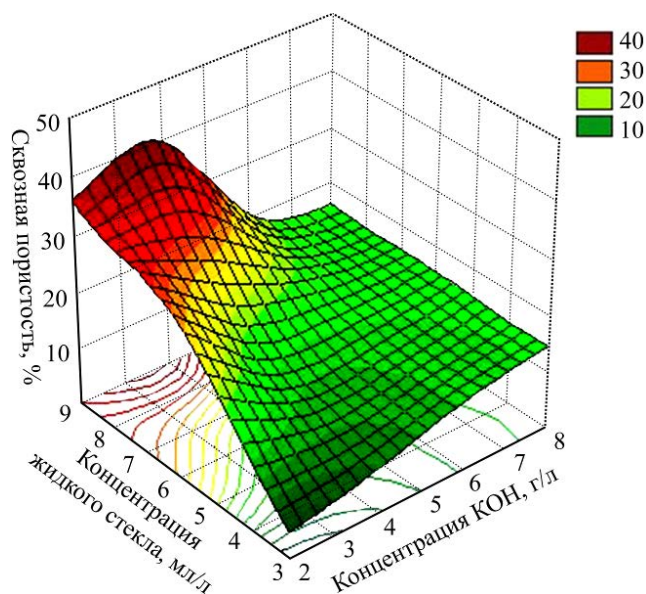


Рис. 4. Влияние состава электролита на сквозную пористость сформированных МДО-покрытий.

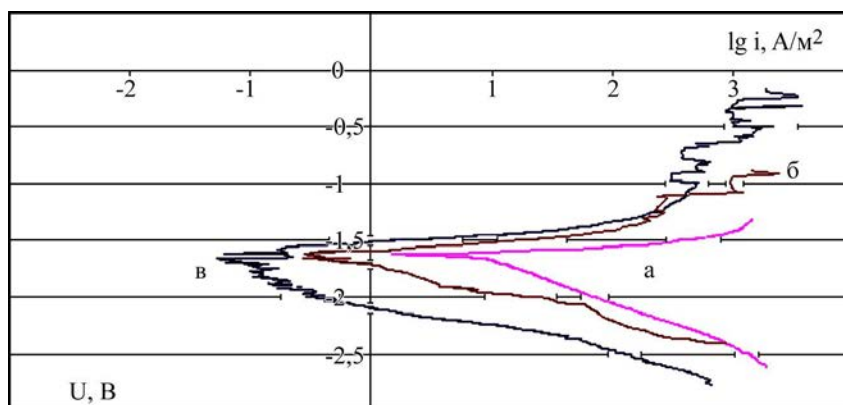


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные на образцах без покрытия (а); в электролите $C_{\text{КОН}} = 2$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 3$ мл/л (б); в электролите $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 6$ мл/л (в).

(10,3÷27,1 мкм) были получены в электролитах, содержащих 2 г/л КОН. Интересным фактом является весьма небольшая (27,1 мкм) толщина оксидного слоя, полученного при $C_{\text{КОН}} = 2$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 3$ мл/л, то есть там, где наблюдалась максимальная продолжительность «бездефектной» МДО-обработки. Причиной этого является, скорее всего, низкое содержание в электролите силиката, который обычно инкорпорируется в оксидный слой, например в виде кварца SiO_2 и/или форстерита Mg_2SiO_4 , увеличивая его толщину. При $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 6$ мл/л имел место максимум значения толщины МДО-покрытий (54,1 мкм).

Анализ сквозной пористости МДО-покрытий [6] показал (рис. 4), что с увеличением концентрации компонентов электролита, особенно жидкого стекла, она растет с 3,4% ($C_{\text{КОН}} = 2$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 3$ мл/л) до 52,1% ($C_{\text{КОН}} = 4$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 9$ мл/л).

Для оценки влияния МДО-покрытий на коррозионно-электрохимическое поведение сплава МА2-1 были проведены потенциодинамические поляризационные измерения в 3% растворе NaCl

со скоростью развертки 1 мВ/с по известной трехэлектродной схеме (рабочий электрод – образец, хлорсеребряный электрод сравнения и вспомогательный поляризующий платиновый электрод). Типичные зависимости представлены на рис. 5.

По полученным поляризационным кривым можно определить величину плотности тока коррозии i ($\text{А}/\text{м}^2$), которая связана с глубинным Π (мм/год) и массометрическим Km^- ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) показателями коррозии:

$$\Pi = 8,76 \cdot Km^- / \rho = 8,76 \cdot (i \cdot M) / (F \cdot n \cdot \rho),$$

где ρ – плотность металла ($\text{г}/\text{см}^3$); M – атомная масса металла (г); F – число Фарадея (А·ч); n – валентность металла.

Потенциодинамические поляризационные исследования показали (см. таблицу), что минимальная плотность тока коррозии ($0,0101 \text{ А}/\text{м}^2$) наблюдалась при $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 6$ мл/л, то есть для МДО-покрытий с максимальной толщиной, а максимальная ($0,4048 \text{ А}/\text{м}^2$) – при $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 9$ мл/л, то есть для покрытий с максимальной сквозной пористостью. В по-

следней строке таблицы приведена плотность тока коррозии для образца сплава МА2-1 без покрытия ($0,8 \text{ A/m}^2$).

Результаты потенциодинамических поляризационных измерений

№ опыта	Концентрация КОН, г/л	Концентрация жидкого стекла, мл/л	Плотность тока коррозии, A/m^2
1	2	3	0,025
2	4	3	0,0303
3	6	3	0,0331
4	8	3	0,1016
5	2	6	0,3981
6	4	6	0,0101
7	6	6	0,0653
8	8	6	0,0619
9	2	9	0,3398
10	4	9	0,4048
11	6	9	0,0512
12	8	9	0,0701
Без покрытия	–	–	0,8

ВЫВОДЫ

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод о том, что существуют зависимости между такими технологическими параметрами процесса МДО, как его продолжительность и состав электролита, и коррозионно-защитной способностью сформированных покрытий. Более детальное исследование этих зависимостей позволит сделать управляемым процесс разложения модифицированного сплава на основе магния и создаст предпосылки для разработки научно-технологических основ получения материалов с контролируемой скоростью саморазложения для имплантируемых биосенсоров контроля параметров работы внутренних органов и тканей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-12038/13 офи_м.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Проблемы создания в России биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально значимых заболеваний* / Под ред. А.А. Балякина, М.: Два капитана, 2013. 96 с.
2. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Суминов И.В., Цыганов Д.И., Эпельфельд А.В., Семенова Н.Л. Обработка поверхности изделий медицинского назначения в электролитах–суспензиях. Ч. 3. *Технологии живых систем*. 2013, **10**(6), 37–47.
3. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. В 2-х томах. Том II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
4. Xu X., Lu P., Guo M., Fang M. Cross-linked Gelatin/Nanoparticles Composite Coating on Microarc Oxidation Film for Corrosion and Drug Release. *Appl Surf Sci*. 2010, **256**, 2367–2371.
5. Shi P., Ng W.F., Wong M.H., Cheng F.T. Improvement of Corrosion Resistance of Pure Magnesium in Hanks' Solution by Microarc Oxidation with Sol-gel TiO_2 Sealing. *J Alloy Compd*. 2009, **469**, 286–292.
6. Эпельфельд А.В. Методика измерения сквозной пористости диэлектрических покрытий, получаемых микродуговым окислением. *Труды 3-й Международной научно-техн. конф. «Энергосбережение в сельском хозяйстве»*. Ч. 2. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2003. С. 325–329.

Поступила 07.11.13

После доработки 18.11.13

Summary

A possibility is discussed of usage of magnesium alloys, with the surface modified by plasma-electrolytic treatment (microarc discharge oxidizing – MDO) in order to make objects for biomedical applications. Conditions of the maximum duration of the “defect-less” MDO treatment of the MA2-1 alloy, the influence of the electrolyte composition on the coatings thickness, their porosity and density of the corrosion current were defined. The minimum density of the corrosion current (0.0101 A/m^2) was observed when the electrolyte contained 4 g/l of potassium hydroxide and 6 ml/l of sodium silicate.

Keywords: magnesium alloys, modifying, microarc oxidizing, technology factors, corrosion.

К вопросу о механизме электроразрядной интенсификации притока флюидов в скважины

П. П. Малюшевский, А. П. Малюшевская

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: malushevsk_pavel@ukr.net*

Исследуются современные методы импульсного воздействия на призабойную зону нефтеносных пластов, в том числе метод электровзрыва. Обсуждаются их достоинства и недостатки в практическом использовании. Рассматривается возможный физический механизм эффективно-го воздействия импульсной кавитации и последующего газовыделения на прискважинные участки нефтеносных пластов. Результатом такого воздействия являются разрушение запирающего слоя и возобновлением притока. Предлагается рациональное расположение электроразрядной камеры на устье скважины, которая становится одновременно волноводом электроразрядных волн давления-растяжения к призабойной зоне нефтеносного пласта.

Ключевые слова: электрический разряд, нефтеносный пласт, импульсная кавитация, возобновление притока нефти.

УДК 622.244.5:537.528

ВВЕДЕНИЕ

Нефтяная промышленность находится в сложной фазе развития. На разрабатываемых месторождениях почти не осталось фонтанирующих скважин при одновременном увеличении их обводнённости, а новые месторождения имеют слабые геолого-промысловые характеристики по сравнению с разрабатываемыми.

В реальных условиях фильтрационные свойства пласта ухудшаются на всех этапах сооружения и эксплуатации скважин. При бурении фильтрационные свойства в прискважинной зоне начинают ухудшаться с момента вскрытия пласта. Под действием репрессии твёрдая фаза промысловой жидкости частично откладывается на стенке скважины, образуя глинистую корку, некоторое её количество с частицами меньше диаметра пор проникает в пласт, образуя зону кольматации толщиной от 2 до 10 см. При этом проницаемость снижается на 30–60%, а при проявлении ещё и самокольматации в прискважинной зоне может произойти полная блокировка проницаемых пор.

Важным элементом современной технологии нефтедобычи является декольматация скважин.

В последние три десятилетия для декольматации, а значит, для повышения добычи нефти используются (наряду с другими методами и оборудованием) погружные электроразрядные устройства [1] типа «Скиф» с целью обработки призабойной зоны скважин. При этом повышаются и нефтедобыча, и нефтеотдача.

Электроразрядное устройство типа «Скиф» представляет собой погружаемый в скважину генератор импульсных токов (ГИТ) с активным разрядником для воспроизводства в скважинной

жидкости электрических разрядов. Все элементы ГИТ секционированы и заключены в прочный, жесткий трубчатый корпус длиной от 5 до 11 м с минимизированным диаметром по размеру скважины. Устройство опускается в скважину на кабель-тросе под собственным весом и таким образом может использоваться только в прямолинейных вертикальных или слабонаклонных скважинах. Это его недостаток, поскольку в настоящее время всё больше эксплуатируют пологонаклонные скважины (например, с берега моря в шельфовые месторождения или при кустовом способе разбуривания скважин одной буровой вышкой). Более того, после входа буримой скважины в продуктивный пласт её разворачивают горизонтально и ведут вдоль пласта в его толще или иногда даже с обратным наклоном (подъёмом). Ясно, что в этих случаях погружное электроразрядное устройство совершенно неприменимо, причем даже при успешной технической достижимой минимизации размеров таких погружных электроразрядных устройств [2]. Вероятно, такую ситуацию можно было бы назвать тупиковой, но нельзя забывать, что остаются неисследованными множество других способов и схем транспортировки комплекса электровзрывных воздействий из скважин в зону продуктивного пласта.

Чтобы расширить область использования электрического разряда как инструмента интенсификации нефтедобычи (или добычи других полезных ископаемых через скважины), необходимо подробно разобраться в физическом механизме локального электроразрядного воздействия на насыщенный жидкостью пласт, а после получения необходимых знаний можно предложить приемлемую новую схему электровзрывно-

го воздействия на продуктивный пласт через действующую скважину.

Пока самой распространённой гипотезой механизма электроразрядной интенсификации фильтрационных процессов в пластах и повышения их нефтеотдачи считается «превалирующее действие на изменение фильтрационных характеристик в пористой насыщенной среде нефтяного коллектора волн сжатия, создающих и развивающих радиальные и цилиндрические трещины» [3, 4].

Однако «пористая насыщенная среда нефтяного коллектора» при увеличении скорости нагружения (электрический взрыв) ведёт себя так, что возрастает удельная энергоёмкость разрушения как при нормальном, так и при повышенном давлении.

С ростом скорости деформирования почти пропорционально увеличивается удельная поверхностная энергия, что связывается с ростом предельных напряжений текучести, возрастанием модуля упругости первого рода примерно в 3,5 раза, модуля всестороннего сжатия – почти в 5 раз, а модуля упругости второго рода – более чем в 5 раз; в слабых же породах под воздействием импульса давления может иметь место так называемый эффект уплотнения, то есть уменьшение объёма порового пространства и соответственно уменьшение проницаемости [5].

Указанная в [3, 4] гипотеза, к сожалению, и до настоящего времени остаётся неподтверждённой. Приведенные в [4] и взятые в расчет экспериментальные (полученные в стендовых условиях) данные не отвечают скважинным условиям, поскольку для разряда использовалась не солёная пластовая вода, а пресная. В солёной морской воде осуществить электрический пробой не удаётся, поэтому рассуждения о параметрах канала электрического разряда, на основании которых выполнены все расчеты со всеми вытекающими последствиями, не состоятельны.

Конечно, в таких условиях на аноде возникает плотный сгусток коронного разряда, также генерирующий волны сжатия и гидродинамические течения парогазовой полостью, образовавшейся на месте плазменной короны после прекращения ввода энергии. Но амплитуда давления этих волн по сравнению с пробойным разрядом в слабопроводящей воде меньше на порядок величины [6]. Такие слабые волны сжатия не в состоянии разрушить пластовые породы, которые к тому же сжаты геостатическим давлением. Таким образом, трещинообразование в данном случае исключено.

Специалистами в области электроразрядной интенсификации нефтедобычи проведены исследования работы погружных устройств с закры-

той электродной системой [7–9], существенно расширяющей возможности воспроизводства электрических разрядов. Однако применение предложенной закрытой электродной системы не устраняет принципиального недостатка существующих погружных скважинных устройств, а именно невозможности перемещения под действием сил гравитации в условиях наклонных, криволинейных, а тем более горизонтальных и восходящих скважин. Кроме того, путем использования закрытых электродных систем не устраняется необходимость извлечения из скважины насосно-компрессорных труб и других технологических систем перед ее электроразрядной обработкой.

ГЛАВНЫЙ ФАКТОР – ЭЛЕКТРОВЗРЫВНАЯ КАВИТАЦИЯ

С момента первых испытаний устройств типа «Скиф» [10] на нефтяных месторождениях Тартарстана возникла дискуссия по этому вопросу. Что же работает в солёной воде скважины, если электрический пробой не возникает, ударных волн явно нет, но нефтеотдача повышается? Были последовательно проанализированы все факторы электровзрыва, и возникло предположение о тогда редко учитываемом факторе – электроразрядной кавитации [11]. Но из-за необычности и даже по тем временам некоторой фантастичности предположения о нём быстро забыли специалисты, продолжавшие разработку метода электроразрядной интенсификации притока флюидов в скважину из продуктивного пласта. Хотя гораздо позже проведенные совместные исследования ASR Corp. и Лос-Аламосской национальной лаборатории показали повышение мобильности нефти при воздействии сейсмических волн даже очень незначительной амплитуды (70 Па) [12].

Все теории процесса интенсификации притока флюидов стали эксплуатировать вышеупомянутую гипотезу про интенсивное трещинообразование в пластовых породах под действием даже теоретически чрезвычайно слабого электровзрывного воздействия. Кроме того, зачастую параметры электровзрыва в солёной воде подменялись параметрами электровзрыва в пресной воде, и в дальнейших исследованиях эта неувязка совершенно не учитывалась.

Таким образом, приняв как основную гипотезу о кавитационном механизме интенсификации притока флюидов из продуктивного пласта в скважину, следует уже доказать её состоятельность.

Поскольку энергетически электрический взрыв в описанных выше условиях и аппаратах не является мощным, то, очевидно, он служит

как бы спусковым механизмом для каких-то мощных естественных пластовых процессов, увеличивающих долгосрочный повышенный приток флюидов в скважину.

Следует учесть, что по технологии бурения и эксплуатации скважин применяют много буровых и промывочных глинистых растворов. Когда такой раствор закачивают в скважину, то какая-то его часть внедряется в пласт, как показано выше. Насыщая породу, вода плотно обволакивает её частицы, наглухо забивает поры и порода становится плохо проницаемой.

Рядом исследователей установлено [13–15], что энергия сцепления воды с обволакиваемыми ею частицами равна произведению коэффициента поверхностного натяжения воды на площадь смачиваемой ею поверхности. Выяснилось, что на протяжении пласта, сквозь который нефть движется к скважине, вода перераспределяется очень неравномерно. Её содержание резко увеличивается в участках пласта, примыкающих к скважине, падая почти до нуля в отдалённых его участках. Причем непосредственно у скважины вода сливается почти в сплошную плёнку, сквозь которую и газу, и жидкости чрезвычайно трудно прорываться. Мелкодисперсные частицы, перемещаемые потоком нефти, постепенно также оседают в прискважинной зоне. Со временем именно у стенки скважины поры пласта оказываются закупоренными. Силы сцепления этих пробок со стенками пор пласта таковы, что успешно противостоят пластовому давлению.

При выполнении исследований [13] был отмечен следующий факт: для всех видов обработанной нефти характерно обильное газовыделение при каждом разряде. И это даже для нефти, поднятой на поверхность и долгое время находившейся в нормальных условиях. В пласте же при высоком давлении растворимость газов в сотни раз выше, и такая газонасыщенная жидкость при подходе к скважине оказывается в метастабильном состоянии. Вероятно, под действием даже коронного электрического разряда во всём объёме среды, окружающей разрядный промежуток (и в первую очередь в прискважинных зонах), возбуждаются кавитация (сопровождаемая так называемой «выпрямленной диффузией»), подобная [16], и бурное газовыделение. Вода, обволакивающая твёрдые частицы и поровые поверхности, в пульсирующем поле давления кавитационной области обрывается («стряхивается») с них, образуя проходы в запирающей плёнке.

Газовыделение регулируется изменением параметров электровзрывов [13, 16]. Быстро поднимается пластовое давление и выбрасывает закупоривающие растворные пробки из пор. Вме-

сте с ними из пор и микротрещин выбрасываются подвижные (незакреплённые) частицы, которые также препятствовали притоку нефти к скважине. В прискважинном пространстве начинается и устанавливается хороший приток флюидов, то есть скважина как бы сама себя поддерживает, производя очистку пор и естественных микротрещин сильным естественным потоком движущейся под действием уже несдерживаемого пластового давления нефти. Увеличиваются работающая толща пласта и дебит скважины. Только постепенно (в проведенных экспериментах – через 6–10 месяцев) приток нефти вновь начинает падать.

Исходя из вышесказанного, следует признать актуальным решение проблемы управляемого генерирования электроразрядной кавитации в призабойной зоне пласта (ПЗП) нефтяных и водонагнетательных скважин.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ ИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПЛАСТ

Ещё в 1980-е годы в тресте «Татнефтегеофизика» была разработана новая технология воздействия на прискважинную зону с помощью депрессии и репрессии. Отличительной её особенностью является многократность создания глубоких и резких депрессий и репрессий в зоне обработки. Проведение такой обработки в импульсном режиме позволяет полностью использовать вымывающий эффект и эффект гидроудара. В дальнейшем эта технология обработки призабойной зоны нефтяных и водонагнетательных скважин была усовершенствована [15].

При реализации гидроударной технологии генератор импульсов давления размещали на устье скважины на обсадной колонне или боковом отводе. По внешнему электрическому сигналу генератор сначала воздействует сжатым воздухом на столб скважинной жидкости давлением p_k , а затем через заданный промежуток времени снимает нагрузку. В результате столб скважинной жидкости сжимается и совершает интенсивные колебания, а на забое скважины возникают последовательно сменяющие друг друга репрессия и депрессия. Коэффициент отражения на забое скважины (цементный мост) в данном случае близок к 0,9, а на устье – от газовой полости – 1. При забое из многометрового слоя глины коэффициент отражения составляет 0,5. При $p_k \geq 0,5p_c$ (p_c – гидростатическое давление на забое) и разгрузке устья депрессия на забое достигает p_c , и происходит разрыв жидкости. При схлопывании полостей в призабойной зоне зависимость «давление – время» принимает вид, характерный для кавитационных процессов: рез-

кие, многократно повторяющиеся пики давления. При $p_k \geq 0,7p_c$ разрывы на забое повторяются до третьего колебания столба жидкости в скважине. Использование сжатого воздуха под давлением до 15 МПа позволяет создавать полное разрежение до разрыва жидкости на забое скважин глубиной до 2–3 км. При этом расход сжатого воздуха на одно воздействие в скважине глубиной 3 км достигает 100 дм³. Технология может осуществляться как при поднятых и извлеченных насосно-компрессорных трубах, так и по межтрубному пространству без подъема насоса. Конечно, следует отметить, что это достаточно сложная, малопроизводительная и расходная технология обработки призабойной зоны пласта.

Авторы этой технологии объясняют физический механизм очистки призабойной зоны как «эффект вантуза»: «многократное возвратно-поступательное движение флюида в призабойной зоне пласта с периодом от 1 до 10 с при достаточно большом градиенте давления (до 20 МПа) способствует разрушению кольматирующих частиц, их отрыву от поверхности каналов и трещин в призабойной зоне, а вынос флюида в скважину через перфорационные каналы – вовлечению в неё этих частиц и осаждению их на забое» [15]. Однако они совершенно не берут во внимание наблюдаемую ими же кавитацию.

Недавно фирма ASR Corp. (США) совместно с ООО «РусГазНефть» предложили гидроударную технологию для повышения нефтедобычи и нефтеотдачи [17], по существу близкую к описанной выше, но по техническому исполнению существенно иную.

Предложенное ими гидроударное устройство состоит из двух незначительно модифицированных стандартных штанговых насосов, работающих в скважине с помощью двух цилиндров с плунжерами, соединёнными между собой несколькими специальными трубами НКТ-10. Одновременное движение вверх плунжеров приводит к сжатию жидкости между ними и внутри НКТ-10. В момент выхода нижнего плунжера из верхнего конца цилиндра происходит очень быстрый (40–50 мс) выброс сжатой жидкости, приводящий к классическому гидроудару. Возникшая гидроударная волна через перфорационные отверстия распространяется по пласту со скоростью звука, воздействует на пласт. По мере движения по пласту гидроударная волна трансформируется в упругие волны.

Авторы объясняют способность упругих волн повысить нефтеотдачу пласта двумя физическими механизмами. Первый – упругие волны, воздействуя на капельную нефть, просто отрывают её капли от стенок поровых каналов и вовлекают в существующий поток жидкости. Второй меха-

низм подразумевает коалесценцию нефтяных плёнок, окружающих зёрна породы, с образованием капель нефти, способных к перемещению.

Но авторы [17] свои рассуждения относят на макроскопический уровень, совершенно не поясняя, каким образом гидроударная волна с фронтом шириной ~ 74 м (пересчет 50 мс) проникает в каналы, поры и капилляры с характерным поперечным сечением 5–100 мкм. Ведь такое может произойти, как показано в [18], только в том случае, если сама гидроударная волна трансформируется в микрокавитацию, обеспечивающую более короткие ударные фронты генерируемых волн сжатия.

Однако в двух рассмотренных методах и технологиях есть неоспоримое преимущество: воздействие на пласт осуществляется фактически от устья скважины, что снимает все ограничения габаритов исполнительных аппаратов и устройств. Кроме того, один из них позволяет не извлекать насосно-компрессорные трубы, существенно ускоряя и облегчая процесс обработки скважин.

Электроразрядный способ обработки скважин от устья

Для эффективной реализации кавитационного механизма воздействия на призабойную зону пласта следует расположить электровзрывной источник первичных волн сжатия–разрежения также на устье скважины. Лучшим вариантом геометрии его электроразрядной камеры будет эллипсоидальная, аналогичная [19], так как это позволит её второй фокус вынести непосредственно в скважину. Ранее было показано [20], что при осуществлении подводного электрического взрыва в одном из фокусов разрядной камеры эллипсоидальной формы, вследствие активных волновых процессов, во втором её фокусе через некоторое время, определяемое параметрами жидкости, возникает область с характеристиками поля давлений такими же, как в первом фокусе в момент электровзрыва. В то же время в первом фокусе давление столь же быстро снижается, практически исчезает.

Рассчитывать импульсное давление электровзрыва в первом фокусе следует с учетом заполнения скважины углеводородной жидкостью [20]. Решение задачи об электрическом разряде в нефти в газодинамическом приближении требует использования уравнения состояния вещества, выражающего зависимость давления от плотности. В расчетах применили уравнение Тэйта, коэффициенты которого рассчитывались по обобщенной методике, разработанной для жидких углеводородов [21].

Для проверки уравнения были взяты экспериментальные данные, полученные для 32 углево-

дородов различного молекулярного строения, – от C_6 до C_{20} с молекулярной массой от 86 до 563, и охвачен диапазон температур от комнатной до близкой к критической, а по давлению – от атмосферного до 1000 МПа.

Изначально рассматривали уравнение состояния углеводородной жидкости в виде

$$V_0 - V = A \ln[(p + B)/(p_0 + B)], \quad (1)$$

где A , B – осредненные константы уравнения состояния; p – давление.

Сравнивая (1) с известным уравнением Тэйта для воды

$$p = B[(r/r_0)^n - 1], \quad (2)$$

где $B = 304,5$ МПа; $n = 7,15$ – показатель адиабаты, ρ – плотность, определяли соответствие между константами обоих уравнений, преобразовав последнее уравнение к виду (1):

$$(p/B + 1)^{1/n} = r/r_0 B(1/n) \ln(p/B + 1) = \ln(V/V_0).$$

Полагая изменение удельного объёма незначительным, принимали $V = V_0 + \Delta V$ и правую часть раскладывали в ряд по ΔV :

$$\begin{aligned} \ln(V_0/V) &= \ln[V_0/(V_0 + \Delta V)] = -\ln(1 + \Delta V/V_0) \approx \\ &\approx -\Delta V/V_0 = (V_0 - V)/V_0 \Rightarrow \\ (1/n) \ln(p/B + 1) &= (V_0 - V)/V_0, \\ (V_0/n) \ln(p/B + 1) &= V_0 - V, \end{aligned}$$

то есть $V_0/n = A$, $B = B$.

Для нефти удельный объём V_0 при атмосферном давлении можно определить по плотности, однако этот параметр не является обязательным, так как по результатам расчетов [21] значение A/V_0 практически не зависит от температуры и типа углеводорода, и его величина равна 0,8939, а показатель адиабаты для нефти $n = 11,19$. Коэффициент B практически также мало зависит от давления (только при давлениях ниже 30 МПа, где сжимаемость жидкостей очень мала, прослеживается влияние p на B до температуры нормального кипения). Однако в отличие от коэффициента A параметр B зависит от температуры. Расчеты [21] показали, что характер этой зависимости подобен для всех исследованных углеводородов. Для расчета коэффициента B авторами была найдена зависимость B от удельного объёма (при 100°C) и температуры. Этим уравнением можно пользоваться до температуры $0,9 T_{кр}$ и до давления 1000 МПа для углеводородов с удельным объёмом при 100°C 1,3–1,7 см³/г. Таким образом, для нефти, плотность которой при нормальной температуре колеблется в пределах от 0,73 до 1,04 г/см³, в уравнении Тэйта при нормальных условиях установлены следующие

константы: $n = 11,19$, $B = 119,59$ – $128,33$ МПа.

Одной из основных характеристик сжимаемости среды является скорость звука. Полученное уравнение состояния нефти и известное соотношение $a^2 = \partial p / \partial \rho$ (a – скорость звука в среде; p – давление; ρ – плотность среды) позволили получить зависимость скорости звука в нефти для средних параметров: $a = [n(p_0 + B)/\rho_0]$. Для полученного ранее диапазона изменения констант B и ρ предельные значения скорости звука следующие $a_{\min} = 1300$ м/с, $a_{\max} = 1335$ м/с. Средняя скорость звука в нефти $a_{cp} = 1317$ м/с при температуре $T = 300$ К.

Полученное уравнение состояния нефти с вычисленными коэффициентами и определение скорости звука в ней позволили рассчитывать поле давлений в трубе, заполненной нефтью, при воспроизводстве электрических взрывов [21]. Для описания движения жидкости использовались соответствующая модель газовой динамики, уравнение состояния нефти, учитывались начальные и граничные условия, уравнение баланса энергии в канале разряда, уравнение движения тонкостенной цилиндрической трубы при динамическом нагружении. Решение задачи было выполнено численно, методами характеристики С.К. Годунова.

Для количества введенной за 2 мкс энергии 1 кДж через 50 мкс на расстоянии 50 мм от фокуса давление составляет 8 МПа, а через 100 мкс на расстоянии 100 мм – 6 МПа. В трубе формируется плоский ударно-волновой фронт [22–25], фактически солитон. Он движется в скважине, как в волноводе. В дальнейшем в результате прохождения солитона обсадная труба скважины будет испытывать радиальные и продольные упругие деформации. При этом продольные перемещения по своей величине будут превосходить радиальные [26]. Такие упругие деформации будут активировать ПЗП, насыщенную газосодержащей жидкостью.

Далее, примерно через 1 мс, в первом фокусе электроразрядной камеры послеразрядная полость достигает максимального радиуса около 4 см и начинает захлопывание, порождая волну разрежения, а захлопнувшись – новую волну давления с амплитудой 7 МПа. Отметим, что захлопывание её происходит в поле отраженных от жестких стенок волн сжатия, чем обеспечивается сильный кумулятивный эффект [27, 28].

По цилиндрическому волноводу волны давления–разрежения в скважине уходят к зоне продуктивного пласта, на забое скважины возникают последовательно сменяющие друг друга репрессия и депрессия. При этом в волнах разрежения на зародышах кавитации – газовых мик-

ропузырьках – возбуждается интенсивная кавитация, передающаяся в околоскважинную зону пласта. Часть образовавшихся кавитационных пузырьков может пульсировать линейно относительно своего равновесного радиуса; часть – колебаться нелинейно, возбуждая и обеспечивая так называемую «выпрямленную диффузию» растворённых в нефти газов в пузырёк; ещё какая-то часть, увеличившись до максимального радиуса, может быстро сжаться до полного захлопывания кавитационного пузырька, локально возбуждая ударные волны в узком пространстве.

Нелинейные пульсации кавитационных пузырьков вызывают появление акустических потоков [29], которые носят вихревой характер и возникают в свободном неоднородном поле вблизи препятствий, находящихся в звуковом поле. Потоки, возникающие в пограничном слое (шлихтинговское течение), уменьшают его толщину, оказывая существенное влияние на процессы массо- и теплопереноса. Они ускоряют процессы перемешивания сред, очистки загрязнённых поверхностей, дегазации жидкостей и др.

То есть кавитация обеспечивает разрушение обволакивающих частицы жидкостных плёнок и стимулирует общее газовыделение в прискважинной зоне пласта. Здесь быстро поднимается пластовое давление, которое также возобновляет общее интенсивное движение жидкости и выбрасывает закупоривающие пробки из пор и капилляров, и так далее, как показано выше.

В этом процессе комплексного воздействия на призабойную зону заметную роль может играть и гиперзвук с широким частотным диапазоном, который сопровождает каждый электровзрыв.

Ранее нами было установлено [30, 31], что акустическое излучение подводного электрического взрыва имеет широкий спектр, в котором полоса верхних частот простирается вплоть до 120 кГц. Это позволяет утверждать, что собственное акустическое излучение подводного электрического взрыва будет интенсивно резонансно возбуждать и поддерживать пульсации кавитационных пузырьков даже малых размеров – до 0,01 мм.

Представляет практический интерес исследование эффективной глубины проникновения акустических волн в пласт [32, 33]. Наиболее распространены продуктивные пласты с поровыми каналами диаметром от 2 до 20 мкм. Пласт из-за наличия сил трения между жидкостью и стенками каналов обладает естественными демпфирующими свойствами по отношению к гидродинамическим волнам, и при выборе акустического поля одним из определяющих факторов может стать эффективная глубина проникновения этих волн в породу. Рассеяние энергии колебаний за

счет внутреннего трения в жидкости (и тем более связанное с теплопроводностью) относительно невелико по сравнению с рассеянием вследствие трения о стенки каналов. Эффективная глубина проникновения ультразвуковых волн находится в пределах единиц сантиметров; нижние области звуковых волн (20–40 Гц) проникают в пласт на глубину 1–2,5 м. Непосредственно для увеличения нефтеотдачи пластов следует считать наиболее эффективными субинфразвуковые гидродинамические волны (частота – менее 0,5 Гц).

Первые два поддиапазона частот обеспечиваются непосредственно электровзрывами, а третий – субинфразвуковой (чтобы обеспечить частоту циклов вплоть до $2 \cdot 10^{-8}$ Гц) – можно осуществить режимом циклической закачки жидкости через разрядную камеру.

Согласно обстоятельным натурным исследованиям процессов акустической обработки действующих скважин сибирскими учеными [34], акустические поля являются эффективным средством увеличения фильтрационных свойств призабойной зоны скважин, увеличения работающей толщины пласта, повышения дебита скважины и производительности. В конечном счете акустическое воздействие можно использовать для решения промысловых задач – увеличения дебита добывающих скважин, вызова притока жидкости из пласта простаивающих скважин, повышения приёмистости нагнетательных скважин [34].

Технологические эффекты акустического воздействия определяются возникновением дополнительного градиента давления в пористой среде, увеличением температуропроводности пород, расформированием зон пониженной проницаемости, вызванной проникновением в пласт фильтра промывочного раствора. И действительно, по данным [34], значительно (в 1,7 раза) возрастала гидропроводность призабойной зоны пласта.

Акустическое воздействие не вызывало нарушений контакта цементного камня и в то же время создавало существенную температурную аномалию в зоне притока. Это свидетельствовало о положительном изменении гидродинамической связи скважины с продуктивным пластом.

Однако также было установлено, что чрезмерное увеличение интенсивности акустической обработки может привести к резкому увеличению излишнего содержания газа в призабойной зоне пласта и, как следствие этого, снижению дебита скважины. То есть процесс акустической обработки скважин должен быть контролируемым и регулируемым.

При электроразрядной интенсификации притока флюидов в скважину импульсной обработкой от устья необходимая регулировка может

выполняться изменением параметров электро-разрядного воздействия.

ВЫВОДЫ

На основании представленных в данном обзоре материалов о механизме импульсных методов обработки скважин можно выдвинуть следующие обоснованные гипотезы.

1. В процессах электроразрядной интенсификации притока флюидов в скважины важную роль играют импульсная кавитация и естественное газовыделение, ею инициируемое.

2. Даже слабое импульсное воздействие на пласт, насыщенный флюидами, прямо не разрушающее породу, пробуждает природные силы, высвобождающие флюиды из пластов в направлении скважин.

3. Для обработки призабойной зоны пласта источник электровзрывных волн сжатия-растяжения целесообразно размещать на устье скважины – на обсадной колонне или боковом отводе так, чтобы при осуществлении электрического взрыва в разрядной камере, в обсадной колонне, как в волноводе, к призабойной зоне пласта распространялись электровзрывные волны и гиперзвук. Такое размещение источника импульсов давления-растяжения существенно выгоднее по сравнению с погружными электроразрядными устройствами вследствие следующих причин: ось скважины может как угодно отличаться от вертикальной прямолинейной; полностью исключаются ограничения величины использованной энергии в импульсе; исключается целевая необходимость извлечения из скважины насосно-компрессорных труб; появляется практическая возможность оперативной регулировки ёмкости батареи конденсаторов; уменьшается стоимость и увеличивается универсальность применяемых конденсаторов и в целом генератора импульсных токов.

ЛИТЕРАТУРА

1. SU 969062 1977.05.03, Малюшевский П.П., Рябов В.П., Горовенко Г.Г., Бордах С.И. *Устройство для воздействия на призабойную зону скважин*.
2. Курашко Ю.И., Хвощан О.В., Литвинов В.В., Мельхер Ю.И. Электроразрядное погружное устройство для обработки нефтяных скважин с уменьшенными массогабаритными показателями. *Материалы XIII научной школы-семинара «Физика импульсных воздействий на конденсированные среды»*. Николаев, 2007, 146.
3. Сизоненко О.Н., Любимов А.Д., Денисюк О.Н. Исследование влияния профиля волны сжатия электроразряда на изменение пористости и проницаемости осадочных пород. *Физика и техника высоких давлений*. 1997, (1), 107–111.
4. Сизоненко О.Н., Барбашова Г.А., Хвощан О.В. К вопросу распространения волны напряжений в пласте при электрическом разряде в скважине. *ЭОМ*. 2003, (4), 51–56.
5. Михалюк А.В. *Торпедирование и импульсный гидроразрыв пластов*. Киев: Наукова думка, 1986. 207 с.
6. Шамко В.В., Богуславский Л.З. Математическое моделирование коронного разряда в сильных водных электролитах. *Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий. Сб. науч. трудов*. Вып.4. Николаев: Атолл, 2002. 34–44.
7. Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Швец И.С. Электроразрядные погружные установки со стабилизированными параметрами. *Нефтяное хозяйство*. 2006, (2), 89–91.
8. Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Смирнов А.П. Экспериментальные исследования эффективности электроразрядного воздействия на физической модели при забойной зоны продуктивного пласта. *ЭОМ*. 2011, 47(1), 101–105.
9. Жекул В.Г., Кучернюк В.А., Мельхер Ю.И., Поклонов С.Г., Смирнов А.П., Швец И.С. Электроразрядная обработка скважин на нефтедобывающих месторождениях Украины. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2012, 21, 72–77.
10. Максудов Р.А., Сизоненко О.Н., Малюшевский П.П. Использование электровзрывного воздействия на призабойную зону. *Нефтяное хозяйство*. 1985, (1), 34–35.
11. А.С. SU 1058343 1981.06.08. Малюшевский П.П., Сизоненко О.Н., Горовенко Г.Г., Максудов Р.А. *Устройство для электровзрывной обработки пласта*.
12. Roberts P., Sharma A. Low-Frequency Acoustic Stimulation of Fluid Flow in Porous Media. *J of Acoustic Society of America*. 1999, 105(2), 1385–1388.
13. Малюшевский П.П. *Основы разрядно-импульсной технологии*. К.: Наукова думка, 1983. 272 с.
14. Трофимова Л.П., Глушенко В.Ж., Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Швец И.С. Электроразрядное возбуждение акустических импульсов в условиях скважин. *Нефтяное хозяйство*. 2003, (12), 28–31.
15. Балашканд М.И., Андреев Ю.Н., Казнин В.А. Обработка призабойной зоны пласта импульсами давления. *Нефтяное хозяйство*. 1990, (8), 71–74.
16. Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Левда В.И. Электровзрывная нелинейная, объёмная кавитация в технологических реакторах. Часть 1 (Электроразрядное генерирование газовой фазы – зародышей кавитации). *ЭОМ*. 2004, (1), 46–53.
17. Борткевич С.В., Вуден В.О., Костров С.А. *Гидроударная технология для повышения нефтедобычи и нефтеотдачи. Нефтегазовые технологии*. М.: Топливо и энергетика, 2005. 5–7.
18. Малюшевский П.П. О механизме тонкого измельчения материалов при электрическом

- взрыве в ограниченном объёме. *ЭОМ*. 1982, (3), 58–63.
19. RU 2278733 2006.06.27. Малюшевский П.П. (UA), Ремизов О.А. (RU) *Способ и устройство для раскалывания изделий из хрупкого и твёрдого материала*.
 20. Малюшевский П.П., Горовенко Г.Г., Ивлиев А.И., Пастухов В.Н. *Электровзрывные силовые импульсные системы*. Киев: Наукова думка, 1987. 220 с.
 21. Семко А.Н., Коломенская В.В. Расчет параметров течения при электрическом разряде нефти. Тезисы докладов VII научной школы «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». Николаев, 1995, 142.
 22. Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Трофимова Л.П., Швец И.С. Формирование электрического разряда в водонефтяных эмульсиях при высоких давлениях и температурах. *ЭОМ*. 2001, **207**(1), 37–43.
 23. Расторгуев Ю.Л., Ковальский В.В. Уравнение состояния Тэйта и его проверка по экспериментальным данным. *Известия вузов. Нефть и газ*. 1975, (8), 58–60.
 24. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. М.: Наука, 1966. 688 с.
 25. Гласс И.И. *Ударные волны и человек*. М.: Мир, 1977. 192 с.
 26. Актершев С.П., Федоров А.В., Фомин В.М. Распространение солитона по трубопроводу, заполненному жидкостью. *ЖПМТФ*. 1986, (5), 58–63.
 27. Сулимов Б.К. Оптимизация кумулятивного эффекта при захлопывании электровзрывной каверны в поле внешнего переменного давления. Тезисы докладов IV Всесоюзной научно-технической конференции «Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности». Ч.1. Николаев, 1988, 115.
 28. Сулимов Б.К., Шилин П.Е. Управление интенсивностью гидровозмущений при подводном электровзрыве. Тезисы докладов VI науч. школы «Физика импульсных воздействий на конденсированные среды». Николаев, 1993, 131.
 29. *Мощные ультразвуковые поля*. Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. 267 с.
 30. Малюшевская А.П., Катаев Н.М., Малюшевский П.П. Установление акустических характеристик подводных электрических разрядов и среды. *ЭОМ*. 1999, (6), 28–32.
 31. Малюшевская А.П., Малюшевский П.П., Смалько А.А., Тихоненко С.М. Высокочастотная составляющая акустического излучения подводного электрического разряда. *ЭОМ*. 2003, (1), 59–62.
 32. Янтурин А.Ш., Рахимкулов Р.Ш., Кагарманов Н.Ф. Выбор частот при акустическом воздействии на призабойную зону пласта. *Нефтяное хозяйство*. 1986, (12), 40–42.
 33. Кузнецов О.Л., Ефимова С.А., Жуйков Ю.Ф., Кузьмин В.А., Печков А.А., Дерягин В.В., Тараканов В.В. Акустическое воздействие на призабойную зону пласта. *Нефтяное хозяйство*. 1987, (5), 34–36.
 34. Чириков Л.И., Волков Л.Ф., Шабалинский А.Г. Применение акустических полей для обработки призабойной зоны скважин на месторождениях Западной Сибири. *Сборник трудов СибНИИИП*. Тюмень: СибНИИИП, 1990, 51–55.

Поступила 20.11.13

Summary

The review article deals with modern methods of pulse influence on the near-bottom zone of an oil-bearing bed, including the method of an electric blast. Their advantages and disadvantages in practical use are discussed. A possible physical mechanism of the effective action of a pulse cavitation and subsequent outgassing at near-bottom zones of an oil-bearing bed is considered. The result of such an action is the destruction of the blocking layer and the resumption of inflow. A rational layout is proposed of an electric discharge chamber at the heel, which becomes the waveguide of electro-explosive pressure-stretch waves to the near-bottom zone of the oil-bearing bed.

Keywords: electrical discharge, oil-bearing bed, pulse cavitation, resumption of oil flow.

Effect of Henna and Rosemary Extracts on the Corrosion of 304L Stainless Steel in 3.5% NaCl Solution

M. Pourriahi^a, M. Nasr-Esfahani^{b,*}, A. Motalebi^a

^aDepartment of Materials Science and Engineering,
Najafabad Branch, Islamic Azad University, Isfahan 85141-43131, Iran

^bDepartment of Chemistry, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Isfahan 85141-43131, Iran

*e-mail: m-nasresfahani@iaun.ac.ir

The inhibitive action of two natural compounds – henna and rosemary extracts, on the corrosion of 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution has been investigated through electrochemical techniques and surface analysis. Polarization measurements indicate that the investigated compounds are mixed-type inhibitors, and the higher the inhibitor concentration, the higher the inhibition efficiency. Maximum inhibition efficiencies of 92.7% and 90.2% of henna and rosemary extracts are obtained at 1.0 g/L, respectively. The polarization curves show that henna and rosemary extracts act as a cathode-type and an anodic-type inhibitor, respectively. The results show that these additives in saline media are adsorptive inhibitors and their adsorption obeys the Langmuir adsorption isotherm.

Keywords: corrosion, green inhibitor, henna extract, rosemary extract, stainless steel 304L.

УДК 620.197.3

INTRODUCTION

Nowadays corrosion is considered to be one of the most serious problems for metals and alloys. The total metallic corrosion cost is estimated at an impressive annual figure of over billion dollars. Stainless steel is one of the major construction materials and is also extensively used in many important industries, in particular, in petroleum, energetics, food, medical, chemical and electrochemical sectors. But it suffers from corrosion in certain media. Several successful efforts have been made in corrosion prevention tactics, one of them being usage of corrosion inhibitors. These are substances prohibiting or decreasing the corrosion process. Their action depends on the inhibitor ability to react and adsorb on the metals surface to form a protective layer against aggressive ions. Most frequent inhibitors are Cr (VI) compounds [1]. Their efficiency/cost ratio has made them standard corrosion inhibitors. Unfortunately these compounds are highly toxic, which can cause cancer, pollute the environment if not properly treated, therefore an intense effort is being undertaken to replace them [2–6]. The recent trend is to use green inhibitors, because they are economical and non-toxic [7]. Extracts of plant materials are on the top of the list. Henna and rosemary extracts components seem to meet the basic requirements for consideration as alternative corrosion inhibitors: the ions form insoluble hydroxides, which makes it possible to use them as cathode and anodic inhibitors, respectively; they are non-toxic and relatively abundant in nature. The study of plant materials as corrosion inhibitors is of great practical significance. The effect of henna extract, as doped inhibitor, in corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution was studied by A. Ostovari et al. [8]. Yee [9] determined the in-

hibitive effects of rosemary extract on four different metals—aluminum, copper, iron, and zinc, each polarized in two different solutions, that is, sodium chloride and sodium sulfate.

The aim of the given paper is to analyze the effect of using henna and rosemary extracts in order to improve the corrosion resistance of stainless steel in 3.5% NaCl solution. In addition, these inhibitors are compared on different parameters, and the inhibition mechanism and adsorption action of inhibitors are discussed. The results of the tests showed a good agreement all together.

1. EXPERIMENTAL METHODS

1.1. Specimen preparation

Specimens of 304L stainless steel (0.025% C, 1.86% Mn, 0.037% P, 0.024% S, 0.71% Si, 18.56% Cr, 9.36% Ni and Fe balance) were used in the given work. AISI 304L samples (12 mm diameter and 4 mm thickness), exposed area (1 cm²) of specimens were mechanically abraded with 220–1500 grades of sand paper and polished by 0.3 micron alumina powder to approach the mirror surface, then degreased, hand washed with distilled water, and rinsed in ethanol, finally they were used as working electrodes for polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements and used for weight loss measurements, too.

1.2. Solution preparation

The 3.5% NaCl solution was prepared from NaCl (Merck) and distilled water. The concentration range of henna and rosemary extracts varied from 0.1 to 1 (g/L) and the electrolyte used was 200 ml for each experiment.

1.3. Weight loss measurements

Experiments were performed at 25°C with different concentrations of henna and rosemary extracts. The immersion time for the weight loss test is 360 h. The results of the weight loss experiments are the mean of three runs, each with a fresh specimen and 200 ml of fresh NaCl solution. The inhibition efficiency ($IE\%$) (If you introduce this abbreviation, you must use it further in the text) was calculated using the following equation:

$$IE\% = [(W_2 - W_1)/W_2] \times 100$$

where W_1 and W_2 are the weight losses of stainless steel in the absence and presence of inhibitors, respectively.

1.4. Polarization measurements

Polarization measurements were conducted at room temperature in NaCl solution using an electrochemical unit (model PARstat 2273). Bare AISI 304L was used as blank. A three-electrode cell was employed using a graphite of convenient area as counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE, Radiometer Copenhagen) as reference electrode. Potentiodynamic tests were conducted from -0.25 to 0.7 V vs. OCP, with a scan rate of 0.001 V s⁻¹. Before recording the polarization curves, the solution was de-aerated for 20 min and the working electrode was maintained at its corrosion potential for 10 min until a steady state was obtained. The $IE\%$ was calculated using the following equation:

$$IE\% = [(I_0 - I)/I_0] \times 100$$

where I_1 and I_0 are the corrosion current densities of 304L stainless steel in the presence and absence of inhibitors, respectively.

1.5. Electrochemical impedance spectroscopy

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) test was carried out in a frequency range of 100 kHz to 10 mHz and peak-to-peak a.c. amplitude of 10 mV. This test was performed after 1 h and 21 days of immersion in the electrolyte. Impedance fitting was performed using ZView software. The $IE\%$ was calculated using the following equation:

$$\%IE = (R_2 - R_1)/R_2 \times 100$$

where R_1 and R_2 are polarization resistance of stainless steel in the absence and presence henna and rosemary extracts, respectively. The double layer capacity was calculated using the following equation:

$$C_{dl} = 1/(R_p \times 2\pi F_{max})$$

where C_{dl} and R_p and F_{max} are double layer capacity, polarization resistance and frequency maximum, respectively.

1.6. Surface analysis

The surface morphology of stainless steel specimens after polarization measurements in 3.5% NaCl solution in the absence and presence of henna and rosemary extracts was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM) using VEGA//TESCAN model. The working sample was analyzed in five different locations to ensure reproducibility.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Weight loss measurements

The corrosion rate and $IE\%$ for 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution at 25°C in the absence and presence of henna and rosemary extracts are given in Table 1. It is evident that the $IE\%$ of stainless steel increases with the increase (at 25°C) of henna and rosemary extracts concentrations up to 88% and 81%, respectively. Hence, in high concentrations, both of these inhibitors are good for stainless steel in this medium.

Table 1. Efficiency of henna and rosemary extracts calculated from weight loss measurements

		Concentration/(g/L)	
		0.1	1
$IE\%$	Henna extract	48	88
	Rosemary extract	63.7	81

2.2. Potentiodynamic polarization tests

Potentiodynamic polarization plots for 304L stainless steel specimens in 3.5% NaCl solution, at room temperature, in the absence and presence of different concentrations of henna and rosemary extracts are shown in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. The results of polarization measurements are given in Table 2. The respective kinetic parameters including corrosion current density (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), the cathode Tafel slope (β_c), the anodic Tafel slope (β_a), inhibition efficiency ($IE\%$) and potential difference (ΔE) are given in Table 2. It is clear from the data in Table 2 that the addition of henna and rosemary extracts decreases the corrosion current density. It is also vivid that the $IE\%$ of henna and rosemary extracts increases at higher inhibitor concentrations. The maximum inhibition efficiencies of henna and rosemary extracts were obtained as 92.7 and 90.2, respectively. The difference between the corrosion potential and the break down potential can be used to evaluate the local corrosion resistance of the materials [10]; the mathematical presentation can be expressed by:

$$\Delta E = E_b - E_{corr}$$

With the increase of inhibitors concentration, the corrosion rate (mpy) is shifted to a lower value, surface occupied degrees (θ) is shifted to a higher value

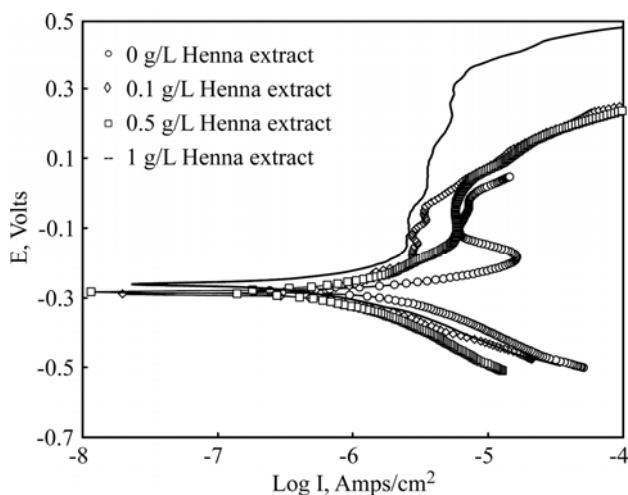


Fig. 1. Polarization curves for 304L stainless steel in 3.5% NaCl with henna extract at different concentrations.

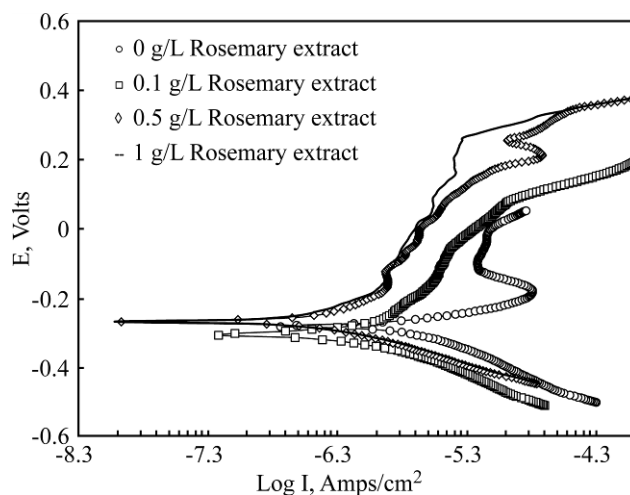


Fig. 2. Polarization curves for 304L stainless steel in 3.5% NaCl with rosemary extract at different concentrations.

Table 2. Polarization parameters for 304L stainless steel in 3.5% NaCl at 298K

inhibitor	C/(g/L)	E_{corr}/mV	$I_{corr}/\mu Acm^{-2}$	β_c/mV	β_a/mV	%IE	θ	ΔE	mpy
blank	0	-275	2.745	135	138	–	0	0.284	1.271
henna extract	0.1	-281	1.590	125	135	42.1	0.421	0.291	0.736
	0.5	-280	0.920	65.8	106	66.5	0.665	0.357	0.426
	1	-254	0.210	70	95	92.7	0.927	0.624	0.17
rosemary extract	0.1	-300	0.710	118	115	74.1	0.741	0.385	0.328
	0.5	-263	0.363	105	98	86.8	0.868	0.443	0.167
	1	-261	0.276	104	82	90.2	0.902	0.521	0.125

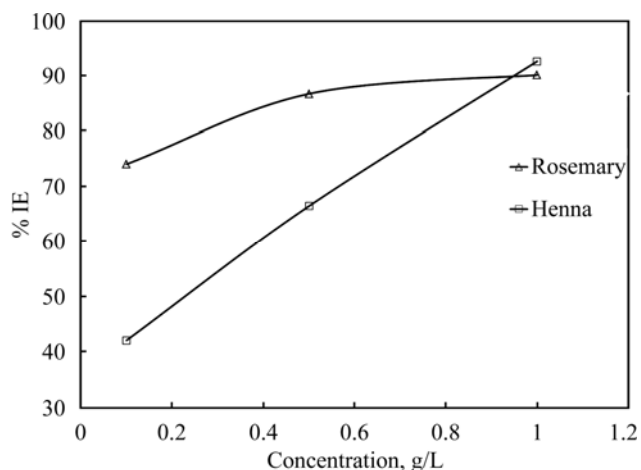


Fig. 3. Comparison of inhibition efficiency of henna and rosemary extracts in 3.5% NaCl solution at various concentrations of inhibitor.

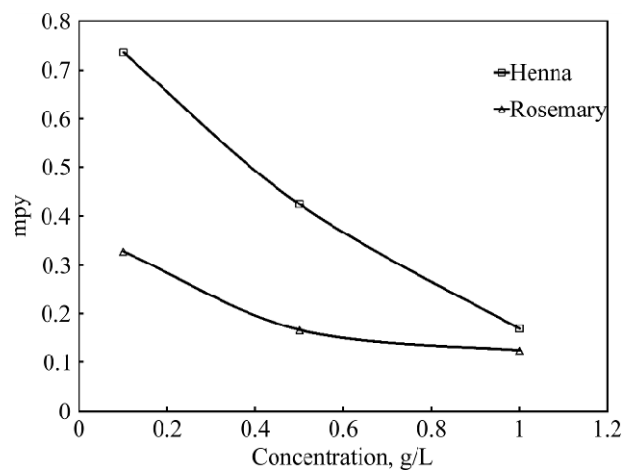


Fig. 4. Comparison of corrosion rate of stainless steel in 3.5% NaCl solution at various concentrations of henna and rosemary extracts.

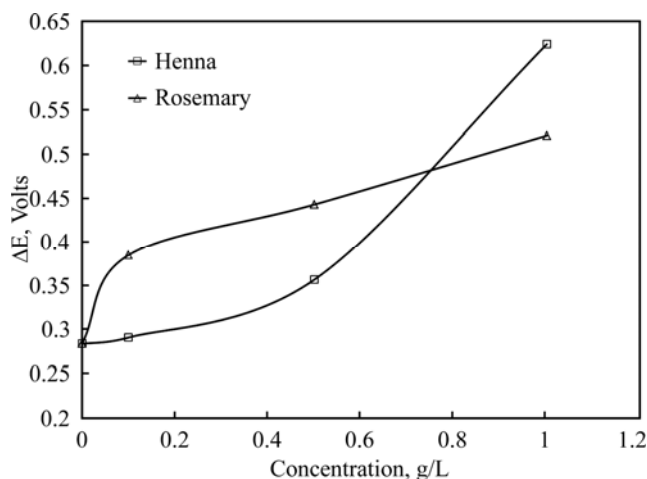


Fig. 5. Comparison between (ΔE) of stainless steel in 3.5% NaCl solution at various concentrations of henna and rosemary extracts.

and breakdown potential (E_b) enhanced to the positive amounts. It is the demonstration of the fact that henna and rosemary extracts act as good inhibitors for the corrosion of the 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution at room temperature. Addition of henna extract reduces the cathode current density without affecting the active anodic dissolution in the polarization curves. But the presence of rosemary extract results in a marked shift in the anodic branches and to a lesser extent in the cathode branches of the polarization curves. Moreover, in the presence of henna and rosemary extracts the values of corrosion potential E_{corr} are nearly constant; therefore, henna extract could be classified as a mixed-type inhibitor with the predominant cathode effectiveness and rosemary extract could be classified as a mixed-type inhibitor with the predominant anodic effectiveness. The response graphs for these two inhibitors reflecting the results of electrochemical measurements such as potential difference, $IE\%$ and corrosion rate vs. inhibitor concentration are shown in Fig. 3 and Fig. 4. According to the figures, at low concentrations, rosemary extract can better inhibit the corrosion of the 304L stainless steel than henna extract in a saline medium, but with the increase in the inhibitors concentration, henna extract enhances the corrosion $IE\%$ faster than rosemary extract. Figure 5 shows the increase of ΔE related to C (g/L) that indicates the increase of E_b .

2.3. Surface analysis

SEM images of stainless steel in the absence and presence of two inhibitors in 3.5% NaCl solution after potentiodynamic tests are shown in Fig. 6. As is clear from the figure, the presence of the studies inhibitors leads to better corrosion resistance of stainless steel in a saline solution. Figures 6b,c show smooth surfaces with the deposited extracts for the specimens after the electrochemical test in 3.5% NaCl solution. This is because of the formation of adsorbed films of henna and rosemary extracts on the surfaces.

2.4. Electrochemical impedance spectroscopy measurements

The EIS measurements are particularly useful in long time tests because they do not perturb the system dramatically. The typical Nyquist and Bode plots, i.e., impedance and phase angle plots of 304L stainless steel in the absence and presence of henna and rosemary extracts with different concentrations of inhibitors in 3.5% NaCl solution, are shown in Fig. 7. The Nyquist plots of 304L stainless steel in the absence of inhibitors are characterized by a depressed semicircle, while the plots of 304L stainless

steel in the presence of both inhibitors at different concentrations, are depicted as the depressed semicircle with a long tail in a low frequency region. The tails appear as straight lines with a slope of 45° at a very low frequency. This circuit models a cell where polarization is due to a combination of kinetic and diffusion processes. The diffusion process of ions takes place on the surface of a metal specimen after the addition of henna and rosemary extracts. Diffusion can also create impedance called the Warburg impedance. The impedance depends on the frequency of the potential perturbation. At high frequencies, the Warburg impedance is small since diffusing reactants do not have to move very far. At low frequencies, the reactants have to diffuse farther, increasing the Warburg-impedance. The Bode plots for the stainless steel in the presence of inhibitors show higher impedance magnitudes at low frequency than the plain steel in test solution [11]. Nevertheless, these values tend to go to upper extent with the increase of concentration of inhibitors. Moreover, in the phase angle, when adding the inhibitors, the range of circles is increased. This means improvement of the corrosion resistance of stainless steel in NaCl solution. These results support the results of polarization measurements showing that the inhibitor improves the corrosion resistance of the 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution.

For the interpretation of the electrochemical behavior of a system from the EIS spectra, an appropriate physical model of the electrochemical reactions occurring on the electrodes is necessary. The electrochemical response to impedance tests for the 304L stainless steel under consideration was best simulated with the equivalent circuit (Simplified Randles Cell) depicted in Fig. 8. This widely accepted scheme has been deduced to represent the electrochemical behavior of the 304L stainless steel. It includes a solution resistance, a double layer capacitor (C_{dl}) and a polarization resistance (R_p). The double layer capacitance is in parallel with the polarization resistance. The $IE\%$ of the 304L stainless steel in the presence and absence of henna and rosemary extracts at different concentrations in 3.5% NaCl solution was evaluated by R_p and C_{dl} values of the impedance. The values are given in Tables 3 and 4. As is clear from these tables, the values of R_p increase with adding inhibitor to the solution, while those of C_{dl} tend to decrease. A large R_p is associated with lower corroding systems.

Furthermore, a better protection provided by an inhibitor is associated with a decrease in C_{dl} , which results from a decrease in the local dielectric constant and/or an increase in the thickness of the electrical double layer. It follows from the data in Tables 3 and 4 that C_{dl} is decreased upon adding an

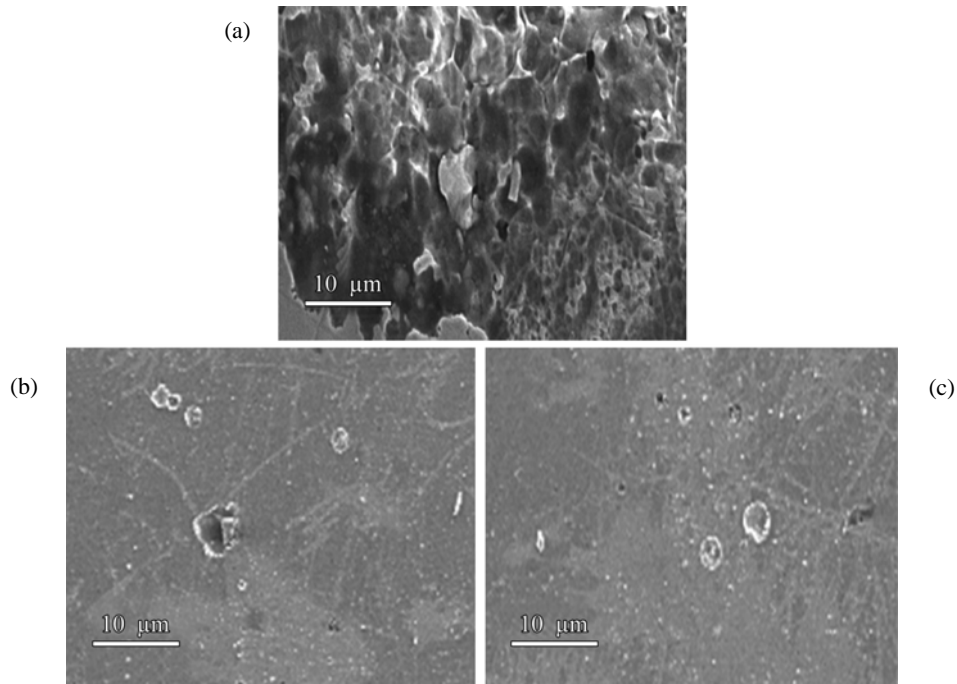


Fig. 6. SEM micrographs of 304L stainless steel after immersion in 3.5% NaCl: (a) Blank; (b) 1000 mg/L henna extract; (c) 1000 mg/L rosemary extract, after potentiodynamic tests.

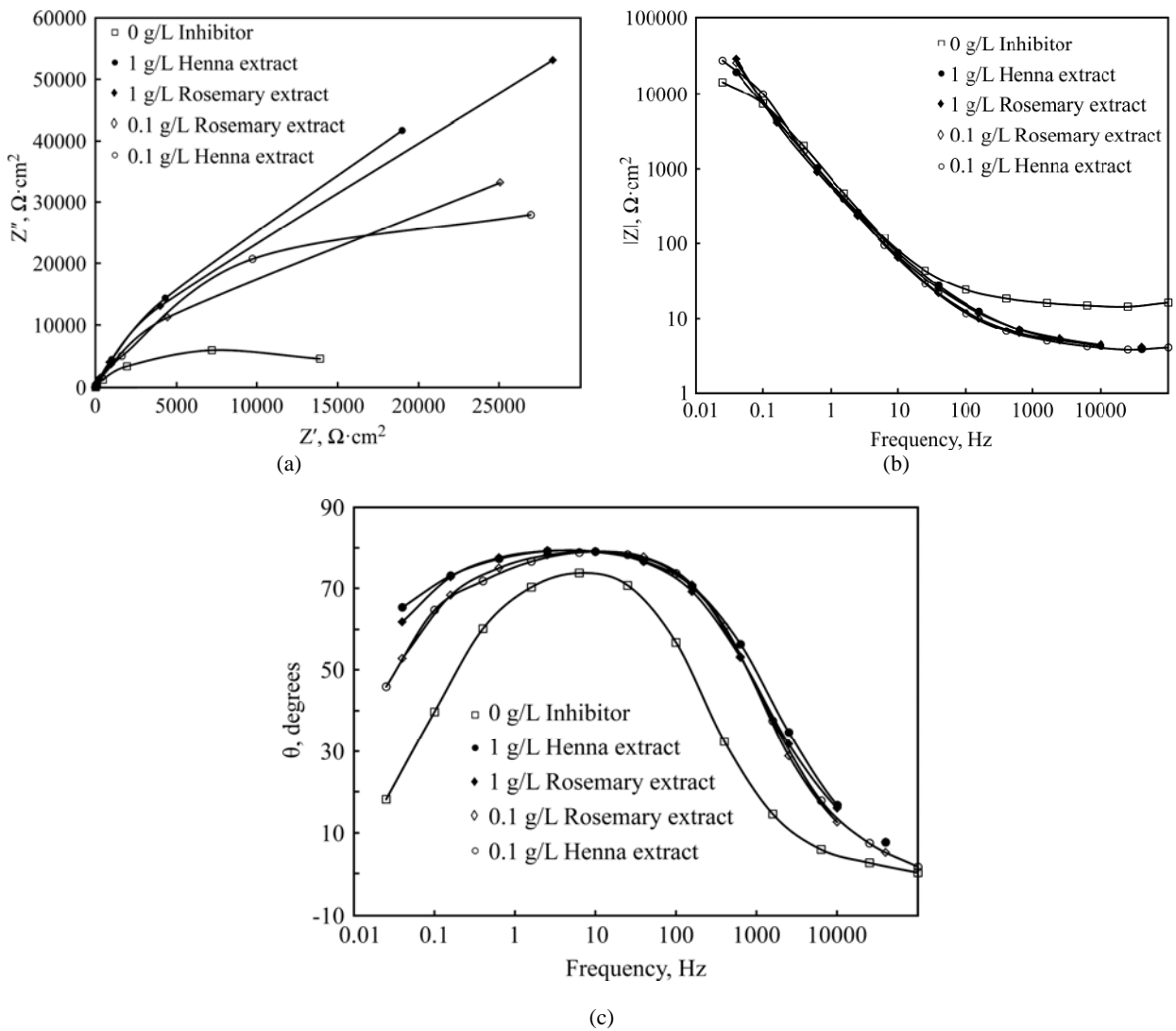


Fig. 7. Nyquist and Bode plots (\log/Z vs. \log frequency and phase angle vs. \log frequency) for 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution containing henna and rosemary extracts.

inhibitor to the coating. These results suggest that henna and rosemary extracts enhance the corrosion protection of 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution.

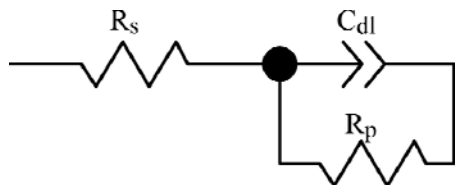


Fig. 8. The equivalent circuit model used to fit EIS experiment data.

Table 3. Impedance data of 304L stainless steel in 3.5% NaCl at different inhibitor concentrations

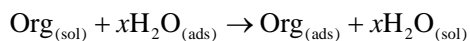
inhibitor	$C/(g/L)$	R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	%IE
blank	16.397	61	–	16.397
henna extract	0.1	56	48	70
	1	212	18	92
rosemary extract	0.1	100	38	83
	1	193	20	91.5

Table 4. Equilibrium constant and standard free energy of adsorption of henna and rosemary extracts at 25°C

inhibitor	$K_{ads}(\text{mol}^{-1})$	ΔG_{ads}° (KJmol^{-1})
henna extract	1000	-27.0653
rosemary extract	11100	-33.0312

2.5. Adsorption isotherms

Basic information on the interaction between inhibitors and a metal surface can be provided using the adsorption isotherms [12]. The adsorption of an organic adsorbate at the metal–solution interface can occur as a result of the substitution adsorption process between organic molecules presented in the aqueous solution ($\text{Org}_{(sol)}$), and the water molecules previously adsorbed on the metallic surface ($\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$) [13]:



where $\text{Org}_{(sol)}$ and $\text{Org}_{(ads)}$ are the organic species in the bulk solution and those adsorbed on the metallic surface, respectively. $\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$ is the water molecule adsorbed on the metallic surface and x is the size ratio representing the number of water molecules replaced by one organic adsorbate. In order to obtain the adsorption isotherm, the degree of the surface coverage, θ , for different concentrations of an inhibitor in NaCl solution has been evaluated by the following equation [14]:

$$\theta = 1 - (I/I_0)$$

where I_0 and I are corrosion current density of 304L stainless steel in 3.5% NaCl in the absence and presence of an inhibitor, respectively.

The θ values are presented in Table 2. According to the Langmuir isotherm, the surface coverage (θ) is related to the inhibitor concentration (C) by the following equation [14]:

$$C/\theta = (1/K_{ads}) + C$$

where K_{ads} is the equilibrium constant of the inhibitor adsorption process. As seen from Figs. 9 and 10, the plot of C/θ versus C yields a straight line with a correlation coefficient more than 0.99, showing that the adsorption of these inhibitors in NaCl solution is fitted to the Langmuir adsorption isotherm. These results prove that the inhibition of 304L stainless steel in NaCl solution by henna and rosemary extracts is an adsorptive process. This isotherm assumes that the adsorbed molecules occupy only one site and there are no interactions between the adsorbed species [15].

The K_{ads} values can be calculated from the intercept lines on the C/θ axis. This value is also related to the standard free energy of adsorption (ΔG°) by the following equation [12, 15]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5K_{ads})$$

where R is the gas constant and T is the absolute temperature. The constant value of 55.5 is the concentration of water in solution in $\text{mol}\cdot\text{dm}^3$. The values of K_{ads} and ΔG_{ads}° of henna and rosemary extracts in 3.5% NaCl solution are given in Table 4. The negative sign of ΔG_{ads}° indicates that the inhibitors are spontaneously adsorbed on the metal surface [6, 7]. Generally, the magnitude of ΔG_{ads}° around -20 kJ mol^{-1} or less negative can be assumed as due to an electrostatic interaction between the inhibitor and the charged metal surface (i.e. physisorption). The standard free energy of adsorption (ΔG_{ads}°) around -40 kJ mol^{-1} or more negative indicates a charge sharing or transferring from organic species to the metal surface to form a coordinate type of a bond (i.e. chemisorptions) [14, 16]. According to Table 4, the adsorption of both inhibitors indicated chemisorption.

2.6. Inhibition mechanism

2.6.1. Inhibition mechanism of henna extract

Henna extract used as an inhibitor leads to changes in the Tafel slopes of polarization curves, decrease of the corrosion current density and increase of the corrosion potential via interference in cathode and anodic reactions. The inhibition mechanism is described by the chemisorption of inhibitor molecules on the surface. The presence of an inhibitor results in a marked shift in the cathode branches to a lower extent than in the anodic branches of the

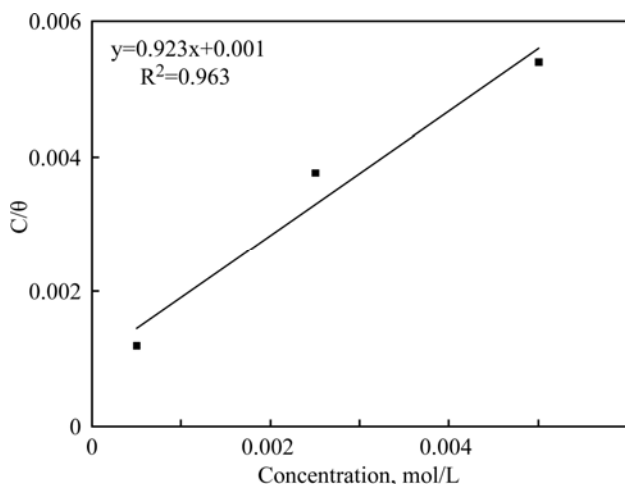


Fig. 9. Langmuir adsorption isotherm of henna extract on 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution.

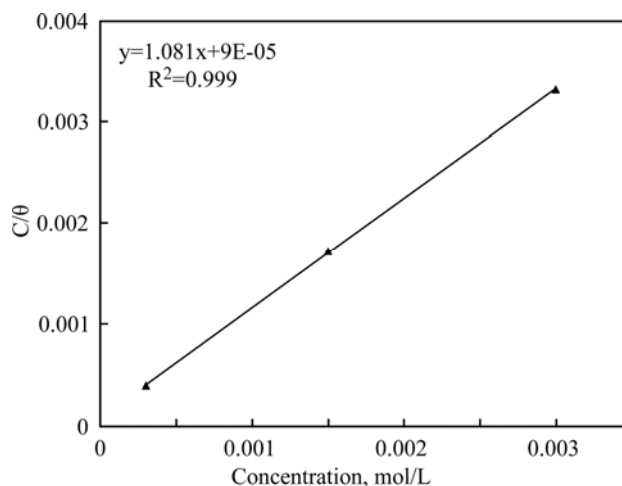


Fig. 10. Langmuir adsorption isotherm of rosemary extract on 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution.

polarization curves; therefore, henna extract could be classified as a mixed type inhibitor with the predominant cathode effectiveness. As can be seen from the data (Table 2), the cathode Tafel slopes β_c decreased from 135 mV/dec to 70 mV/dec. Most of the henna constituents are hydroxyl aromatic compounds such as lawsone, gallic acid and tannin. The lawsone molecule, as ligand, can form complex compounds via chelating with various metal cations. Lawsone is considered the major active component of henna. The inhibitive effect of lawsone was attributed to the formation of insoluble complex compounds combined with the metal cations [8]. The lawsone molecule adsorbs on the stainless steel surface, thus prohibiting the adsorption aggressive ions such as Cl⁻. Aromatic compounds whose structure includes a cyclic delocalized π -electron system are susceptible to the electron delocalization in saline media, especially a ring containing only carbon (e.g., benzene). It is delocalization of π -electrons (their participation in several bonds) that stabilize the molecule. The importance of the planarity of the benzene ring is shown by the orbital approach. Because of the trigonal (sp^2) bond angles of carbon, the ring is flat. These angles just fit the 120° angles of a regular hexagon; this flatness permits the overlap of the π -orbital in both directions that lead to the delocalization and stabilization. In the case of the lawsone molecule, a pair of electrons on a hydroxyl group is delocalized in saline solution leading to the rearrangement shown in Fig. 11. That arrangement occurs because of the migration of the hydrogen atom with a pair of electrons from an adjacent carbon to the carbon bearing the positive charge. The carbon that loses the migrating group obtains the positive charge. This is the most common kind of rearrangement known as the 1,2-rearrangement: rearrangements in which the substituent group moves from one atom to the next atom in a chemical compound. This arrangement is intra-molecular and the starting compound and the reaction product are

structural isomers (Fig. 11). It can be concluded that the complex formation reaction after addition of henna extract can be improved by this rearrangement. High IE% in saline media for stainless steel can be explained by the formation of these stabilized complexes between Llwsone molecules and Fe²⁺ cations, moreover, henna extract modifies the defects of coating and thus improves the IE% [8].

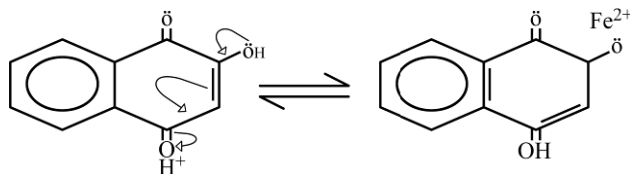


Fig.11. Process of electron delocalization on Lawson molecule.

2.6.2. Inhibition mechanism of rosemary extract

Rosemary extract is an anodic inhibitor with an effect on the anodic curve. Most of the rosemary constituents are hydroxyl aromatic compounds such as Cineol-1,8, Borneol, Campher, Bornyl acetate, α -pinene, β -pinene, Genkwanin, Luteolin and (+)-Catechin. Because these components are ligands, they can form complex compounds due to chelation with various metal cations. Cineol-1,8, Borneol, Campher, Bornyl acetate, α -pinene, β -pinene, Genkwanin, Luteolin and (+)-Catechin are major rosemary components. The inhibitive action of these components was attributed to the formation of stable complex compounds combined with the metal cations [8]. The literature indicates that natural polyphenolic compounds containing a catechol group in their B-ring (Fig. 12) (vicinal hydroxyl groups) readily form complexes with di- and tri-valent metal ions [17, 18]. The inhibitory action of these compounds could be explained by the formation of complexes in the form of chelates with (Fe) ions in the solution and subsequent precipitation of the complex formed at the surface of the alloy in places where the oxide film has been destroyed. For example, the reaction between (+)-catechin and Fe is shown in

Fig. 12. A thin layer is a physical barrier preventing the electrolyte action on the metal surface. Namely, the adsorption on the surface of a metal, or, more precisely, at defective sites in the oxide film already existing on the surface, resulting in its healing and strengthening. The experimental observations show that the components alter the electrochemical reactions responsible for corrosion. They inhibit corrosion primarily through its adsorption on the metal surface. If the concentration of an inhibitor is optimum, a compact and coherent oxide-inhibitor layer is formed on the surface of the alloy, acting as a physical barrier to impede the attack of the medium [19]. Some of these molecules are adsorbed on the stainless steel surface and hereby prevent the adsorption of aggressive ions such as Cl^- , this action leading to the stabilization of the metal surface in saline media. The presence of these components, via interference in anodic reactions, leads to a decrease of the reaction rate and of β_a in polarization curves and the increase of corrosion resistance. In addition, rosemary extract modifies the defects of a coating, thus improving the $IE\%$.

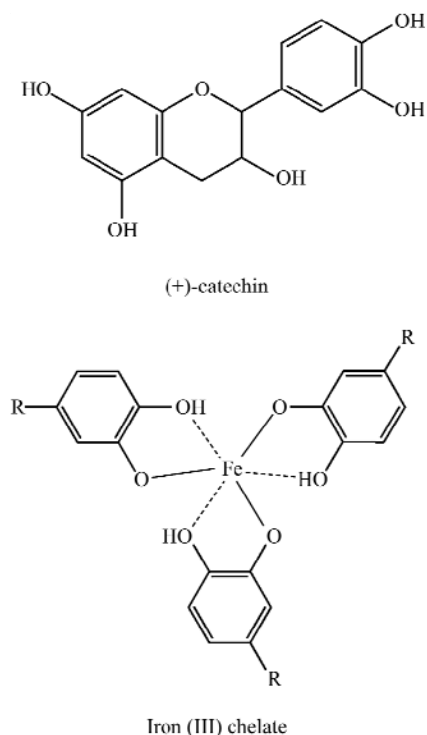


Fig. 12. Molecular structure of main rosemary extract component (+)-Catechin and reaction between (+)-Catechin and Fe.

3. CONCLUSIONS

Henna and rosemary extracts in 3.5% NaCl solution show inhibitive properties for 304L stainless steel, therefore both of them are considered appropriate inhibitors for stainless steel in saline solutions. In addition, an increase of concentrations of these inhibitors results in a higher corrosion resistance of stainless steel in corrosive media. That is, the higher the concentration of inhibitors, the lower the corro-

sion current density and the corrosion rate. In addition, a higher concentration of inhibitors leads to the localization of the corrosion resistance of stainless steel in NaCl solution. Henna and rosemary extracts in saline media are adsorptive-type inhibitors and their adsorption obeys the Langmuir adsorption isotherm. Moreover, adsorption of both inhibitors indicated chemisorptions. Henna and rosemary extracts act as mixed-type inhibitors for corrosion of mild steel in 3.5% NaCl solution.

ACKNOWLEDGMENTS

This research has been supported financially by Najafabad Branch, Islamic Azad University.

REFERENCES

1. Finšgar M., Fassbender S., Nicolini F., Milošev I. Polyethyleneimine as a Corrosion Inhibitor for ASTM 420 Stainless Steel in Near-neutral Saline Media. *Corros Sci.* 2009, **51**, 525–533.
2. Mosher M.P., Wu C., Sun T., Zeng T. Particle-reinforced Water-based Organic–inorganic Nanocomposite Coatings for Tailored Applications. *J Non-Cryst Solids.* 2006, **352**, 3295–3301.
3. Zhong X., Li Q., Hu J., Yang X., Luo F., Dai Y. Effect of Cerium Concentration on Microstructure, Morphology and Corrosion Resistance of Cerium–silica Hybrid Coatings on Magnesium Alloy AZ91D. *Prog Org Coat.* 2010, **69**, 52–56.
4. Ma F., Li W., Tian H., Kong Q., Hou B. Inhibition Behavior of Chito-Oligosaccharide Schiff Base Derivatives for Mild Steel in 3.5% NaCl Solution. *Int. J Electrochem Sci.* 2012, **7**, 10909–10922.
5. Wang H., Akid R. A Room Temperature Cured Sol-gel Anticorrosion Pre-treatment for Al 2024-T3 Alloys. *Corros Sci.* 2007, **49**, 4491–4503.
6. Fouda A.S., Ellithy A.S. Inhibition Effect of 4-phenylthiazole Derivatives on Corrosion of 304L Stainless Steel in HCl Solution. *Corros Sci.* 2009, **51**, 868–875.
7. Amitha Rani B.E., Basu B.B.J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *International J of Corrosion.* 2012, Article ID 380217, 15.
8. Ostovari A., Hoseinie S.M., Peikari M., Shadizadeh S.R., Hashemi S.J. Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M HCl Solution by Henna Extract: A Comparative Study of the Inhibition by Henna and its Constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic Acid). *Corros Sci.* 2009, **51**, 1935–1949.
9. Yee Y.J. Green Inhibitors for Corrosion Control: A Study on the Inhibitive Effects of Extracts of Honey and *Rosmarinus Officinalis* L. (Rosemary). *M.S. Thesis, University of Manchester, Institute of Science and Technology.* 2004.
10. Zandi Zand R., Verbeke K., Adriaens A. Corrosion Resistance Performance of Cerium Doped Silica Sol-gel Coatings on 304L Stainless Steel. *Prog Org Coat.* 2012, **75**(4), 463–473.

11. Hosseinalipour S.M., Ershad-langroudi A., Nemati Hayatia A., Nabizade-Haghighi A.M. Characterization of Sol-gel Coated 316L Stainless Steel for Biomedical Applications. *Prog Org Coat.* 2010, **67**, 371–374.
12. Khaled K.F. The Inhibition of Benzimidazole Derivatives on Corrosion of Iron in 1M HCl Solutions. *Electrochem Acta.* 2003, **48**, 2493–2503.
13. Naderi E., Jafari A.H., Ehteshamzadeh M., Hosseini M.G. Effect of Carbon Steel Microstructures and Molecular Structure of Two New Schiff Base Compounds on Inhibition Performance in 1M HCl Solution by EIS. *Mater Chem Phys.* 2009, **113**, 986–993.
14. Bentiss F., Lebrini M., Lagrenée M. Thermodynamic Characterization of Metal Dissolution and Inhibitor Adsorption Processes in Mild Steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric Acid System. *Corros Sci.* 2005, **47**, 2915–2931.
15. Avci G. Corrosion Inhibition of Indole-3-acetic Acid on Mild Steel in 0.5M HCl. *Colloids Surf. A.* 2008, **317**, 730–736.
16. Benali O., Larabi L., Traisnel M., Gengembra L., Harek Y. Electrochemical, Theoretical and XPS Studies of 2-mercapto-1-methylimidazole Adsorption on Carbon Steel in 1M HClO₄. *Appl Surf Sci.* 2007, **253**, 6130–6139.
18. Kalyanaraman B., Felix C.C., Sealy R.C. Semiquinone Anion Radicals of Catechol(amine)s, Catechol Estrogens, and Their Metal Ion Complexes. *Environ Health Perspect.* 1985, **64**, 185–198.
19. Kliskica M., Radosevica J., Gudica S., Katalinica V. Aqueous Extract of Rosmarinus Officinalis L. as Inhibitor of Al-Mg Alloy Corrosion in Chloride Solution. *J Appl Electrochem.* 2000, **30**, 823–830.

Received 11.04.13

Accepted 08.08.13

Реферат

Ингибирующая активность двух природных соединений экстрактов лавзонии и розмарина на коррозию стали 304L в 3,5% растворе NaCl была исследована электрохимическими методами и методом исследования поверхности. Поляризационные измерения показывают, что исследуемые соединения являются ингибиторами смешанного типа и зависят от концентрации экстракта: чем больше концентрация, тем больше ингибирующая активность. Максимальная ингибирующая активность экстрактов лавзонии (92,7%) и розмарина (90,2%) наблюдалась при их концентрации 1 г/л. Поляризационные кривые показывают, что экстракты лавзонии и розмарина являются ингибиторами катодного и анодного типа соответственно. Указанные добавки в солевой среде являются адсорбционными ингибиторами и их адсорбция подчиняется адсорбционным изотермам Лэнгмюра.

Ключевые слова: коррозия, природные ингибиторы, экстракт лавзонии, экстракт розмарина, сталь 304L.

Электроплазмолиз винограда с применением биполярных импульсов

Н. А. Попова, А. Я. Папченко, М. К. Болога

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
e-mail: andrei.papcenco@mail.ru*

Изучены закономерности электроплазмолиза винограда при использовании биполярных импульсов с крутым фронтом и пологим срезом в системе питания с глухозаземленной нейтралью. Описаны методика исследований, экспериментальные результаты по влиянию напряженности поля на изменение удельного сопротивления сырья, продолжительность и удельную энергию плазмолиза, выход сока и красящих веществ, результаты микроскопических исследований структуры плодового сырья. Приводятся эквивалентные электрические схемы замещения процесса плазмолиза, методика расчета электроплазмолитатора, результаты тестирования в технологической линии по переработке винограда.

Ключевые слова: электроплазмолиз, электрические импульсы, удельное сопротивление, биологическое сырье, клеточные структуры.

УДК 664.1.033

ВВЕДЕНИЕ

В процессах, связанных с извлечением ценных компонентов из растительного сырья, важным является разрушение полупроницаемых мембран клеток ткани. От степени их разрушения зависят выход сока и энергетические затраты на его извлечение.

Существуют разные способы повышения клеточной проницаемости сырья: измельчение, тепловая обработка, обработка ферментными препаратами, электроплазмолиз (ЭП). Электроплазмолиз отличается высокой скоростью обработки с малыми энергозатратами. Поэтому применение усовершенствованных методов ЭП может не только интенсифицировать технологический процесс, но и улучшить качество продукции.

Под действием электрического тока разрушаются плазматические оболочки клеток и повышается их проницаемость, что приводит к увеличению выхода сока. При этом отмечается снижение электросопротивления растительного сырья, которое может служить критерием оценки и управления процессом электроплазмолиза.

Цель работы – изучение процесса ЭП под действием переменных импульсов, изменения проницаемости клеточных мембран; оптимизация выхода сока и полезных ферментов; уменьшение содержания примесей, привносимых в сок.

Анализируя состояние вопроса, следует отметить, что под воздействием электрического тока в растительной ткани происходят существенные морфологические и физиологические изменения, которые привлекали внимание исследователей различных стран [1–13].

Механизм электроплазмолиза до конца не выяснен, предложены разные его варианты: селективный нагрев плазматических оболочек ткани; омический нагрев биологической ткани до 80–140°C; электрическое деформационное сжатие клеточных мембран; диффузионная миграция влаги в электрическом поле [14–15].

Электрический ток производит передвижение ионов, причем их свободному переносу препятствуют полупроницаемые оболочки клеток. Вследствие этого у полупроницаемых мембран имеют место изменение концентрации ионов, неравномерное распределение последних, что и является причиной электрического раздражения, которое сопровождается увеличением их проницаемости. Проходя через растительную ткань, электрический ток вызывает увеличение ее проницаемости, и по достижении определенного предела раздражения в клетке могут произойти необратимые изменения, приводящие к отмиранию протоплазмы и, следовательно, к полной ее проницаемости [16].

Для раскрытия механизма процесса плазмолиза предложены электрические схемы замещения клеточных структур и математические модели клеток с использованием RC -элементов [12, 17, 18], где R и C – электрическое сопротивление и емкость элементов клетки соответственно.

Плазмолиз растительного сырья осуществляется на постоянном, переменном (промышленной частоты 50 Гц) и импульсных токах. Различают высокоградиентный (1800–2000 В/см) и низкоградиентный (10–130 В/см) электроплазмолиз. При импульсном ЭП через уплотненную растительную ткань пропускают короткие им-

пульсы высокого напряжения и большой мощности. В результате осуществляется разрыв плазматических оболочек, ускоряется процесс обработки и повышается его эффективность [19].

Исследования плазмолиза ведутся в основном контактным переменным током. Для плавного регулирования напряжения на электродах используется тиристорный регулятор мощности в режиме фазных нагрузок при напряжении до 220 В. Недостатком такой обработки является ограничение величины напряжения на электродах в пределах фазного, что лимитирует повышение напряженности электрического поля в зоне плазмолиза.

В работе была исследована обработка растительного сырья линейными биполярными импульсами с крутым фронтом и пологим спадом в системе питания с заземленной нейтралью, определены выход сока и содержание красящих веществ. Предполагается, что такая ЭП обработка позволит повысить напряжение на электродах до 380 В, ускорить процесс и снизить удельные энергозатраты [20]. Эффективность предлагаемого способа определялась в лабораторных и производственных условиях SRL GRAND GARANOVSCI Тараклийского винзавода.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Объектом исследования служил виноград сортов: «Каберне», «Молдова», «Изабелла» и «Ркацетели». В экспериментах использовалась установка, схема которой и временная диаграмма импульсов представлены на рис. 1 и 2.

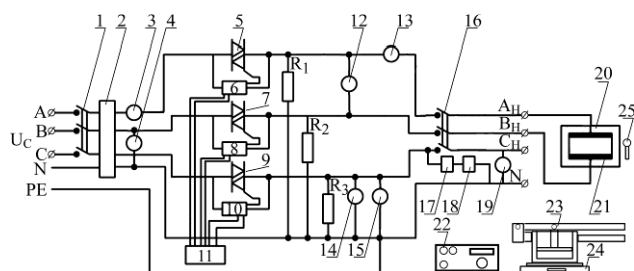


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – автоматический выключатель; 2 – счетчик электроэнергии; 3, 13 – амперметры; 4, 12, 14 – вольтметры; 5, 7, 9 – симисторы; 6, 8, 10 – фазные блоки управления; 11 – генератор импульсов; R_1 , R_2 и R_3 – нагрузочные сопротивления; 15 – осциллограф; 16 – магнитный пускатель; 17 – катушка магнитного пускателя; 18 – таймер; 19 – электрический секундомер; 20 – ячейка; 21 – электроды; 22 – мост переменного тока; 23 – пресс ручной; 24 – весы; 25 – термометр.

В электродную ячейку 20 загружается растительное сырье, и мостом 22 измеряется его сопротивление. Электроды 21 подключаются к клеммам A_n и B_n , и напряжение трехфазной сети питания с заземленной нейтралью U_c подается на

вход симисторов. На электроды симисторов 5, 7, 9 от генератора импульсов 10 подается напряжение управляющих импульсов U_y , которые благодаря нагрузочным сопротивлениям R_1 , R_2 , R_3 открываются; после симисторов напряжение поступает на вход магнитного пускателя 16. Время, необходимое для плазмолиза сырья, задается с помощью таймера 18. На электроды 21 ячейки 20 подаются обрабатывающие электрические импульсы U_ϕ или U_λ , и измеряются параметры плазмолиза растительного сырья. После плазмолиза электродная ячейка подключается к мосту переменного тока 22, и измеряется электрическое удельное сопротивление сырья.

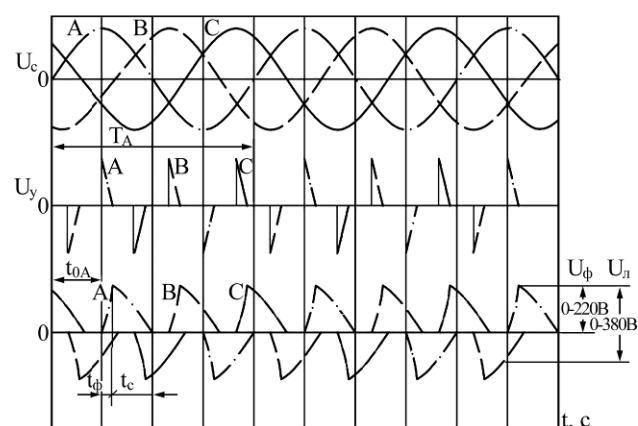


Рис. 2. Временная диаграмма: U_c – напряжение питающей сети трехфазного тока с заземленной нейтралью; U_y – напряжение управляющих импульсов; U_ϕ – напряжение фазных обрабатывающих импульсов; U_λ – напряжение линейных обрабатывающих импульсов; t_ϕ – время фронта; t_c – время среза.

Электроплазмолиз сырья проводится следующим образом. Очередная навеска дробленого винограда загружается в электродную ячейку 20, и мостом 22 измеряется ее удельное электрическое сопротивление до и после обработки. Затем на электроды 21 от генератора 10 подаются электрические импульсы заданной напряженности электрического поля и энергии. После обработки сырья загружается в пресс, перемешивается и определяется количество сока–самотека. Далее при постепенно повышающемся через каждую минуту давлении (5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 75 и 100 кг/см²) определяется выход прессового сока.

Анализы клеточного сока на содержание сахара и кислот проводились с помощью ареометра и методом прямого титрования. Содержание красящих веществ измерялось с помощью прибора КФК-3-УХЛ4.2.

Критериями оценки эффективности электроплазмолиза растительного сырья служили его удельное электрическое сопротивление и выход сока. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью методов математической статистики.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приводятся результаты исследований влияния напряженности поля линейных биполярных импульсов в системе питания с заземленной нейтралью на изменение удельного сопротивления сырья, продолжительность и удельную энергию плазмолиза, выход сока-самотека и сока прессовой фракции, содержание красящих веществ в соке.

Зависимости удельного сопротивления измельченной массы винограда от продолжительности плазмолиза при фиксированных напряженностях (рис. 3) показывают, что ее увеличение в четыре раза сокращает длительность процесса плазмолиза более чем в сто раз, что объясняется повышением реакции растительной ткани на изменение напряженности.

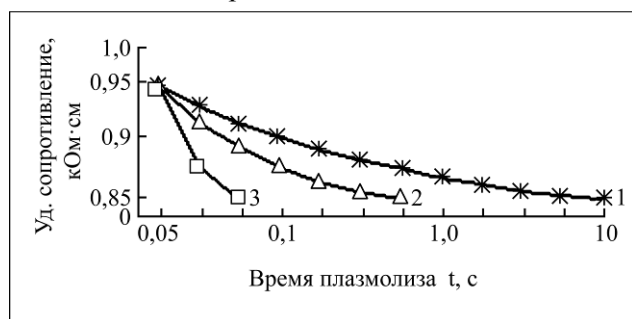


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления измельченного винограда сорта «Каберне» от времени плазмолиза при E , В/см: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200.

Применение линейных биполярных импульсов в сравнении с фазными позволяет повысить напряжение на электродах до 380 В и ускорить процесс плазмолиза.

При сравнении зависимостей удельных сопротивлений от продолжительности плазмолиза сырья фазными и линейными биполярными импульсами (рис. 4) видно, что последними в отличие от фазных можно ускорить процесс плазмолиза в 4–10 раз при одинаковом удельном сопротивлении сырья.

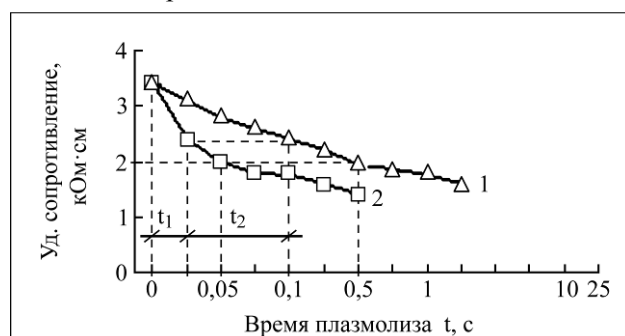


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления измельченного винограда сорта «Каберне» при применении фазных (кривая 1) и линейных (кривая 2) биполярных импульсов с амплитудами 220 и 380 В; расстояние между электродами 2 см.

Важным параметром является удельная энергия плазмолиза ΔW , которая определяется по формуле

$$\Delta W = UIt/m = E^2t/\rho, \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}; \quad (1)$$

$$t = \Delta W\rho/E^2, \text{ с}, \quad (2)$$

где ρ – среднее удельное сопротивление растительного сырья, кОм·см; E – напряженность электрического поля, В/см; t – время плазмолиза растительного сырья, с.; U – напряжение на электродах, В; I – величина силы тока в цепи электродной камеры, А; m – масса растительного сырья, кг.

Продолжительность процесса плазмолиза прямо пропорциональна произведению его удельной энергии на среднее удельное сопротивление сырья и обратно пропорциональна квадрату напряженности электрического поля.

Для проверки достоверности описания процесса формулой (2) рассчитано время плазмолиза растительного сырья $t_{расч.}$ при $\Delta W = 1$ Вт·ч/кг, $\rho_{нач.} = 3,4$ кОм·см, $\rho_{конеч.} = 2$ кОм·см, $\rho_{сред.} = 2,7$ кОм·см и различной напряженности поля. Расчетное и экспериментальное время плазмолиза сырья при различных напряженностях приведено в табл. 1, из которой следует, что они значительно отличаются.

Таблица 1

Исследование	E , В/см				
	50	100	150	200	400
$\Delta W_{расч.} = E^2 t_{расч.}/\rho$, Вт·ч/кг	1	1	1	1	1
$t_{расч.}$	1,08	0,27	0,12	0,06	0,016
$\Delta W_{эксп.} = E^2 t_{эксп.}/\rho$, Вт·ч/кг	4,1	1,9	1,1	0,7	0,4
$t_{эксп.}$	4,4	0,51	0,13	0,05	0,01
$K_{плаз.} = \Delta W_{эксп.}/\Delta W_{расч.}$	4,1	1,9	1,1	0,7	0,4

Формула (1) не отражает процессы, происходящие в клетках растительной ткани при электроплазмолизе. При напряженности 50 В/см они длительно выдерживают раздражающее воздействие биполярными импульсами, а при напряженности выше 150 В/см живая растительная ткань переходит в режим разрушения полупроницаемых мембран клеток. В результате время плазмолиза резко сокращается.

Отношение $\Delta W_{эксп.}$ к $\Delta W_{расч.}$ авторами принято в качестве коэффициента плазмолиза сырья ($K_{плаз.}$):

$$\Delta W_{эксп.}/\Delta W_{расч.} = K_{плаз.},$$

и формула (1) примет вид

$$\Delta W_{эксп.} = UIt K_{плаз.}/m = E^2t K_{плаз.}/\rho, \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}.$$

Увеличение напряженности электрического поля в диапазоне от 50 до 400 В/см сокращает удельный расход энергии на плазмолиз винограда (рис. 5), снижает его удельное сопротивление – от 3,4 до 2,0 КОМ·см.

На основе планированных экспериментов влияния напряженности биполярных импульсов на соотношение $\Delta W_{\text{экс.}}/\Delta W_{\text{расч.}} = K_{\text{плаз.}}$ при плазмолизе винограда сорта «Каберне» получено уравнение

$$K_{\text{плаз.}} = 18,115 + 0,0112x - 8,622\log_{10}(x)$$

с коэффициентом корреляции $K = 0,9966$, x – напряженность электрического поля.



Рис. 5. Зависимость $\Delta W_{\text{экс.}}/\Delta W_{\text{расч.}}$ от напряженности при плазмолизе винограда сорта «Каберне».

Важным параметром в оценке эффективности электроплазмолиза растительного сырья является выход сока.

В этой связи получены зависимости выхода сока из измельченной массы винограда от удельной энергии линейных биполярных импульсов, давления и времени прессования (рис. 6).

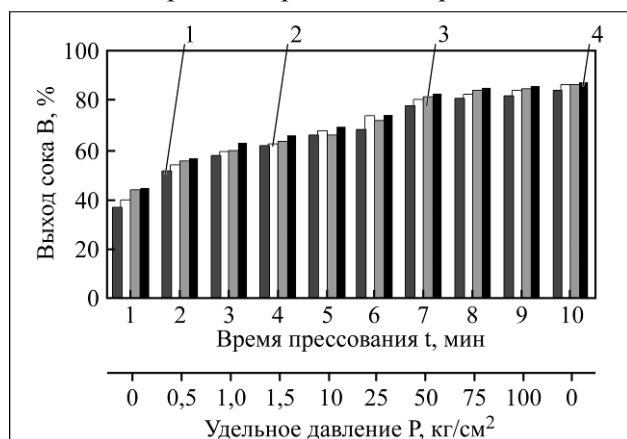


Рис. 6. Зависимость выхода сока из измельченного винограда сорта «Каберне» от времени и давления прессования при фиксированных значениях удельной энергии плазмолиза, ΔW , Вт·ч/кг: 1 – контроль; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3.

На первом этапе отделения сока от мезги без давления (при ее перемешивании) получают сок-самотек, рост количества которого при

$\Delta W = 0,5$ Вт·ч/кг по сравнению с контролем составил 6%.

При одинаковых режимах прессования ($P = 100$ кг/см², $t = 10$ мин) линейные биполярные импульсы повышают выход сока из винограда сорта «Каберне» на 1,5–2,5% (рис. 6).

На основе математического планирования экспериментов по влиянию удельной энергии плазмолиза, давления и времени прессования на выход сока из винограда сорта «Каберне» (табл. 2) получена модель процесса:

$$B = 1,725 W + 0,887 t + 0,066 P + 66,912,$$

учитывающая влияние выбранных факторов степенью корреляции 0,9732.

По результатам исследований установлены оптимальные режимы плазмолиза сырья: $\Delta W = 1-3$ Вт·ч/кг; $E = 100-150$ В/см; время обработки – 0,1–1 с; время и давление прессования – 10 мин и 100 кг/см² соответственно.

Зависимость содержания красящих веществ в соке из красных сортов винограда от удельной энергии плазмолиза, продолжительности и удельного давления с использованием линейных биполярных импульсов (рис. 7) показывает, что происходит увеличение содержания красящих веществ в соке-самотеке на 4% и в соке прессовой фракции – на 20%.

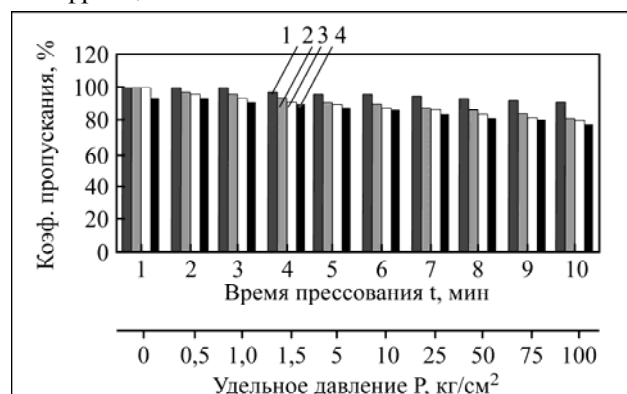


Рис. 7. Зависимость содержания красящих веществ в соке винограда сорта «Каберне» от времени и давления прессования при плазмолизе и фиксированных значениях разности температур, °С: 1 – контроль; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10.

Выполнены планированные эксперименты влияния температуры, времени прессования и давления на содержание красящих веществ в соке и получена математическая модель вида

$$D = 193 - 5 T - 3,5 t_1 - 0,35 P$$

с коэффициентом корреляции 0,998, где T – повышение температуры в процессе плазмолиза, °С; t_1 , мин; P , кг/см² и D – прозрачность сока, %.

Таким образом, для процесса диффузии ценных компонентов из растительного сырья все факторы значимы.

Таблица 2

№ п/п	Факторы	Уровни варьирования факторов			
		X_1 ΔW , Вт·ч/кг	X_2 t , мин	X_3 P , кг/см ²	Y B , %
1	Основной уровень, код (0)	1	9	90	85,3
2	Интервал варьирования, код (+1)	0,5	1	10	
3	Верхний уровень, код (+1)	1,5	10	100	86,5
4	Нижний уровень, код (-1)	0,5	8	80	81,4
5	Звездная точка +1,682	2,34	10,68	106,82	87,1
6	Звездная точка -1,682	0,34	7,32	73,18	78,4

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛОДОВОГО СЫРЬЯ

Изучение электроплазмолиза биологических тканей сопряжено с необходимостью учета изменения структуры клеток (рис. 8).

Микроскопическими исследованиями установлено, что под действием электрических импульсов полупроницаемые мембраны клеток, плазмалемма и тонопласт теряют свойство полупроницаемости и становятся проницаемыми для сока. Микрофотограмма (а) и участок поперечного среза протопласта и стенки клетки (б) контрольного образца сырья (рис. 9), а также микрофотограмма (а) и участок поперечного среза протопласта и стенки клетки (б) образца, подвергнутого электроплазмолизу (рис. 10), показывают, что в образцах, обработанных электрическими импульсами, происходят существенные изменения. На рис. 10б – нарушение целостности протоплазмы клеток и разрывы клеточных мембран, плазмалеммы и тонопласта.

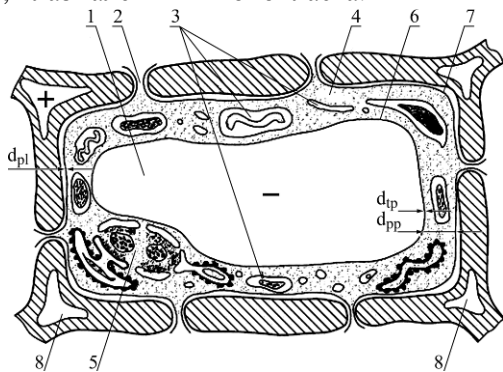


Рис. 8. Схематическое изображение сочной растительной клетки: 1 – вакуоль; 2 – плазма десмы; 3 – аппарат Гольджи; 4 – цитоплазма; 5 – ядро; 6 – тонопласт; 7 – плазмалемма; 8 – межклетник.

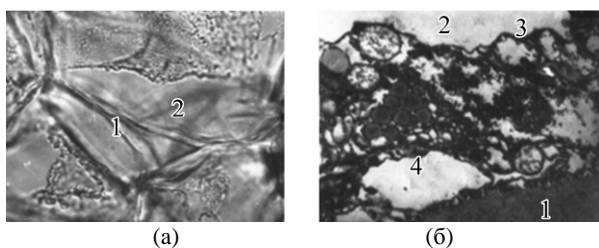


Рис. 9. Микрофотограмма (а) и участок поперечного среза протопласта и стенки клетки (б) контрольного образца: 1 – клеточная оболочка; 2 – вакуоль; 3 – тонопласт; 4 – плазмалемма.

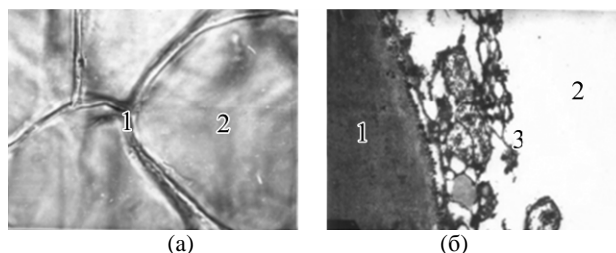


Рис. 10. Микрофотограмма (а) и участок поперечного среза протопласта и стенки клетки (б) образца сырья, подвергнутого электроплазмолизу: 1 – клеточная оболочка; 2 – вакуоль; 3 – фрагменты цитоплазмы (тонопласта и плазмалеммы).

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОЛИЗА ПЛОДОВОГО СЫРЬЯ

Для описания процесса плазмолиза ранее были предложены электрические схемы замещения клеточных структур на основе математических моделей клеток при помощи RC элементов [12]. Рассмотрены также и стохастические модели, в которых учитывалась оптимизация по выделению энергии [13]. Однако в указанных работах рассматриваются модели растительной ткани без учета влияния процессов переключения, содержащих элемент необратимости при электроплазмолизе. Именно при импульсном ЭП наиболее эффективно происходит разрыв плазматических оболочек.

В этой связи предложены схемы замещения, отражающие динамику изменений в растительной ткани в процессе ее подготовки к извлечению сока: клетки, ткани, измельченной и электроплазмолизованной ткани растительного сырья (рис. 11–14) – и формулы определения полного сопротивления. В схемах замещения мембран клеток использован управляемый диод, который в отличие от активного сопротивления более полно отражает динамику процесса. При нормальной жизнедеятельности клетки на границах мембран между ее вакуолью и межклеточной жидкостью имеются электрический заряд емкостью C и определенная разность потенциалов. Эти параметры управляют с помощью UD жизнедеятельностью клетки (рис. 11 и 12). При воз-

действию на последнюю биполярных импульсов с крутым фронтом и пологим спадом подавляется заряд на емкости C и возникает импульсный ток, нарушающий целостность плазматических оболочек. Величина тока зависит от амплитуды биполярных импульсов и определяет время процесса.

На рис. 11 представлена электрическая схема замещения клетки растительного сырья, состоящая из вакуоли (R), ограниченной полупроницаемыми мембранами (C, UD).

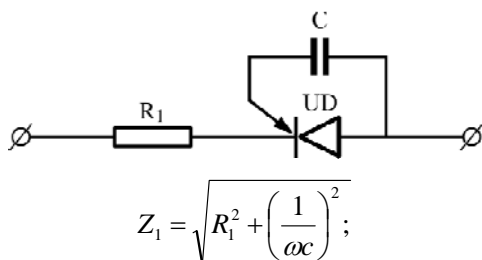


Рис. 11. Эквивалентная электрическая схема замещения клетки сочного растительного сырья и формула определения ее полного сопротивления Z_1 . R_1 – сопротивление сока вакуоли; C – емкость клеточных мембран и UD – управляемый диод полупроницаемых мембран клетки.

Клетка в нормальных условиях полупроницаема и ее общее удельное сопротивление в зависимости от состояния составляет 20–50 кОм·см.

Растительная ткань состоит из клеток и межклеточной жидкости (рис. 12), причем межклеточная жидкость имеет по сравнению с клеткой малое удельное электрическое сопротивление и малый объем. Удельное сопротивление растительной ткани составляет примерно 8–16 кОм·см. При воздействии электрических импульсов ток течет по межклеточной жидкости, воздействует на плазмалемму и тонопласт, и клетки становятся проницаемыми для сока вакуолей.

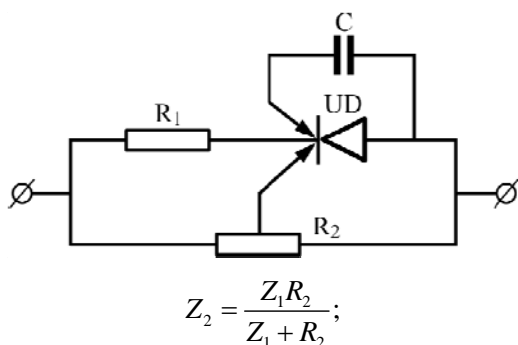


Рис. 12. Эквивалентная электрическая схема замещения ткани сочного растительного сырья и формула определения ее полного сопротивления Z_2 . R_2 – сопротивление межклеточной жидкости, Z_1 – общее сопротивление клетки.

На общее сопротивление ткани в нормальных условиях влияет только сопротивление межклеточной жидкости. С учетом того, что измеренное удельное сопротивление ткани в нормальных условиях составляет примерно 16 кОм·см, а

удельное сопротивление межклеточной жидкости примерно 100 Ом·см, коэффициент концентрации межклеточной жидкости в растительной ткани kb составит примерно 0,006.

На общее сопротивление измельченной ткани (рис. 13) влияют сопротивление сока, вышедшего из клеток ткани в процессе измельчения R_3 , и общее сопротивление ткани Z_2 . Так как измеренное удельное сопротивление измельченной ткани составляет примерно 6 кОм·см, а удельное сопротивление сока вакуоли клеток примерно 1,2 кОм·см, то коэффициент концентрации сока вакуоли в измельченной растительной ткани kc составит примерно 0,2.

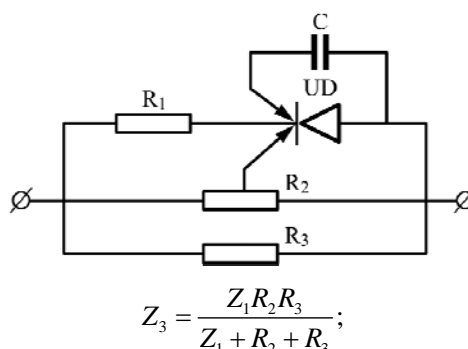


Рис. 13. Эквивалентная электрическая схема замещения измельченной ткани сочного растительного сырья и формула определения ее полного сопротивления. R_3 – сопротивление сока, вышедшего из клеток ткани в процессе измельчения; Z_3 – общее сопротивление измельченной ткани.

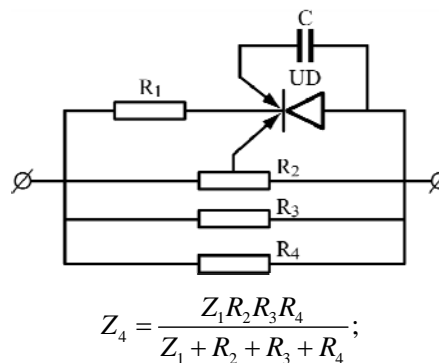


Рис. 14. Эквивалентная электрическая схема замещения измельченной электроплазмолитизированной ткани сочного растительного сырья и формула определения ее полного сопротивления Z_4 . R_4 – сопротивление сока, утратившего связь с клеткой в результате электроплазмолитиза измельченного растительного сырья; Z_4 – общее сопротивление измельченной электроплазмолитизированной ткани.

На общее сопротивление электроплазмолитизированной измельченной ткани Z_4 (рис. 14) влияют сопротивление сока, утратившего связь с клеткой в результате электроплазмолитиза измельченного растительного сырья R_4 , и общее сопротивление измельченной ткани Z_3 . С учетом того, что измеренное удельное сопротивление измельченной электроплазмолитизированной ткани растительного сырья составляет примерно 1,5 кОм·см, а удельное сопротивление сока вакуоли клеток

1,2 кОм·см, коэффициент концентрации сока вакуоли в измельченной электроплазмолизованной растительной ткани kd составит примерно 0,8.

Из приведенных эквивалентных схем замещения клетки, ткани, измельченной ткани и измельченной плазмолизованной ткани следует, что всякое воздействие (измельчение, электроплазмолиз) на растительное сырье вызывает увеличение его проницаемости и снижение удельного сопротивления. Благодаря малому удельному сопротивлению межклеточной жидкости в сравнении с удельным сопротивлением сока вакуоли происходит плазмолиз растительной ткани, находящейся в соке.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОПЛАЗМОЛИЗАТОРА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВОГО СЫРЬЯ

По результатам экспериментальных исследований разработан электроплазмолизатор для измельченного растительного сырья биполярными импульсами [21–24], продольный разрез которого представлен на рис. 15, а поперечные разрезы – на рис. 16 и 17.

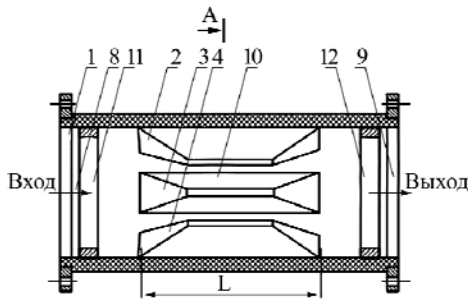


Рис. 15.

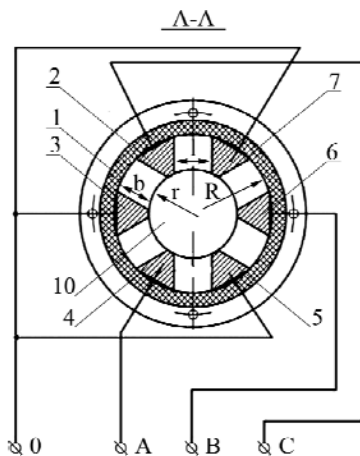


Рис. 16.

Он состоит из цилиндрического диэлектрического корпуса 1, в котором установлены электроды 2–7 в форме усеченных пирамид; 8 – вход; 9 – выход; 10 – рабочая зона; 11 и 12 – кольцевые электроды. Плазмолизатор подключается к трехфазному источнику питания.

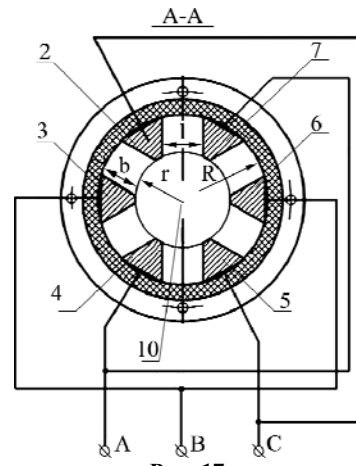


Рис. 17.

Основными параметрами, по которым различаются электроплазмолизаторы, являются: производительность, геометрия рабочей камеры, число фаз электрического тока и потребляемая мощность. Помимо конфигурации рабочей камеры влияние оказывают размеры электродов, их количество и взаимное расположение.

Расчет электроплазмолизаторов заключается в определении указанных параметров с целью обеспечения необходимых условий плазмолиза. Для этого принимаем исходные данные: вид перерабатываемого сырья; производительность технологической линии Q , т/ч; способ подачи измельченного сырья от дробилки к стекателю; диаметр мезгопровода D .

Исходя из конструкции плазмолизатора (рис. 15–17), задаются расстояние между электродами l , напряжение питания U и определяют:

– напряженность электрического поля в зоне плазмолиза $E = U/l$, В/см;

– сечение мезгопровода

$$S = \pi D^2 / 4, \text{ см}^2;$$

– длина грани электродов

$$b = 0,3D \text{ см};$$

– сечение электрода

$$S_1 = \frac{b^2}{2}, \text{ см}^2;$$

– сечение камеры плазмолиза

$$S_2 = S - nS_1, \text{ см}^2,$$

n – количество электродов, шт.;

– скорость перемещения сырья в электродной камере

$$v = \frac{Q}{3600\gamma S_2}, \text{ см/с};$$

– длина электродов

$$L = vt_0, \text{ см};$$

t_0 – время плазмолиза принято 1 с.;

– площадь электродов в фазе

$$S_3 = 2n_1bL, \text{ см}^2,$$

n_1 – количество электродов в фазе, шт.;

– ток в каждой фазе плазмолизатора

$$I = \frac{US_3}{\rho l}, \text{ А};$$

плотность тока в фазе плазмолизатора

$$j = \frac{I}{S_3} \leq 0,3, \text{ А/см}^2;$$

объем камеры плазмолиза

$$V = S_2L \text{ см}^3;$$

– доля объема сырья в электродной камере от производительности технологической линии

$$k = \frac{Q\gamma}{V};$$

$$t_0 = \frac{h}{3600};$$

– по графику (рис. 3) принимаем время плазмолиза t ;

– потребляемая удельная энергия плазмолиза

$$\Delta W = \frac{\sqrt{3}U^2S_3kt}{Q\rho L}, \text{ Вт}\cdot\text{ч/т}.$$

ТЕСТИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПЛАЗМОЛИЗА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ВИНОГРАДА

Электродная камера работает следующим образом. Через вход электродной камеры 8 подается сырье, а на электроды – напряжение. Форма, размещение и подключение электродов к источнику питания позволяют создать однородное поле в зоне обработки, что обеспечивает высокую эффективность и увеличение срока эксплуатации устройства.

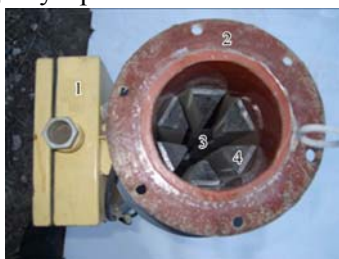


Рис. 18. Модель экспериментальной камеры плазмолиза: 1 – клеммная коробка; 2 – фланец; 3 – камера плазмолиза; 4 – электроды.



Рис. 19. Электроплазмолизатор в технологической линии по переработке винограда: 1 – корпус; 2 – фланцы; 3 – мезгопровод технологической линии; 4 – клеммная коробка; 5 – кабель электропитания.

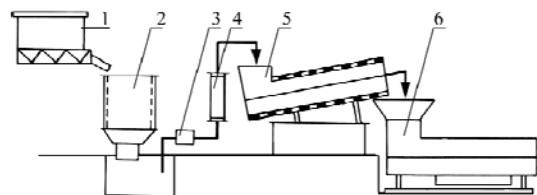


Рис. 20. Схема технологической линии по переработке винограда: 1 – бункер; 2 – дробилка; 3 – мезгонасос; 4 – электроплазмолизатор; 5 – стекатель; 6 – пресс.

Разработанный способ электроплазмолиза измельченного растительного сырья линейными биполярными импульсами с крутым фронтом и пологим срезом и проточный электроплазмолизатор прошли производственные испытания в технологической линии Тараклийского винограда (рис. 18–20).

Получено увеличение выхода сока из винограда сорта «Каберне» на 3,1% и сорта «Ркацители» на 2,4%.

Качественные показатели сока свидетельствуют об отсутствии изменений по сравнению с традиционной технологией.

ВЫВОДЫ

Разработан способ электроплазмолиза винограда линейными биполярными импульсами с крутым фронтом и пологим срезом в системе питания с глухозаземленной нейтралью, отличающийся ускорением процесса плазмолиза и снижением удельных энергозатрат.

Экспериментально установлено, что плазмолиз линейными биполярными импульсами с крутым фронтом и пологим срезом обеспечивает увеличение выхода сока самотека до 6%, общий выход сока – до 2,5%, содержание красящих веществ – на 20%.

На основе микрофотограммы участков поперечных срезов протопласта и стенки клетки в контроле и после плазмолиза показано, что при электроплазмоллизе происходят глубокие изменения в протоплазме клеток, нарушение целостности плазматических оболочек – плазмалеммы и тонопласта.

Разработаны эквивалентные электрические схемы замещения и получены формулы определения полного сопротивления клетки, ткани, измельченной ткани, измельченной электроплазмолизованной ткани.

Способ электроплазмолиза измельченного растительного сырья линейными биполярными импульсами и проточный электроплазмолизатор испытаны в производственной технологической линии по переработке винограда. Получено увеличение выхода сока из винограда сорта «Каберне» на 3,1% и винограда сорта «Ркацители» – на 2,4%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жилкин В.М., Грибков А.Н., Муромцев Ю.Л. Оценка результативности процесса подготовки растительных материалов к обезвоживанию. *Вестник ТГТУ*. 2009, **15**(2), 410–415.
2. Sack M., Eing C., Berghofer T., Buth L., Stangle R., Frey W. and Bluhm H. Electroporation-Assisted Dewatering as an Alternative Method for Drying Plants. *Transactions on Plasma Science*. 2008, **36**, 88–92.
3. Ngadi M.O., Bazhal M.I., Raghavan G.S.V. Engineering Aspects of Pulsed Electroporation of Vegetable Tissues. *CIGR. J of Scientific Research and Development*. 2003, **5**, 235–239.
4. Popova Natalia. Analiza posibilităților de micșorarea energiei de consum specifice la producerea aperitivelor din conserve de legume. Teze conferinței fizicienilor din Moldova, CFM-2007, 18–21 septembrie 2007, Chișinău p.167–168.
5. Христюк В.Т. Современные способы электрофизического воздействия на биосистемы, пищевое сырье и жидкие пищевые среды. *Известия вузов. Пищевая технология*. 2008, **11**(2), 155–159.
6. Алексеенко Е.В., Дикарева Ю.М. Влияние условий биокатализа ягод облепихи на выход сока. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2012, (9), 38–40.
7. Джаруллаев Д.С., Мустафаева К.К. Способ увеличения выхода сока из облепихи. *Дагестанский государственный технический университет. Известия вузов*. 2008, (3), 28–29.
8. Михайлова Т.Н. Эффективность электрообработки яблочной стружки для интенсификации пресования для получения сока. *Пищевая и перерабатывающая промышленность*. 2003. (1), 289–291.
9. Бадалян З.В., Степанова Э.Ф. Изучение возможности совершенствования технологии получения сока подорожника. *Современные наукоемкие технологии*. 2011, (1), 32–33.
10. Вавилова О.И. Моделирование и экспериментальное исследование кинетики измельчения пищевого сырья под действием импульсного электрического поля. *Пищевая и перерабатывающая промышленность*. 2004, (1), 45–47.
11. Климова Е.В. Сравнение антиоксидантной активности морковного сока, стабилизированного импульсным электрическим полем высокого напряжения. *Пищевая и перерабатывающая промышленность*. 2011, (2), 501–504.
12. Чебану В.Г., Баранов С.А., Щеглов Ю.А. Роль клеточных структур в определении электропроводности растительной ткани электрического пробоя неоднородных систем в нестационарных полях. *ЭОМ*. 1983, (5), 77–79.
13. Baranov S.A. Generalized Conductivity and Optimum Energy Release. *Technical Physics*. 1999, **44**(7), 853–854.
14. Popova N., Papcenco A., Bologa M. Influența impulsurilor electrice asupra structurii celulelor materiei prime vegetale. Teze ARA-35. 6-11 iulie, 2011, Timișoara, Romania, C. 135–137.
15. Popova N., Papcenco A., Bologa M. Dynamics of the Treatment of Vegetal Raw Materials by Electroporation. Teze MSCMP-2012. 11–14 September, 2012, Chișinău, p. 291–292.
16. Гулый И.С., Лебовка Н.И., Манк В.В., Купчик М.П., Бажал М.И., Матвиенко А.Б., Папченко А.Я. *Научные и практические принципы электрической обработки пищевых продуктов и материалов*. Киев: НУУИТ, 1994. 1–68 с.
17. Чизмаджев Ю.А., Пастушенко В.А. Электрическая стабильность биологических и модельных мембран. *Биологические мембраны*. 1989, (10), 1013–1045.
18. Папченко А.Я., Попова Н.А., Чебану В.Г., Болога М.К. Электроплазмоллиз в технологии переработки красных сортов винограда. *ЭОМ*. 2010, **46**(2), 80–82.
19. Popova N., Botoșanu N., Papcenco A., Berzoi S., Țârdea I., Ciobanu V. Proprietățile optice a sucului de portocale primit din materia primă electroplasmolizată. Materialele conferinței naționale de termotehnică cu participare internațională, ediția a IX-a, Craiova, 27–30 mai 1999, p. 203–208.
20. Popova N., Papcenco A. The Effects of Electrical Pulses to the Structure of Cells Plant Materials. *Abstracts 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Chișinău, Moldova, Chișinău, April, 18–20, 2013, 468–470.
21. Popova N. Dispozitiv de tăiere și electroplasmoliză a materiei prime vegetale. Brevet de invenție MD 3902 G2 2009.05.31.
22. Popova N., Papcenco A. *Electroplasmolizator pentru materie primă vegetală*. Brevet de invenție MD 3641 G2 2008.07.31.
23. Papcenco A., Popova N. *Electroplasmolizator pentru materie primă vegetală*. Brevet de invenție MD 37640 G2 2008.11.30.
24. Cobanu V., Papcenco A., Bologa M., Gaina B., Popova N., Țârdea I. *Instalație pentru electroplasmoliza materiei prime vegetale fărâmițate*. Brevet de invenție MD 3965 C2 2009.10.31.

Postynula 20.06.14

Posle dorabotki 31.10.14

Summary

The regularities of electroporation of grapes using bipolar pulses with a sharp leading edge and sloping tail with a power supply with a grounded neutral are studied. The research methodology, experimental results on the effect of an electric field intensity on the change in the specific resistivity of raw materials, of the duration and specific energy of plasmolysis, of the juice and dyes yield, and the results of microscopic studies of the structure of the fruit raw materials are described. Equivalent electrical circuits of the plasmolysis process, a method of the electroporator calculation, and the test results obtained at the production line for grapes processing are given.

Keywords: electroporation, electrical pulses, specific resistivity, biological materials, cellular structure.

О синхронном полировании медных сплавов и меднении катода в электролитной плазме

В. Н. Дураджи, Д. Е. Капуткин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский пр., 4, г. Москва, 119049, Россия, e-mail: vnduradji@mail.ru

Изучена возможность осуществления синхронного полирования в электролитной плазме металлического анода в электрогидродинамическом режиме и нанесения медного покрытия на поверхность детали, служащей катодом. Установлено, что медное покрытие на катоде можно получить без использования электролитов, содержащих соединения меди, только за счет ионов, поступающих с анода.

Ключевые слова: электролитная плазма, разряд, электролиз, покрытие, меднение, анод, катод, рентгеноспектральный анализ.

УДК 621.365.9

ВВЕДЕНИЕ

Процессы на активном аноде в электролитической ячейке в зависимости от приложенного напряжения (при определенных параметрах электрической цепи) можно подразделить на пять режимов [1]: 1) низковольтного электролиза (классическая электрохимия) – $0 \div 20$ В; 2) коммутационный (прерыватель Венельта) – $20 \div 80$ В; 3) режим нагрева – $80 \div 270$ В; 4) электрогидродинамический – $270 - 330$ В; 5) режим контактных электрических разрядов – свыше 330 В.

Каждый из этих режимов в той или иной степени можно использовать для обработки и полировки металлических изделий. Низковольтный электролиз приводит к анодному растворению поверхности металлов и сплавов под действием электрического тока. Закономерности обработки подчиняются законам Фарадея. Выход по току в этом режиме в зависимости от вида металла или сплава изменяется от $15-20\%$ (для вольфрама) до $95-98\%$ (для меди). В промышленности существуют различные виды электрохимической обработки. Это электрохимическое полирование, прошивание; точение; объемное копирование; удаление заусенец и др.

В коммутационном режиме наблюдается интенсивное растворение активного электрода под действием импульсных электрических разрядов и интенсивных химических реакций, протекающих в парогазовой оболочке [2]. Этот режим можно использовать для получения иглообразных острий трудно обрабатываемых материалов, таких как вольфрам, молибден, иридий и др., или химических соединений, например LiB_6 , который используется в катодах электронно-лучевых трубок.

При воздействии электролитной плазмы на поверхность активного электрода в режиме нагрева и электрогидродинамическом режиме

специфическая эрозия анода может быть значительной [3]. При этом существуют узкие области напряжений с максимальной скоростью растворения, где условный выход по току увеличивается в $5-10$ раз по сравнению с низковольтным электролизным режимом. Если в электрохимии различают нерастворимые (инертные: из платины, графита, иридия) и растворимые (активные) электроды, то при образовании оболочки с электролитной плазмой это разграничение не действует. Особенности воздействия электролитной плазмы на поверхность активного электрода позволяют обрабатывать металлы в таких электролитах, в которых при обычном электролизе они не растворяются и выход по току весьма мал. Эти процессы нашли применение для полировки металлов в электролитной плазме [4].

Однако следует иметь в виду, что электрофизические и электрохимические процессы, протекающие в парогазовой оболочке между металлическим анодом и электролитным катодом, не всегда сопровождаются электрической эрозией и электрохимическим растворением. В некоторых случаях [5], в зависимости от материала анода и состава электролита, эти процессы приводят к образованию покрытий различной толщины на аноде как в режиме нагрева, так и в электрогидродинамическом режиме. В частности, этот эффект нашел широкое применение для микродугового оксидирования (МДО) деталей из алюминия, титана и других металлов [6, 7] в электрогидродинамическом режиме.

Специфическая эрозия поверхности анода используется не только для полировки, но и для снятия ранее нанесенных покрытий, например Ti с поверхности деталей [8].

Представляет интерес изучение возможности осуществления синхронного полирования в электролитной плазме металлического анода в электрогидродинамическом режиме и нанесения

медного покрытия на поверхность детали, служащей катодом.

При реализации способа полировки в электролитной плазме используют в основном водные растворы солей, при необходимости (в зависимости от материала активного электрода) – водные растворы кислот и щелочей. В случае полирования изделий из меди или медных сплавов [9] используют водный раствор аммонийных солей, содержащих фтористый аммоний и аммоний лимоннокислый одно-, двух-, трехзамещенный и другие составы при температуре электролита 60–90°C.

Медные покрытия [10], как правило, не служат самостоятельным покрытием ни для декоративных целей, ни для защиты стальных деталей от коррозии. Это связано с тем, что медь в атмосферных условиях легко окисляется, покрываясь налетом окислов. Однако, благодаря хорошему сцеплению осажденной меди с различными металлами, медные покрытия применяются в многослойных защитно-декоративных покрытиях в качестве промежуточного подслоя, а также для защиты стальных деталей от цементации.

Электролиты меднения подразделяют на кислые и щелочные. Из кислых электролитов используют сернокислые и борфтористоводородные. Их недостатком является невозможность непосредственного покрытия стальных и цинковых деталей вследствие контактного выделения меди, имеющей плохое сцепление с основным металлом. Поэтому перед меднением в кислых электролитах стальные детали предварительно меднят в цианистых электролитах или осаждают тонкий подслоя никеля. Для приготовления сернокислого электролита меднения растворяют медный купорос, фильтруют его в рабочую ванну и при непрерывном помешивании добавляют серную кислоту. При нанесении медных покрытий из сернокислого электролита медные аноды растворяются в основном с образованием двухвалентных ионов, которые, разряжаясь на катоде, осаждаются в виде металлической меди.

В электролите, омывающем металлическую медь, идет также химический обратный процесс: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2 \text{Cu}^+$. Накопление в растворе одновалентной меди в больших количествах приводит к сдвигу реакции влево, в результате чего выпадает металлическая губчатая медь.

К щелочным электролитам меднения относятся цианистые, пиррофосфатные и др. Цианистые медные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, мелкокристаллической структурой осадков, возможностью непосредственного меднения стальных деталей. Однако они характеризуются пониженным выходом по

току (не более 60–70%). Следует иметь в виду, что процессы на аноде и катоде осложняются, так как на практике электрохимические процессы проводят в условиях, отличных от стандартных.

На катоде процесс заключается в разряде двухвалентных и одновалентных ионов меди, но в связи с тем, что концентрация ионов одновалентной меди приблизительно в 1000 раз меньше концентрации ионов двухвалентной меди, то катодный процесс выглядит так: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$. Выход по току составляет почти 100% [10].

В режиме нагрева и электрогидродинамическом режиме электрический ток в прианодной области протекает от анода к электролитному катоду через сложную систему. Когда поверхностный слой на аноде отсутствует, существует переход: металл-газ-электролит. Когда же поверхностный слой сплошной и твердый и может быть проводником или полупроводником, переход будет следующим: металл-полупроводник-газ-электролит или металл-газ-электролит. Проводимость в этих случаях изменяется от электронной к смешанной: электронной и ионной и далее к ионной. При этом наряду со стационарными электрическими разрядами, протекающими между поверхностным слоем и электролитом, происходит распыление электролита с образованием электризованных микрокапель. Последние уменьшают величину парогазового слоя, что может привести к возникновению и протеканию импульсных разрядов. Эти разряды могут также возникать и непосредственно между анодом и электролитом на участках, где толщина оболочки становится достаточно малой. Под их действием, а также интенсивных электрохимических реакций на поверхности анода с элементами, входящими в состав электролита, элементы анода переходят в возбужденное и ионизированное состояние. Часть из них вступает в химические реакции с элементами водного раствора, а часть (под действием сил электрического поля) переносится на катод. Можно предположить, что элементы металлов, входящие в состав анода, при этом могут образовывать поверхностный слой на катоде. Состав образовавшегося покрытия на катоде обусловлен только элементами анода и не зависит от элементов, входящих в состав водного раствора.

Ввиду того, что режим нагрева в электролитной плазме используется в основном для термической и химико-термической обработки стальных деталей, синхронное образование поверхностного слоя в этом режиме на катоде не представляет особого интереса. Электрогидродинамический режим широко применяется для поли-

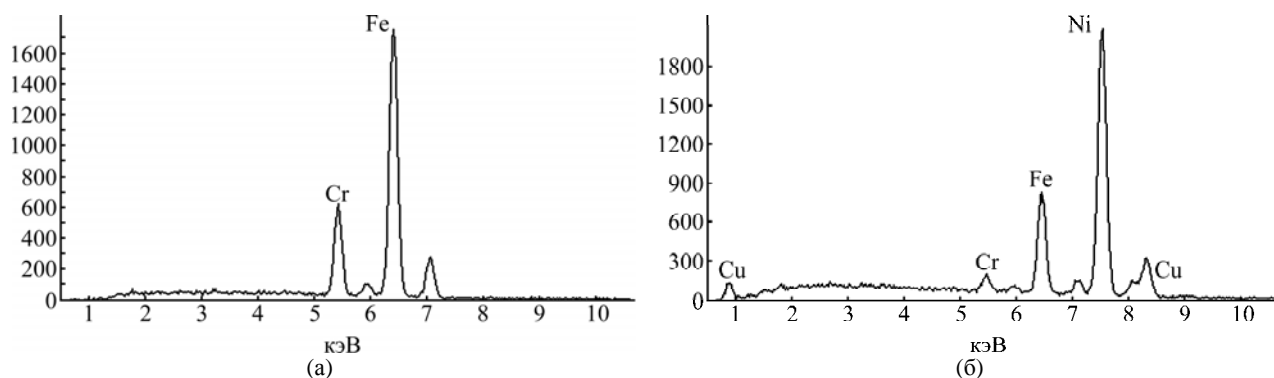


Рис. 1. Рентгеноспектральный анализ катода из нержавеющей стали (а) и никелированного железа (б).

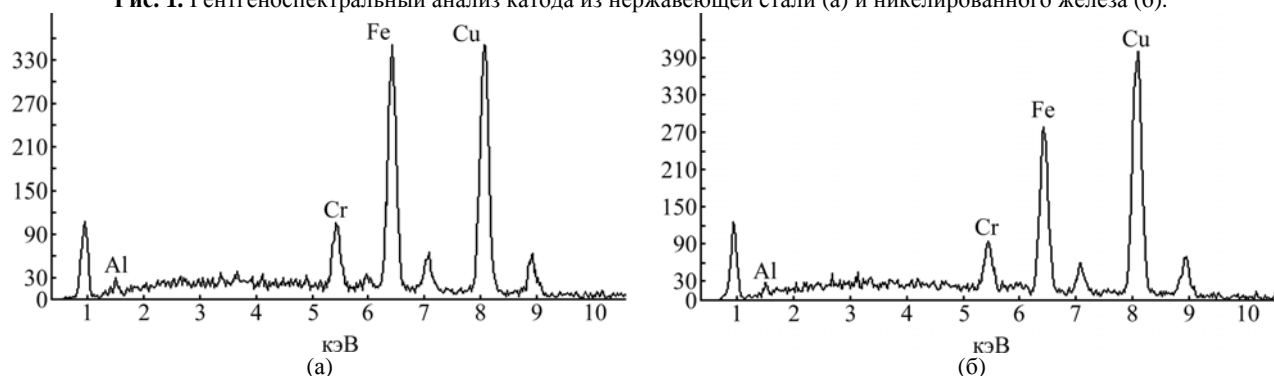


Рис. 2. Рентгеноспектральный анализ медненного катода (нержавеющая сталь) при времени обработки, мин: (а) – 2; (б) – 4.

ровки различных металлов и сплавов. Поэтому проведение экспериментов с целью получения поверхностного слоя на катоде элементами, входящими в состав анода и отсутствующими в используемом водном растворе, осуществлялось в этом режиме. Приведем некоторые из результатов исследований, проведенных для изучения процессов, протекающих на электродах электролитической ячейки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Представляет интерес анод, состоящий из двух-трех элементов и широко используемый в производстве. Таким материалом послужила латунь марки Л63, состоящая из меди и цинка, а для контроля – чистая медь. Активный электрод (анод) изготавливался в виде пластин размерами 60×15×3,5 мм и из прутков диаметром 8 мм, длиной 60 мм. Катод выполнялся из нержавеющей стали (рис. 1а) и никелированного железа (рис. 1б) в виде полуцилиндра размерами 150×80×0,3 мм. Химический состав анода и катода до и после обработки определялся рентгеноспектральным анализом.

Чистота поверхности анода определялась с помощью профилометра модели 130 производства «Завода «протон-МИЭТ».

Электролитом являлись водные растворы аммонийных солей (хлористого аммония, фтористого аммония, лимоннокислого аммония ((NH₄)₃C₆H₅O₇)) при температуре раствора 60–80°C. Время обработки изменялось от 2 до 10 минут. Напряжение на электродах ванны состав-

ляло 300–320 В, анодная плотность тока – 0,6–0,8 А/см².

Проведенные исследования показали, что в электролите, не содержащем соединений меди, в процессе полировки латуни синхронно осуществляется меднение поверхности катода (рис. 2, 3). После обработки поверхность анода имела зеркальный блеск. Класс чистоты поверхности анода возрос с 9-го до 11–12-го класса. Причем большего класса чистоты можно достичь путем повышения времени обработки.

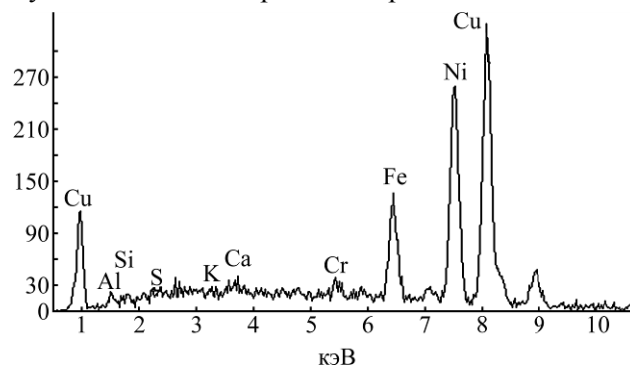


Рис. 3. Рентгеноспектральный анализ медненного катода (никелированная сталь). Время обработки – 3 мин.

Поверхность катода равномерно покрывается слоем меди как с внутренней, так и с внешней стороны. На рис. 2 представлены рентгенограммы катода из нержавеющей стали с нанесенным медным слоем в зависимости от времени обработки. Естественно, с увеличением времени обработки толщина медного покрытия возрастает. При длительности процесса 2 мин она составляет 3–4 мкм, а при 4 мин – 5–6 мкм. При этом следу-

ет учитывать, что при полировке анода в электролитной плазме в электролите находятся ионы меди и цинка. В первую очередь на поверхности катода разряжаются ионы того металла, величина электродного потенциала которого больше [10]. Таким образом, из раствора, содержащего ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , выделяется металлическая медь, которая менее активна и имеет большее значение стандартного электродного потенциала: $E^0(Cu^{+2}/Cu^0) = +0,34$ В, $E^0(Zn^{+2}/Zn^0) = -0,76$ В.

Для катода, выполненного из железа с никелевым покрытием (рис. 3), толщина медненного слоя составляет 4–5 мкм за время обработки 3 мин. Очевидно также, что толщина медненного покрытия (при постоянстве всех остальных параметров) определяется размерами катода. С уменьшением его площади в два раза толщина слоя возросла в 1,5–1,6 раза. По-видимому, здесь оказывает влияние возросшая катодная плотность тока.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить возможность синхронного (одновременного) полирования в электролитной плазме металлического анода в электрогидродинамическом режиме и нанесения медного покрытия на поверхность детали, служащей катодом. Установлено, что медные покрытия на катоде можно получать только за счет ионов, поступающих с анода, без использования электролитов, содержащих соединения меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дураджи В.Н. Особенности установления электрогидродинамического режима, используемого для полирования металлов в электролитной плазме. *Металлообработка*. 2013, (3), 35–40.
2. Лазаренко Б.Р., Фурсов С.П., Факторович А.А., Галанина Е.К., Дураджи В.Н. *Коммутация тока на границе металл-электролит*. Кишинев: Штиинца, 1971. 74 с.

3. Дураджи В.Н., Брянцев И.В., Товарков А.К. Исследование эрозии анода при воздействии на него электролитной плазмы. *ЭОМ*. 1978, (5), 13–17.
4. Куликов И.С., Ващенко С.В., Василевский В.И. Особенности электроимпульсного полирования металлов в электролитной плазме. *Вести АН Белоруссии. Серия физико-технических наук*. 1995, (4), 18–21.
5. Дураджи В.Н., Парсаданян А.С. *Нагрев металлов в электролитной плазме*. Кишинев: Штиинца, 1988. 216 с.
6. Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевичкий Б.И. Новое явление в электролизе. *Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1977, (5), 32–33.
7. Снежко Л.А., Бескровный Ю.М., Невкрытый В.И., Черненко В.И. Импульсный режим для получения силикатных покрытий в искровом разряде. *Защита металлов*. 1980, **16**(3), 365–367.
8. Горбатков С.А., Парфенов Е.В., Невьянцева Р.Р. Управление технологическим процессом электролитно-плазменного удаления покрытия. *Вестник УГАТУ*. 2003, **4**(1), 145–152.
9. Куликов И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я. *Электролитно-плазменная обработка материалов*. Минск: Беларуская навука, 2010. 232 с.
10. Вайнер Я.В., Дасоян М.А. *Технология электрохимических покрытий*. Ленинград: Машиностроение, 1972. 464 с.

Поступила 29.03.14

После доработки 17.06.14

Summary

This study examines an opportunity of a synchronous polishing of a metal anode in the electrolyte plasma in the electro-hydrodynamic mode as well as a possibility of deposition of a copper coating on a piece surface used as cathode. It is established that a copper coating on the cathode could be formed without usage of electrolytes containing copper compounds, but only by means of ions coming from the anode.

Keywords: electrolytic plasma, discharge, electrolysis, copper plating, coating, anode, cathode, X-ray analysis.

Электрические свойства тонкопленочных композитов на основе неполярного полиэтилена и твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$)

Ш. М. Гасанли, У. Ф. Самедова, А. Я. Иманова

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика,
e-mail: neytrino7@gmail.com; hasanli_sh@rambler.ru

Приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики (ВАХ) композитных резисторов (варисторов) на основе неполярного полиэтилена и твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$). Показано, что область более резкого роста тока в ВАХ описывается в рамках термополевого эффекта Пуля-Френкеля. Установлено, что с ростом процентного содержания наполнителя концентрация ионизованных центров N_i увеличивается $((1,1-3) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3})$, длина свободного пробега носителей заряда уменьшается $((5,6-2,2) \cdot 10^{-8} \text{ м})$, высота потенциальных ям уменьшается.

Ключевые слова: твердые растворы, композиты, ВАХ, потенциальная яма, эффект Пуля-Френкеля, проводимость.

УДК 549.2

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-технологических особенностей формирования биполярной проводимости в композитах и определение взаимосвязи между характеристиками композитного нелинейного резистора (варистора) с параметрами полимерной матрицы и наполнителя (диспергатора) являются актуальными задачами для разработки композитных варисторов нового поколения для микро- и наноэлектроники, электроэнергетики. Отметим, что разработка и создание различных полупроводниковых и композиционных варисторов позволяют расширить разработки аппаратуры и устройства с использованием различных активных диэлектриков, проявляющих варисторное свойство, то есть способность уменьшать свое сопротивление с увеличением приложенных электрических напряжений. В связи с этим особый интерес представляют полимерные композитные материалы типа полимер-металлоксидные, полимер-полупроводниковые, полимер с металлосодержащими наполнителями и т.д. [1–10].

В настоящее время особое внимание уделяется многокомпонентным полупроводниковым соединениям, которые обладают большим разнообразием электрофизических и оптических свойств по сравнению с элементарными и бинарными полупроводниками. Среди них особое место занимают полупроводники со структурой халькопирита (CuInSe_2) [11]. Введение атомов переходных элементов с незаполненными d -оболочками в тройные полупроводниковые соединения типа I-III-VI₂ приводит к получению новых материалов, сочетающих в себе как полу-

проводниковые, так и магнитные свойства. Возможность вариации их химического состава, условий синтеза, легирования позволяет управляемым образом получать материалы с широким спектром таких физических характеристик, как ширина запрещенной зоны, энергетическое положение полос излучения, тип проводимости и удельная электропроводность.

Настоящая работа посвящена изучению влияния объемного содержания наполнителя на вольт-амперные характеристики (ВАХ), электропроводность и на форму потенциальной ямы композитных нелинейных резисторов (варисторов) на основе неполярного полимера (ПЭ) и твердого раствора (ТВ) $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве компонентов композита использовались неполярный полиэтилен и твердый раствор $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$). Твердый раствор синтезировался из особо чистых элементов (индий марки Ин-000, селен ОСЧ 17-3, медь и марганец электролитические) в эвакуированных (0,1 Па) кварцевых ампулах при температуре 1100°C. Для приведения сплава в состояние, максимально близкое к равновесному, он подвергался отжигу при 600°C в течение 500 ч.

Композиты были получены из гомогенной смеси порошков путем горячего прессования. Содержание компонентов композита варьировалось в следующих соотношениях: 20% ТВ +80% ПЭ, 25% ТВ +75% ПЭ, 30% ТВ +70% ПЭ, 40%

ТВ +60% ПЭ. Способ получения материала предлагаемого состава для изготовления пленочных композитных варисторов состоит в следующем: компоненты шихты, состоящей из ТВ на основе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$) и ПЭ, в необходимом количестве взвешивают и измельчают до размеров частиц 60 мкм и менее в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Затем полученную смесь помещают в пресс-форму и подвергают горячему прессованию: а) вначале смешанную шихту под давлением $P = 1$ МПа подогревают до температуры плавления (160°C) в течение 3 минут; б) затем давление в прессе поднимают до $P = 15$ МПа, расплавленную шихту в течение 3 минут выдерживают при этом давлении; в) полученный пленочный композитный варистор охлаждают путем закалки в воде. При таком способе охлаждения пленки получаются более эластичными.

Толщина образцов составляла 140 мкм. Измерительные электроды диаметром 6 мм изготавливались нанесением на образцы серебряной пасты.

Выбор полиэтилена в качестве связующего объясняется хорошей изученностью электрофизических свойств данного материала, а наполнителя $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$) – с тем, что структурные позиции индия в халькопирите могут легко замещаться ионами железа, благодаря чему вероятность образования твердых растворов в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$) большая. Из анализа диаграммы состояния установлено [12], что растворимость FeSe в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ равна $\sim 17\%$, из дифрактограммы (рис. 1) видна однофазность твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$). Из рисунка видно, что кристаллическая структура соединения относится к упорядоченной структуре халькопирита, что следует из наличия типичных рефлексов типа (112), (220/204), (116/312), (316/332).

При комнатной температуре на всех образцах были исследованы вольт-амперные характеристики. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2.

В результате исследований обнаружено влияние содержания компонентов композита на вольт-амперные характеристики исследованных образцов. Так, например: 1) на образцах с содержанием 20% ТВ +80% ПЭ, 25% ТВ +75% ПЭ, 30% ТВ +70% ПЭ (рис. 1) ВАХ, за исключением композита 20% ТВ +80% ПЭ, носит сильно нелинейный характер, а именно наблюдается резкое возрастание (на 2–3 порядка) величины электрического тока с ростом приложенного напряжения.

Перед тем как объяснить механизм проводимости в исследованных композитах, отметим, что, согласно многочисленным работам [1–2, 6, 9], основная причина наблюдаемой нелинейности ВАХ в гетерогенных системах состоит в образовании потенциального барьера между частицами наполнителя и полимерной матрицы. Дело в том, что после синтеза композита характерным являются отсутствие непосредственного контакта частиц полупроводника (наполнителя) между собой и возникновение контактов типа полупроводник-полимер. Так как полимерная матрица и полупроводниковый наполнитель отличаются по своим электрическим свойствам (проводимость, диэлектрическая проницаемость, ширина запрещенной зоны), на границе раздела полимер-наполнитель возникает барьер. Происходит это следующим образом. Из-за того, что ширина запрещенной зоны полупроводника ($E_g = 0,95\text{--}1,0$ эВ) и полимера ($E_g > 3$ эВ) разная, после их контактирования из-за перемещения электронов из полупроводника в полимер происходит выравнивание уровней Ферми E_F . В свою очередь образование пространственных зарядов вблизи границы раздела приводит к изгибу зон и служит начальной стадией формирования электростатического потенциального барьера. При этом в области полимерного материала появляется избыточный заряд, распределенный в контактной области в зависимости от плотности и пространственного распределения центров локализации (захвата N_s ловушки) электронов. Таким образом, для того чтобы через границу раздела протекал электрический ток, электрон (дырка) должен преодолевать электростатический потенциальный барьер. Согласно работам [1–2, 6, 13–17], одним из путей выхода электрона (дырки) из потенциальной ямы является термополевая ионизация. В свою очередь высота потенциального барьера на границе раздела определяется формулой

$$\varphi = \frac{e^2 N_s b^2}{2\epsilon_{kom} \epsilon_0}, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; ϵ_{kom} – диэлектрическая проницаемость композита; b – ширина обедненного слоя; N_s – число глубоких состояний на границе, которые создают обедненный слой.

Как видно из формулы, высота барьера пропорциональна ширине обедненного слоя, и, следовательно, с увеличением содержания наполнителя в композиции она должна уменьшаться. Кроме того, высота барьера обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости композита. С увеличением содержания полупроводниковой фазы высота потенциального барьера

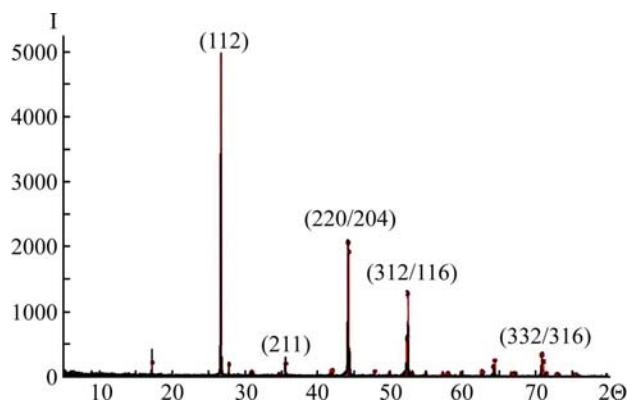


Рис. 1. Дифрактограмма $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x (x = 0,1)$.

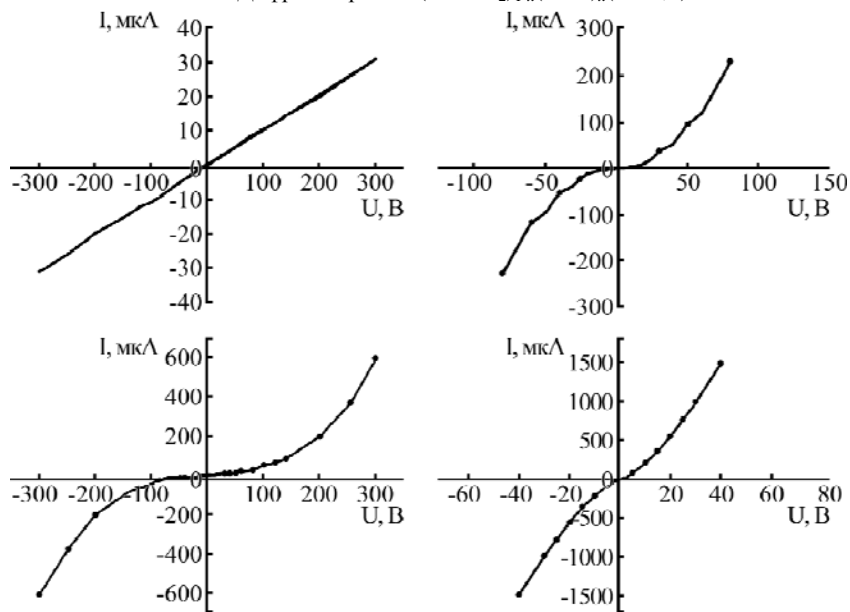


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики композитов:

1 – 20% ТВ + 60% PE; 2 – 25% ТВ + 70% PE; 3 – 30% ТВ + 75% PE; 4 – 40% ТВ + 80% PE (ТВ-10mol%FeSe + 90mol%CuInSe₂).

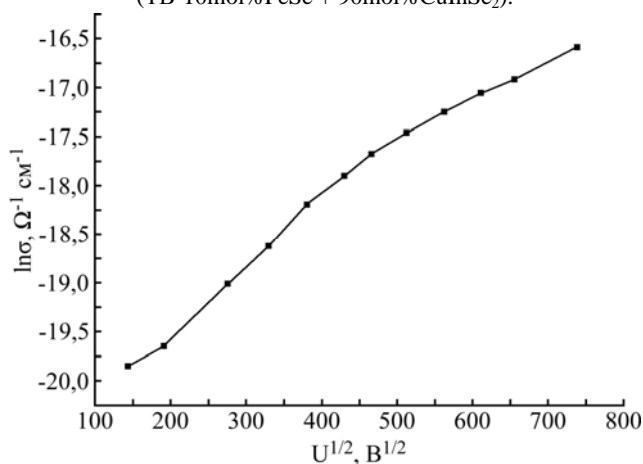


Рис. 3. Зависимость электропроводности от напряженности электрического поля в координатах

$\ln \sigma \sim \sqrt{U/h}$ при комнатной температуре для композита 25% ТВ + 75% PE (ТВ-10mol%FeSe + 90mol%CuInSe₂).

уменьшается (из-за уменьшения толщины полимерного слоя и роста диэлектрической проницаемости), образуется непрерывная цепочка полупроводниковых частиц, которая в электрическом поле может создавать ток, обеспечивая электропроводность композита.

Чтобы уточнить вклад полевой ионизации ловашек в перенос заряда в композитах, на рис. 3

для области резкого роста тока в вольт-амперной характеристике композита представлены рассчитанные зависимости электропроводности от электрического поля при комнатной температуре в координатах $\ln \sigma = f(U/h)^{1/2}$, то есть в координатах Пуля-Френкеля. Как видно из рисунка, экспериментальная зависимость электропроводности от электрического поля хорошо согласуется с

теорией термополевой ионизации Пуля-Френкеля [15]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\beta\sqrt{U/h}\right), \quad (2)$$

где β – коэффициент Френкеля; σ_0 – величина электропроводности при слабых полях; h – толщина образца,

$$\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}}, \quad (3)$$

где κ – коэффициент Больцмана; T – абсолютная температура; e – заряд электрона; ϵ – диэлектрическая проницаемость композита; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. По наклону этой зависимости определено значение $\beta = 2,1 \cdot 10^{-2} (\text{см/В})^{1/2}$, которое хорошо согласуется с литературными данными [17].

Согласно работам [15, 17], минимальное значение электрического поля, соответствующее началу нелинейной зависимости $\sigma(E)$, содержит информацию о концентрации ионизованных центров (ловушек) N_t , ответственных за термополевую ионизацию и проводимость композитной системы. Согласно формуле [17]:

$$N_t = \left(\frac{2e}{kT\beta\sqrt{E_{кр}}}\right)^3. \quad (4)$$

По значениям минимального электрического поля $E_{кр.}$, при котором начинается нелинейная зависимость электропроводности σ от поля $E_{кр.}$, по формуле (4) были определены концентрации ионизованных центров N_t в исследованных композитах (см. таблицу). Из таблицы видно, что с ростом процентного содержания наполнителя в композитах N_t увеличивается.

Таблица

10mol%FeSe + 90mol%CuInSe ₂ (ТВ)		
Образец	$N_t \cdot 10^{22}, \text{м}^{-3}$	$\Lambda \cdot 10^{-8}, \text{м}$
20% ТВ	1,1	5,6
25% ТВ	1,5	4
30% ТВ	2	3,5
40% ТВ	3	2,2

Ценную информацию о структуре центров захвата можно получить, если известна форма кривой потенциальной энергии $\varphi(x)$ взаимодействия изучаемого центра с электроном (дыркой), то есть, зная ее, можно определить пространственное распределение заряда вблизи примесного центра или ловушки (с учетом уравнения Пуас-

сона). Согласно работам [13], эта связь выражается с помощью формулы

$$\varphi(x) = -\frac{kT\beta}{2}\sqrt{E} = -eE_x, \quad (5)$$

где

$$x = \frac{kT\beta}{2e\sqrt{E}}. \quad (6)$$

Используя экспериментальные данные, с помощью формул (5) и (6) были определены формы потенциальных ям ловушек для исследованных композитов (рис. 4), позволяющих оценить параметры центров захвата носителей заряда. Из рисунка видно, что в исследованных композитах с ростом электрического поля и процентного содержания наполнителя высоты потенциальных ям уменьшаются.

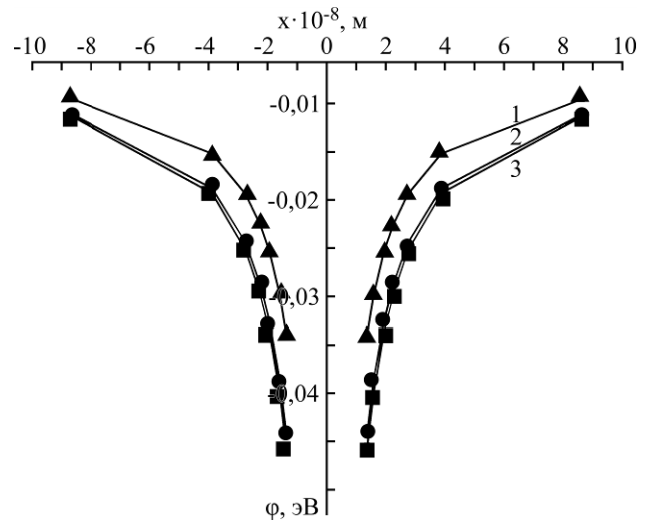


Рис. 4. Форма потенциальных ям, связанных с электронными ловушками для композитов: 1 – 40% ТВ + 60% ПЭ; 2 – 30% ТВ + 70% ПЭ; 3 – 25% ТВ + 75% ПЭ; (ТВ – 10mol%FeSe + 90mol%CuInSe₂).

Отметим, что влияние сильного электрического поля на электропроводность обусловлено тем, что носитель заряда (электрон), связанный с локальным уровнем, находится по отношению к зоне проводимости в потенциальной яме, а высота последней при наличии сильного электрического поля уменьшается на величину, определяемую формулой

$$\Delta E = -\frac{2e\sqrt{eE}}{\sqrt{4\pi\epsilon\epsilon_0}}. \quad (7)$$

На основе экспериментального значения диэлектрической проницаемости для композита 25% ТВ + 75% ПЭ по формуле (7) были рассчитаны зависимости ΔE от напряженности электрического поля (рис. 5). Из рисунка видно, что высота потенциальной ямы ΔE линейно уменьшается с ростом напряженности электрического поля.

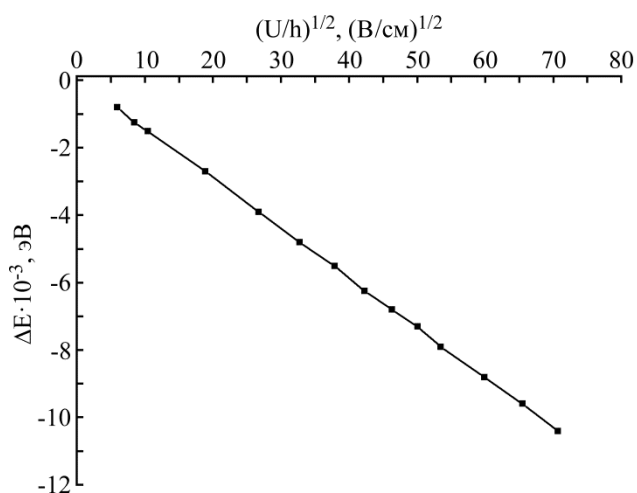


Рис. 5. Зависимость высоты потенциальной ямы от $\sqrt{U/h}$ для композита 25% ТВ +75%РЕ (ТВ-10mol%FeSe + 90mol%CuInSe₂).

Действительно, для того чтобы электрон покинул центр, должно выполняться условие $\varepsilon_e > E_0 - \Delta E$ (где E_0 – глубина уровня, на котором локализован электрон; ΔE – уменьшение высоты потенциальной ямы под действием электрического поля). Необходимо, чтобы электрон сохранил энергию до того момента, когда он минует точку перевала и не потеряет ее при тепловых соударениях. Это может быть лишь в тех случаях, когда длина свободного пробега электрона больше эффективных размеров потенциальной ямы. При этом длина свободного пробега носителей была определена по формуле (8) [13]:

$$\lambda = \frac{kT\beta}{2e} \frac{1}{\sqrt{E_a}}. \quad (8)$$

Как видно из таблицы, для всех композитов величина длины свободного пробега носителей заряда с ростом процентного содержания наполнителя уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены результаты исследований вольт-амперных характеристик композитных резисторов (варисторов) на основе неполярного полиэтилена и твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$). Анализ зависимости $\ln \sigma = f(U/h)^{1/2}$ показывает, что ток в нелинейной области ВАХ в композитах обусловлен термополевым эффектом Пуля-Френкеля. Из наклона зависимости $\ln \sigma = f(U/h)^{1/2}$ найдено значение коэффициента Френкеля β .

Для исследованных композитов вычислены значения концентрации ионизованных центров (ловушек) N_i , а также длина сводного пробега носителей заряда λ . Показано, что с ростом процентного содержания наполнителя концентрация

ионизованных центров (ловушек) N_i увеличивается, а длина свободного пробега носителей заряда уменьшается.

Для композитов определены формы потенциальных ям и показано, что рост процентного содержания наполнителя приводит к уменьшению высоты потенциальных ям. Установлено, что высота потенциальной ямы ΔE линейно уменьшается с ростом напряженности электрического поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квасков В.Б. *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью*. М.: Энергоатомиздат, 1988. 127 с.
2. Валеев Х.С., Квасков В.Б. *Линейные металлоксидные полупроводники*. М.: Энергоиздат, 1983, 260 с.
3. Мамедов Г.А., Курбанов М.А., Татардар Ф.Н. Пьезоэлектрические композиты с высокой устойчивостью пьезомодуля к воздействиям механического и температурного полей. *ФТТ*. 2010, **52**(6), 1067–1074.
4. Липатов Ю.С. *Физико-химия наполненных полимеров*. Киев: Наукова думка, 1967. 232 с.
5. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М., Польский А.И., Киргизов В.В. Микроструктура и свойства наногранулированных пленок Co-Sm-O. *ФТТ*. 2003, **45**(12), 2198–2203.
6. Горелов В.П., Пугачев Г.А. *Композиционные резисторы для энергетического строительства*. Новосибирск: Наука, СО РАН, 1989. 214 с.
7. Хейванга В. *Аморфные и поликристаллические полупроводники*. М.: Мир, 1987. 160 с.
8. Hasanli Sh.M., Samedova U.F., Bayramov Ch.B. Electrophysical Characteristics of Composite Varistors Based on Chalcopyrite Phases of the CuInSe₂ Type. *Proceedings International Conference for Applications of Traditional and High Performance Materials in Harsh Environments*. January 18, 2010. Sharjah, UEA, 186–192.
9. Hashimov A.M., Hasanli Sh.M., Mehdizadeh R.N., Bayramov Kh.B., Azizova Sh.M. Zink Oxide and Polymer Based Composite Varistors. *Physica Status Solidi*. 2006, (8), 2871–2875.
10. Gashimov A.M., Gasanly Sh.M., Samedova U.F. Electric Properties of Thin-film Composite Resistors on the Basis of CuInSe₂-MnSe and CuInSe₂-FeSe Chalcopyrite Compounds. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(1), 75–79.
11. Герменок В.Ф., Ильчук Г.А., Никитин С.Е., Рудь В.Ю., Рудь Ю. Получение и фотоэлектрические свойства гетеропереходов ZnO-Cu(In,Ga)Se₂. *ФТП*. 2005, **39**(2), 218–222.
12. Мирзоева Р.Дж., Аллазова Н.М., Бабанлы М.Б. Исследование системы CuInSe₂-FeSe. *Universitetinin Xəbərləri*, Bakı. 2005, (1), 20–25.
13. Сардарли Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Гусейнов Э.К., Салманов Ф.Т., Садяров Г.Р.

Особенности проводимости γ -облученных кристаллов TlGaTe_2 с нанопочечной структурой. *ФТП*. 2010, **44**(5), 610–614.

14. Новиков Ю.Н. Эффект Пула-Френкеля с учетом многофотонной ионизации глубоких центров в аморфном нитриде кремния. *ФТТ*. 2005, **47**(12), 2142 с.
15. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. М.: Наука, 1975. 217 с.
16. Базанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М. Влияние атомной структуры на диэлектрические свойства наноматериалов. *Доклады Академии наук*. 2009, **428**(3), 322–324.
17. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б. Термополевой эффект Френкеля в слоистых монокристаллах MnGaInS_4 . *ФТП*. 2007, **41**(1), 17–20.
18. Vlasov D.V. PVC Composite Internal Process of Current-voltage Time Delay Formation and Conductivity Levels Lifetimes. URL: <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1307/1307.3058.pdf>

Поступила 26.02.14
После доработки 29.05.14

Summary

The paper presents the results of investigations of the current-voltage characteristics (CVC) of composite resistors (varistors) based on non-polar polyethylene (PE) and the solid solution of $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0.1$). The analysis shows that the current in the nonlinear region of the CVC in the composites is conditioned by the Poole-Frenkel effect. The values of the concentration of ionized centers (traps) N_t , and the length of the composite path of charge carriers λ have been determined for the studied composites. It is shown that the higher the filler percentage, the higher the concentration of ionized centers (traps) N_t , and the shorter the length of a free path of the charge carriers. The forms for the composites have been defined and it is shown that an increase in the percentage of the filler content leads to the reduction in the height of the potential wells. It has been established that the height of the potential well ΔE linearly decreases with the rise of the electric field intensity.

Keywords: solid solution, composite, current-voltage characteristic, potential well, Poole-Frenkel effect, conductivity.