

Г. Д. Копосов, А. В. Тягунин, Т. А. Яковлева

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ЛЕД—ПЕСОК

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (соглашение № 14.В37.21.0891, соглашение № 14.В37.21.0242)

Обнаружено увеличение приведенных к объемному льду значений электрической проводимости при добавлении песка к гранулированному льду. Получены температурные зависимости проводимости по ориентационным и ионным дефектам. Установлено, что добавление песка к гранулированному льду приводит к увеличению проводимости по ориентационным дефектам в широком температурном интервале.

Ключевые слова: композит лед—песок, гранулированный лед, температурная зависимость удельной проводимости.

G Kuposov, A. Tyagunin, T. Yakovleva

Electrophysical Properties of Ice—Sand Composites

An increase has been found in the values of electric conductivity given to ice volume when sand is added to the granulated ice. Temperature dependences of conductivity on orientation and ionic defects have been identified. It is established that sand addition to the granulated ice leads to increase in conductivity on orientation defects in a wide temperature interval.

Keywords: ice–sand composite, granulated ice, temperature dependence of the specific conductivity.

В последнее время получению и изучению композитных материалов уделяется огромное внимание. Это связано с тем, что физические свойства таких материалов бывают весьма специфичны, что дает возможность использовать их в промышленности. Однако создание композитных материалов позволяет не только получить новые свойства, но и усилить те, которые существуют у веществ, входящих в их состав. Так, например, в статье [2] было показано, что в композите гранулированный лед—песок большое влияние на его теплофизические свойства оказывает квазижидкий слой, находящийся на поверхности льда.

Анализ литературы показал, что изучению композитов лед—песок не уделяется особого внимания, хотя подобного рода смеси образуются в естественных условиях, когда осадки в виде снега или града перемешиваются с песком под действием ветра. Монографии [6; 1; 3] в основном посвящены изучению свойств объемного льда.

Целью данного исследования является изучение электрофизических свойств композита гранулированный лед—песок и сравнение их с электрофизическими свойствами входящих в его состав компонент.

Гранулированный лед получался путем осаждения капель дистиллированной воды, полученных с помощью пульверизатора, в жидкий азот. Размер полученных гранул составлял не более 90 мкм и достигался настройкой пульверизатора и контрольными измерениями размеров гранул.

Исследования электрофизических свойств композита лед—песок проводились с помощью измерительного конденсатора в электрических полях частотой 0,1; 1 и 10 кГц. В основе методики лежат исследования температурных зависимостей проводимости (G)

заполненного дисперсной средой конденсатора с использованием измерителя иммитанса Е7-14.

На основании измеренной проводимости G плоского конденсатора, которая рассчитывается по формуле $G = \sigma \frac{S}{d}$, где S — площадь электродов ячейки, а d — расстояние между электродами, оценивалась удельная электрическая проводимость σ ДС. Приведенные значения ко льду рассчитывались по формуле $\sigma^{np} = \frac{\sigma_{изм}}{V_l}$, где $\sigma_{изм}$ — измеренные эффективные значения удельной электрической проводимости, V_l — относительное объемное содержание льда ($V_l = \frac{V_l}{V}$).

В исследуемом композите проводящей средой является лед. Лед — протонный полупроводник [3], электрические свойства которого определяются движением протонов по сетке водородных связей. Электрический ток во льду — это направленное перемещение ионных (H_3O^+ , OH^-) и ориентационных (L^-, D^+) дефектов [1; 5]. Если представить подобный материал как систему изолированных частиц, то при исследовании концентрационных зависимостей электрической проводимости должен наблюдаться перколяционный скачок.

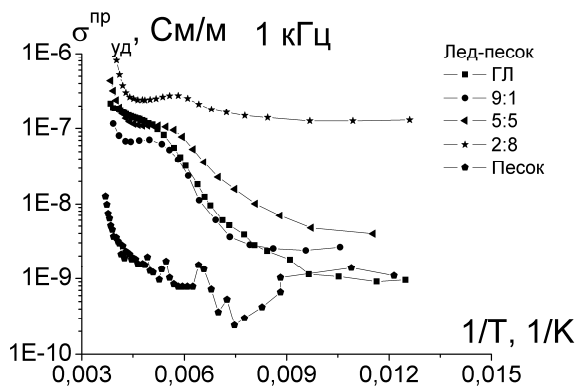


Рис. 1. Температурные зависимости приведенной удельной электрической проводимости композита лед—песок

На рис. 1 представлены температурные зависимости приведенной к значениям объемного льда удельной электрической проводимости в области отрицательных температур на частоте 1 кГц для композита лед—песок с различным соотношением компонент, а также для песка и гранулированного льда в чистом виде.

Теоретической базой для анализа электрической проводимости являются теории Дебая и Жаккарда.

В соответствии с теорией Дебая

$$\sigma = \sigma_\infty - \frac{\sigma_\infty - \sigma_s}{1 + j\omega\tau}$$

предельным значениям при $\omega \rightarrow \infty$, индексы “S” — при $\omega \rightarrow 0$, τ — время релаксации, ω — частота переменного электрического поля. Действительная часть комплексной электрической проводимости $\sigma_1 = \sigma_\infty - \frac{\sigma_\infty - \sigma_s}{1 + \omega^2\tau^2}$. Измеряя σ_1 на трех частотах и решая систему

из трех уравнений, можно найти характеристические параметры дебаевской модели: статическую проводимость σ_s , высокочастотную проводимость σ_∞ и время релаксации τ .

На рис. 2 представлены результаты расчета характеристических параметров σ_s и σ_∞ для композита лед—песок.

В диапазоне температур 150÷200 К наблюдается экспоненциальный рост σ_∞ с энергией активации, представленной в табл. 1.

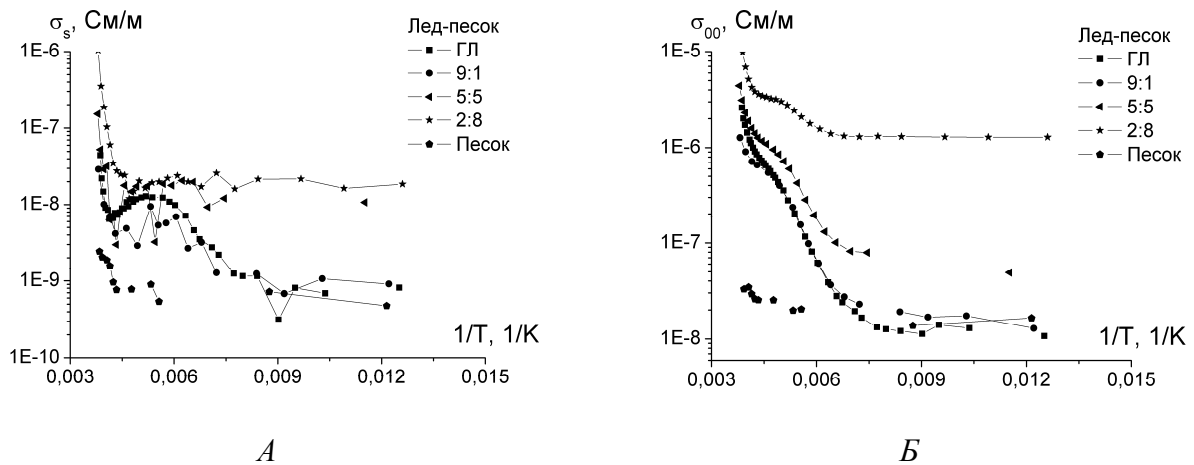


Рис. 2. Температурные зависимости дебаевской (А) низкочастотной и (Б) высокочастотной проводимости механической смеси гранулированный лед — песок при различных соотношениях компонент

Таблица 1

Энергия активации высокочастотной удельной электрической проводимости механической смеси гранулированный лед—песок

	Соотношение объемов лед—песок в смеси			
	10:0	9:1	5:5	2:8
Энергия активации ΔE, эВ	0,146	0,149	0,119	0,049

Из табл. 1 видно, что энергия активации высокочастотной удельной электрической проводимости уменьшается с увеличением содержания песка в смеси и в целом существенно меньше, чем для объемного льда.

Полуфеноменологическая теория электрофизических свойств льда была предложена Жаккардом [5]. Основные положения этой теории были изложены в обзоре М. П. Тонконогова [4] и монографии В. Ф. Петренко и Р. В. Витворда [6].

В соответствии с этой теорией для электрической проводимости льда справедливы следующие соотношения:

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{op} + \sigma_{ион} ; \frac{e^2}{\sigma_s} = \frac{e_{ион}^2}{\sigma_{ион}} + \frac{e_{op}^2}{\sigma_{op}}.$$

Здесь σ_{op} и $\sigma_{ион}$ — соответственно вклады в электрическую проводимость ионных (H_3O^+ и OH^-) и ориентационных (L и D) дефектов, $e_{ион}$ и e_{op} — эффективные заряды ионных и ориентационных дефектов. Заметим, что $\frac{e_{ион}}{e} = 0,62$, $\frac{e_{op}}{e} = 0,38$ [2; 6].

Введя обозначение $X = \sigma_{op} / \sigma_{ион}$, получаем квадратное уравнение для нахождения X :

$$0,62^2 X^2 + \left(0,62^2 + 0,38^2 - \frac{\sigma_{\infty}}{\sigma_s} \right) X + 0,38^2 = 0.$$

Применение данной теории позволило найти отношение проводимостей по ориентационным и ионным дефектам σ_{op} и $\sigma_{ион}$ (рис. 3).

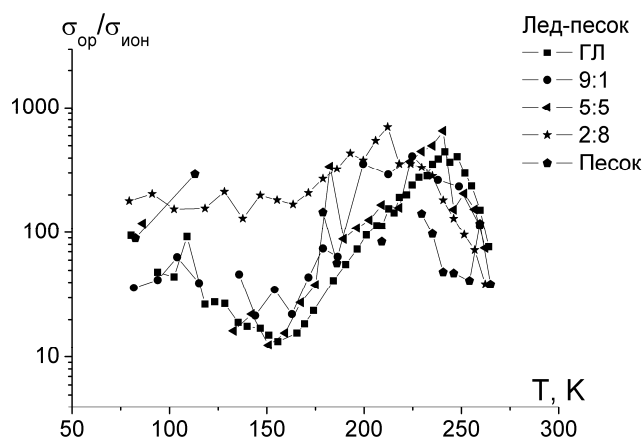


Рис. 3. Температурные зависимости отношения проводимостей по ориентационным и ионным дефектам для композита лед—песок

Добавление песка к гранулированному льду приводит к следующим изменениям:

- в диапазоне температур 80÷220 К $\sigma_{op} / \sigma_{ион}$ увеличивается;
- максимум отношения смещается от 250 К к 230 К;
- при температурах выше температуры максимума добавление песка понижает значения $\sigma_{op} / \sigma_{ион}$.

Используя полученные значения $X = \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ и ранее полученные значения σ_{∞} на основе

уравнения $\sigma_{\infty} = \sigma_{op} + \sigma_{ион}$, получаем значения σ_{op} и $\sigma_{ион}$.

Температурные зависимости σ_{op} и $\sigma_{ион}$ для композита лед—песок представлены на рис. 4.

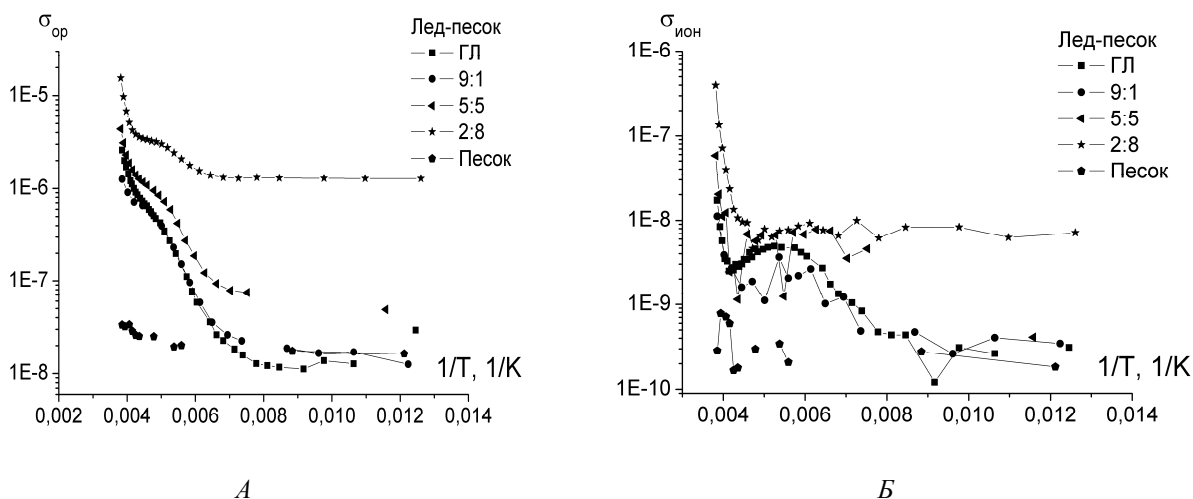


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости (А) по ориентационным и (Б) ионным дефектам для композита лед—песок

Необычным выглядит тот факт, что добавление песка к гранулированному льду приводит к повышению σ_{op} (в 200 раз при соотношении смешиваемых объемов лед—песок 2:8).

Изменения $\sigma_{ион}$ менее значительны. Добавление песка к гранулированному льду уменьшает диапазон температурных изменений $\sigma_{ион}$, как и $\sigma_{ор}$.

На основании теории Дебая было рассчитано и время релаксации удельной электрической проводимости, температурные зависимости которого представлены на рис. 5.

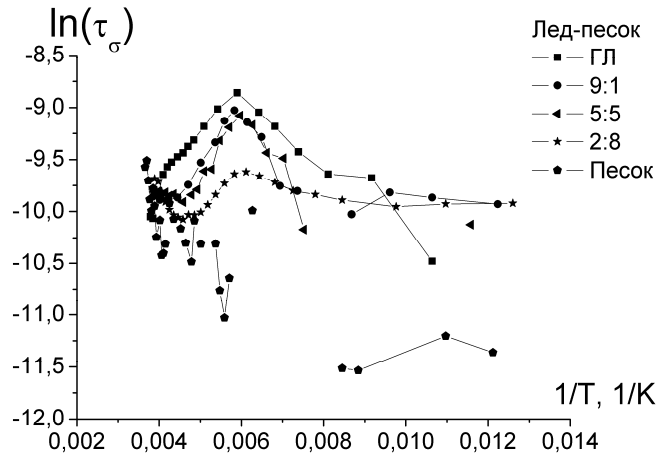


Рис. 5. Температурные зависимости дебаевского времени релаксации удельной проводимости для композита лед—песок

Влияние добавления песка к гранулированному льду приводит к следующему:

- время релаксации уменьшается (исключение составляет лишь соотношение объемов лед—песок 6:4);
- уменьшается величина максимума и, как следствие, — разница между величинами максимума и минимума;
- начиная с соотношения смешиваемых компонент 7:3, при $T = 230$ К появляется минимум. В диапазоне температур 160÷250 К наблюдается экспоненциальное уменьшение по

закону $\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E_\tau}{kT}}$ с энергией активации, представленной в табл. 2.

Таблица 2

Энергия активации релаксационного процесса ΔE_τ

	Соотношение объемов лед—песок в смеси			
	10:0	9:1	5:5	2:8
$\Delta E_\tau, \text{эВ}$	0,037	0,056	0,057	0,01

Учитывая $\sigma_{ор} = \frac{qn\tau}{m^*}$, можно сделать вывод о том, что температурная зависимость определяется двумя процессами: генерацией ориентационных дефектов и температурной зависимостью времени релаксации. Первый из указанных процессов характеризуется

$n = n_0 e^{-\frac{\Delta E_n}{2kT}}$, а второй — $\tau = \tau_0 e^{-\frac{\Delta E_\tau}{kT}}$, где ΔE_τ — значения, приведенные в табл. 2. На втором участке для σ_{op} имеем $\sigma_{op} = \sigma_{op0} e^{-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}}$, где ΔE_σ — значения, приведенные в табл. 1.

Из этого следует, что $\Delta E_\sigma = \frac{\Delta E_n}{2} - \Delta E_\tau$.

Отсюда можно определить ΔE_n для механической смеси гранулированный лед—песок при различных соотношениях компонент. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Энергия активации ΔE_n

	Соотношение объемов лед—песок в смеси			
	10:0	9:1	5:5	2:8
ΔE_n , эВ	0,366	0,41	0,352	0,118

Таким образом:

а) обнаружено увеличение приведенных к объемному льду значений электрической проводимости при добавлении песка к гранулированному льду;

Вероятнее всего этот факт связан с тем, что гранулы песка покрыты пленкой воды в результате перехода КЖС с поверхности гранул льда, которая создает проводящие дорожки;

б) по результатам определения дебаевских характеристик (σ_s и σ_∞) были получены температурные зависимости проводимости по ориентационным и ионным дефектам, которые показали, что добавление песка к гранулированному льду приводит к увеличению проводимости по ориентационным дефектам во всем интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 170 с.
2. *Копосов Г. Д., Тягунин А. В.* Влияние пленок квазжидкого слоя на поверхности льда на теплофизические свойства дисперсных сред на основе гранулированного льда // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. 2012. №144. С. 36–45.
3. *Маэно Н.* Наука о льде. М.: Мир, 1988. 232 с.
4. *Тонконогов М. П.* Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 24–54.
5. *Jaccard C.* Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace // Helv. Phys. Acta. 1959. Vol. 32. F. 2. P. 89–128.
6. *Petrenko V. F., Whitworth R. W.* Physics of ice. NY: Oxford University Press, 2006. 373 p.

REFERENCES

1. *Zatsepina G. N.* Fizicheskie svojstva i struktura vody. M.: Izd-vo MGU, 1987. 170 s.
2. *Koposov G. D., Tjagunin A. V.* Vlijanie plenok kvazizhidkogo sloja na poverhnosti l'da na teplofizicheskie svojstva dispersnyh sred na osnove granulirovannogo l'da // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal. 2012. № 144. S. 36–45.
3. *Maeno N.* Nauka o l'de. M.: Mir, 1988. 232 s.

4. Tonkonogov M. P. Dijelektricheseskaja spektroskopija kristallov s vodorodnymi svjazjami. Protonnaja relaksatsija // UFN. 1998. T. 168. № 1. S. 24–54.
5. Jaccard C. Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace // Helv. Phys. Acta. 1959. Vol. 32. F. 2. P. 89–128.
6. Petrenko V. F., Whitworth R. W. Physics of ice. NY: Oxford University Press, 2006. 373 p.

Д. А. Рычков, А. Е. Кузнецов, А. А. Рычков

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРЕТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРИХЛОРИДОМ ФОСФОРА

Исследованы особенности стабилизации электретного заряда в пленках полиэтилена, модифицированных парами трихлорида фосфора. Анализ результатов измерений проведен в рамках разработанной феноменологической модели метода термостимулированного восстановления поверхностного потенциала. Показано, что в результате модификации поверхности полиэтиленовых пленок трихлоридом фосфора существенно возрастает эффективность захвата электретного гомозаряда в приповерхностных слоях полимера; положение центроида объемного заряда накапливающегося в районе интерфейса полимер–металл смещается в глубь пленки.

Ключевые слова: электреты, стабильность заряда, восстановление электретного потенциала, модификация поверхности, ловушки.

D. Rychkov, A. Kuznetsov, A. Rychkov

Thermally Stimulated Electret Surface Potential Recovery in Polyethylene FILMS Modified in Phosphorus Trichloride Vapor

The characteristic features of the electret charge stabilization on polyethylene films modified in phosphorus trichloride vapor have been investigated. The experimental results have been analyzed in the framework of the developed phenomenological model for thermally stimulated surface potential recovery. It has been shown: that the surface modification of polyethylene films with phosphorus trichloride results in considerable improvement of charge trapping in near-surface layers of the polymer; that the position of the space-charge centroid near the polymer-metal interface is shifted further into the bulk of the film.

Keywords: electrets, charge stability, electret potential recovery, surface modification, traps.

В работах [2; 3] было показано, что за счет химической модификации поверхности пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) рядом реагентов удается существенно повысить их способность сохранять накопленный гомозаряд. Феноменологически эффект стабилизации гомозаряда в получаемых таким способом электретных материалах объясняется формированием на модифицированной поверхности энергетически глубоких ловушек, способных длительно удерживать захваченные на них заряды. Цель данной работы состояла в получении дополнительной информации о механизмах стабилизации электретного заряда в пленках ПЭВД, модифицированных парами трихлорида фосфора.

Исследовались пленки ПЭВД марки 10203-003 (ГОСТ 16337-70) номинальной толщиной 120 мкм. Химическую модификацию полимерных пленок осуществляли методом