

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 51+53
ББК 22.1+22.3
Ф94

**VI Международная школа-конференция
для студентов, аспирантов и молодых ученых
«Фундаментальная математика
и ее приложения в естествознании»**

(Уфа, 9-13 октября 2013 г.)

СБОРНИК ТРУДОВ

ТОМ II

ФИЗИКА

Научные статьи

У ф а
РИЦ БашГУ
2013

Сборник издан при финансовой поддержке РФФИ
(проект № 13-01-06832_мол_г) и за счет внебюджетных средств БашГУ

Редакционная коллегия:

д-р физ.-мат. наук, проф. **Е.Г. Екомасов** (*отв. редактор*);
канд. физ.-мат. наук, доц. **Ф.К. Закирьянов**;
аспирант **Л.А. Габдрахманова**

VI Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 9-13 октября 2013 г.): сборник трудов: в 3 т. Т. 2. Физика. / отв. ред. Е.Г. Екомасов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2013. -228 с.

ISBN 978-5-7477-3364-0

В сборнике трудов помещены научные статьи участников VI Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» 2013 г. Научные статьи воспроизводятся с представленных авторами оригиналов.

УДК 51,53
ББК 22.1+22.3

ISBN 978-5-7477-3364-0

© БашГУ, 2013 г.

УДК 621.314.1

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИСУЛЬФОНА**

Абдрахманов Н.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Образцы для исследования электрических и оптических свойств сульфида висмута представляют собой структуру SnO–Bi₂S₃–Bi. Толщина Bi₂S₃ составляет порядка одного микрона. Использование в качестве контакта SnO объясняется необходимостью иметь прозрачный электрод в видимом и ближнем ИК - диапазоне. На рис.1 представлена зависимость электропроводности слоя Bi₂S₃ от температуры. По зависимости логарифма электропроводности от температуры была определена энергия активации, которая составила около 1 эВ. Анализ полученных данных по оптическим и температурным исследованиям показывает, что термическая ширина запрещенной зоны соответствует 1 эВ, а оптическая – 1,5 эВ что хорошо согласуется с данными по исследованию указанных свойств на объемных кристаллах Bi₂S₃.

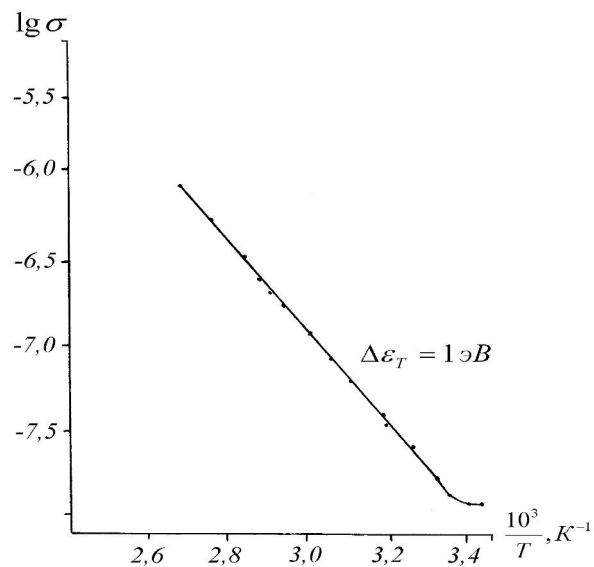


Рис.1. Зависимость электропроводности слоя Bi₂S₃ от температуры

С целью исследования свойств композита ПЭС/Bi₂S₃ были изготовлены структуры типа металл–диэлектрик–металл, где в качестве диэлектрика используется система ПЭС–сульфид висмута. Electroдами служили серебряный полимерный композит и двуокись олова.

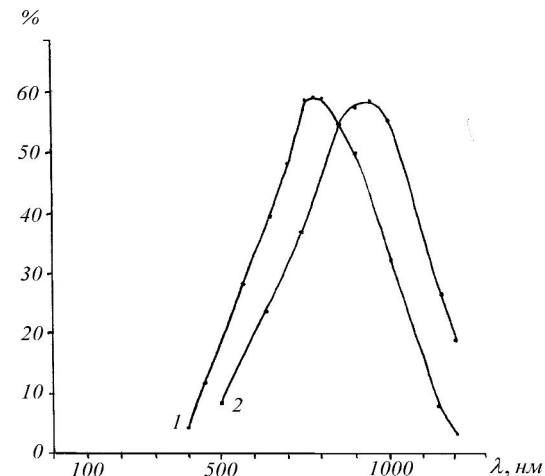


Рис. 2. Спектральная характеристика фотопроводности Bi₂S₃ (кр.1) и композита ПЭС/ Bi₂S₃ (кр.2)

На рис. 2 представлена спектральная характеристика фотопроводности композита и Bi₂S₃. Из рисунка следует, что максимум электропроводности наблюдается при длине волны равной 800 нм для Bi₂S₃ и 985 нм для композита. Максимум фотопроводности для чистого Bi₂S₃ соответствует энергии 1,6 эВ, т.е. лежит выше края поглощения в Bi₂S₃, определенного по спектру пропускания. Последнее объясняется зависимостью концентрации фотоэлектронов от толщины плёнки и коэффициента поглощения α .

На рис. 3 представлена зависимость электропроводности от температуры для системы полиэфирсульфон/Bi₂S₃. На зависимости логарифма проводимости от обратной температуры наблюдается два линейных участка в диапазоне температур 18-32°C и 70-100°C. Вид представленной характеристики соответствует температурной зависимости электропроводности для полупроводников. Энергия активации ε_a , определенная на соответствующих участках равна 1,3 эВ и 0,2 эВ.

Частотная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ характеризуется кривыми 1,2,3 на рис. 4.

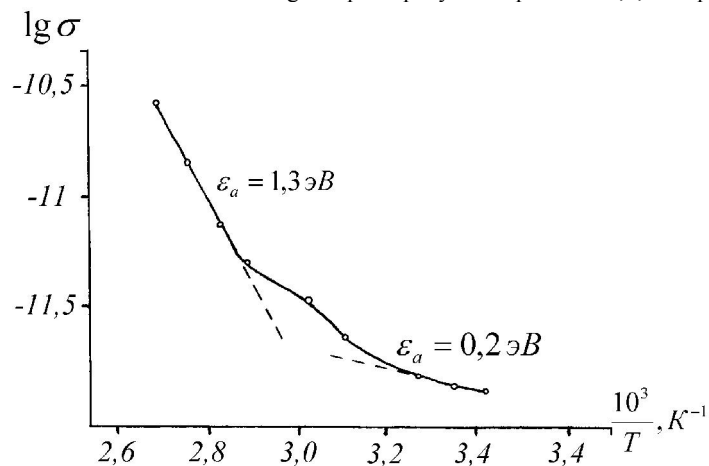


Рис. 3. Зависимость электропроводности от температуры для композита ПЭС- Bi_2S_3

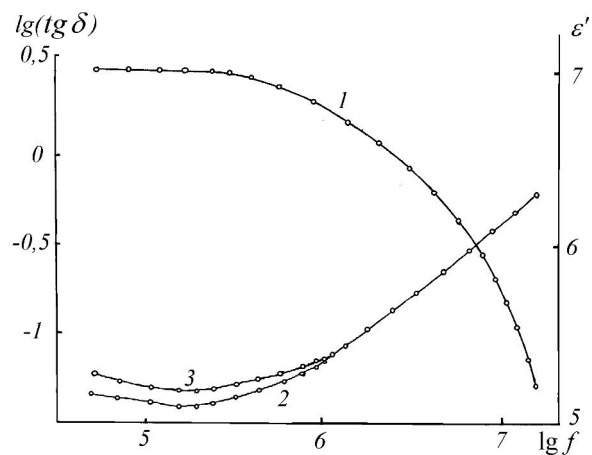


Рис. 4. Частотная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ Bi_2S_3 и композита ПЭС/ Bi_2S_3

В области частот 250 кГц – 20 МГц наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости. Свыше 1 МГц наблюдается рост, последнее характерно для поведения матрицы (кривая 2). Изменению $\text{tg } \delta$ при воздействии световым потоком на композит соответствует кривая 3.

Видно, что при частоте свыше 1 МГц кривая 2 и 3 сливаются. Возрастание $\text{tg } \delta$ связано с созданием неравновесных носителей в композите под воздействием излучения. Изменение диэлектрической проницаемости под воздействием излучения экспериментально не наблюдалось из-за погрешности прибора. Так как время термической релаксации для неравновесных носителей мало ($\tau < 10^{-11}$), то наблюдается частотная зависимость $\text{tg } \delta$ под воздействием света. Это связано с процессами перехода носителей по локальным состояниям. Из графика видно, что время перехода по локальным состояниям больше, чем 10 сек. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты связана, очевидно, с функциональным наполнителем Bi_2S_3 , так как диэлектрическая проницаемость в этом диапазоне частот для полиэфирсульфона остается постоянной и равна 3.

Таким образом, проведенные исследования показали, что параметры энергетической электронной структуры сульфида висмута в тонкопленочном состоянии соответствуют энергетическим параметрам Bi_2S_3 для массивных образцов. Термическая ширина запрещенной зоны 1 эВ, оптическая ширина запрещенной зоны 1,3 эВ.

Анализ экспериментальных данных по полимерному композиту позволяет сделать вывод об особенностях энергетической структуры электронного спектра данной системы. Электропроводность полимерного композита с введением Bi_2S_3 возросла на пять порядков.

Вид вольтамперной характеристики композита характерен для токов, ограниченных объемным зарядом.

Анализ частотной зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ позволяет сделать вывод, что перенос заряда осуществляется по локальным состояниям с временами релаксации носителей $\tau > 10^{-6}$, а энергия оптической и термической активации соответствует возбуждению носителей из валентной зоны на локальные состояния, по которым осуществляется перенос заряда. Перенос заряда по локальным состояниям осуществляется прыжковым механизмом. Энергия активации оптическая и термическая для композита составили 1,3 эВ.

Получение образцов.

Тонкие пленки висмута и сульфида висмута (толщиной от 50 до 1000 Å) были получены методом молекулярного пучка из управляемого замкнутого источника молекулярных пучков (УЗИМП) в вакууме порядка 10^{-5} мм рт.ст., позволяющим получать плёнки заданной толщины с точностью 1% [i]. Напыление производилось при температуре испарителя 900°C , подложки 70°C со скоростью напыления $2 \text{ \AA}/\text{с}$. Исходным материалом служили монокристаллы сверхчистого висмута. Схема напыления дана в [ii]. Напыление сульфида висмута производилось при температуре испарителя 650°C на ненагреваемые подложки. Исходным материалом служил

поликристалл сульфида висмута, полученный методом вакуумной переплавки в отпаянной ампуле особо чистых висмута и серы, взятых в соответствующем соотношении. Схема напыления дана в [2]. Структурные исследования напыленных пленок показали, что полученные конденсаты представляют собой поликристаллические пленки сульфида висмута.

Для получения образцов на стеклянную подложку методом пиролиза в муфельной печи при $T=650^{\circ}\text{C}$ наносился прозрачный токопроводящий слой SnO_2 . Второй слой Bi_2S_3 и третий слой Bi получали методом термического напыления в вакууме. Использование в качестве электрода SnO_2 вызвано необходимостью иметь электрод, прозрачный в видимом и ближнем ИК диапазоне.

Толщина слоя Bi_2S_3 равна 0,8 мкм. Площадь электрода – 6 мм².

Композиционные системы получали путём напыления на полимерные подложки тонких слоёв материалов. Напыление висмута и сульфида висмута проводилось с помощью УЗИМП, медь напылялась методом магнетронного распыления с помощью установки «Магнетрон». Затем полимер с напылённым материалом растворялся и подвергался обработке ультразвуком, что приводило к дроблению плёнок на ультрадисперсные частицы.

Литература

1. Лискер И.С., Пукшанский А.Л., Ягодкин В.М. Применение методов импульсного напыления и реактивной диффузии для создания многослойных тонкоплёночных структур / Материалы IV Всесоюзной конференции «Однородные вычислительные системы и среды». – Киев: Наук. думка, 1975. – С.109-115.
2. Определение параметров модулирующего потенциала периодической структуры (сверхрешётки) на основе гетероперехода висмут – сульфид висмута : Отчёт о НИР / БГУ; Руководитель Ягодкин В.М. – тема №64-77; – Уфа, 1978. – 55 с. (ДСП)

УДК 538.93

ИЗУЧЕНИЕ ДВУМЕРНОГО СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА CuCrS_2

Абдрахманова Л.Р., Акманова Г.Р., Самарбаева Г.И.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Изучение слоистых дихалькогенидах переходных металлов занимает важное место в физике суперионных проводников. Характерной особенностью дихалькогенидов переходных металлов с общей формулой MYX_2 , где M - одновалентный металл, Y - d-переходный металл, X - халькоген является слоистая структура, образованная тройными слоями YX_2 , между которыми легко могут внедряться атомы одновалентного металла.

Двумерный суперионный проводник CuCrS_2 относится к классу слоистых соединений MCrX_2 ($\text{M} = \text{Cu, Ag}$; $\text{X} = \text{S, Se}$). Особенностью таких соединений является их слоистая структура, образованная тройными слоями CrS_2 , между которыми могут внедряться атомы меди и серебра. Структура соединений MCrX_2 была изучена в работах [1-3] и показано, что низкотемпературная фаза соединений MCrX_2 принадлежит к пространственной группе R3m . В гексагональном представлении элементарной ячейки все атомы занимают 3 (а) положения:

0	0	z
2/3	1/3	1/3+z
1/3	2/3	2/3+z

На рис. 1 представлена элементарная ячейка соединений MCrX_2 в гексагональном и ромбоэдрическом представлении. Как видно из рисунка, элементарная ячейка в гексагональном представлении содержит три формальные единицы, а в ромбоэдрическом - лишь одну. Тетраэдрические позиции образуют псевдодвумерную ячейку, состоящую из двух подрешеток, обозначенные как α и β на рис.2. При низких температурах ионами меди занята лишь одна из подрешеток. С увеличением температуры происходит перераспределение ионов меди по обеим подрешеткам α и β , приводящее к фазовому переходу. Методами рентгенографии и при исследовании теплоемкости [3] была определена температура фазового перехода для двумерного суперионного проводника CuCrS_2 – 676К. Выше температуры фазового перехода ионы Cu^+ статистически распределены по всем тетраэдростам, вероятность заполнения ионами меди подрешеток α и β одинакова и равна 0,5.

Нами проводились подробные исследования динамики температурного разупорядочения ионов меди в CuCrS_2 . Известно, что данное соединение при температуре 676 К испытывает фазовый переход второго рода. Характер термического разупорядочения ионов меди был изучен на основе анализа

температурной зависимости интенсивности дифракционных пиков (104) и (015). Поскольку плоскость (015) содержит ионы меди, а плоскость (104) не содержит их, то перераспределение ионов меди должно приводить к разному характеру изменения интенсивностей данных дифракционных пиков.

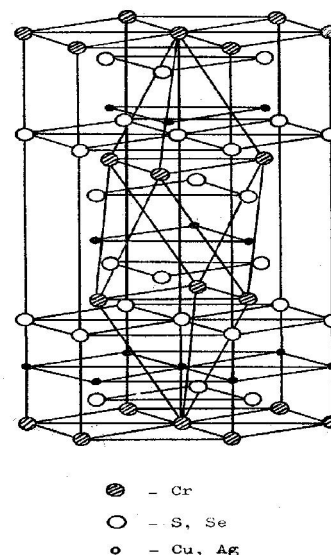
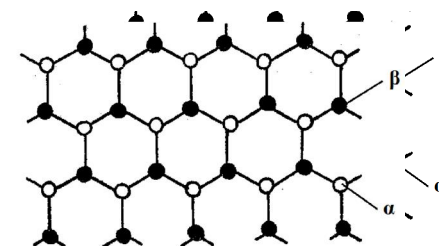


Рис. 1. Элементарная ячейка соединений $MCrX_2$ при комнатной температуре в гексагональном и ромбоэдрическом представлении

(104) не содержит их, то перераспределение ионов меди должно приводить к разному характеру изменения интенсивностей данных дифракционных пиков.

Действительно, при повышении температуры интенсивность линии (015) постепенно уменьшается и сливается с фоном при температуре 698K, а относительная интенсивность линии (104) возрастает.

Были рассчитаны интенсивности дифракционных линий (104) и (015) по выше представленным формулам при вариации степени заполнения α -подрешетки ионами меди (табл.1). Сравнение показало, что при комнатной температуре α -подрешетка заполнена с вероятностью 0,95. Состояние полного разупорядочения, когда подрешетки α и β заполнены равномерно, соответствует температуре выше 673K.



На рис. 3 представлена зависимость I_{104} и I_{015} от температуры для соединения $CuCrS_2$. Поскольку плоскость (015) содержит ионы меди, а плоскость (104) не содержит их, то перераспределение ионов меди должно приводить к разному характеру изменения интенсивностей данных дифракционных пиков. Действительно, при повышении температуры интенсивность линии (015) постепенно уменьшается и сливается с фоном при температуре 698K, а относительная интенсивность линии (104) возрастает. Были рассчитаны интенсивности дифракционных линий (104) и (015) по выше представленным формулам при вариации степени заполнения α -подрешетки ионами меди (табл.1). Сравнение показало, что при комнатной температуре α -подрешетка заполнена с вероятностью 0,95. Состояние полного разупорядочения, когда подрешетки α и β заполнены равномерно, соответствует температуре выше 673K.

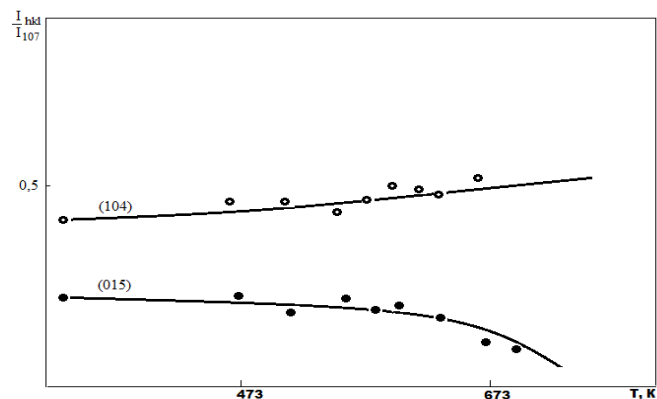


Рис. 3. Температурные зависимости относительных интенсивностей дифракционных линий (104) и (015) соединения CuCrS_2

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные относительные интенсивности в зависимости от степени заполнения α -позиций

T, K	$\left(\frac{I_{015}}{I_{104}}\right)_{\text{эк}}$	$\left(\frac{I_{015}}{I_{104}}\right)$	P_α
-	-	0.87	1
293	0.67	0.70	0.95
473	0.60	0.59	0.90
523	0.48	0.47	0.85
598	0.41	0.30	0.75
623	0.40	0.23	0.70
648	0.30	0.18	0.65
673	0.17	0.15	0.60
698	0.12	0.11	0.50

Изучение температурной зависимости параметров элементарной ячейки a и c показало, что на зависимости параметра $a(T)$ имеется излом при температуре 673K (рис.4), а параметр c изменяется монотонно. Различный характер температурной зависимости параметров решетки a и c обусловлен

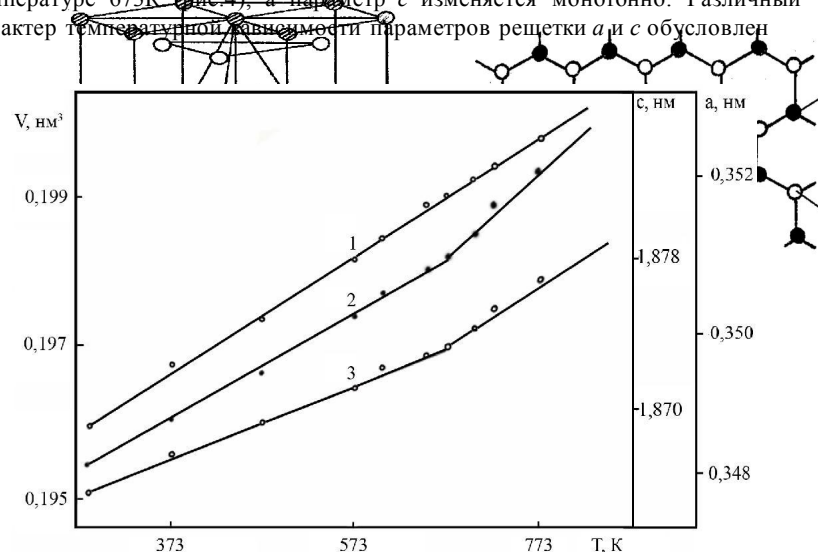


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки a и c соединения CuCrS_2 (рис. 2) в гексагональной подрешетке ионной подструктуры (рис. 1) элементарной ячейки соединения (серебра)

тем, что в соединении CuCrS_2 изменение параметров элементарной ячейки определяется двумя процессами: обычным термическим расширением и разупорядочением подрешетки ионов меди. Разупорядочение подрешетки одновалентных ионов на изменение c не влияет, поэтому на всем температурном интервале наблюдается монотонная зависимость. На изменение температурной зависимости параметра a до температуры 673K влияют и процесс разупорядочения ионов меди и процесс термического расширения. Выше 673K наблюдается только процесс термического расширения. Такой характер изменения параметра a от температуры и, соответственно, объема элементарной ячейки V позволяет сделать вывод о том, что при температуре 673K происходит фазовый переход II рода.

Литература

1. Hahn H., De Lorent Ch. Uber ternare Chalcogenide der Chroms mit einwertigen Kupfer und Silber // Z.Anorg.Allg.Chem. -1957. -B. 290, № 1.2. - S.68-81.

2. Bongers P.F., van Bruggen C.F., Kooptra J., Omlou W.P.F.A.M., Wiegiers G.A., Jellinek F. Structures and magnetic properties of some metal (I) chromium (III) sulphides and selenides // J.Phys.Chem.Solids. – 1968. – V.29, № 6. – P.977-984.

3. Engelsman F.M.R., Wiegiers G.A., Jellinek F., van Laar B. Crystal structures and magnetic structures of some metal (I) chromium (III) sulphides and selenides // J.Solid State Chem. – 1973. – V.6, № 4. – P.574-582.

УДК 620.172:621.785.789

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
ВСЕСТОРОННЕЙ КОВКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА
МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ 110X18М-ШД**

Акчурина А.Г. Караваева М.В., Абрамова М.М.

Уфимский государственный авиационный технический университет
г. Уфа, Россия

Подшипниковые стали всегда привлекали внимание, особенно в машиностроительной отрасли. Но основным недостатком практически всех подшипниковых сталей является неоднородная карбидная фаза, которая негативно влияет на работу изделий из таких сталей в процессе эксплуатации. В связи с этим широкое распространение получили различные виды интенсивной пластической деформации (ИПД). В сочетании с заданной термической обработкой ИПД позволяет существенно улучшить микроструктуру и свойства сталей.

Сталь 110X18М-ШД применяется для изготовления колец, шариков и роликов подшипников высокой твердости для нефтяного оборудования, втулок осей, стержней, а также приборных прецизионных подшипников, обладающих высокой степенью надежности и долговечности и обеспечивающих стабильный уровень выходных характеристик изделий в процессе длительной эксплуатации. [1]

В работе исследовались микроструктура и микротвердость данной подшипниковой стали после ИПД всесторонней ковкой (ВК) в исходном состоянии и после двух и четырех циклов ИПД ВК с последующей термической обработкой (ТО), а именно: закалки (в масле с температуры 1050 °С, время выдержки 1 час) и отпуска (при температуре 170 °С с охлаждением на воздухе, время выдержки 1,5 часа).

При нагреве под закалку растворяются имеющиеся в структуре карбидные частицы (обычно это карбиды размерами до 5 микрометров), сама закалка проводится для придания стали высокой твердости. В результате формируется очень твердая, но хрупкая метастабильная структура мартенсита закалки. Так как одним из свойств подшипниковой стали является твердость и прочность, а мартенсит закалки – весьма непрочная структура, то после закалки проводится отпуск. Задачей отпуска является снятие закалочных напряжений и получение структуры мартенсита отпуска, которая уступает мартенситу закалки в твердости, но является более прочной структурой (рис.1).

Применение ИПД ВК продиктовано тем, что в структуре исследуемой стали присутствуют крупные первичные карбиды (от 15 до 20 микрометров), растворить которые не представляется возможным из-за

химического состава. Такие карбиды состоят из соединений тугоплавких металлов, в данном случае – это хром и молибден.

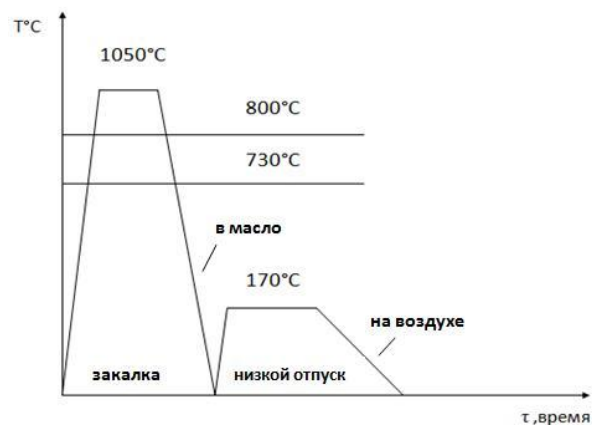


Рис. 1. Схема термической обработки стали 110X18M-ШД

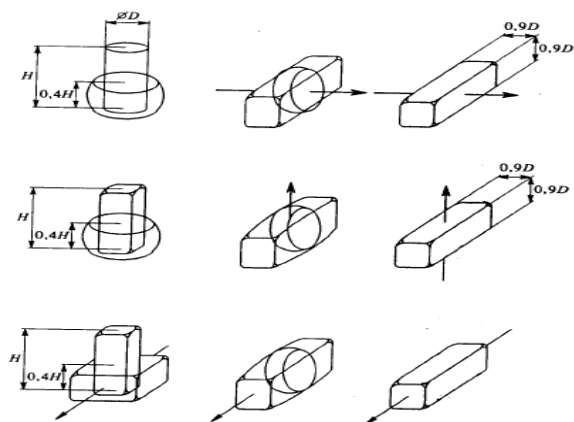


Рис. 2. Схема ИПД всесторонней ковкой

Крупные первичные карбиды в структуре особенно нежелательны, потому что при эксплуатации подшипников выходят к поверхности шарика или ролика и начинают крошиться, выводя весь подшипниковый узел из

строю (рис.3). И поэтому целью применения ИПД ВК является дробление первичных карбидов. Схема деформирования приведена на рисунке 2.

Диаметр образцов $d=16$ мм, высота $h=15$ мм. Деформация проводилась при температуре 600 °С в виду того, что данная сталь является трудно-деформируемой.

Микротвердость измерялась под нагрузкой $0,1$ Н, время вдавливания алмазного индентора – 10 с.

Целью исследования является количественная оценка основного параметра микроструктуры – объемной доли карбидной фазы ($V_{карб}$) и измерение микротвердости стали 110X18M-ШД во всех шести состояниях.

Итак, структура в исходном состоянии представляет собой феррит и карбидные включения, $V_{карб}$ составляет 28 %, микротвердость – 332 HV $0,1$ (рис.4). После проведения ТО – структура феррита, карбидная фаза и мартенсит отпуска, $V_{карб}$ уменьшается до 26 % вследствие частичного растворения мелких карбидов. Наличие в структуре мартенсита отпуска повышает микротвердость до 875 HV $0,1$.

После ИПД ВК (как в два, так и в четыре цикла) структура характеризуется повышенным содержанием карбидов. Это связано с тем, что в процессе деформации дробятся, в основном, первичные крупные карбидные частицы, тем самым карбидных включений становится больше, но они меньшего размера. Очевидно, чем больше будет проведено циклов (больше деформация), тем мельче будут размеры карбидных частиц. Тогда $V_{карб}$ после двух и четырех циклов ИПД ВК имеет значение соответственно 34 % и 28 %.

Микротвердость после двух циклов ИПД ВК составляет 386 HV $0,1$, после четырех циклов – 368 HV $0,1$.

После проведенной термической обработки в структуре наблюдаются следующие изменения: после двух циклов ИПД ВК $V_{карб}$ уменьшается до 14 %, после четырех циклов ИПД ВК – до 9 %. Такое значительное уменьшение объемной доли карбидов связано с тем, что после деформации в структуре вместо крупных карбидов присутствуют карбиды размерами от 5 до 10 микрометров, большая часть которых растворяется, как показано на рисунке 3. Соответственно, чем больше останется в структуре после деформации мелких карбидов, тем легче их растворить.

Микротвердость, как и предполагалось, повышается за счет термической обработки.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что интенсивная пластическая деформация всесторонней ковкой и последующая стандартная термическая обработка способствуют значительному уменьшению объемной доли карбидной фазы и повышению микротвердости (см. табл.1).

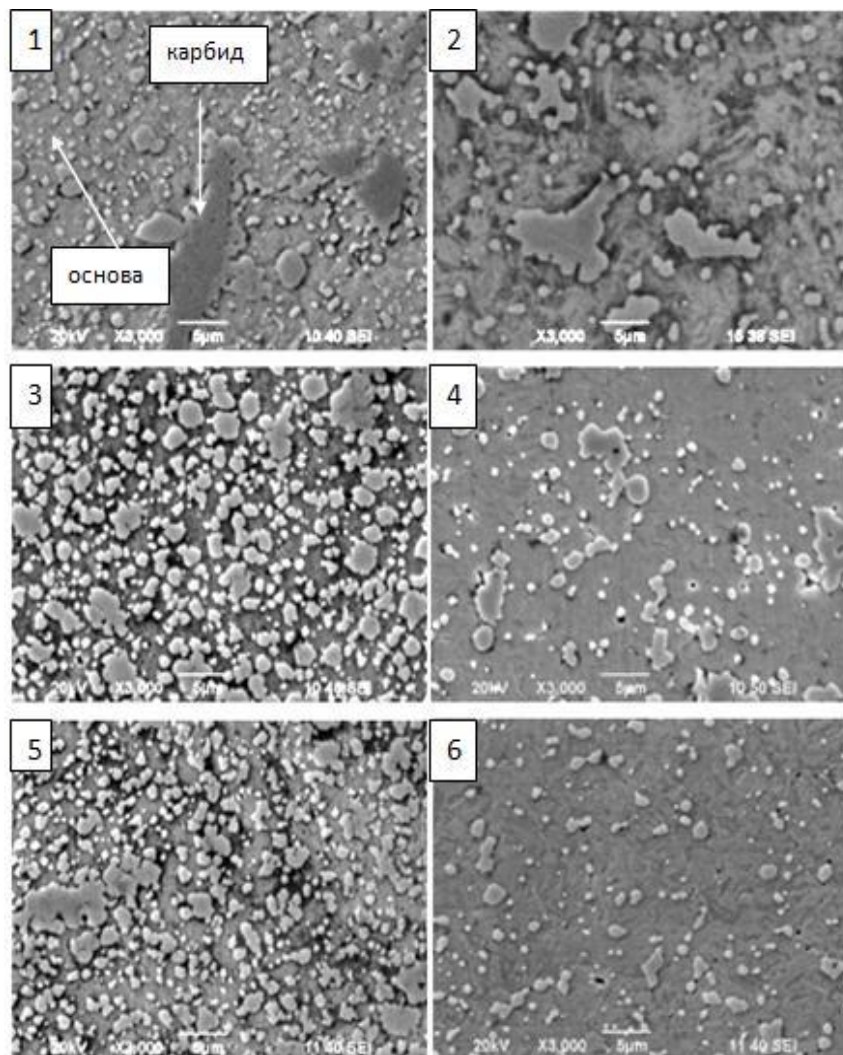


Рис. 3. Микроструктура стали 110X18М-ШД (1-исходное состояние, 2-после ТО; 3-после двух циклов ИПД ВК, 4- после ТО; 5-после четырех циклов ИПД ВК, 6-после ТО)

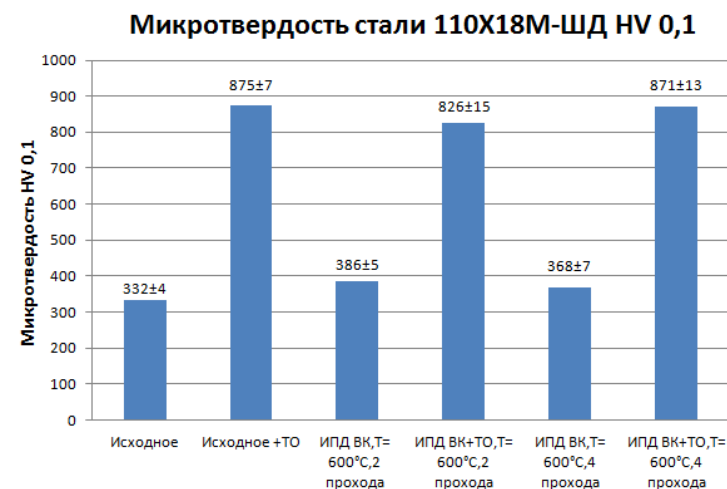


Рис. 4. Микротвердость стали 110X18М-ШД во всех исследуемых состояниях
Все измеренные величины приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состояние	Объемная доля Vкарб, %	Микротвердость, HV 0,1
Исходное	28	332
2 цикла ИПД ВК	34	386
4 цикла ИПД ВК	28	368
Исходное +ТО	26	875
2 цикла ИПД ВК+ТО	14	826
4 цикла ИПД ВК+ТО	9	871

Литература

- [1] Кулешов В.Е. Новая сталь для прецизионных подшипников/gudocs.exdat.com
- [2] Мулюков Р.Р. Развитие принципов получения и исследование объемных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН /Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук./ 2007 г, т. 2, в. 7, 38–53 с.

© Акчурина А.Г., Караваева М.В., Абрамова М.М., 2013 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕНАСЫЩЕННОЙ МОДЕЛИ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ ОТ КОЭФФИЦИЕНТА ПОРИСТОСТИ

Альмухаметов Ф.А., Низаева И.Г.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Для разработки месторождений тяжелой и высоковязкой нефти и битумов перспективными могут оказаться технологии, основанные на явлениях, возникающих при взаимодействии электромагнитных полей с продуктивными породами. Для расчета технологических параметров необходимо знание диэлектрических свойств нефтенасыщенной среды, так как они определяют эффективность силового и теплового взаимодействия диэлектрических веществ с полем.

К основным диэлектрическим характеристикам относятся диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Большинство сред нефтяной технологии характеризуются комплексной диэлектрической проницаемостью и, следовательно, имеют область дисперсии, то есть область частот, в которой тангенс угла диэлектрических потерь имеет максимальное значение, при этом наибольшая часть энергии электромагнитного излучения преобразуется в тепло, что приводит к нагреву флюида и снижению его вязкости. Согласно [1], для нефти область дисперсии лежит в мегагерцевом диапазоне частот. Анализ научных работ по данной тематике показал, что мало работ, посвященных экспериментальному исследованию диэлектрических свойств нефтенасыщенных пористых сред в указанном диапазоне частот.

В ходе выполнения данной работы была изготовлена ячейка для проведения измерений на приборе Е4-11, работающем в диапазоне частот 30МГц - 300МГц. Ячейка представляла собой цилиндрический конденсатор, межэлектродное пространство которого заполнялось исследуемой средой. Конструкция ячейки и ее геометрические размеры подбирались в соответствии с требованиями, предъявляемыми к диэлектрическим измерениям на данном диапазоне частот [2]. Фотографии измерительной ячейки представлены на рис.1. Данная ячейка была откалибрована с использованием двух химически чистых жидкостей – четыреххлористого углерода и толуола.

Первое диэлектрическое измерение было проведено на образце нефти плотностью $\rho_n=0.868 \text{ г/см}^3$. Предварительно нефть была подвергнута дегазации с использованием эксикатора и вакуумного насоса. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для данной нефти приведена на рис.2, кривая 1. На данном диапазоне частот нефть имеет достаточно высокое значение $\text{tg}\delta$, порядка 0.06, что говорит о немалом содержании смол и

асфальтенов в ее составе. Последние, согласно [3], вносят наибольший вклад в диэлектрические свойства нефти.



Рис. 1. Фотографии измерительной ячейки, заполненной нефтью (слева) и нефтенасыщенным песком (справа)

Для изготовления модели пористой среды использовался кварцевый песок, предварительно промытый, измельченный и разделенный на фракции с помощью лабораторных сит. Для измерений были выбраны три фракции песка с размерами зерен соответственно 0.25-0.45 мм, 0.45-0.63 мм, 0.63-0.8 мм. Измерение плотности зерен песка дало значение $\rho_z=2.66\pm 0.01 \text{ г/см}^3$. Каждая фракция песка засыпалась в межэлектродное пространство и, с помощью электронных весов, определялся коэффициент пористости. Для указанных фракций песка он соответственно составил величину 0.43, 0.45 и 0.47. По полученным значениям пористости рассчитывалось количество нефти, необходимое для достижения 100%-ной насыщенности. Заполнение порового пространства насыпной модели нефтью проводилось поэтапно в эксикаторе под вакуумом до полного впитывания отмеренного количества нефти.

После насыщения ячейки нефтью проводились измерения тангенса угла диэлектрических потерь. Результаты измерения приведены на рис.2. Анализ приведенных графиков показывает, что наибольшее значение тангенса угла диэлектрических потерь имеет чистая нефть. Значения этой величины для нефтенасыщенной пористой среды меньше практически в 3 раза. Отмечено возрастание тангенса угла диэлектрических потерь нефтенасыщенного песка с увеличением коэффициента пористости. То есть, чем больше размер зерен песка (соответственно, чем выше пористость фракции) тем выше лежит график.

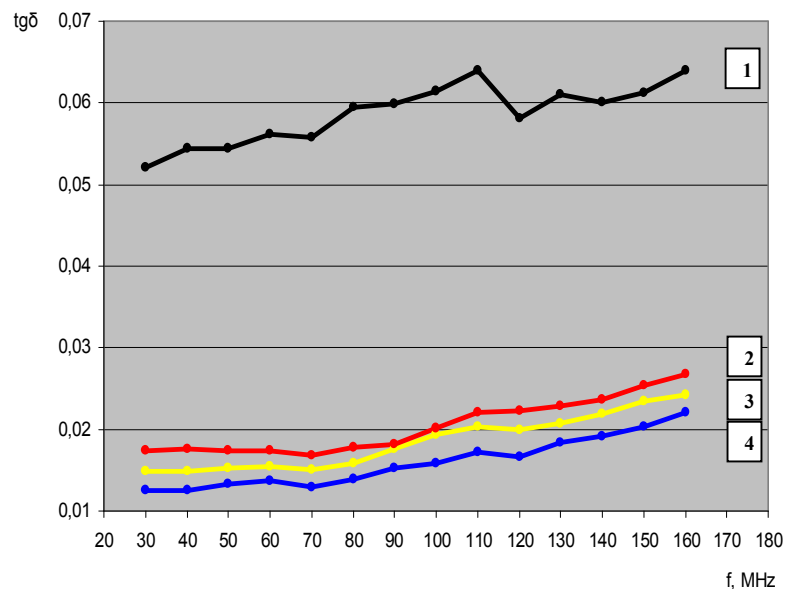


Рис.2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты. Шифр кривых: 1 – нефть; 2 – нефтенасыщенный песок с пористостью 0,47; 3 – нефтенасыщенный песок с пористостью 0,45; 4 – нефтенасыщенный песок с пористостью 0,43

Это можно объяснить тем, что основной вклад в диэлектрические свойства вносит нефть, полярные молекулы которой ориентируются в переменном электромагнитном поле. Кварцевый песок имеет низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь, менее 0,01, и не содержит в своем составе полярных компонент, которые могли бы на данном диапазоне частот внести вклад в диэлектрические свойства среды. Поэтому, чем больше массовое содержание нефти в среде, тем выше тангенс угла диэлектрических потерь при изучаемых значениях пористости (0,43-0,47). Величина пористости насыпных моделей достаточно велика. Наименьшее значение пористости, которое удалось получить для насыпной модели пористой среды, комбинируя массовое содержание различных фракций песка, составляет величину порядка 0,35. Поэтому для насыпных моделей диэлектрические свойства будут определяться величиной тангенса угла диэлектрических потерь нефти. Чем больше пористость, тем больше объемное содержание нефти и выше значение тангенса угла диэлектрических потерь. Соответственно и характер поведения кривой для чистой нефти и кривых для нефтенасыщенного песка аналогичен. Причем с

ростом частоты наблюдается некоторое возрастание величины тангенса угла диэлектрических потерь. Можно предположить, что область максимальных диэлектрических потерь лежит в более высоком частотном диапазоне.

Следует отметить, что для реальных пористых продуктивных пород значение пористости обычно меньше величины 0,2. При низких значениях пористости дополнительный вклад в диэлектрические свойства должны вносить эффекты, возникающие при межмолекулярном взаимодействии скелета породы и насыщающего его флюида.

Таким образом, в результате анализа результатов работы, сделаны следующие выводы. Для насыпных моделей пористой среды диэлектрические свойства определяются величиной тангенса угла диэлектрических потерь нефти. Соответственно чем больше пористость, тем больше объемное содержание нефти и выше значение тангенса угла диэлектрических потерь. На исследуемом диапазоне частот наблюдается возрастание тангенса угла диэлектрических потерь с увеличением частоты, но максимум этой величины лежит в области более высоких частот. Следовательно, необходимо скорректировать размер ячейки для проведения измерений в частотном диапазоне от 150 до 300 МГц.

Литература

1. Саяхов Ф.Л., Багаутдинов Н.Я. Электротепловые методы воздействия на гидратопарафиновые отложения. – М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2003, - 119 с.
2. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М., 1963, Государственное издательство физико-математической литературы, - 404 с.
3. Саяхов Ф.Л. Исследование термо- и гидродинамических процессов в многофазных средах в высокочастотном электромагнитном поле применительно к нефтедобыче. Дисс. на соиск. уч. ст. д.ф.-м.н. М., 1984. – 449 с.

© Альмухаметов Ф.А., Низаева И.Г., 2013 г.

ТЕЧЕНИЕ ВОДОУГЛЕВОДОРОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЧЕРЕЗ МИКРОКАНАЛЫ ПЕРЕМЕННОГО ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ

Альмухаметова А.Р., Мирошниченко В.Ю., Сельтикова Е.В.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В данной статье рассматриваются эксперименты, поставленные для выявления эффекта динамического запирания. Его суть состоит в том, что течение эмульсии через участок микроканала со временем прекращается, несмотря на постоянно действующий перепад давления. Природа данного эффекта до сих пор не объяснена и поэтому требуются различные экспериментальные исследования, которые помогли бы пролить свет на это явление [1].

1. Состав и способ приготовления использованной эмульсии

Исследуемая эмульсия представляла собой смесь, состоящую из 22 % декана, 4% эмульгатора Span80 и 74% дистиллированной воды. Для этого смесь декана с ПАВом перемешивали с помощью механической мешалки со скоростью 800 об/мин в течении 1 минуты, затем в эту смесь в течение следующих 2-х минут вливали дистиллированную воду, при этом не останавливая перемешивающее устройство. Далее полученную смесь перемешивали в течении 25 минут при 3000 об/мин.

2. Исследование реологических свойств эмульсии

Исследуемая нами жидкость является неньютоновской. Для таких жидкостей вязкость зависит от градиента скорости [2]. Обычно такие жидкости сильно неоднородны и состоят из крупных молекул, образующих сложные пространственные структуры (растворы полимеров, ряд твердых суспензий и большинство очень вязких жидкостей).

Вязкость эмульсии измеряли с помощью реометра HAAKE MARS III [3,4]. Зависимость скорости деформации сдвига от напряжения приведена на

рис. 1. Видно, что графики зависимости $\tau = f\left(\frac{\partial V_x}{\partial y}\right)$ при увеличении и

уменьшении $\frac{\partial V_x}{\partial y}$ практически совпадают. Это свидетельствует о том, что

эмульсия является мелкодисперсной и её свойства не меняются при увеличении и уменьшении скорости деформации сдвига.

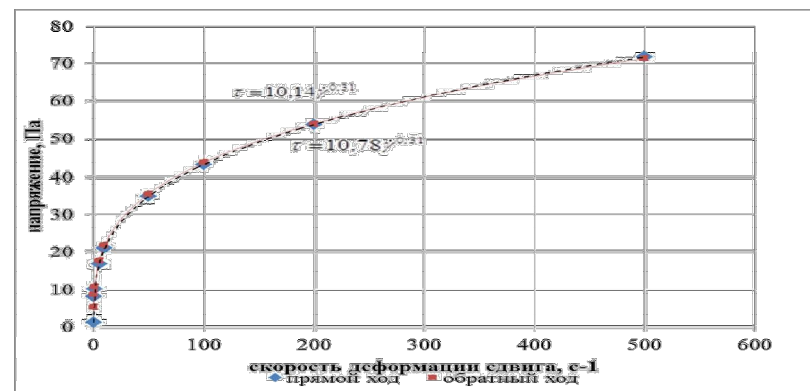


Рис. 1. Зависимость скорости деформации сдвига от напряжения

3. Течение эмульсии в микроканале

Экспериментальные исследования по течению водоуглеводородных дисперсных систем проводились на установке, схема которой приведена на рис. 2. Установка состоит из подводящей системы трубок, микроканала, весов марки НМ-200 (5) для измерения расхода жидкости и видеокамеры (3). Дискретность весов составляет 0,1 мг. Под давлением, создаваемым компрессором (1), исследуемая жидкость по подводящим трубкам поступает в микроканал, первоначально заполненный водой. Вытесняемая дистиллированная вода по отводящим трубкам подается в стаканчик с водой, расположенный на электронных весах, сопряженных с компьютером (6). По весу дистиллированной воды в стакане определяли объем протекшей через

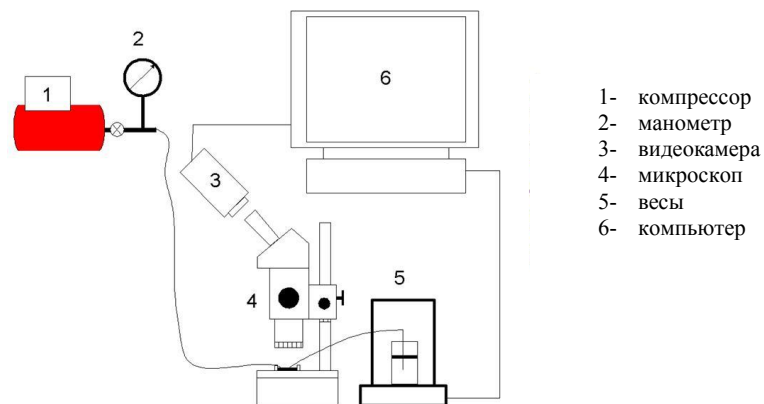


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

канал жидкости. Чтобы исключить скачкообразность течения эмульсии через канал, связанную с образованием капель на выходе из трубки, конец трубки погружался в воду. Для исключения дрейфа нуля весов, связанного с испарением воды, при определении скорости течения эмульсии на поверхность воды в стаканчике наливали тонкий слой машинного масла. Давление на входе в канал контролировали с помощью манометра (2).

Для проведения исследований в работе использовали микроканал с длиной 4 см, шириной 100 мкм и высотой 20 мкм. В центральной части канал имелось сужение длиной и шириной около 100 мкм. Эксперименты проводились при перепаде давления от 50 до 100 кПа.

На рис. 3 приведена зависимость объемного расхода эмульсии от времени.

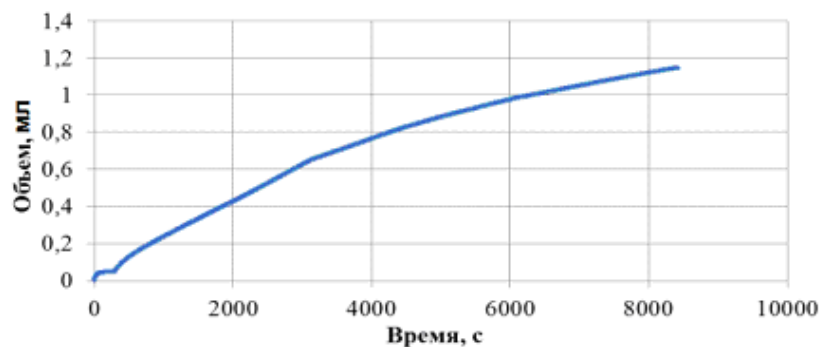


Рис. 3. График зависимости объемного расхода эмульсии от времени при перепаде давления от 50 до 100 кПа

Течение эмульсии в микроканале в промежутке до 300 секунд на рис.3 происходило при давлении 50 кПа, т.к. при этом расход практически снизился до нуля, перепад давления был увеличен до 100 кПа. Условно график можно разделить на три части: переходный режим (длительность 200с) и два линейных участка (рис. 4). Наличие переходного режима связано с тем, что происходит смена перепада давления с 50 на 100 кПа, а наличие линейного участка показывает, что в процессе течения происходит изменение свойств эмульсии. Во время пропускания эмульсии через микроканал с постоянным перепадом давления при наблюдении в микроскоп были зафиксированы отдельные капли воды, что свидетельствует о частичной деструкции эмульсии.

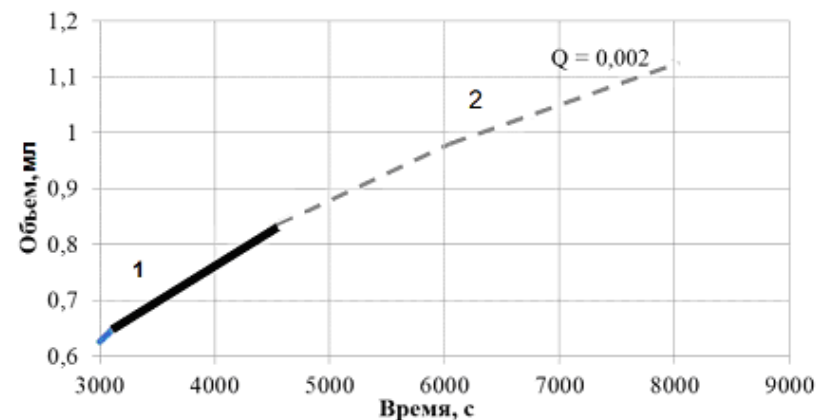


Рис. 4. График зависимости объемного расхода от времени при перепаде давления 100 кПа (увеличенная часть рис. 3). Расход на участке, обозначенном цифрой 2 составляет 20 мкл/с

В ходе пропускания эмульсии через канал течение эмульсии замедлялось, что регистрировалось весами, однако эффект запирания не наблюдался, что возможно связано с конфигурацией канала переменного сечения. Данное предположение требует проведения дополнительных исследований.

Литература

1. Ахметов А.Т., Саметов С.П. Особенности течения дисперсии из микрокапель воды в микроканалах. июнь, 2010 С. 21.
2. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. -М.:Наука, 1987.-840с.
3. <http://td-str.ru/file.aspx?id=12033> Принцип работы реометра.
4. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. -М.:Колос, 2003.-312с.

УДК 550.832.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ СКОРОСТЕЙ ПОТОКА ЖИДКОСТИ В НАГНЕТАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИНАХ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ТЕРМОДЕБИТОМЕРОМ

Афанасьев Д.К., Мухутдинов В.К., Назаров В.Ф.

Башкирский государственный университет г. Уфа, Россия

Контролирование объемов закачиваемой воды в нагнетательные скважины, а также определение приемистости разрабатываемых пластов, является важной задачей для нефтяных компаний.

В работе [1] показано, что для определения скорости потока воды в скважине необходимо провести измерение термодобитометром по направлению, совпадающему с направлением потока с переменной скоростью протяжки прибора. При этом скорость протяжки прибора должна быть как меньше, так и больше скорости потока воды в скважине. В результате такого измерения будет зарегистрирована колоколообразная кривая зависимости показаний термодобитометра от скорости прибора. Скорость прибора, при которой отметится максимум на кривой, будет равна скорости потока закачиваемой воды в нагнетательной скважине. Это было бы действительно так, если бы постоянная времени скорости протяжки прибора и постоянная термодобитометра были бы равны между собой. В действительности, постоянная времени термодобитометра больше постоянной времени скорости протяжки прибора. Поэтому скорость потока воды в скважине будет завышена, если измерение термодобитометром проведено с ускорением, и наоборот скорость потока воды будет занижена, если измерение проведено при замедленной протяжке прибора. Для уменьшения погрешности скорости потока закачиваемой воды измерение термодобитометром проводят как при ускоренной, так и замедленной протяжке прибора. Средняя арифметическая скорость потока воды, определённая при этих измерениях, будет равна скорости потока воды в скважине.

По результатам измерений с переменной скоростью определяют приблизительно скорость потока воды в скважине. Зная приблизительно скорость потока, проводят серию измерений термодобитометром с постоянными, но различными скоростями по направлению, совпадающим с направлением потока воды. Скорости в каждой серии замеров, состоящей не менее чем из трёх измерений, должны быть как больше, так и меньше найденной скорости потока воды, определённой по измерению термодобитометром с переменной скоростью. По результатам этих измерений строят колоколообразную зависимость показаний термодобитометра как функцию скорости протяжки прибора. Эта зависимость представлена на рис.1.

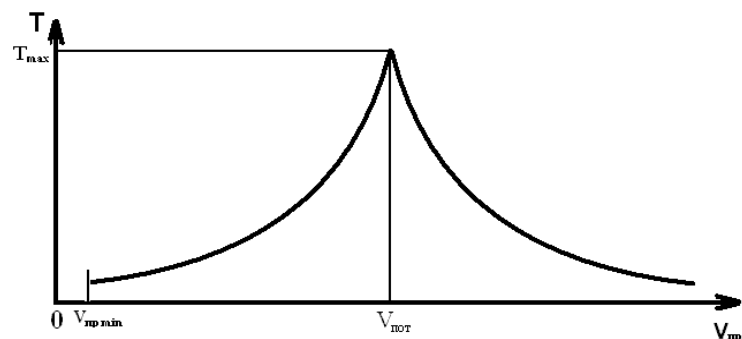


Рис. 1. Зависимость показаний термодобитометра в потоке жидкости от скорости регистрации

Максимальное значение температуры на термодобитограмме соответствует тому случаю, когда скорость прибора относительно потока воды равна нулю, т.е. скорость протяжки прибора равна скорости потока воды в скважине.

Но очень часто встречаются такие случаи, когда скорость потока воды в нагнетательной скважине меньше или больше скорости, которую может обеспечить движение прибора геофизический подъёмник. Такие скорости потока воды в скважине невозможно определить по результатам измерений термодобитометром с переменной скоростью, так как нельзя зарегистрировать колоколообразную зависимость показаний термодобитометра от скорости протяжки прибора.

Для определения «малых» скоростей потока воды в нагнетательной скважине, когда скорость потока меньше минимальной скорости прибора, которую может обеспечить геофизический подъёмник, был разработан метод, приведенный в работе [2].

В данной работе приводится технология исследований термокондуктивным добитометром для определения «больших» скоростей потока воды в нагнетательной скважине – когда скорость потока больше скорости прибора, которую может обеспечить геофизический подъёмник. Технология определения «больших» скоростей потока закачиваемой воды заключается в следующем.

Проводят серию из трёх и более измерений термодобитометром и термометром с постоянными «большими» скоростями. Направление движения прибора должно совпадать с направлением потока воды в скважине. Кроме того, проводят измерение термодобитометром в остановленной нагнетательной скважине на точке в интервале глубин, в котором необходимо определить скорость потока воды, либо в зумпфе.

Последний вариант измерения наиболее приемлем, так как в зумпфе нет движения – закачиваемой воды в колонне. Наносят результаты измерений на масштабную - координатную сетку $T_{\text{ЧВ}}_{\text{пр}}$, приведенную на рис.2.

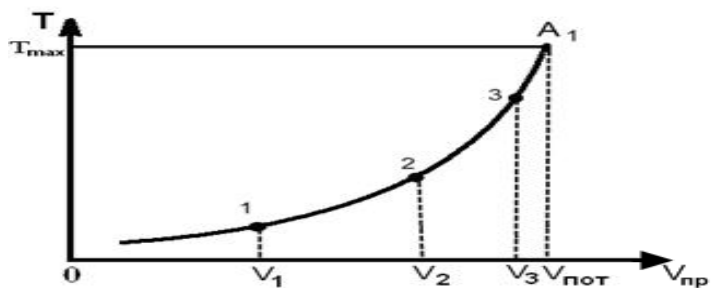


Рис. 2. Определение «больших» скоростей потока жидкости в нагнетательной скважине по измерениям термодобитомером

Строят левую ветвь колоколообразной зависимости показаний термодобитомера от скорости протяжки прибора, а также прямую линию, описываемую уравнением $T=T_{\text{ост}}$, где $T_{\text{ост}}$ – показания термодобитомера, измеренное на точке в остановленной скважине. Далее аппроксимируют левую ветвь колоколообразной зависимости до пересечения с прямой линией $T=T_{\text{ост}}$ в точке A_1 . Скорость прибора, соответствующая точке A_1 , будет равна скорости потока жидкости в скважине. Покажем ниже справедливость этого утверждения.

Координаты точки A_1 есть $(V_{\text{пот}}, T_{\text{max}})$. Координата T_{max} для данных условий соответствует максимальному показанию прибора, потому что при этом измерении прибор находится на точке, а жидкость покоится. Следовательно, скорость потока относительно прибора равна нулю, т.е. $\Delta V_{\text{пот}} = V_{\text{пр}} - V_{\text{пот}} = 0$. Отсюда следует, что $V_{\text{пот}} = V_{\text{пр}}$.

Используя теоретические предпосылки, рассмотрим результаты измерений каналом термодобитомера при определении большой скорости потока жидкости в нагнетательной скважине.

Пример оценки скорости потока жидкости в нагнетательной скважине по измерениям термодобитомером, проведенные с постоянными скоростями, приведен на рис.3. Измерения проведены в колонне, диаметр которой составляет $D_{\text{кол}} = 146\text{мм}$, автономной комплексной аппаратурой ГЕО-5, содержащей каналы: термометра, термодобитомера, ГК, ЛМ и РГД.. В первой колонке приведены глубины в скважине, во второй – диаграммы ГК и НГК, а также примитивы интервалов перфорации, в третьей колонке – термодобитограммы за вычетом температуры в скважине, т.е. на термодобитограммы не оказывает влияние изменения температуры потока закачиваемой воды в скважине (в дальнейшем эти кривые будем называть

просто термодобитограммы). Шифр кривых – скорость протяжки прибора: 1 - $V_{\text{пр}} = 130$ м/час; 2 - $V_{\text{пр}} = 180$ м/час; 3 - $V_{\text{пр}} = 300$ м/час; 4 - $V_{\text{пр}} = 350$ м/час; 5- $V_{\text{пр}} = 400$ м/час; 6- $V_{\text{пр}} = 500$ м/час.

Для определения приёмности скважины построена масштабная координатная сетка $T_{\text{ЧВ}}_{\text{пр}}$, здесь T – показания термодобитомера, $V_{\text{пр}}$ – скорость протяжки прибора (Рис.4). Показания термодобитомера снимались в интервале глубин 1720-1729м., т.е. выше интервалов перфорации. На этой сетке проведена прямая линия $T=T_{\text{max}}$, а также нанесены точки с координатами T_i, V_i , которые соответствуют усреднённым показаниям термодобитомера выше интервалов перфорации. Показания термодобитомера $T=T_{\text{max}}$ соответствуют максимальным показаниям в зумпфе скважины при регистрации прибором со скоростью 130 м/час. Через построенные точки провели кривую, которая описывается полиномом пятой степени. Эту кривую аппроксимировали до пересечения с прямой линией, описываемой уравнением $T = T_{\text{max}}$, в точке «А». Координаты точки «А» есть: $T=4$ °С; $V=730$ м/час. Так как в точке «А» отмечается максимальная температура, то скорость прибора, соответствующая этой точке, равна скорости потока закачиваемой воды в скважину. Следовательно, скорость

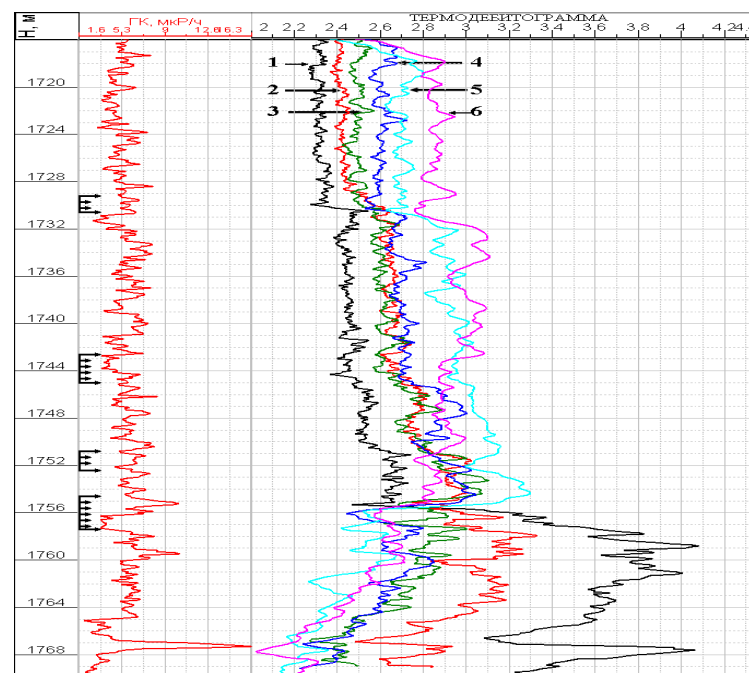


Рис. 3. Результаты измерений термодобитомером в нагнетательной скважине

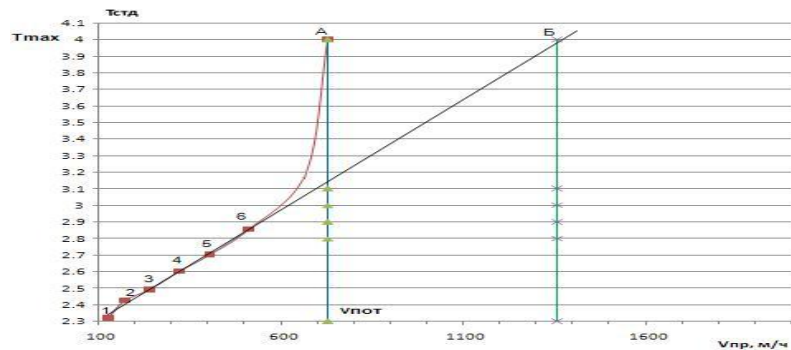


Рис. 4. График зависимости показаний термодобитомера от скорости протяжки прибора

потока воды в эксплуатационной колонне выше интервалов перфорации, определённая по результатам измерений с постоянными скоростями, равна $V_{\text{пот}}=730$ м/час, а приёмистость скважины составляет $Q=216$ м³/сут.

Аппроксимация результатов измерений полиномом пятой степени может внести значительную погрешность при определении скорости потока закачиваемой воды в скважину, так как с правой стороны этой кривой мало экспериментальных точек. Для повышения точности необходимо использовать зависимость показания термодобитомера от скорости потока воды, построенную по результатам измерений на модели скважины в лабораторных условиях.

Литература

1. Физические основы определения скорости потока жидкости по измерениям термодобитомером. Мухамадиев Р.С., Назаров В.Ф. Научно практическая конференция «Новая техника и технологии для геофизических исследований скважин». Уфа: Изд-во «НПФ Геофизика». 2010. С.225.
2. Определение малых скоростей потока жидкости в нагнетательных скважинах по измерениям термодобитомером. Мухамадиев Р.С. Научно практическая конференция «Новая техника и технологии для геофизических исследований скважин». Уфа: Изд-во «НПФ Геофизика». 2010. С.225.

© Афанасьев Д.К., Мухутдинов В.К., Назаров В.Ф., 2013 г.

УДК 622.32

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ ГАЗОВОГО ГИДРАТА

Белошицкий Т.А., Низаева И.Г.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Современные мировые энергетические потребности обеспечиваются в основном нефтью и газом (на 60%). Однако уже около 20 лет добыча нефти в мире опережает прирост ее запасов [1]. Это неизбежно приводит к необходимости более активной разработки нетрадиционных видов углеводородного сырья, например, газовых гидратов и, следовательно, всестороннего изучения процессов роста и разложения этих веществ.

Одним из важнейших вопросов изучения кинетики образования кристаллов гидрата является выявление разного рода факторов, оказывающих существенное влияние на данный процесс. Известно, что на образование гидрата влияет наличие в водной фазе солей, низших спиртов, водорастворимых и нефтерастворимых ПАВ, агрегатное состояние гидратообразователя и воды, скорость охлаждения системы. Процесс роста кристаллов гидрата заметно облегчается при увеличении скорости газового потока, насыщенного парами воды, пульсациях давления, внесении маленьких кристалликов гидрата или других зародышей кристаллизации и т.д. К изменению условий гидратообразования приводит предварительная магнитная обработка воды и наличие постоянного магнитного поля. Отмечено изменение скорости образования кристаллов гидрата в зависимости от освещенности дневным светом [2]. Существенное влияние на кривую фазового равновесия газового гидрата оказывает наличие постоянного электрического поля [3].

В данной работе экспериментально исследовалось влияние материала ячейки на процесс образования гидрата углекислого газа. С помощью ячейки высокого давления (рис.1.) визуальное, через прозрачные крышки 2 проводилось наблюдение за процессом образования и роста кристаллов гидрата углекислого газа. Цилиндрическая ячейка наполовину объема заполнялась дистиллированной водой и помещалась в холодильную камеру так, чтобы ось реакторной камеры была горизонтальна. Такое положение ячейки позволяет вести визуальное наблюдение за ростом кристаллов, как в газовой, так и в жидкой среде. Чтобы избежать образования льда в ячейке в опытах использовались только положительные температуры ($3 \div 7\text{C}^0$). Следует отметить, что на данном диапазоне температур давление перехода углекислого газа из газообразного состояния в жидкое соответственно составляет величину порядка 37÷42 атмосферы. Этим значениям температуры соответствуют следующие значения давления образования гидратов углекислого газа: 18÷30 атмосфер. Учитывая тот факт, что влияние

многих факторов приводит к смещению кривой фазового равновесия, в ячейку подавалось максимально возможное давление при заданной температуре и его значение соответствовало давлению перехода углекислого газа в жидкое состояние.

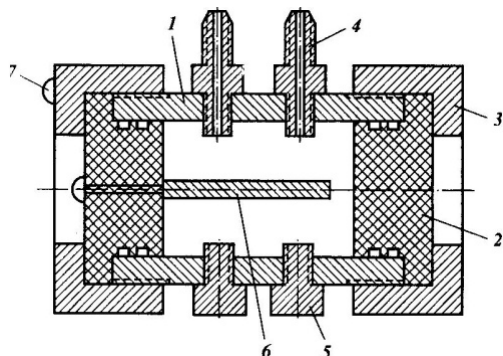


Рис.1. Схематическое изображение ячейки. Стальной корпус - 1; прозрачные крышки - 2; накидные гайки - 3; переходники - 4; заглушки - 5; центральный стержень, покрытый фторопластовым полым цилиндром - 6; винтовое крепление - 7

Поэтому жидкая фаза состояла из воды, заполняющей ячейку на половину объема, и жидкого углекислого газа в виде тонкого слоя в несколько миллиметров на поверхности воды. Это позволяло наблюдать за ростом гидратов в трех средах (вода, жидкий углекислый газ, газообразный углекислый газ) и на их границах. А также осуществлялся контроль рабочего состояния термпары, так как по давлению выпадения в жидкость углекислого газа можно определить из литературы соответствующую температуру.

Необходимо также отметить, что более высокое давление приводит к ускорению процесса образования кристаллов гидрата.

Для исследований использовались две идентичные ячейки. Первая выполнена из нержавеющей стали, вторая из стали 45, окисляющейся при контакте с влагой. Кроме того использовались полые цилиндры, выполненные из фторопласта, меди и бронзы, которые поочередно плотно вставлялись в ячейку из нержавеющей стали для покрытия внутренней поверхности.

На рис. 2 приведены фотографии кристаллов гидрата углекислого газа, полученного в ячейке из нержавеющей стали (слева) и в ячейке из стали марки 45 (справа). Из рисунка видно, что в левой ячейке гидратная масса образовалась преимущественно в водной фазе, а в правой в основном в газовой фазе.



Рис. 2. Фотографии гидрата углекислого газа, полученного в ячейке из нержавеющей стали (слева) и в ячейке из стали марки 45 (справа)

На рис. 3 представлены фотографии, полученные для гидрата, выращенного в ячейке из нержавеющей стали, внутренняя поверхность которой закрывалась полыми цилиндрами из бронзы (слева) и меди (справа).



Рис. 3. Фотографии, полученные при образовании гидрата в камере, внутренняя поверхность которой выполнена из бронзы (слева) и меди (справа)

На рисунке хорошо видно, что основная масса кристаллов при наличии внутренней бронзовой поверхности выросла в водной фазе. На ячейке справа рост гидрата начался от раздела газ - жидкий углекислый газ - вода, затем распространился в водную и газовую фазу. Но в газовой фазе рост происходил активнее.

В ходе экспериментов также определялось давление диссоциации образовавшегося гидрата и оценивалось количество газа, связавшегося в гидрат.

Переход от ячейки, выполненной из нержавеющей стали к ячейкам с внутренними поверхностями из других материалов, привел к заметному снижению количества образовавшейся гидратной массы. Это привело к необходимости изменения методики определения давления диссоциации кристаллов гидрата.

В работе [2] для определения давления диссоциации использовалась следующая методика. Газ из ячейки порциями по 0.5 л пропускается через газовый счетчик (цена деления $0.05 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$). Сразу после стравливания газа фиксируется давление в ячейке. Затем строится график зависимости давления от количества вышедшего газа. При достаточном количестве образовавшегося газового гидрата на графике наблюдаются два пологих участка. Левый достаточно большой пологий участок обусловлен фазовым переходом не связавшегося в гидрат углекислого газа из жидкого состояния в газообразное. Давление этого перехода при данной температуре соответствует известным литературным данным для углекислого газа ($37 \div 42$ атмосфер для температур $3 \div 7 \text{ C}^0$). Второй участок, обычно очень короткий, обусловлен другим фазовым переходом – разложением гидрата, при котором происходит выделение газа из пустот кристаллической решетки, образованной молекулами воды, и ее разрушение. Давление этого перехода и есть давление диссоциации. Значение этой величины при данной температуре также можно сравнить с литературными данными для гидрата углекислого газа ($18 \div 30$ атмосфер для температур $3 \div 7 \text{ C}^0$). Когда гидрата образуется мало, то на графике второй участок либо слабо выражен, либо отсутствует, так как газа, выделившегося из гидрата недостаточно для восстановления давления, при котором началось разложение. В данной работе в методику были внесены следующие изменения: уменьшена до $\frac{1}{4}$ литра порция спускаемого газа; давление регистрировалось сразу после перекрытия газа и спустя 3 минуты; на графике зависимости давления от температуры отмечались оба значения давления. Момент начала разложения газового гидрата фиксировался по началу расхождения этих двух значений давления за счет выделившегося из гидрата газа за это время (рис. 4.). По этой же зависимости можно оценить количество газа, связавшегося в гидрат, найдя разницу между объемом газа после полного разложения гидрата и объемом, соответствующим началу диссоциации гидрата.

В результате анализа экспериментальных данных были сделаны следующие выводы. Смена материала ячейки оказывает существенное влияние на пространственное расположение образовавшейся гидратной массы, отличается и количество получившегося гидрата. Для объяснения данного явления можно предложить следующие рассуждения.

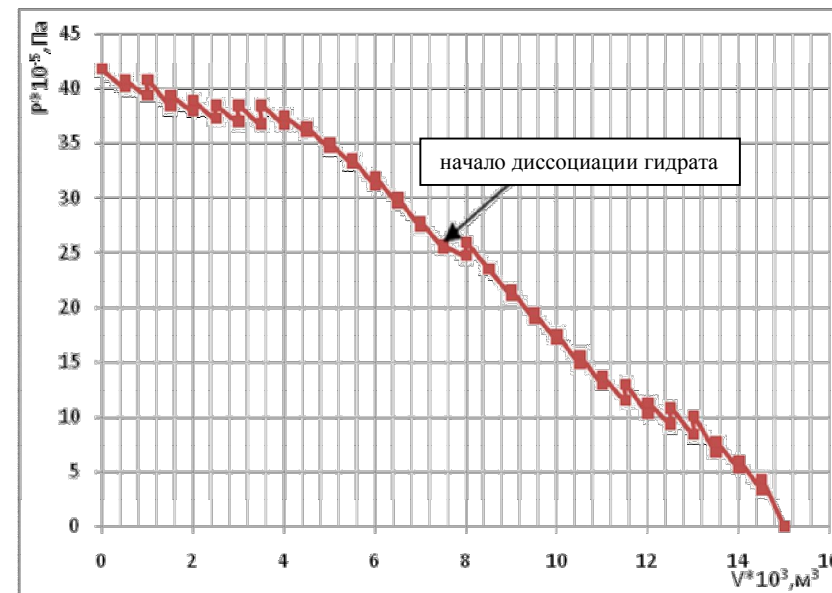


Рис. 4. Изменение давления в реакторной камере при порционном стравливании газа по окончании процесса образования гидрата

В первую очередь гидрат начинает образовываться в области появления зародышей кристаллов. В зависимости от различных факторов гидрат начинает расти предпочтительнее либо на границе раздела фаз (жидкой и газообразной), либо на внутренней поверхности стенки в жидкой или в газовой среде. Зародыши часто появляются на внутренней поверхности ячейки в местах оседания пузырьков газа в водной фазе или капелек воды в газовой фазе. На этот процесс оказывает влияние состояние поверхности, ее смачиваемость, наличие ржавчины и других продуктов окисления металлов. Кроме того, формирование первой плоскости кристалла гидрата, контактирующей с внутренней поверхностью камеры, видимо зависит от кристаллического строения материала стенки (параметров кристаллической решетки материала) и обусловлено межмолекулярным взаимодействием молекул воды, образующих каркас кристалла гидрата и ионов кристаллической решетки стенки. На эту мысль натолкнула работа [2] о зависимости параметров кристалла серебра от материала подложки, на которой они формируются.

Возможно, для различных материалов будет различным и давление диссоциации гидрата. Недостаточный объем экспериментальных данных

пока не позволяет сделать однозначный вывод. Продолжение данной работы представляется авторами в направлении подбора оптимального материала для работы трубопроводного транспорта в безгидратном режиме и выяснения вопроса о наличии влияния материала ячейки на давления диссоциации гидрата.

Литература

1. Якуцени В.П., Петрова Ю.Э., Суханов А.А. Нетрадиционные ресурсы углеводородов – резерв для восполнения сырьевой базы нефти и газа в России. Нефтегазовая геология. Теория и Практика. 2009 (4). 20 с.

2. Yuri F. Makogon. Natural gas hydrates – A promising source of energy. Journal of Natural Gas Science and Engineering 2 (2010) 49–59.

3. Irina Nizaeva. Experimental investigation of the impact of electric field on gas hydrate formation. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.

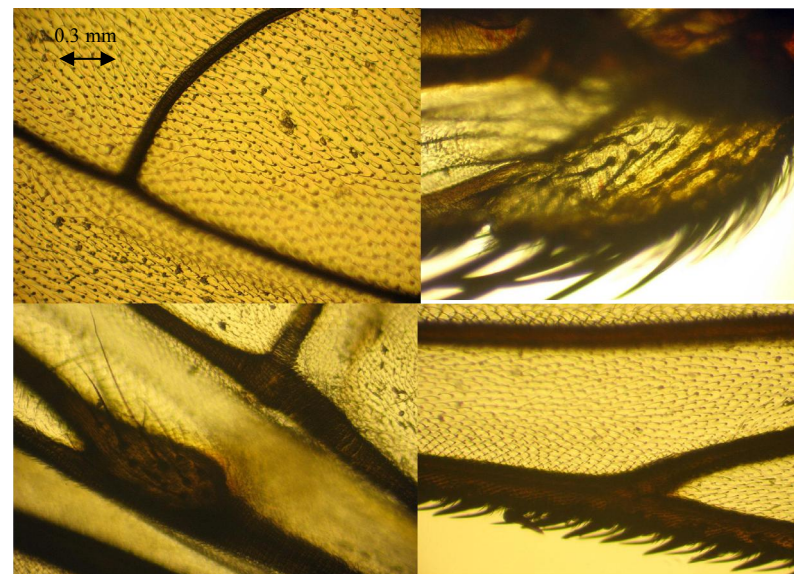
© Белошицкий Т.А., Низаева И.Г., 2013 г.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЫЛЬЕВ НАСЕКОМЫХ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ.

Бикбулатов А.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В современной биологии насекомые занимают наиболее многочисленный класс, включающий более 1 млн. видов, многие из которых обладают хотя бы одной парой крыльев. Методами оптической микроскопии уже было установлено, что поверхность крыла насекомых покрыта фрагментами микроскопических волосков, шелушек и других отростков, обеспечивающих уникальную аэродинамику крыла. К примеру, крыло обыкновенной мухи, представленное на рисунке 1.



Детальный осмотр, а также последующий анализ этих самых микроскопических деталей крыла становится возможным при использовании методов атомно-силовой микроскопии. На рисунке 1 АСМ-изображение крыла мухи, полученный на SPM solver p47, на рисунке 2 черным- поперечный, красным - продольный профиль изображения. Трехмерное изображение представлено на рисунке 3.

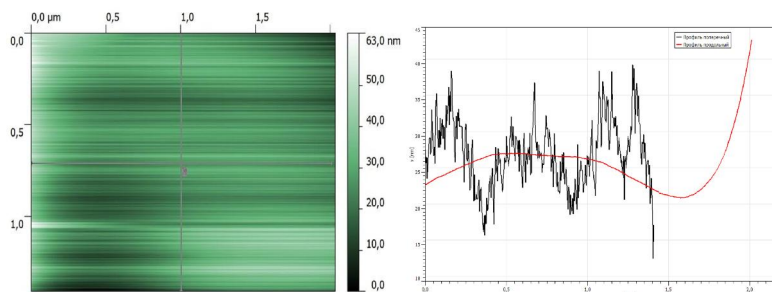
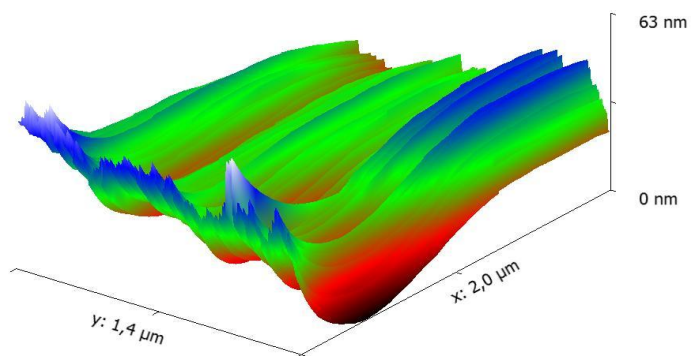


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3.



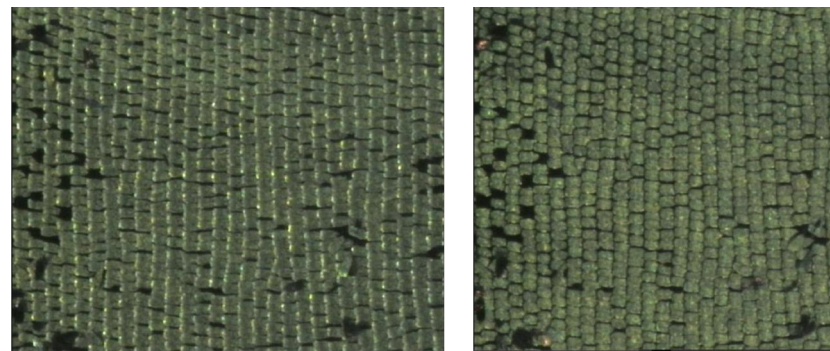
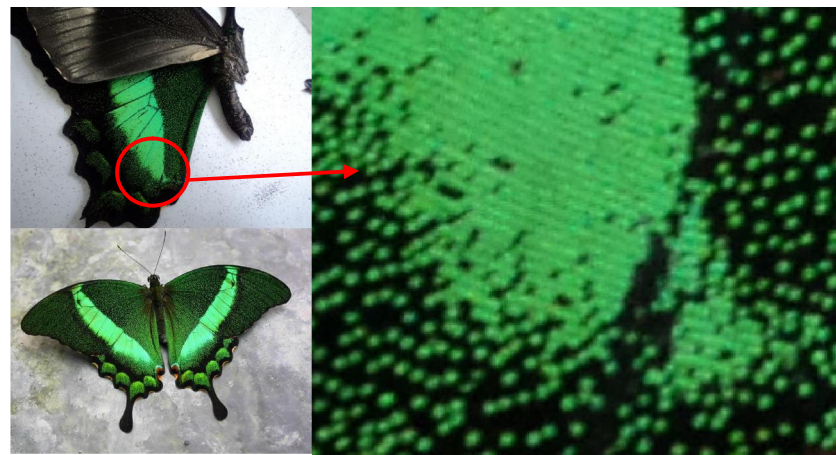
На АСМ – изображении представлен участок хитиновой пластинки крыла, который как видно имеет сложную структуру поверхности.

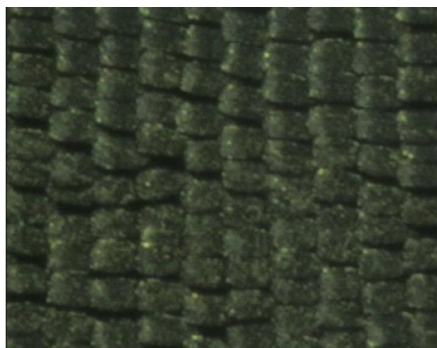
Наибольший интерес представляет крыло бабочки. Британские ученые Пит Вукусич (Pete Vukusic) и Ян Хупер (Jan Hooper) из университета Эксетера (University of Exeter) установили, что существа давно открыли конструкцию высокоэффективной светоизлучающей системы, над которой недавно ломали голову инженеры и физики[1]. Согласно их исследованиям, бабочки *Priniceps pigeus*, обитающие в Африке, имеют на поверхности своих крыльев структуры схожие с высокоэффективными светодиодами, использующими в своей структуре двойной слой: внешний — так называемый двухмерный фотонный кристалл (микроскопическая решётка из множества крошечных отверстий), и внутренний — так называемый отражатель Бракга. Правда, первоначальным источником света у бабочки

является не светодиод, очевидно, а флуоресцентный пигмент, переизлучающий в видимом диапазоне падающий на него ультрафиолет. Но вот дальше начинаются любопытные совпадения. На крыле имеется покрытие с массой микротверстий — природный аналог фотонного кристалла, а внизу, под пигментом — зеркальный слой, сходный с отражателем Бракга.

Другое применение крыльям бабочки нашли исследователи из группы Потирайло, если на эти крылья нанести углеродные нанотрубки, крылья превратятся в детектор инфракрасного излучения.

В моем исследовании в качестве объекта была взята бабочка Парусник Палинур *Papilio Palinurus* (класс *Papilionidae*). Место обитания: Индия, Бирма, Таиланд. Крылья этих бабочек любопытны тем, что могут мерцать и переливаться различными оттенками. Механизм такого явления заключается в различном отражении света от слоев креатина на крыльях бабочки.

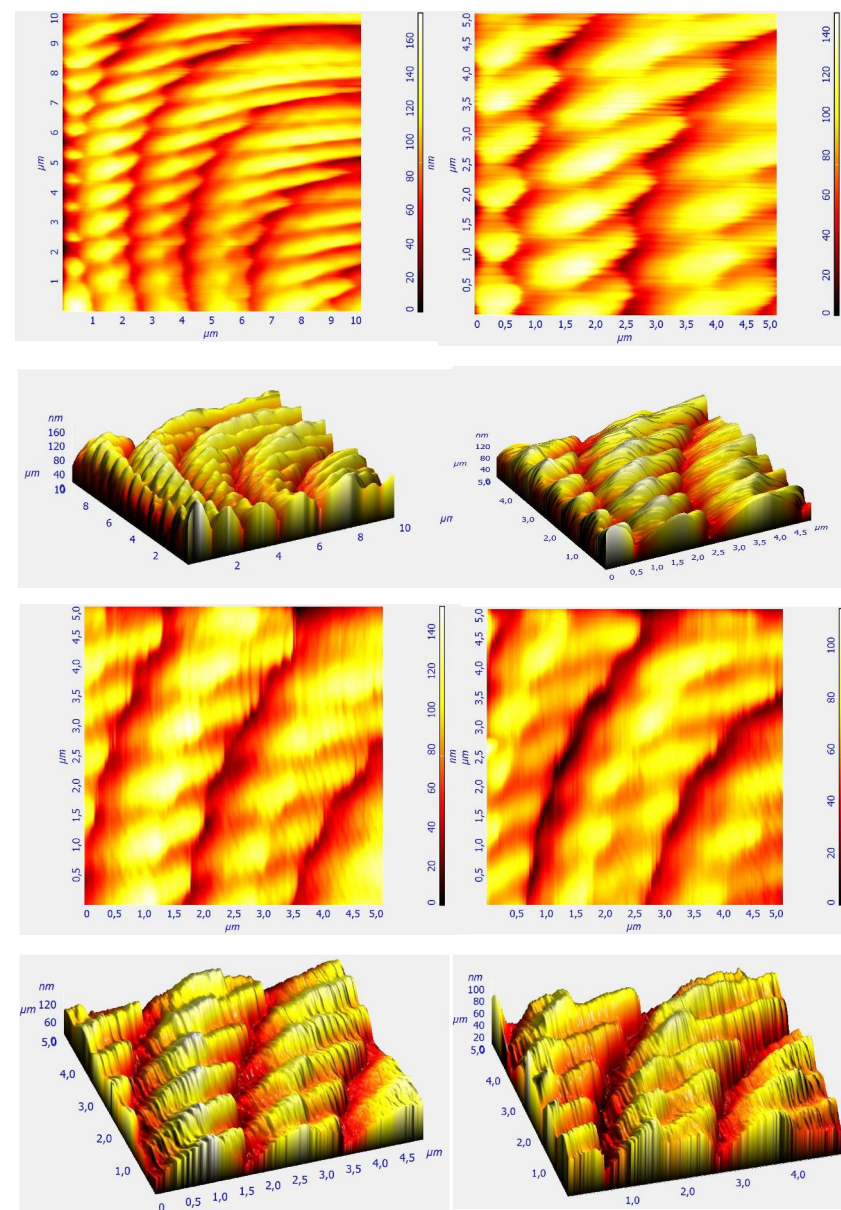
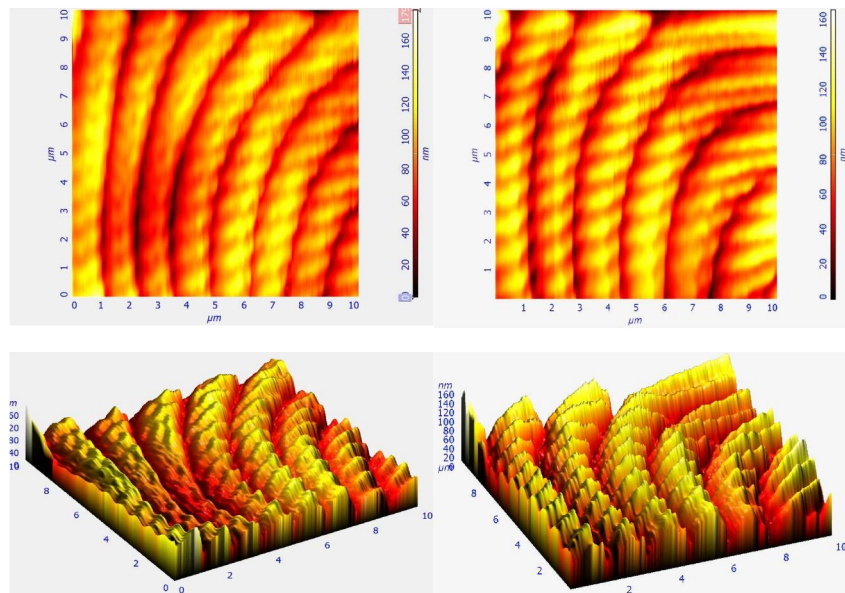




Чешуйки, наблюдаемые в оптический микроскоп, становятся видны лишь при освещении образца боковым светом.

Как выяснилось в процессе оптических наблюдений, поверхность крыла *Papilio Palinurus* во многих местах покрыта специальной пылью, биологи объясняют наличие этой пылицы природным механизмом защиты от перегрева и “прилипания” крыла к контактирующим объектам внешнего мира.

При переходе к АСМ наблюдению, возник ряд проблем, связанных с появлением генерации при подводе зонда, скорее всего это было связано с наличием этой самой пылицы. Удалось навести АСМ на одну чешуйку.



АСМ – изображения получены на атомно - силовом микроскопе Ntegra aiga. Проводя поверхностный анализ полученных АСМ – изображений, можно охарактеризовать поверхность снятого участка чешуйки, как некоторой решетки с “черепичным” наложением радиально расходящимся предположительно от центра чешуйки к краям. В процессе наблюдения возник вопрос “Может ли оказаться, что структура данной решетки имеет паразитический характер развития?”. Если ответ на данный вопрос будет положительным, то открывается новая перспектива “выращивания” таких структур в искусственной среде. Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть подробно развитие крыла бабочки. Перспектива применения такого выращивания - изготовление долларовых купюр (защита), охлаждение процессоров, создание материалов поглощающих электромагнитные волны.

Литература

[1] <http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/4443854.stm>

УДК 550.832.6

ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ ТОЧКИ ИНВЕРСИИ ОТ СКОРОСТИ ПОТОКА ЗАКАЧИВАЕМОЙ ВОДЫ В НАГНЕТАТЕЛЬНОЙ СКВАЖИНЕ

Бухаров А.Р., Зайцев Д.Б., Мухутдинов В.К., Назаров В.Ф.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Распределение температуры при закачке воды в нагнетательную скважину является важным параметром термометрии. Как известно, температура на оси скважины в потоке закачиваемой воды отличается от температуры на ее стенке [1]. Рассмотрим особенности распределения температуры вдоль ствола при закачке воды с физической точки зрения.

На устье нагнетательной скважины температура на стенке и на оси потока равны между собой, так как происходит интенсивное перемешивание воды при смене направления движения её - это с горизонтального на вертикальное. При движении потока «горячей» воды с устья вниз (температура закачиваемой воды больше геотермической на устье скважины) температура на стенке потока будет охлаждаться. Охлаждение будет продолжаться до тех пор, пока температура на стенке потока не сравняется с геотермической на глубине H_0 . На этой глубине градиент температуры по глубине на стенке потока будет равен нулю, выше – положительный, а ниже – отрицательный. Температура на стенке потока при движении воды вниз будет увеличиваться вдоль всего ствола нагнетательной скважины ниже глубины H_0 .

Рассмотрим распределение температуры на оси потока. Температура на оси потока будет охлаждаться при движении воды с устья вниз. Однако темп охлаждения здесь будет значительно меньше, чем на стенке потока, так как горные породы оказывают влияние на температуру воды на оси потока не непосредственно, а через слой воды, равный радиусу потока. Температура на оси будет больше чем на стенке потока. При этом разница температуры между осью и стенкой потока, начиная с устья скважины, будет увеличиваться при увеличении глубины. Это увеличение будет продолжаться до глубины H_0 . Ниже этой глубины охлаждение воды на оси потока будет продолжаться до тех пор, пока температура на оси и на стенке потока не сравняются между собой на глубине $H_{инв}$.

Ниже глубины $H_{инв}$ температура закачиваемой воды на оси потока будет увеличиваться при увеличении глубины в скважине. Причём, градиент температуры ниже глубины $H_{инв}$ как на стенке, так и на оси потока будет положительный, а разность температуры $\Delta T(z) = T_{ст}(z) - T_{ос}(z)$ при $z > H_{инв}$ будет положительной и увеличиваться при увеличении глубины в скважине, где $T_{ст}(z)$ - температура воды на стенке потока, $T_{ос}(z)$ - температура воды на оси потока, z – глубина в скважине.

Из рассмотренного следует, что выше глубины $H_{инв}$ выполняется соотношение $T_{ст}(z) < T_{ос}(z)$, а ниже - $T_{ст}(z) > T_{ос}(z)$. Следовательно, выше глубины $H_{инв}$ градиент температуры по радиусу в потоке закачиваемой воды в нагнетательную скважину отрицательный, ниже – положительный, а на глубине $H_{инв}$ – равен нулю. Глубину $H_{инв}$ назовём глубиной или точкой инверсии. После прохождения точки инверсии температура на оси будет нагреваться с глубиной под действием геотермического градиента (рис.1).

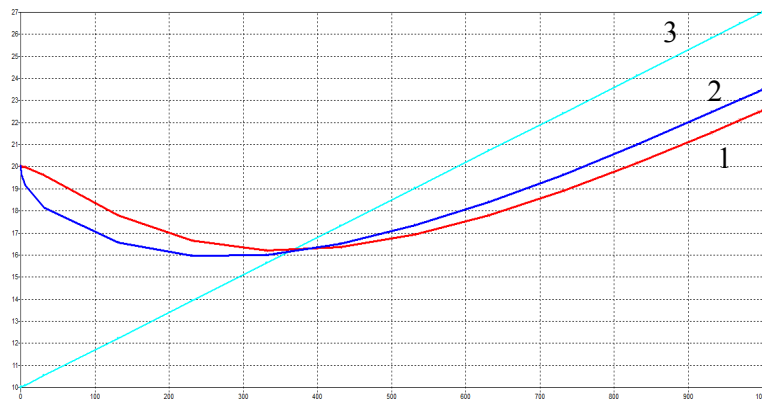


Рис. 1. Распределение температуры при закачке воды в нагнетательную скважину. Шифр кривых: 1— температура на оси скважины, 2— температура на стенке скважины, 3— геотерма

Нахождение зависимости глубины точки инверсии от приемистости скважины, должно помочь при решении такой задачи, как определение участка негерметичности колонны с помощью термометра. Такая задача нацелена на определение аномальной температуры в скважине, которая образуется в местах разрыва колонны. В местах разрыва, жидкость с оси притекает к стенке, а так как прибор в колонне прижат к стенке, то он начинает регистрировать повышение или понижение температуры (в зависимости от глубины нарушения) за счет того, что температура на оси скважины и на стенке различны. Если негерметичность колонны совпадает с глубиной точки инверсии, то прибор не определяет аномальных температур и разрыв будет не замечен. Поэтому замер температуры должен проходить при различных величинах приёмистости, чтобы сместить глубину точки инверсии. Для этого важно знать глубину точки инверсии.

Глубина точки инверсии зависит от начальной температуры закачиваемой воды, геотермического градиента, диаметра колонны и величины приемистости. В данной работе мы рассмотрим зависимость

глубины точки инверсии от приемистости скважины. В частности, рассмотрим два случая: нагнетание жидкости через колонну и через НКТ.

Задача ставится при некоторых упрощениях: все потоки ламинарные, скважина вертикальная, трубы имеют постоянный диаметр, радиальная теплопроводность стенок труб бесконечно велика, жидкость в скважине однородна, скорость движения жидкости в любой точке направлена вертикально вниз и не зависит от времени.

Математическая постановка задачи о распределении температуры при закачке воды в нагнетательную скважину имеет вид:

$$c \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\lambda}{r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + cv \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$T(r, t)|_{z \rightarrow \infty} = T_0 + \Gamma z \quad (2)$$

$$T(r, t)|_{t=0} = T_0 + \Gamma z \quad (3)$$

$$T(r, t)|_{z=0} = T_0 \quad (4)$$

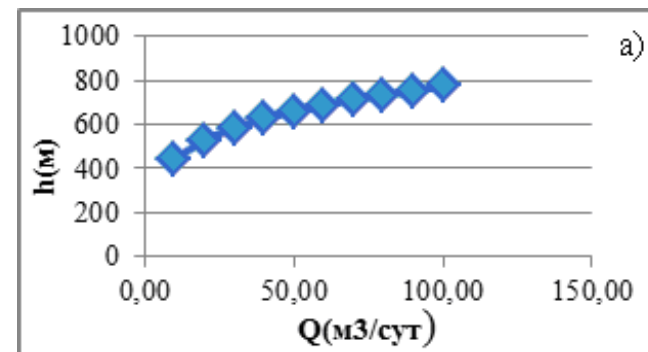
$$T(r, t)|_{z=H} = T_0 + \Gamma H \quad (5)$$

$$T(r, t)|_{r \rightarrow \infty} = T_0 + \Gamma z \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (7)$$

где c – удельная теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности закачиваемой воды, v - скорость потока воды в скважине, Γ - геотермический градиент, H – глубина скважины, T_0 – температура на устье, r, z – координаты, τ - время.

Решение задачи (1) – (7) получено конечно разностным методом. Составлена программа и проведены расчёты на ПЭВМ. Результаты расчётов приведены на рис.2. Здесь по оси абсцисс приведена приёмистость



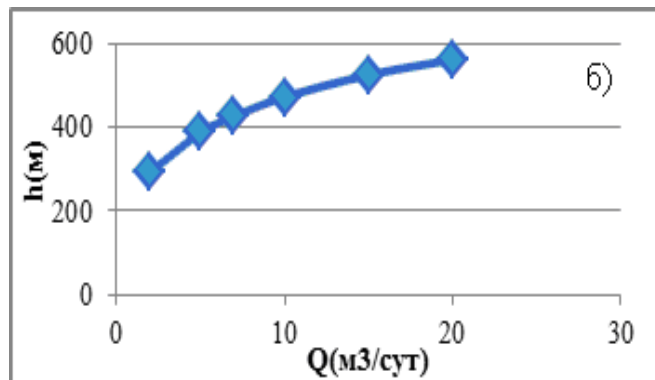


Рис. 2. Зависимость глубины точки инверсии (h) от приёмистости скважины (Q). а) – закачка воды в эксплуатационную колонну с внутренним диаметром 132мм, б) – закачка воды в НКТ с диаметром 63мм

скважины, в $\text{м}^3/\text{сут}$, по оси ординат – глубина точки инверсии, в м. Расчёты проведены при различных приёмистостях скважины. При закачке в эксплуатационную колонну величина приёмистости достигала $100 \text{ м}^3/\text{сут}$, а при закачке в НКТ – $20 \text{ м}^3/\text{сут}$. Эти величины приёмистости соответствуют несколько завышенным значениям, соответствующие ламинарному режиму потока воды. Для ламинарного режима потока в колонне приёмистость должна составлять $40\div 50 \text{ м}^3/\text{сут}$, а для НКТ – $10\div 12 \text{ м}^3/\text{сут}$. Однако вычисленные глубины точки инверсии можно использовать с некоторой погрешностью и для переходного режима потока закачиваемой воды.

Как видно из рисунка, при увеличении приёмистости скважины точка инверсии увеличивается. Знание этой глубины позволяет правильно объяснить наблюдаемые на практике «пикообразные» аномалии разогрева или охлаждения на измерениях термометром, проведённые сразу или через небольшой промежуток времени после прекращения закачки воды в скважину при герметичном устье.

Литература

1. Назаров В.Ф. Термометрия нагнетательных скважин. Диссертация на соискание уч. ст. доктора технических наук. Уфа. 2002 г. С 324.

УДК 538.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ ПОЛЯ НА ВОДО- УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СРЕДЫ

Бухмастова С.В., Хисамов А.А., Бухмастова Е.В., Мусин А.А.

Башкирский государственный университет

Центр микро- и наномасштабной динамики дисперсных систем
г. Уфа, Россия

Введение

Пластовая вода неизбежно сопровождает добываемую нефть. Обводненность нефти повышается по мере эксплуатации скважины особенно вследствие распространенного в России способа поддержки пластового давления закачкой пресной воды в пласт. В настоящее время средняя обводненность российских нефтей в целом составляет около 50%. Интенсивное смешение нефти с водой приводит к образованию дисперсных систем типа водонефтяных эмульсий [1] с размером капель дисперсной фазы от нескольких до 1000 мкм. В целях повышения качества нефти необходимо выделить из неё воду. Чем меньше воды будет содержаться в нефти, тем больше повышается её ценность. Большая часть воды отделяется на промысле в специальных отстойниках, однако этого не достаточно [2], т.к. значительная часть воды, содержащейся в нефти и нефтепродуктах, существует в виде устойчивых смесей. Их стабильность обеспечивают тяжелые высокомолекулярные компоненты нефти (асфальтены, смолы и т.д.), которые сосредотачиваются на межфазной границе, образуя так называемую бронирующую оболочку. При переработке нефти возникает проблема её отделения от воды. Традиционные методы (химические, механические, термические и т.д.) разрушения таких систем, ввиду их высокой вязкости и высокой устойчивости, часто оказываются малоэффективными [3]. Альтернативным методом при этом может служить воздействие сверхвысокочастотным (СВЧ) электромагнитным полем. Поэтому исследование воздействия СВЧ поля на водо-углеводородсодержащие среды является актуальной задачей, решению которой и посвящена эта работа.

Постановка задачи

Основной целью нашей работы стала проверка поведения чистых веществ в СВЧ поле. Для более досконального исследования и наиболее точного прогнозирования был проведён ряд опытов, в котором СВЧ полем были облучены:

1. Гептан;
2. Вода(H_2O);
3. Нефть;

4. Смесь воды и нефти в отношении 1:1, 1:2, 2:1.

Эксперименты проводились с использованием СВЧ-печи. В ходе работ, с помощью мультиметра, замерялась динамика изменения температуры при разной мощности излучателя (рис.1).



Рис. 1. Экспериментальная установка

Воздействие СВЧ поля на воду и гептан

На рис. 2 изображены кривые динамики изменения температуры воды и гептана при разных мощностях. Из рисунка видно, что температура воды с повышением мощности излучения повышается быстрее (кривая 2 – 100Вт, 3 – 300Вт, 4 – 600Вт). В ходе выполнения работы показано, что СВЧ поле на гептан не воздействует (кривая 1).

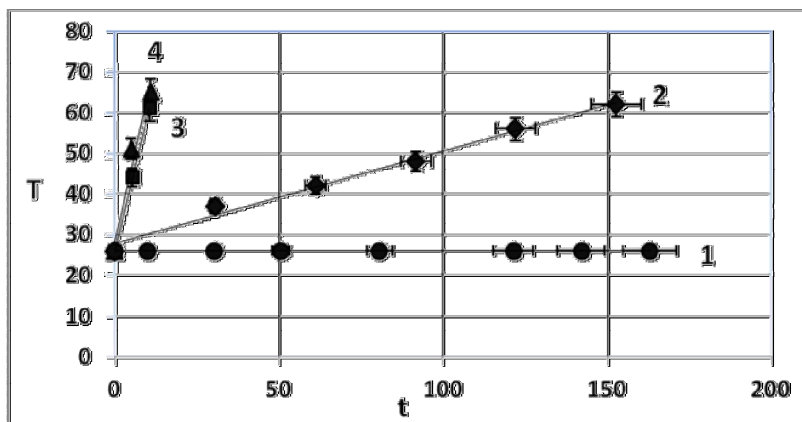


Рис.2. Динамика изменения температуры воды и гептана при разной мощности СВЧ излучателя:

1 – гептан 600Вт, 2, 3, 4 – вода при 100, 300 и 600 Вт, соответственно

Воздействие СВЧ поля на воду, нефть и смеси из воды и нефти

Так как нефть представляет собой многокомпонентную углеводородную систему, в состав которой может входить вода, при следующей серии опытов была измерена температура нефти под воздействием СВЧ излучения при мощностях в 100Вт и 300Вт (рис.3). У нефти также как и у воды температура начинает повышаться быстрее при увеличении мощности поля (кривые 1,2 на рис 3) . Только это повышение было куда менее динамичным и резким, чем при экспериментах с чистой водой (кривые 3 и 5 на рис. 3). В промышленных условиях редко приходится иметь дело с чистой водой или нефтью. Часто работают со смесью нефти и воды. Поэтому было исследовано воздействие СВЧ поля на водо-нефтяную смесь. Смесь из воды и нефти в соотношении 1:1 была помещена в поле при мощности в 100Вт (кривая 4 на рис. 3). Из графика видно, что при смешивании исследуемых веществ их температура со временем увеличивается быстрее, чем температура исследуемых веществ по отдельности.

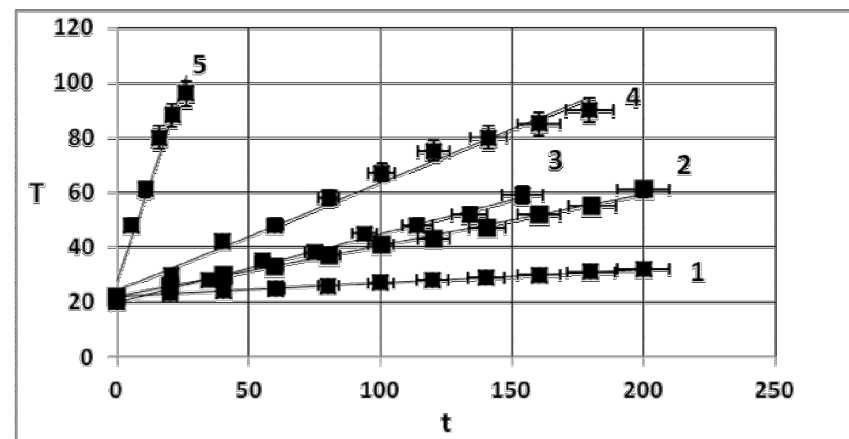


Рис. 3. Динамики изменения температуры воды, нефти и их смеси:
1, 2 – нефть при 100 и 300 Вт, 3, 5 – вода при 100 и 300 Вт,
4 – смесь в соотношении 1:1 при 100 Вт

Для определения влияния объемного содержания воды и нефти в смеси на интенсивность нагрева в СВЧ поле были проведены опыты с различным соотношениями веществ. При этом объем смеси и геометрия экспериментальной ячейки отличались от использованных ранее. На рис. 4 изображены кривые динамики изменения температуры смеси, в состав которой входят вода и нефть в соотношении 2:1 и 1:2. Опыты проводились при мощности излучателя в 100Вт. По полученным результатам можно

утверждать, что динамика изменения температуры смеси практически не зависит от соотношения нефти и воды (кривые на рис. 4 практически совпадают).

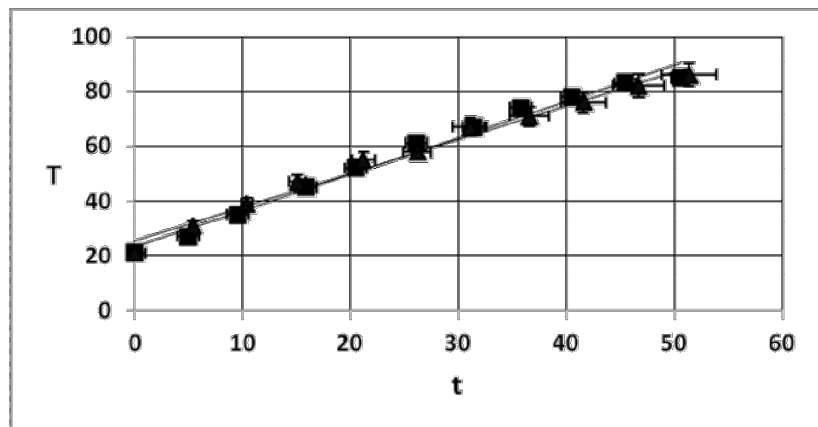


Рис.4. Динамика изменения температуры смеси в соотношении 2:1 и 1:2

Результаты экспериментальных исследований хорошо согласуются с теорией. Теоретически динамика изменения температуры в процессе СВЧ воздействия может быть описана уравнением теплопроводности, которое в адиабатическом приближении записывается в виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{q}{\rho c}$$

где q – плотность тепловых источников; c, ρ – плотность и теплоемкость.

Из этого уравнения следует, что температура со временем должна расти линейно:

$$\Delta T = \frac{q}{\rho c} \Delta t$$

Из результатов экспериментов можно определить тангенс угла наклона прямой, а значит, дать примерную оценку поглощенной мощности излучения:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{q}{\rho c}$$

Заключение

Таким образом, после проведения ряда экспериментов была измерена динамика изменения температуры гептана, воды, нефти, а также их смесей

при разных мощностях. Было замечено, что СВЧ поле на гептан не действует, а температура воды, нефти и их смесей начинает повышаться быстрее при возрастании мощности поля. Важным наблюдением для нас стало увеличение поглощения энергии СВЧ поля при наличии межфазной границы, независимо от соотношения нефти и воды.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (11.G34.31.0040) и Республики Башкортостан (210-13/3).

Литература

- [1] Шерман Ф. Эмульсии. Пер. с англ. под ред. Абрамзон А.А. Изд-во «Химия». 1972. 448 с.
- [2] Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть I). 2004. 19 с.
- [3] Заббаров Р.Р. Новые методы разрушения высокоустойчивых водородуглеводородных эмульсий. 2009. 192 с.

**СВАРКА ДАВЛЕНИЕМ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В
УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ**

Валитова Э.В., Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Валитов В.А.
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

Введение

Сварка давлением конструкционных материалов осуществляется, как правило, в твердом состоянии и относится к перспективным ресурсосберегающим технологиям машиностроения. В процессе сварки давлением твердофазное соединение (ТФС) образуется в результате пластической деформации приконтактных объемов, которой сопутствует накопление макропластической деформации свариваемых деталей. В настоящее время, как известно [1], одним из наиболее перспективных методов получения неразъемных соединений является сварка давлением в условиях сверхпластичности (СП), которая может быть реализована в заготовках с ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры.

Целью настоящей работы является изучение возможности формирования твердофазного соединения в жаропрочном никелевом сплаве ХН58МБЮД в различных микроструктурных состояниях и сопоставление результатов исследования с ранее полученными данными на его зарубежном аналоге сплаве Инконель 718 [2].

Материал и методики эксперимента

В качестве материала для исследований были использованы образцы из сплава ХН58МБЮД, сваренные в различных микроструктурных сочетаниях. Химический состав исследуемого сплава ХН58МБЮД и его аналога сплава Инконель 718, изученного ранее в работе [2], приведен в табл. 1.

Был проведен сравнительный анализ влияния исходной структуры и режимов сварки давлением в условиях низкотемпературной СП на формирование твердофазных соединений образцов из российского жаропрочного никелевого сплава ХН58МБЮД, широко используемого для изготовления различных деталей жидкостных ракетных двигателей, и его

Табл. 1. Химический состав жаропрочных никелевых сплавов

Элемент, % по массе	Cr	Al	Ti	Fe	Nb	Mo	V	B	C	Ni
ХН58МБЮД	16,6	0,99	0,78	15,03	4,99	3,86	0,49	0,002	0,04	Осн.
Инконель 718	19	0,5	1	18	5,1	3,1	-	-	0,05	Осн.

зарубежного аналога сплава Inconel 718. Интересно отметить, что сварка давлением обоих сплавов проводилась в близких температурных условиях, охватывающих интервал температур 750ч900°С.

В работе [2] было изучено формирование ТФС при сварке давлением образцов из сплава Inconel 718. Установлено, что в сплаве с крупнозернистой (КЗ) структурой образование ТФС без микропор возможно при температуре не ниже 950°С и скорости деформации $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, т.е. в температурно-скоростных условиях деформации, при которых интенсивно развивается динамическая рекристаллизация. Измельчение зерен до УМЗ размера (0,3 мкм) позволило провести сварку давлением при достаточно низкой температуре 750ч800°С, что соответствует условиям низкотемпературной СП этого сплава. Однако, в работе [2] не рассмотрена возможность формирования ТФС при использовании нанокристаллического (НК) материала.

В настоящей работе было исследовано формирование ТФС при сварке давлением образцов из сплава ХН58МБЮД, в различных микроструктурных сочетаниях. В исходном состоянии никелевый сплав ХН58МБЮД имел крупнозернистую (50ч60мкм) структуру. Измельчение зерен до УМЗ (0,5ч0,8мкм), или НК (50ч80нм) размеров является необходимым условием, проявления в сплаве эффекта низкотемпературной СП [3,4]. Было выявлено, что деформационные режимы получения УМЗ и НК структур в сплаве ХН58МБЮД идентичны соответствующим условиям обработки сплава Inconel 718 [5,6].

Детальное исследование формирования ТФС в сплаве ХН58МБЮД проводили при температуре 800°С, что соответствует пику проявления низкотемпературной СП изученного сплава. Результаты экспериментов по сварке давлением двух КЗ образцов из сплава ХН58МБЮД показали, что получить ТФС при температуре 800°С и степени деформации 5% не удалось. При соединении двух УМЗ образцов было обнаружено, что оба образца продеформированы одинаково. Определено, что общая степень деформации составила 35%, относительная протяженность пор в соединении составила менее 10%. Обнаружено, что имеются участки, где поверхность соединения повернута к оси деформации и образует наклон, что может свидетельствовать о деформации материала, что благоприятно для формирования ТФС. Рассматривая ТФС между КЗ и УМЗ образцами, было обнаружено, что деформируется преимущественно УМЗ образец. Общая степень деформации составила 29%, при этом степень деформации УМЗ образца - 45%. В соединении имеются протяженные участки с перпендикулярной ориентацией поверхности соединения к оси приложения нагрузки, расположенные в центральной части соединяемых образцов. Относительная протяженность пор на этих участках достигает 80%. Необходимо отметить, что на участках ТФС, которые расположены под

наклоном к оси приложенной нагрузки, сформировано более качественное соединение, о чем свидетельствует низкая относительная протяженность пор – до 10% [3]. При сварке давлением образцов через НК прослойку деформируется преимущественно НК прослойка. Общая степень деформации составила 16%, степень деформации НК прослойки распределяется неравномерно, и ее значение увеличивается от центра к краям боковой поверхности и достигает 50%. Вблизи боковой поверхности отмечается низкая плотность пор (до 10%). В центральной зоне, где деформация НК прослойки минимальна, относительная протяженность пор низка [3]. В этом случае деформация локализуется в НК прослойке, а в соединении КЗ+УМЗ деформируется УМЗ образец. Это связано с тем, что в материалах с УМЗ и НК структурой развивается зернограничное проскальзывание – основной механизм СП деформации [1]. Эти материалы гораздо более пластичны, чем сплав с КЗ структурой.

В таблице 2 приведены сравнительные характеристики СП свойств сплавов ХН58МБЮД и Инконель 718 с УМЗ структурой. Средний размер зерен матричной γ -фазы и интерметаллидной δ -фазы в УМЗ структуре обоих сплавов составляет 0,64 мкм. Анализ свойств показал, что УМЗ сплав ХН58МБЮД обладает большими пластическими характеристиками, причем максимальное значение относительного удлинения в этом сплаве в 3,5 раза превышает это значение для сплава Инконель 718, несмотря на то, что значение параметра скоростной чувствительности m при максимальных значениях относительного удлинения одинаковы и составляет 0,4. Повидимому, это связано с тем, что в сплаве ХН58МБЮД удалось сформировать более однородную, дуплексную структуру с одинаковым размером фаз (Таблица 2).

Таблица 2. - Сверхпластические свойства никелевых сплавов с УМЗ структурой

Сплав	Размеры зерен, мкм		t_s , °C	σ_{40} , МПа	δ , %	m
	γ -фаза	δ -фаза				
ХН58МБЮД	0,75	0,8	700	300	292	0,29
			800	78	1431	0,4
			900	65	639	0,31
Инконель 718 [2]	1	0,6	700	429	120	0,16
			800	350	193	0,3
			900	96	480	0,4

Заключение

Сваркой давлением может быть получено качественное ТФС образцов из сплава ХН58МБЮД с подготовленной УМЗ и НК структурой в условиях низкотемпературной СП. Установлено, что режимы сварки давлением в сплавах ХН58МБЮД и Inconel 718 во многом идентичны. Показано, что сваркой давлением в условиях низкотемпературной СП возможно формирование ТФС из жаропрочных никелевых сплавов в различных микроструктурных сочетаниях. Формирование качественного ТФС достижимо также при сварке давлением двух материалов, при условии, если хотя бы в одном из них имеются признаки СП.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-12200.

Литература

1. Лутфуллин Р.Я., Сверхпластичность и твердофазное соединение наноструктурированных материалов Часть I. Влияние размера зерна на твердофазную свариваемость сверхпластичных сплавов. //Письма о материалах. - 2011г., т1, С. 59...64. - ISSN 2218-5046.
2. Валитов В.А., Лутфуллин Р.Я., Сафиуллин Р.В., Мухтаров Ш.Х., Мухаметрахимов М.Х. Низкотемпературная сверхпластичность никелевого сплава Inconel 718 с субмикроструктурной структурой. // Материаловедение. - 2009г. - №4. – С. 24...27. - ISSN 1684-579X.
3. Валитова Э.В., Мухаметрахимов М.Х., Лутфуллин Р.Я., Валитов В.А. Формирование ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры методами интенсивной пластической деформации в никелевом сплаве ХН58МБЮД. // Перспективные материалы. - №15. - С. 35-39.
4. Валитова Э.В., Лутфуллин Р.Я., Валитов В.А. Влияние скорости и температуры деформации на микроструктуру и свойства ультрамелкозернистого свариваемого сплава ХН58МБЮД. //Перспективные материалы. - №15 - С. 30-34.
5. Мухтаров Ш.Х., Плещенская А.А. Термическая стабильность и механические свойства нанокристаллического сплава Inconel 718 // Перспективные материалы, 2011. - №12. - С.398-402.
6. Валитов В.А., Дудова Н.Р., Мухтаров Ш.Х. Термическая стабильность никелевых сплавов с микро-, субмикро- и нанокристаллическими структурами // Перспективные материалы. - 2010. - №7. - С. 64-69.

© Валитова Э.В., Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Валитов В.А., 2013 г.

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КОБАЛЬТЕ

Габдрахманова Л.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Введение

Нанокристаллические материалы представляют большой научный и практический интерес из-за их необычных физических свойств [1]. С переходом в нанокристаллическое состояние коэффициент диффузии возрастает на несколько порядков, увеличиваются прочность и пластичность, наблюдается аномальное смещение температуры Кюри, намагниченности насыщения, упругих свойств. Однако, несмотря на многочисленные исследования, природа протекающих в них процессов изучена недостаточно. В данной работе проведены рентгеновские и электронно-микроскопические исследования релаксационных процессов в пластически деформированном кобальте при его отжиге.

Образцы и методика исследований

Для получения нанокристаллической структуры образцы пластически деформировали на наковальнях Бриджмена под давлением 7 GPa при комнатной температуре поворотом бойка на 5 оборотов. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-7 на Co-излучении. Для измерения ширины дифракционных линий использовали K_{α} и K_{β} -линии. Для изучения структурных превращений пластически деформированные образцы отжигали при разных температурах в муфельной печи в потоке аргона. Образцы для исследований имели форму дисков диаметром 10 mm и толщиной около 0,3 mm, полученные после пластической деформации. Рентгенограммы снимали с плоской поверхности образца при комнатной температуре. Микротвердость измеряли на приборе HVS-1000B при нагрузке 0.5 N. Микроструктуру образцов исследовали на электронном микроскопе JEM – 2000.

Результаты исследований и их обсуждение

Нами установлено, что пластически деформированные образцы имеют широкие дифракционные линии. При отжиге линии сужаются и разрешаются K_{α} -дублет. Это свидетельствует о релаксации дефектов кристаллической решетки, внесенных пластической деформацией, и о росте кристаллитов [2]. Нами установлено, что ширина рентгеновских линий в зависимости от температуры отжига описывается экспоненциальной формулой. На рис. 1 приведена зависимость полуширины линии (002) от температуры отжига в координатах $\ln W - f(1/T)$. Из рисунка видно, что зависимость $\ln W = f(1/T)$ хорошо описывается двумя прямыми. Для других

рентгеновских линий наблюдаются аналогичные зависимости. На рис. 1 можно выделить две характерные области 1 и 2 с линейной зависимостью $\ln W = f(1/T)$. Мы полагаем, что эти области характеризуют два разных процесса, происходящих при отжиге в пластически деформированном

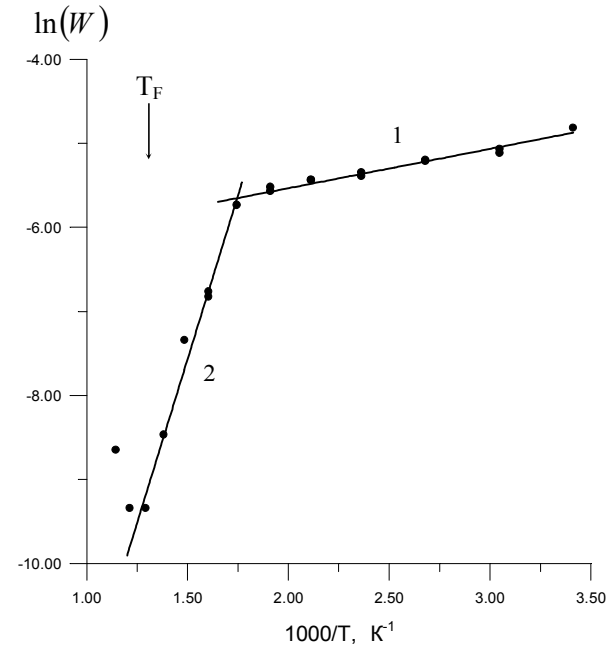


Рис. 1. Зависимость ширины дифракционной линии (002) пластически деформированного кобальта от температуры отжига. Время отжига при каждой температуре – 40 мин. T_F – температура ГПУ-ГЦК перехода кобальта

температуре $T \sim 563 K$ на графиках $\ln W = f(1/T)$ наблюдается скачкообразное изменение угла наклона. По нашему мнению это связано с началом рекристаллизации.

Для подтверждения наших предположений нами были проведены электронно-микроскопические исследования структуры образцов. На рис. 2 приведена микроструктура пластически деформированного образца в исходном состоянии и после отжига при различных температурах. Из рисунка видно, что микроструктура исходного образца достаточно однородная, границы между кристаллитами нечеткие, размытые. Средний размер кристаллитов составляет примерно 50 nm. Электронограмма образца

кобальте в разных температурных интервалах и контролирующих процесс релаксации дефектов. Известно, что при отжиге пластически деформированных металлов и сплавов обычно на начальной стадии наблюдается возврат, затем рекристаллизация. Поэтому мы полагаем, что низкотемпературная ветвь 1 зависимости $\ln W = f(1/T)$ описывает уменьшение ширины дифракционной линии в результате возврата. При

состоит из множества близко расположенных по окружности рефлексов, что свидетельствует о малом размере кристаллитов и об их однородности по размерам. Заметная вытянутость рефлексов в азимутальном направлении указывает на высокий уровень внутренних напряжений. После отжига при 573 K размеры кристаллитов практически не изменились, но границы

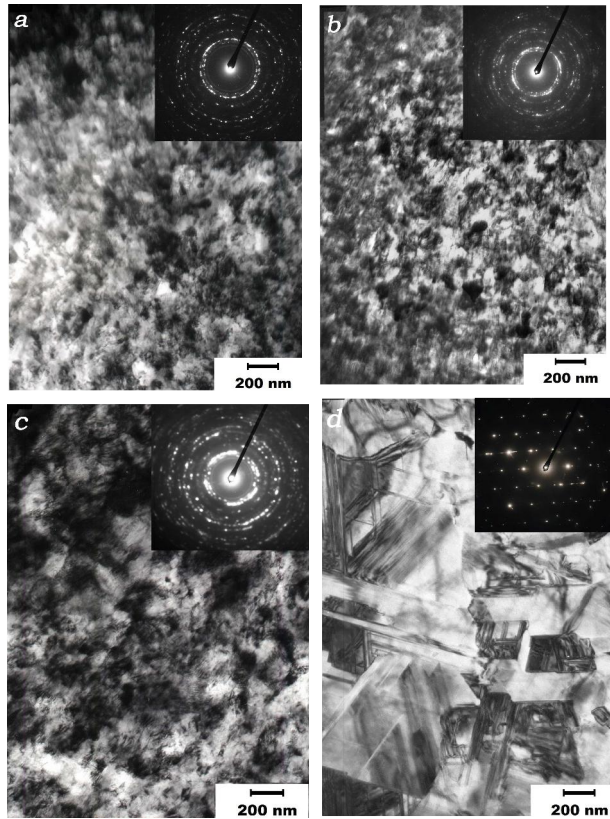


Рис. 2. Микроструктура кобальта после пластической деформации (a) и отжига при 573 K (b), 673 K (c), 773 K (d)

между ними стали более четкими. Это свидетельствует о том, что в образце частично произошел возврат. Электронограмма образца после отжига при 573 K заметно изменилась: интенсивность отдельных рефлексов выросла и число рефлексов на кольцах заметно уменьшилось. Это связано с увеличением размеров кристаллитов и уменьшением их числа в облучаемом объеме. Вытянутость рефлексов в азимутальном направлении указывает на сохранение внутренних напряжений в кристаллитах. Таким образом, рост кристаллитов начинается при температуре отжига 573 K. Полученный результат подтверждает, сделанное выше предположение о природе скачкообразного изменения наклона зависимостей $\ln W = f(1/T)$.

После отжига при 673 K размеры кристаллитов заметно увеличиваются, границы между ними остаются размытыми (рис. 3c). На электронограмме интенсивность отдельных рефлексов продолжает расти, что свидетельствует о продолжении роста размеров кристаллитов. После отжига при 773 K в образце завершается процесс первичной рекристаллизации (рис. 3d).

Таким образом результаты электронно-микроскопических исследований подтверждают вывод о том, что ветвь 1 на зависимостях $\ln W = f(1/T)$ связана с возвратом, а скачкообразное изменение угла наклона на этих кривых при температуре $T \sim 563 K$ связано с началом рекристаллизации в образце.

Представляет особый интерес линейный характер зависимостей $\ln W = f(1/T)$. Из литературных данных аналогичные зависимости для других соединений нам неизвестны. Для качественного объяснения наблюдаемых экспериментальных результатов предполагая, что возврат происходит по диффузионному механизму для ширины рентгеновской линии, связанной с микронапряжениями, нами получено выражение

$$\ln W_e \approx \ln(4\varepsilon_0 t g \theta) + \frac{Q}{2R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (1)$$

где ε_0 - величина микронапряжений в начальный момент до отжига, θ - дифракционный угол, R - газовая постоянная, T - температура отжига.

Предполагая, что между растущим центром кристаллизации и деформированной частью металла имеется граница раздела для составляющей уширения рентгеновской линии, связанной с дисперсностью образца, нами получено выражение:

$$\ln(W_D) = \ln\left(\frac{\lambda R T d}{D_0 t \Delta F \cos \theta}\right) + \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2)$$

где λ - длина волны используемого рентгеновского излучения, D_0 - предэкспоненциальный множитель в формуле для температурной зависимости коэффициента диффузии, t - время отжига, d - длина скачка при диффузии, ΔF - разность свободных энергий деформированной и рекристаллизованной областей. Видно, что $\ln(W_D)$ в основном определяется вторым слагаемым. Таким образом, каждая составляющая уширения рентгеновских линий, связанная как с микронапряжениями, так и с дисперсностью образца, описывается экспоненциальной зависимостью от температуры отжига с соответствующими энергиями активации.

По полученным формулам с использованием экспериментальных данных нами были оценены значения энергии активации. Для области возврата энергия активации меняется в зависимости от

кристаллографического направления в интервале от 2.5 до 10 kJ/mol. Это значение энергии активации значительно меньше энергии активации миграции неравновесных границ зерен в нанокристаллических металлах. Возможной причиной этого является высокая дефектность образцов, полученных методом интенсивной пластической деформации [3,4]. Для области рекристаллизации энергия активации в зависимости от кристаллографических направлений меняется от 45 до 150 kJ/mol. Эти значения энергии активации сравнимы с энергией активации зернограничной самодиффузии в металлах и сплавах [3,5-7].

Заключение

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что ширина рентгеновских дифракционных линий пластически деформированного кобальта в зависимости от температуры отжига описывается экспоненциальной функцией;
2. На зависимостях ширины дифракционных линий от температуры отжига установлены характерные области, соответствующие возврату и рекристаллизации. Показано, что при температурах отжига ниже ~573 К, в основном, происходит возврат, а в интервале от 573 К до 733 К наблюдается процесс рекристаллизации;
3. Оценены значения энергии активации. Показано, что для области возврата энергия активации процесса меньше, чем энергия активации миграции неравновесных границ в нанокристаллических металлах. Возможной причиной этого является высокая дефектность структуры. Для области рекристаллизации энергия активации сравнима с энергией активации самодиффузии атомов в металлах.

Литература

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. - М.: Металлургия, 1969. - 496 с.
3. Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чашухина Т.И. // ФММ. – 2004. – № 1. - С. 78-88.
4. Андриевский Р.А., Глезер А.М. // ФММ. – 1999. – № 1. - С. 50-73.
5. Пилюгин В.П., Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И., Выходцев В.Б., Куренных Т.Е. // ФММ. – 2010. – № 6. - С. 590-599.
6. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов. - М.: Металлургия, 1973. - 208 с.
7. Головин И.С. // ФММ. – 2010. – № 4. - С. 424-432.

© Габдрахманова Л.А., 2013 г.

УДК 537.311.33

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ

РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$.

¹Габдуллин А.Н., ¹Ишембетов Р.Х., ²Ногай А.С.

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, Казахстан

Наиболее известный метод синтеза халькогенидов меди и серебра – это высокотемпературное спекание элементарных веществ в откаченных до высокого вакуума пирексовых или кварцевых ампулах [1]. Преимущество метода – это надежность, высокая чистота получаемого вещества; недостаток – трудоемкость, необходимость дальнейшей гомогенизации полученных пеков, невозможность синтеза одновременно большого количества материала. Для стадии лабораторных исследований материала метод себя вполне оправдывает, поэтому в рамках данной работы он и был принят за основу. Некоторые материалы были приготовлены нами также методом твердотельного синтеза, но реакция осуществлялась не в вакууме, а в среде аргона.

Бинарные соединения Cu_{2-x}S , Cu_{2-x}Te , Ag_2S были приготовлены методом высокотемпературного ампульного синтеза спеканием элементарных компонентов в вакуумированных до давления $\sim 10^{-3}$ Па пирексовых ампулах.

Запаянные ампулы со смесью Cu_{2-x}S с остаточным давлением 10^{-3} мм рт. ст., помещались в печь для спекания. Спекание происходило при температуре 500 °С в течение 100 часов. Ампулы с сульфидом нагревали ступенчато, чтобы избежать взрыва из-за высокого давления паров серы. Полученное вещество растиралось в агатовой ступке и прессовалось в таблетки с диаметром 10 мм для дальнейшей гомогенизации при температуре 400 °С в течение 72 часов.

Для получения порошка с наноразмерными частицами использовалась установка, основанная на электрогидродинамическом эффекте. Предварительно измельченный в агатовой ступке до размеров частиц 100-150 мкм порошок помещался в жидкость (ацетон, спирт) и многократно подвергался воздействию электрогидравлического удара.

Как альтернативный метод, для получения нанодispersного порошка использовался и метод седиментации в спиртовом растворе.

Из фракции полученного порошка со средним размером зерен около 50-100 нм были спрессованы образцы для исследования электрофизических свойств. Образцы для измерений термо-э.д.с., электропроводности и теплопроводности получали холодным прессованием из порошка с последующим спеканием при высокой температуре.

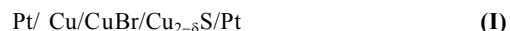
Применялось сухое прессование порошка в пресс-форме из нержавеющей стали при давлении 2-5 т/см². Поверхности пресс-формы обезжиривали, протирая ацетоном.

Образцы для измерений коэффициента термо-э.д.с. и электропроводности готовили в виде параллелепипеда с размерами 2,540,540,3 см.

Для измерений теплопроводности прессовали из порошка таблетки диаметром 1 см и толщиной 3-6 мм.

Чтобы спрессованные таблетки не рассыпались, их подвергали спеканию при 300-400 °С в течение 6-8 часов в атмосфере аргона.

Для контроля и изменения химического состава образцов халькогенидов меди и серебра в пределах их области гомогенности применяли электрохимический метод с использованием ячеек типа



где CuBr – униполярный ионный проводник по ионам Cu в области температур 340-440 °С

По ЭДС, возникающей между платиновыми контактами ячейки (I), можно судить об изменении химического потенциала меди в образце, а, следовательно, о содержании меди в фазе Cu_{2-x}S.

Состав образца, то есть отношение металл / сера, можно с большой степенью точности (до 10⁻⁵) изменять в пределах области гомогенности соединения электрохимическим способом, пропуская через ячейку типа (I) постоянный ток.

Поскольку при применении твердого электролита с практически нулевой электронной проводимостью, в цепи течет только ионный ток, количество заряда (It), прошедшее через ячейку, является мерой изменения состава образца (число переноса анионов равно нулю).

В соответствии с законом Фарадея изменение стехиометрического индекса в формуле Me_{2-x}X определяется как

$$\Delta x = I \frac{\Delta t}{n_x F} \quad (1)$$

где n_x – число грамм/атомов халькогена в образце;

i – сила тока;

t – время пропускания тока.

Метод кулонометрического титрования позволяет добавлять в исследуемый образец или удалять из него дозированное количество ионов того или иного сорта с очень большой точностью, недостижимой никакими другими методами.

Теория и эксперимент показывают [2-3], что в суперионных структурно-разупорядоченных проводниках, таких как Cu_{2-x}S или Cu_{2-x}Te, ЭДС E электрохимической ячейки типа Cu/CuBr/Cu_{2-x}S/C представляет высоту

уровня Ферми E_F в образце по отношению к его уровню в состоянии насыщения металлом E_F⁰, т. е.

$$eE = E_F^0 - E_F, \quad (2)$$

Следовательно, с использованием метода кулонометрического титрования различные свойства образца типа Cu_{2-x}S могут быть получены как функции уровня Ферми.

ЭДС ячейки определяется разностью химических потенциалов атомов меди в образце и металлической меди и позволяет контролировать состав образца по содержанию меди, а также дает возможность контроля установления равновесного распределения по длине образца введенных примесных ионов меди.

Инжекция меди осуществляется пропусканием тока титрования небольшим током (несколько мА) через образец по цепи титрования. Ограничение тока связано с тем, что инжектированная медь должна успевать встраиваться в кристаллическую решетку, иначе образуются большие кластеры, что приводит к необратимым изменениям и порче образца.

Установление равновесного распределения концентрации меди в образце после выключения тока титрования, определялось по равенству ЭДС ячейки Cu/CuBr/образец/Pt в двух поперечных сечениях образца.

Тройные соединения Cu₂S_{0,5}Se_{0,5}, Cu₂S_{0,15}Se_{0,85}, Cu₂S_{0,85}Se_{0,15} были приготовлены методом высокотемпературного ампульного синтеза спеканием элементарных компонентов в среде аргона в пирексовых ампулах при высокой температуре.

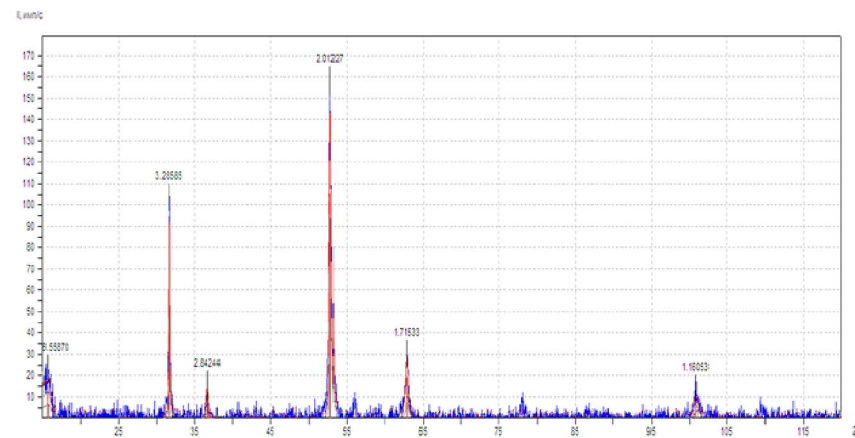


Рис 1 Дифрактограмма твердого раствора Cu₂S_{0,5}Se_{0,5}, снятая на дифрактометре ДРОН – 7 ФТИ БашГУ

Аттестация полученных матриалов проводилась методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и ДСК-калориметрии. Размеры зерен наноструктурированных образцов оценивались на электронном сканирующем микроскопе, а также на атомно-силовом микроскопе Solver P-47.

На рис. 1 показана для примера дифрактограмма образца $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, полученная на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» при комнатной температуре.

По рентгенограмме исследуемый образец был идентифицирован как однофазный, положения линий близки к таковым для низкотемпературной модификации сульфида меди.

На рис. 2 (1,2,3 слева направо). показаны АСМ-изображения поверхности измельченного методом гидроэлектродинимического удара порошка $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Видны агломераты размером в несколько мкм, состоящие из многих слипшихся частиц размерами в несколько десятков нм.

На рис. 2 (3). приведено АСМ-изображение скола на поверхности объемного наноструктурированного образца $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, полученного прессованием из порошка и последующим спеканием при 400 °С. На ступенчатом сколе отчетливо видна «пластинчатая» структура с толщиной «пластин» в несколько десятков нм. Эта структура чем-то напоминает изображение сверхструктуры из наностержней Cu_2S , которую наблюдали американские исследователи Т.Н. Larsen et al. [4].

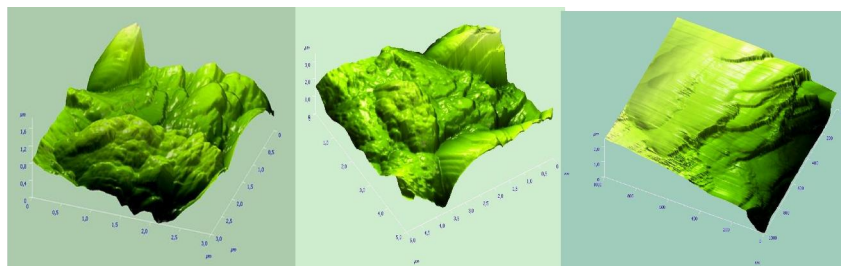


Рис. 2. АСМ изображение поверхности порошка $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

На рис. 3 показаны результаты ДСК-калориметрии для образца $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$. Для сплава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ отчетливо видны пики: два отрицательных эффекта при 48 °С (очень слабый) и при 100 °С (хорошо выраженный), и четыре положительных эффекта – при 225 °С, 294 °С, 412 °С и 438 °С.

Обилие пиков отражает сложную фазовую диаграмму в системе Cu-S, (см., например, справочник Абрикосова Н.Х. [1]). Добавление селена в состав эту сложность только усиливает. Пик при 100 °С, который есть на

диаграмме, может соответствовать переходу орторомбической фазы Cu_2S (халькозина) в гексагональную фазу Cu_2S (105 °С для стехиометрического состава). Структура близкого к стехиометрическому Cu_2S (халькозин), по данным имеет три модификации: орторомбическую (γ) ниже 105 °С, гексагональную (β) ниже 420-450 °С и высокотемпературную кубическую (α -фаза).

Для суперионных халькогенидов меди являются характерными размытые фазовые переходы, занимающие широкий интервал температур. Это видно и на приведенных калориметрических кривых на рис. 3. Идет непрерывное перераспределение подвижных ионов меди по различным типам междоузлий в анионном остове кристаллической решетки.

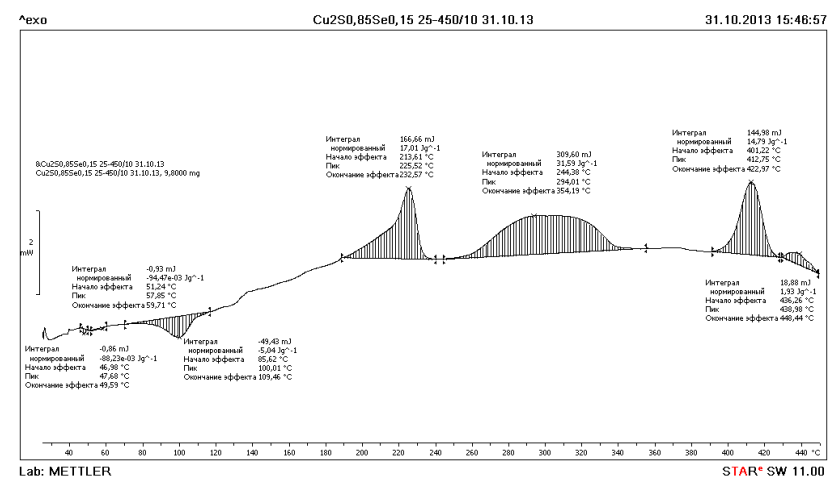


Рис. 3. Кривая ДСК-калориметрии для сплава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$

Подвижные катионы можно уподобить «катионной жидкости», заполняющей пустоты структуры. Наличие «жидкоподобной фазы» внутри «твердой» решетки мешает нормальному распространению фононов, поэтому суперионные халькогениды меди обладают низкой решеточной теплопроводностью, и это является благоприятным фактором для формирования у них высокой термоэлектрической эффективности.

Литература

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. / Под. ред. Н.Х. Абрикосова. - М.: Наука, 1975. - 219 с.

2. I. Iokota. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V.16, N 11. P.2213 - 2220.

3. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия. 1978. 312 с.

4. Yixin Zhao, Hongcheng Pan, Yongbing Lou, Xiaofeng Qiu, Junjie Zhu and Clemens Burda. Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides. // J. Am. Chem. Soc., 2009, V. 131(12). P. 4253–4261.

© Габдуллин А.Н., Ишембетов Р.Х., Ногай А.С., 2013 г.

УДК 537.311.33

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕРМО-ЭДС
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$.**

¹Габдуллин А.Н., ¹Ишембетов Р.Х., ²Ногай А.С.

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия
²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, Казахстан

В работе исследована зависимость электронной термо-эдс твердых растворов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ от температуры.

Образцы для исследований были получены в лаборатории физики полупроводников физико-технического института БашГУ. Химический рентгеноспектральный анализ проводился в лаборатории электронной микроскопии ИПСМ РАН, рентгенофазовый анализ - на дифрактометре ДРОН-7 в ФТИ БашГУ.

Наиболее известный метод синтеза халькогенидов меди и серебра – это высокотемпературное спекание элементарных веществ в откаченных до высокого вакуума пирексовых или кварцевых ампулах [1]. Преимущество метода – это надежность, высокая чистота получаемого вещества; недостаток – трудоемкость, необходимость дальнейшей гомогенизации полученных пеков, невозможность синтеза одновременно большого количества материала. Для стадии лабораторных исследований материала метод себя вполне оправдывает, поэтому в рамках данной работы он и был принят за основу. Некоторые материалы были приготовлены нами также методом твердотельного синтеза, но реакция осуществлялась не в вакууме, а в среде аргона.

Тройные соединения $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ были приготовлены методом высокотемпературного ампульного синтеза спеканием элементарных компонентов в среде аргона в пирексовых ампулах. Для получения порошка с наноразмерными частицами использовалась установка, основанная на электрогидродинамическом эффекте. Предварительно измельченный в агатовой ступке до размеров частиц 100-150 мкм порошок помещался в жидкость (ацетон, спирт) и многократно подвергался воздействию электрогидравлического удара.

Как альтернативный метод, для получения нанодисперсного порошка использовался и метод седиментации в спиртовом растворе. Из фракции полученного порошка со средним размером зерен около 50-100 нм были спрессованы образцы для исследования электрофизических свойств. Образцы для измерений термо-э.д.с., электропроводности и теплопроводности получали холодным прессованием из порошка с последующим спеканием при высокой температуре.

Применялось сухое прессование порошка в пресс-форме из нержавеющей стали при давлении 2-5 т/см². Поверхности пресс-формы обезжиривали, протирая ацетоном.

Образцы для измерений коэффициента термо-эдс. и электропроводности готовили в виде параллелепипеда с размерами 2,540,540,3 см.

Коэффициент электронной термо- ЭДС измеряли при помощи измерительной ячейки, схема которой изображена на рис. 1. Ячейка размещалась внутри горизонтальной печи, обмотка которой была намотана на кварцевую трубку. Все измерения проводились в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Электронную термо-ЭДС ΔU_e образца измеряли между двумя точечными электронными зондами 5-6 (рис.1), которыми служили хромелевые ветви термопар в отсутствие тока через образец

Коэффициент электронной термо-ЭДС определяли как $b_e = \Delta U_e / \Delta T$, где $\Delta T = T_2 - T_1$ – разность температур в изотермических сечениях образца в месте

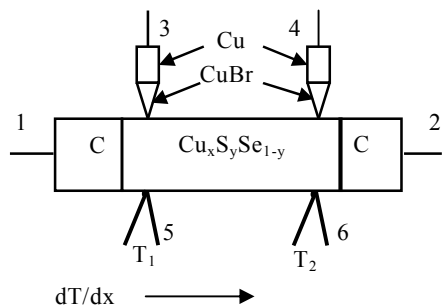


Рис. 1 Принципиальная схема ячейки для измерения коэффициентов электронной и ионной термо-эдс и электронной проводимости

расположения электронных зондов. Температура контролировалась хромель-алюмелевыми термопарами с точностью до ± 0.2 К.

Использовалась дополнительная градиентная печь, которая позволяла получать разность температур $\Delta T = 10 \div 20$ К между точками нахождения потенциальных зондов.

Погрешность определения коэффициента термо-ЭДС составляла 2-5%.

Сульфид меди является эффективным термоэлектрическим материалом [2], поэтому интересно исследовать термо-эдс. твердых растворов, которые он образует с селенидом меди.

На рис.2 приведены результаты измерений температурной зависимости коэффициента электронной термо- эдс. исследуемых составов. В целом, с ростом температуры коэффициент термо- эдс. возрастает, но на

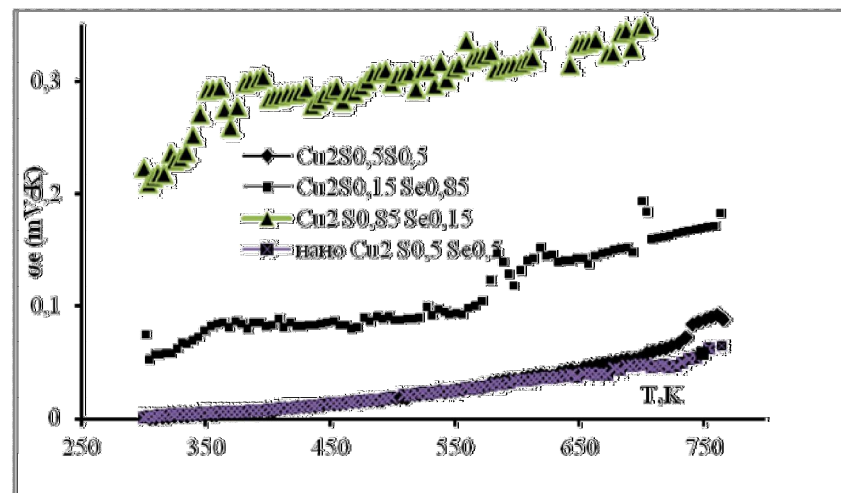


Рис. 2. Температурная зависимость электронной термо-эдс твердых растворов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$

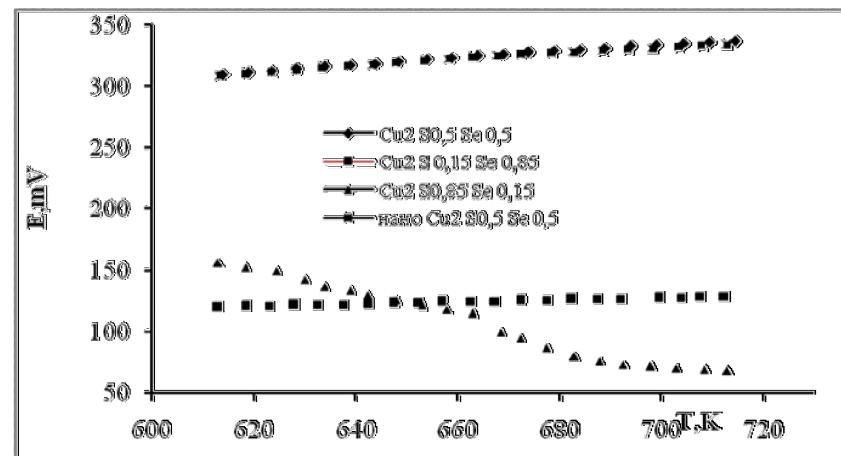


Рис. 3. Температурная зависимость уровня Ферми тройных сплавов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$

температурной зависимости у сплавов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ имеются небольшие ступеньки около 350 К, 600 К, в отличие от состава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Скачки термо-эдс вблизи температур 350К, 600 К, возможно, связаны с фазовыми превращениями, имеющими место в бинарных Cu_2S и Cu_2Se [1]. Кроме того из рис.2 видно, что наноструктурирование не изменила ни величину, ни знак коэффициента электронной термо-эдс тройного сплава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Значения б у состава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ значительно меньше, чем у других составов.

Положительный знак коэффициента α для всех образцов соответствует дырочному типу проводимости. Наноструктурирование образца $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ не привело к заметным изменениям термоэлектрических свойств. Коэффициент термо-эдс., как известно, напрямую зависит от положения уровня Ферми и от фактора рассеяния носителей заряда.

В исследуемых материалах имеется возможность определить электрохимически относительную высоту уровня Ферми электронов непосредственно в ходе выполнения эксперимента по измерению термо-эдс. На рис. 3 показана температурная зависимость эдс. Е электрохимической ячейки $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{Pt}$, которая, по существу, показывает движение уровня Ферми электронов в исследуемой фазе $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ относительно уровня Ферми электронов в медном электроде при повышении температуры.

Наибольшие перспективы для практического использования в термоэлектрических устройствах имеют сплавы состава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, демонстрирующие высокие значения коэффициента термо-эдс во всем изученном интервале температур.

Литература

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. / Под. ред. Н.Х. Абрикосова. - М.: Наука, 1975. - 219 с.
2. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения $A_2^I B^{III}$. М. Металлургия, 1980. 132 с.

© Габдуллин А.Н., Ишембетов Р.Х., Ногай А.С., 2013 г.

УДК 536

ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

¹Габдуллин Т.Р., ¹Ишембетов Р.Х., ²Нурахметов Т.Н.

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

В работе исследован электронный эффект Зеебека (термо-эдс.) в твердых растворах $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ в зависимости от температуры и положения уровня Ферми.

Образцы для исследований были получены в лаборатории физики полупроводников физико-технического института БашГУ. Химический рентгеноспектральный анализ проводился в лаборатории электронной микроскопии ИПСМ РАН, рентгенофазовый анализ - на дифрактометре ДРОН-7 в ФТИ БашГУ.

Тройные соединения $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ были приготовлены методом высокотемпературного ампульного синтеза спеканием элементарных компонентов в среде аргона в пирексовых ампулах.

Из фракции полученного порошка были спрессованы образцы для исследования электрофизических свойств. Образцы для измерений термо-эдс., электропроводности и теплопроводности получали холодным прессованием из порошка с последующим спеканием при высокой температуре.

Применялось сухое прессование порошка в пресс-форме из нержавеющей стали при давлении 2-5 т/см². Поверхности пресс-формы обезжиривали, протирая ацетоном.

Образцы для измерений коэффициента термо-эдс. и электропроводности готовили в виде параллелепипеда с размерами 2,540,540,3 см.

Коэффициент электронной термо-эдс измеряли при помощи измерительной ячейки, схема которой изображена на рис. 2. Ячейка размещалась внутри горизонтальной печи, обмотка которой была намотана на кварцевую трубку. Все измерения проводились в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Электронную термо-эдс ΔU_e образца измеряли между двумя точечными электронными зондами 5-6 (рис.1), которыми служили хромелевые ветви термопар в отсутствие тока через образец

Коэффициент электронной термо-эдс определяли как $b_e = \Delta U_e / \Delta T$, где $\Delta T = T_2 - T_1$ – разность температур в изотермических сечениях образца в месте расположения электронных зондов. Температура контролировалась хромель-алюмелевыми термопарами с точностью до ± 0.2 К.

Использовалась дополнительная градиентная печь, которая позволяла получать разность температур $\Delta T=10\pm 20$ К между точками нахождения потенциальных зондов.

Погрешность определения коэффициента термо-эдс составляла 2-5%.

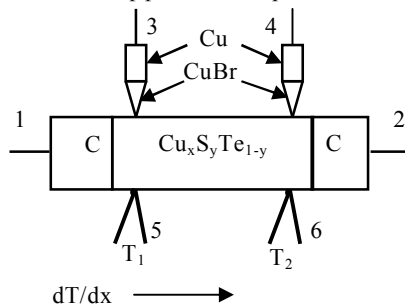


Рис. 2. Принципиальная схема ячейки для измерения коэффициентов электронной и ионной термо-эдс и электронной проводимости

Сульфид меди является эффективным термоэлектрическим материалом [2], поэтому интересно исследовать термо-эдс. твердых растворов, которые он образует с теллуридом меди.

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости электронной термо-эдс. $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$. Значения коэффициента термо-эдс. достаточно низкие, чтобы рассчитывать на перспективы практического применения.

В отличие от твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, при температуре 454°C в твердом растворе $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ происходит смена знака коэффициента Зеебека. Обычно это происходит, когда имеется по крайней мере два конкурирующих типа носителей. На рис. 3 показана температурная зависимость эдс. E электрохимической ячейки $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}/\text{Pt}$, которая, по существу, показывает движение уровня Ферми электронов в исследуемой фазе $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ относительно уровня Ферми электронов в медном электроде при повышении температуры. Излом на зависимости $E(T)$ около 620 К, скорее всего, связан с фазовым переходом в CuBr , поскольку при 600-620 К в нем завершается переход в высокотемпературную суперионную фазу. Выше 630 К наблюдается линейная зависимость $E(T)$, что позволяет по наклону графика определить энтропию атомов меди в образце.

Вопреки ожиданиям, значения коэффициента термо-эдс исследованных полупроводниковых сплавов оказались очень низкими, характерными более для металлов, чем для полупроводников.

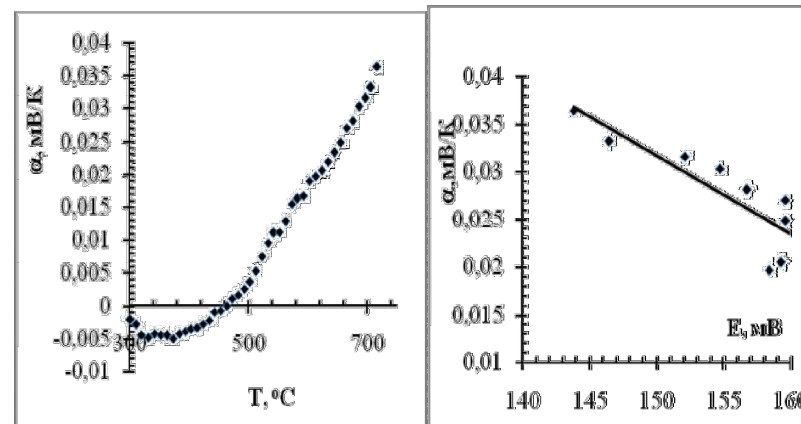


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента электронной термо-эдс и зависимость коэффициента электронной термо-эдс от эдс электрохимической ячейки $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75}/\text{Pt}$

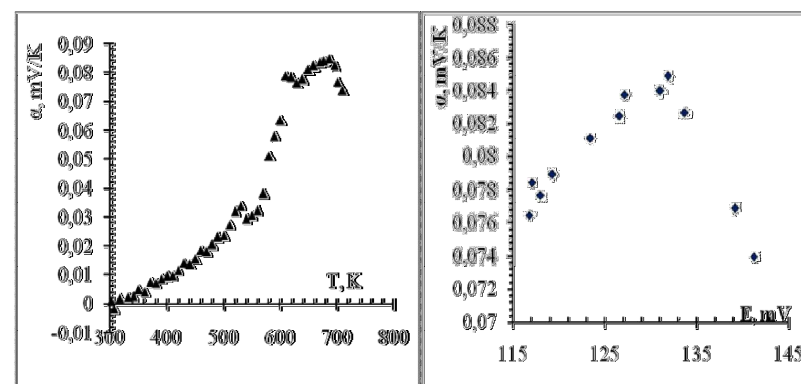


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента электронной термо-эдс и зависимость коэффициента электронной термо-эдс от эдс электрохимической ячейки $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{Pt}$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ ВОДЫ ПРИ ИЗВЕСТНОМ УРОВНЕ ЖИДКОСТИ В СТВОЛЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ СКВАЖИНЫ

Гараев М.Р., Закиров М.Ф.

Башкирский Государственный Университет, г. Уфа, Россия

Одной из актуальных задач промышленной геофизики является определение скорости движения в стволе горизонтальной скважины[2]. В зависимости от конструкции горизонтальной скважины, условий течения в стволе могут возникнуть различные типы течения. В двухфазном потоке между двумя жидкостями появляется межфазная граница, скорость на которой не равна нулю. В этом случае для определения скорости в вертикальном сечении необходимо найти границу раздела флюидов и решить задачу об определении скорости.

Цель данной работы – разработка метода определения фазового содержания флюида при двухфазном расслоенном течении нефти и воды. Для описания движения флюидов было использовано уравнение Пуазейля[1]:

$$u = \frac{\Delta p}{2\mu L} (h^2 - y^2) \tag{1}$$

Δp -падение давления; μ -вязкость жидкости.

Рассмотрим разрез горизонтальной скважины (рис. 1). Нам известны диаметр скважины (D_c) и высота воды (H_b) в вертикальной скважине. Определим геометрические зависимости для доли одного из флюидов.

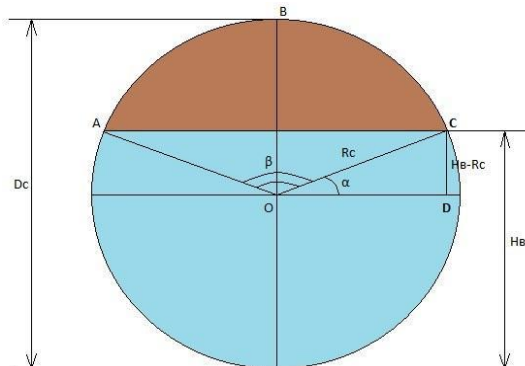


Рис. 1. Разрез скважины в вертикальном сечении

Из приведенных параметров (рис.1) находим площадь нефти через площадь сектора круга, для этого находим площадь всего сектора OABC и площадь треугольника OAC. Зная площадь окружности и площадь одной из жидкости находим долю флюида.

В результате серии математических моделирований было получены распределения скорости и фазового содержания нефти и воды в вертикальном сечении скважины при различных расходах притекаемых флюидов(рис. 2).

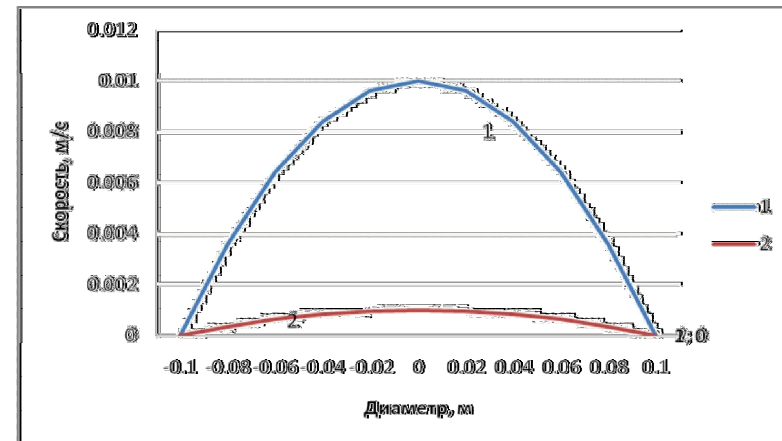


Рис. 2. Сравнение распределений скорости для нефти (2) и воды (1)

Установлено, что если поток жидкости будет не однофазный, будет меняться доля жидкости и распределение скорости в вертикальном сечении. Увеличение содержания воды в сечении приводит к увеличению площади воды, следовательно к увеличению фазовой доли воды.

Данная модель позволяет наглядно продемонстрировать развитие расслоенного течения флюидов.

Литература

- 1.Ольховский И.И. Курс теоретической механики для физиков. М.: МГУ, 1974. 570 с.
2. Ильина Г.Ф. и др. Промысловая геофизика: учебное пособие. Томск, 2008. 230с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ «НЕДОВСКРЫВШИХ» СКВАЖИН

Гатауллин Р.М., Вахитова Г.Р., Азаров П.П.

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», ООО «БашНИПинефть», г.Уфа, Россия

При построении геологической модели важное значение имеет степень изученности пласта скважинами. Основной информационной составляющей являются геофизические исследования скважин (ГИС). Проведение исследований ГИС оправдано, т.к. этот метод позволяет получить информацию по всему интересующему разрезу по сравнению с выборочным отбором керна, зачастую с неполной проходкой. Иногда по различным причинам замер исследуемых геологических объектов происходит не в полном объеме. Тогда появляется проблема «недовскрытых» скважин – недопромеренных скважин, неосвещенных ГИС в полном объеме.

Данная тема несомненно актуальна, т.к. сегодня нефтегазовые компании повсеместно используют цифровые геологические модели месторождений углеводорода. На геологических цифровых моделях прорабатывают варианты разработки месторождения, планируют проведение геолого-технических мероприятий (ГТМ), проводят гидродинамические исследования.

Структурное построение при моделировании прослоев коллектора без учета «недовскрытых» скважин приводит к значительным ошибкам. Рассмотрим пример наличия таких скважин в одном из месторождений нефтегазового региона. На рисунке 1 в качестве примера приведен фрагмент корреляционной схемы с двумя «недовскрытыми» скважинами (скв. 2 и 3).

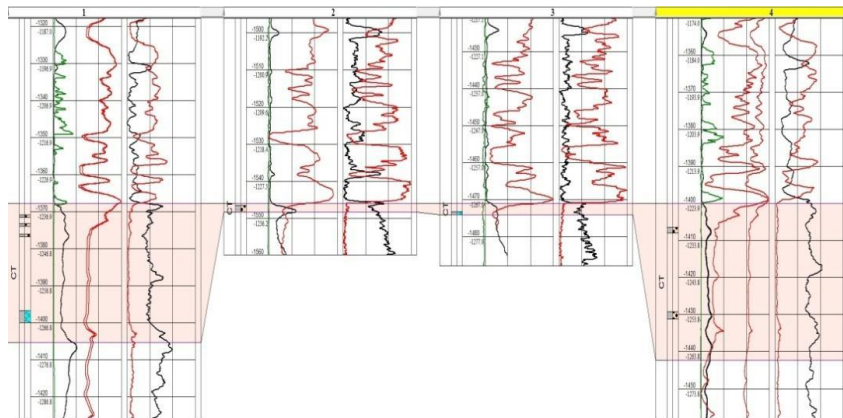


Рис. 1. Фрагмент корреляционной схемы

Создание цифровой геологической модели месторождения с «недовскрытыми» скважинами является одним из ключевых моментов моделирования. При корректном учете недопромеренных скважин разрез моделируемой залежи будет выглядеть, как показано на рисунке 2а, без учета – как на рисунке 2б.

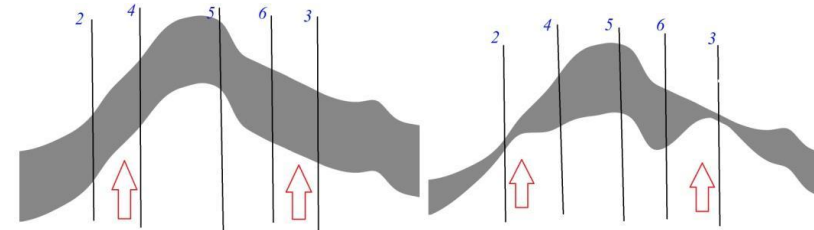


Рис. 2а. Схематический профиль моделируемой залежи с учетом «недовскрытых» скважин

Рис. 2б. Схематический профиль моделируемой залежи без учета «недовскрытых» скважин

Важное значение в понимании строения геологического объекта занимает поведение коллекторских тел внутри пласта или пачки. На рисунках 3а и 3б приведен профиль структуры в формате коллектор-неколлектор (красный) – неколлектор (синий).

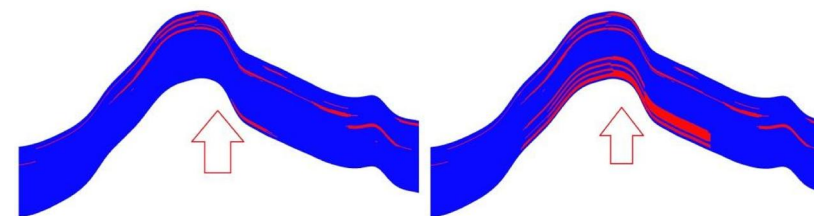


Рис. 3а. Схематический профиль моделируемой залежи без учета «недовскрытых» скважин в формате коллектор-неколлектор

Рис. 3б. Схематический профиль моделируемой залежи с учетом «недовскрытых» скважин в формате коллектор-неколлектор

При сравнении рисунков 3а и 3б достаточно сильно меняется картина распространения коллекторских тел внутри моделируемого пласта или пачки с одними и теми же «недовскрытыми» скважинами, но с использованием различного подхода к ним.

Для выявления недопромеренных скважин используются следующие методы: 1) ручной просмотр разрезов с РИГИС всех загружаемых скважин,

сопоставление с эталонной скважиной; 2) использование внутренних программных продуктов; 3) осуществление визуального контроля при построении карт общих толщин с использованием пакета геологического моделирования. Также необходимо анализировать данные ГИС, сверять измеренные глубины траектории скважин и глубины каротажа; учитывать данные скважин, пробуренных по соседству.

Некорректный учет скважин с полностью или частично отсутствующей информацией по исследуемому разрезу моделируемого объекта приводит к неверному представлению о строении геологического тела. Грамотное использование данных по “недовскрытым” скважинам – трудоемкий и ответственный процесс.

Литература

1. РД 153-39.0-047-00 Регламент по созданию постоянно-действующих геолого-технологических моделей нефтяных и газонефтяных месторождений. – М.: Минтопэнерго РФ, 2000.
2. Методические указания по созданию постоянно действующих геолого-технологических моделей нефтяных и газонефтяных месторождений, М., 2003.
3. Сопровождение действующих и создание новых математических моделей разработки нефтяных месторождений. Поддержка и сопровождение программного обеспечения RMS и MORE (ROXAR, 2003).

УДК 538.911

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ШВА ПРИ СВАРКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ЛИТЕЙНОГО И ДЕФОРМИРУЕМОГО АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Ильясов Р.Р., Автократова Е.В., Маркушев М.В.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

Введение

Сварка трением с перемешиванием (СТП) является одной из наиболее эффективных разработок последних лет, повышающих как технологичность изготовления, так и прочность сварных конструкций из легких сплавов [1-3]. Однако природа улучшения свойств таких конструкций, обусловленная особенностями структурообразования шва, во многом не ясна, несмотря на активные работы по СТП, проводимые во всем мире.

Цель работы – исследовать особенности структуры и определить механизмы трансформации и формирования структуры шва при СТП новых высокопрочных термонеупрочняемых сплавов системы Al-Mg-Sc-Zr.

Материалы и методы

Исследовали катаные листы деформируемого сплава 1570 (Al-5,9Mg-0,42Mn-0,24Sc-0,1Zr-0,002Be, вес.%) и пластины той же толщины, вырезанные из слитков литейного сплава ВАЛ16с (Al-6,6Mg-0,29Mn-0,15Sc-0,15Zr-0,15Cr-0,15Be-0,02Ti, вес.%). Структуру соединений изучали на поперечных шлифах с помощью оптической металлографии (ОМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Микротвердость оценивали по стандартной процедуре.

Результаты и обсуждение

Микроструктура исходных заготовок сплавов сильно отличалась (рис. 1). В листах 1570 она преимущественно состояла из вытянутых вдоль направления прокатки волокон толщиной несколько микрон, по границам которых располагались мелкие равноосные зерна размером 1-3 мкм (рис. 1а и б). А структура слитков ВАЛ16с состояла из равноосных ~25 мкм в диаметре зерен (рис. 1в и г). Кроме того, различались и доля и морфология избыточных фаз: в 1570 частицы были компактные, значительно меньшего размера и плотности, чем в ВАЛ16с.

После сварки в ядре шва были выявлены кольцевые (луковые) структуры с различным контрастом (Рис. 2) и, одновременно, с различной плотностью и размерами избыточных фаз, причем существенно меньшими, чем в слитке сплава ВАЛ16с. Поскольку измельчение избыточных фаз типично для СТП [4-6], то все указывало на то, что светлые кольца, содержавшие больше частиц, являлись сплавом ВАЛ16с, а темные – сплавом 1570. Об этом же свидетельствовал энергодисперсионный анализ,

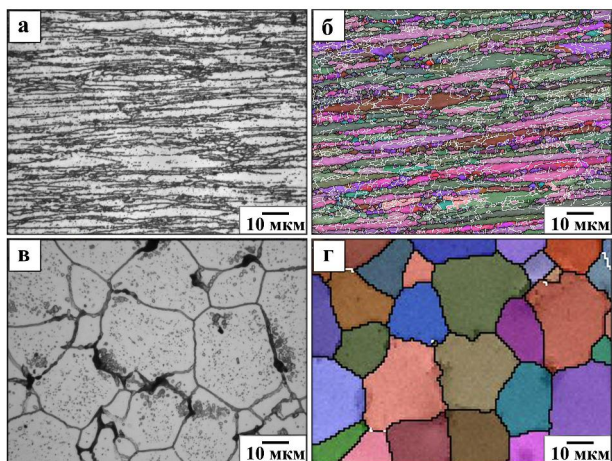


Рис. 1. Микроструктура сплавов 1570 (а, б) и ВАЛ16с (в, г) до сварки; (а, в) – ОМ; (б, г) - РЭМ - EBSD карты. Здесь и далее на картах мало- и высокоугловые границы показаны белыми и черными линиями, соответственно

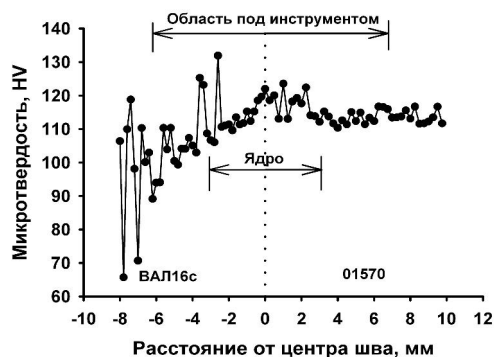
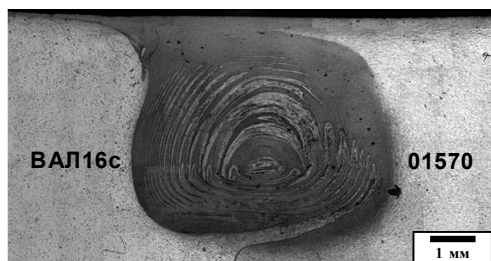


Рис. 2. Микроструктура сварного соединения сплавов 1570 и ВАЛ16с и распределение микротвердости вдоль его середины

показавший большее содержание магния в светлых кольцах. Следует отметить, что формирование подобных кольцевых структур типично для СТП алюминиевых сплавов и наблюдается при сварке не только различных, но и одинаковых по составу и структуре сплавов [4,5]. При этом размер зерна в кольцах также отличается, что наблюдалось и в нашем случае (Рис. 3-5): в слоях 1570 он был почти в 3 раза меньше, чем в слоях ВАЛ16с, и был равен 1-1,5 мкм.

На рисунке 2 показаны изменения микротвердости в зоне соединения. Видно, что ее значения со стороны сплава ВАЛ16с постепенно увеличиваются при приближении к ядру шва, достигают в нем максимума и незначительно снижаются при выходе из шва со стороны сплава 1570.

Судя по изменениям микротвердости и данным металлографического анализа в зоне термомеханического влияния (ЗТМВ) сварного соединения (рис. 3 и 4), трансформация структуры сплавов происходила видимо поразному. Так исходные равноосные зерна сплава ВАЛ16с сначала вытягивались в направлении, параллельном границе ЗТМВ/шов (Рис. 3а и 4а). При этом приближаясь к границе шва, расстояние между их продольными границами становилось меньше, и внутри формировалась более развитая сетка малоугловых границ, о чем свидетельствует изменение спектра границ и снижение среднего угла их разориентации $\Theta_{ср}$. Одновременно, сначала вблизи исходных границ, а затем и внутри зерен происходило формирование новых мелких зерен, по всей видимости, как по прерывистому, так и непрерывному механизму динамической рекристаллизации. На первый указывают локальные выгибы («языки») на границах исходных зерен, а также новые мелкие зерна вблизи избыточных фаз. Развитие второго осуществлялось, вероятно, по механизму, схожему с «геометрической» динамической рекристаллизацией [7]. Видимо именно по этому механизму происходило измельчение зерен вблизи границы ЗТМВ/шов. Следует отметить, что наиболее сильные изменения структура сплава претерпевала в области, прилегающей непосредственно к шву, и эта область была довольно узка.

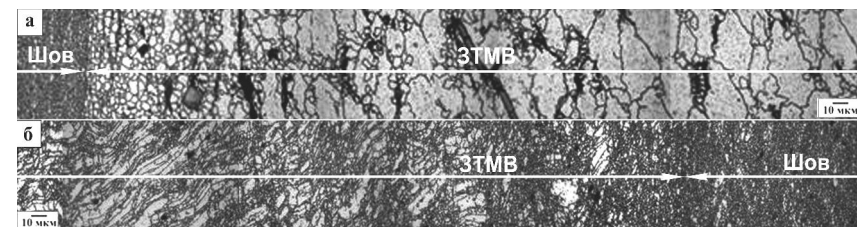


Рис. 3. Микроструктура сварного соединения в области перехода ЗТМВ в шов со стороны сплава ВАЛ16с (а) и 1570 (б)

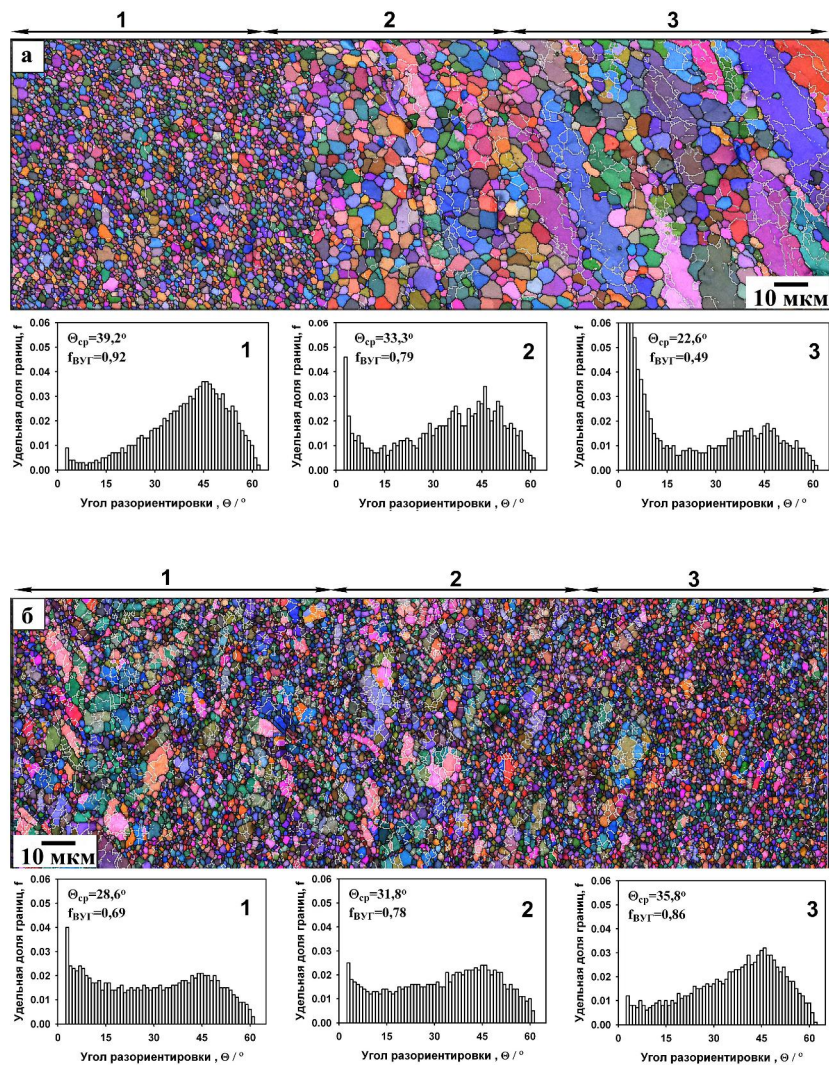


Рис. 4. EBSD карты и спектры разориентировок границ зерен сварного соединения в области ЗТМВ со стороны сплава ВА116с (а) и со стороны сплава 1570 (б)

Со стороны же сплава 1570 микроструктурные изменения наблюдались в более широкой области и были несколько иными (Рис. 3б и 4б). Это было обусловлено исходным деформированным состоянием его матрицы, способствовавшим возникновению более сильных градиентов и локализации деформации при СТП. Так исходные волокна, ось которых была перпендикулярна плоскости соединения, изменяли ориентацию в ЗТМВ, и по мере приближения к ядру шва еще больше вытягиваясь, становились практически параллельными границе ЗТМВ/шов. При этом, приближаясь к этой границе, особенно в нижней части сварного соединения, волокна претерпевали множество локальных изгибов, приводящих к формированию «S-образной» (елочной) структуры и к повышению доли высокоугловых границ. Рост доли мелких зерен при сохранении их среднего размера свидетельствовал в пользу действия непрерывного механизма рекристаллизации [7]. При этом новые зерна формировались как по механизму геометрической рекристаллизации (на что указывало множество преимущественно параллельных друг другу и границе шва цепочек мелких зерен, плотность которых по мере приближения к границе шва увеличивалась (рис. 4б)), так и за счет увеличения разориентировки субзерен [7]. Такая трансформация волокнистой структуры обеспечивала «плавный» переход от ЗТМВ к шву (более широкую область, чем в ВА116с), в котором формировалась однородная УМЗ структура (темные полосы) с размером зерна 1-1,5 мкм и долей высокоугловых границ около 0,9. В то же время следует отметить, что средний размер зерна сплава ВА116с как вблизи границы ЗТМВ/шов, так и в ядре шва составлял около 3 мкм.

Заключение

Проведенный анализ позволил установить, что при сварке трением с перемешиванием деформируемого сплава 1570 и литого ВА116с формируется практически равнопрочное, но разнородное мелкозернистое соединение с характерным кольцевым расположением чередующихся слоев каждого сплава, отличающихся размером зерна, а также плотностью и распределением избыточных фаз. При этом исходное структурное состояние сплавов оказывает заметное влияние как на ширину зоны термомеханического влияния, так и на размер зерна в ядре шва. Обнаружено, что со стороны сплава 1570 формируется более протяженная зона при меньшем размере зерна в ядре. Показано, что измельчение зерен сплавов в зоне соединения осуществляется за счет развития динамической рекристаллизации по прерывистому и непрерывному механизмам.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при СТП двух, хотя и близких по природе, но отличавшихся по строению и фазовому составу сплавов, изменения их микроструктуры не одинаковы и

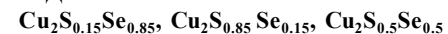
носят сложный характер. Для эффективной СТП такого рода материалов понимание эволюции их структуры выходит на первый план, поскольку именно она является контролирующим фактором получения конечного строения и свойств сварного соединения.

Литература

1. Thomas W.M., Nicholas E.D., Needham J.C., Murch M.G., Temple-Smith P., Dawes C.J. The Welding Institute: TWI, PCT World Patent Application WO 93/10935, Field: 27 /November 1993 (UK 9125978.8, 6 December 1991), Publ: 10 June 1993.
2. Johnsen M.R. Friction Stir welding takes off at Boeing // Welding Journal, 1999, No. 2, P. 35-39.
3. Froes F.H. Fourth international symposium on FSW (review) // Light metal Age, 2003, No. 40, P. 38-40.
4. Фролов В.А., Иванюхин А.Н., Сабанцев А.Н., Диденко С.А., Конкевич В.Ю., Белоцерковец В.В. Сварка трением с перемешиванием – плюсы и минусы // Сварочное производство, 2008, № 10, С. 12-19.
5. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing // Mater. Sci. Eng. R., 2005, V. 50, P. 1-78.
6. Ma Z.Y. Friction Stir Processing Technology: A Review // Met. Mater. Trans. A., 2008, V. 39, P. 642-658.
7. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena: second ed., Elsevier, 2004, P. 658.

УДК 536

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИОННАЯ ТЕРМО-ЭДС ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ



¹Ишембетов Р.Х., ¹Шакиров Р., ²Ногай А.С.

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, Казахстан

Высокотемпературные модификации сульфида и селенида меди наряду с электронной проводимостью обладают аномально высокой ионной проводимостью порядка $\sim 2-3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [1]. В работе исследована зависимость ионной проводимости и ионной термоэдс от температуры и состава образцов.

Наличие высокой электронной составляющей общей проводимости в изучаемых материалах не позволяет применять обычные методы измерения ионной проводимости. Принцип разделения электронной и ионной составляющих общей проводимости в ионно-электронных проводниках был рассмотрен в работах [2,3]. Идея метода заключается в подавлении одной из составляющих тока путем подбора соответствующих токовых электродов и зондов. потенциальных

Измерительная ячейка, изображенная на рис.1, позволяет реализовать так называемый двухзондовый метод на постоянном токе. Применение сложных ионных электродов типа (Cu|CuBr) – (токоподводы 1,2 на рис.1) позволяет блокировать движение электронов на торцах исследуемого образца, поэтому в стационарном состоянии через образец будет протекать только ток ионов меди. Плотность ионного тока j_i в этом случае записывается выражением [3]:

$$j_i = -y_i \partial (z_i/e) / \partial x, \quad (4.3.1)$$

где y_i - ионная проводимость; z_i - электрохимический потенциал ионов меди

$$(z_i = m_i + e\varphi).$$

Разность электростатических потенциалов ΔU_i , измеренная между двумя ионными зондами (контакты 3,4 на рис.1) в стационарном состоянии при протекании постоянного тока через ячейку, определяется разностью электрохимических потенциалов ионов меди в образце

$$\Delta U_i = (z_i I - z_i N e) / e. \quad (432)$$

Поэтому для достаточно слабых токов (не приводящих к разложению фазы на электродах) измерение разности потенциалов ΔU_i позволяет определять величину ионной проводимости [4]

$$y_i = I_i / \Delta U_i \cdot S,$$

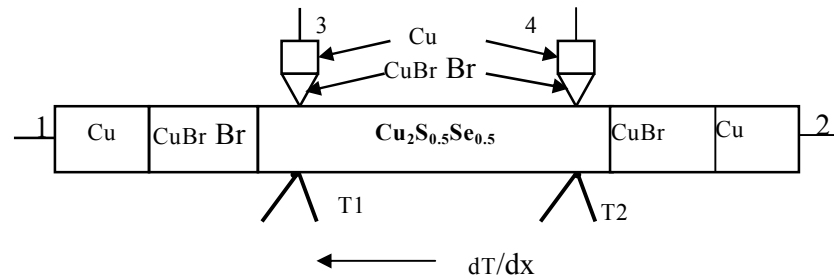


Рис.1 Схема электрохимической ячейки для измерений ионной проводимости, ионной термо-эдс и коэффициента химической диффузии

где I_i - величина ионного тока; l - расстояние между измерительными ионными зондами; S - площадь поперечного сечения образца.

При измерении ионной проводимости вклад ионной термоэдс в измеряемую стационарную разность потенциалов исключали проведением измерений в двух противоположных направлениях тока. Погрешность в определении u_i составляла ~ 5-10% и была обусловлена в основном неточностью измерительных зондов.

Ионная термо-эдс измерялась как стационарная разность потенциалов $\square U_i$, возникающая между двумя ионными зондами типа Cu|CuBr (контакте 3 и 4 на рис. 2.), находящимися в двух изотермических сечениях образца при температурах T_1 и T_2 в отсутствие тока через ячейку. Коэффициент ионной термо-эдс \square_i определялся как

$$\square_i = \frac{\Delta U_i}{\Delta T} = \frac{\Delta U_i}{T_2 - T_1}$$

Погрешность измерения \square_i составляла 5-7 %.

Исследуемые образцы имели форму параллелепипедов с размерами $\sim(30 \cdot 5 \cdot 2)$ мм. Температура измерялась с помощью хромель-алюмелевых термопар с точностью $\pm 0,25$ К. Исследования проводились в атмосфере очищенных и осушенных паров аргона.

Для подавления электронной составляющей тока при измерениях использовались твердые электролиты CuBr.

На рис. 1 показаны температурные зависимости ионной проводимости исследуемых образцов.

Как и следовало ожидать, ионная проводимость во всех трех образцах увеличивается с повышением температуры. Выделяется состав $Cu_2S_{0,15}Se_{0,85}$,

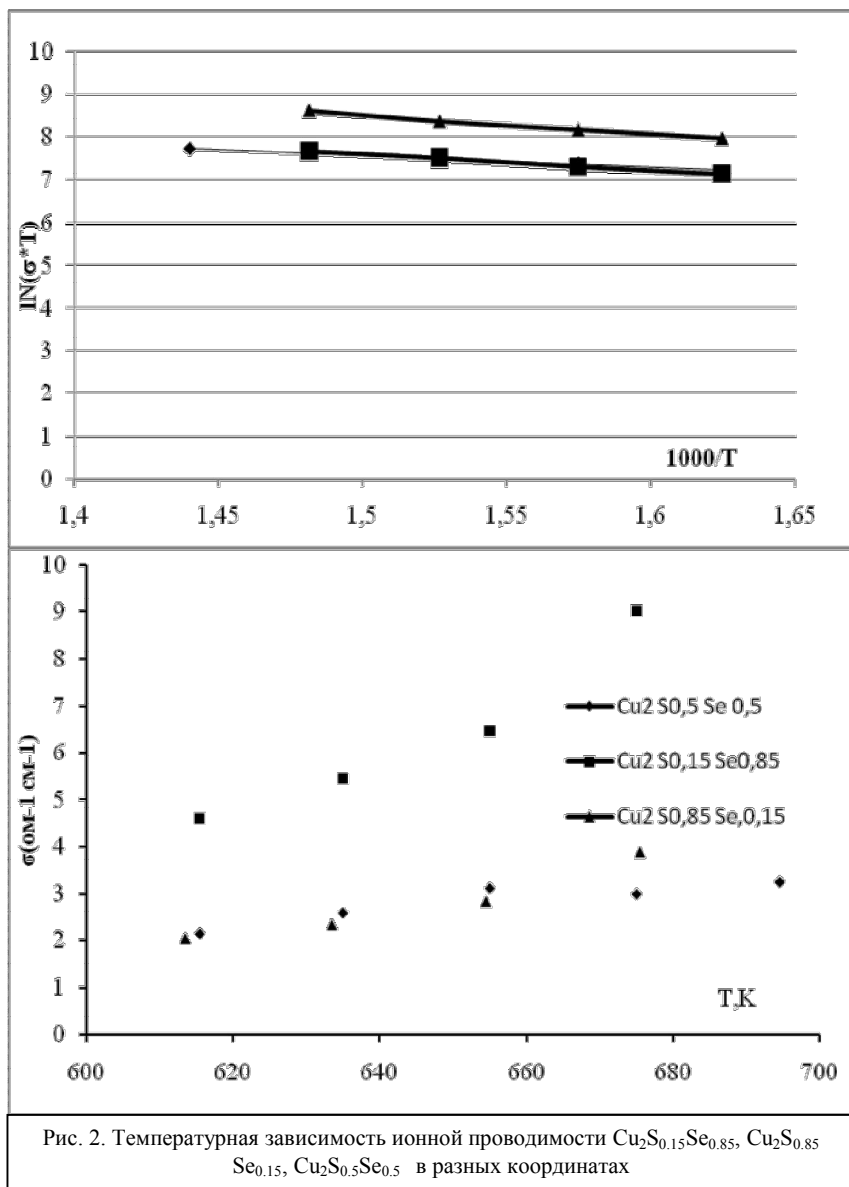


Рис. 2. Температурная зависимость ионной проводимости $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ в разных координатах

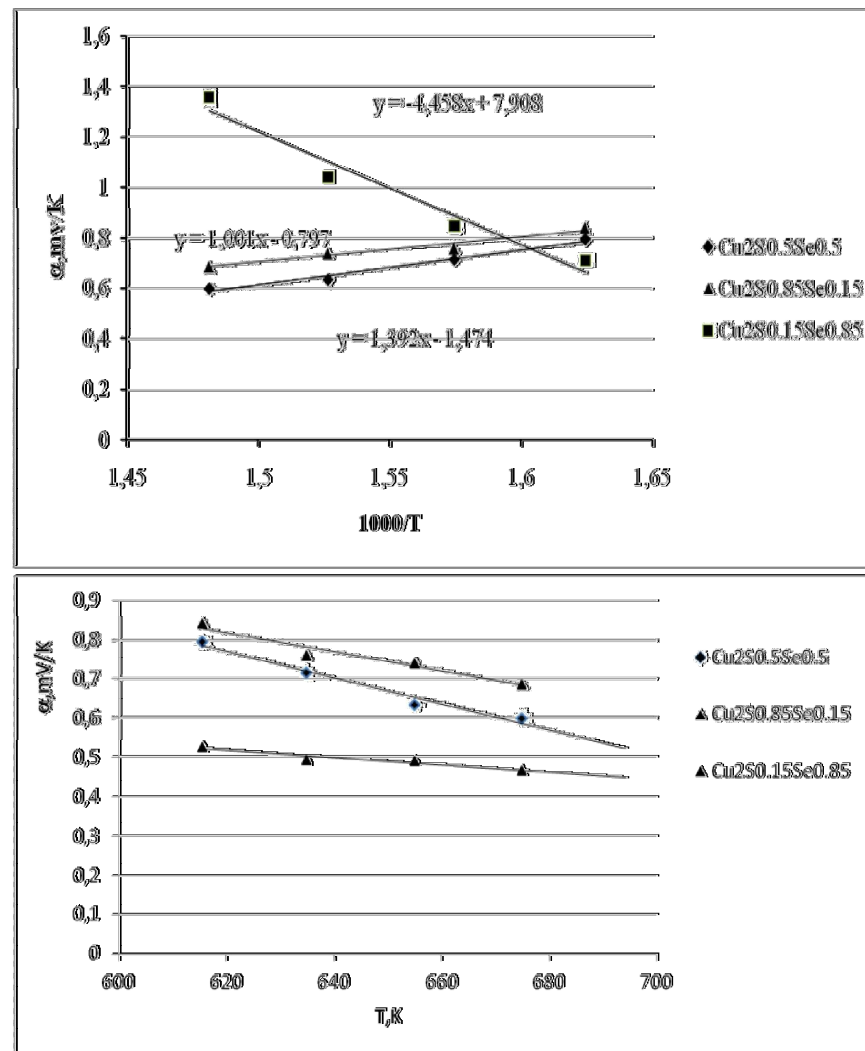


Рис.3 Температурная зависимость ионной термо-эдс $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$

ионная проводимость которого два раза выше, чем у других составов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ и $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

В координатах $\ln(\sigma \cdot T) = f(1000/T)$ экспериментальные точки определены достаточно и хорошо ложатся на прямую. Значения энергии активации E_a ионной проводимости, определенные из угла наклона прямых $\ln(\sigma \cdot T) = f(1000/T)$ приводятся ниже:

Состав	E_a (эВ)
$Cu_2S_{0.5}Se_{0.5}$	0,24
$Cu_2S_{0.15}Se_{0.85}$	0,32
$Cu_2S_{0.85}Se_{0.15}$	0,38

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента ионной термо-эдс твердых растворов $Cu_2S_{0.15}Se_{0.85}$, $Cu_2S_{0.85}Se_{0.15}$, $Cu_2S_{0.5}Se_{0.5}$ от температуры. Теплоту переноса катионов можно определить из температурной зависимости ионной термо-эдс. Для коэффициента ионной термо-эдс использование выражения для потока ионов $J_i = -y_i/e^2 [dz_i/dx + (S_i + Q_i/T)dT/dx]$, где y_i - удельная ионная проводимость, z_i - электрохимические потенциалы; S_i - энтропии; Q_i - теплоты переноса ионов атомов металлов и электронов соответственно, дает [5]

$$\bar{b}_i = - (S_{Cu^+} - S_{Ag^0} + Q_{Ag^+}/T)/e,$$

где S_{Cu^+} , Q_{Cu^+} - энтропия и теплота переноса ионов серебра в исследуемой фазе.

Предполагая одинаковую температурную зависимость S_{Cu^+} и S_{Cu^0} , что обычно выполняется для суперионных проводников [6], получаем для температурной зависимости коэффициента ионной термо-эдс:

$$\bar{b}_i \sim - Q_{Cu^+}/eT,$$

Экспериментальные результаты, представленные в виде $\bar{b}_i = f(1/T)$ имеют линейный характер зависимости, что оправдывает сделанное предположение. На рис.3. представлены графики для определения теплот переноса по данным ионной термо-эдс для составов $Cu_2S_{0.15}Se_{0.85}$, $Cu_2S_{0.85}Se_{0.15}$, $Cu_2S_{0.5}Se_{0.5}$ в интервале температур 350-450°C. Теплоты переноса определенные из угла наклона прямой для состава $Cu_2S_{0.15}Se_{0.85}$ равна $Q^* = 4,4$ эВ, $Cu_2S_{0.85}Se_{0.15}$ - 1 эВ, $Cu_2S_{0.5}Se_{0.5}$ - 1,4 эВ.

Литература

- 1.А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела.: В 2 т. Т.1. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2000. 616с.
- 2.Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия. 1978. 312 с.
3. J. Yokota. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V.16. P.2213-2226.

4.. Yokota J. Electrical Conductivity of Copper Sulfide // J. Phys. Soc. Japan, 1953. V.8. P.595.

5.Miyatani S. Electronic and Ionic Conduction in $(Ag_xCu_{1-x})_2Se$ // J. Phys. Soc. Japan,1973. V.34, N.2. P. 422-432.

6.. Гуревич Е.А., Иванов –Шиц А.К. Термоэлектрические эффекты в электрохимических ячейках с суперионными проводниками // ФТТ. 1982. Т.24, Вып.3. С.795-797.

© Шакиров Р., Ишембетов Р.Х., Ногай А.С., 2013 г.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТРОЙНЫХ

ХАЛЬКОГЕНИДОВ $Cu_2S_{0.15}Se_{0.85}$, $Cu_2S_{0.85}Se_{0.15}$, $Cu_2S_{0.5}Se_{0.5}$

¹Ишембетов Р.Х., ¹Шакиров Р., ²Ногай А.С.

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, Казахстан

Высокотемпературные модификации сульфида и селенида меди наряду с электронной проводимостью обладают аномально высокой ионной проводимостью порядка $\sim 2-3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [1]. В работе исследована зависимость ионной проводимости от температуры.

В этом методе, разработанным Вагнером [2] применительно к проводникам со смешанной ионно-электронной проводимостью, одна из составляющих тока подавляется соответственно подобранными электродами. Рассмотрим измерение ионной проводимости σ_{Cu^+} в смешанном ионно-электронном проводнике Cu_2S . Для такого исследования используется следующая ячейка:

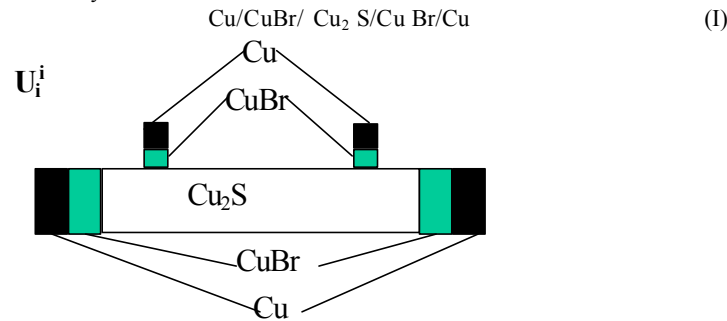


Рис. 1. Компонка ячейки и типичный вид кривой поляризации для измерения ионной проводимости методом подавления электронной составляющей тока

При использовании ячейки (I) ток через образец в стационарном состоянии переносится только ионами Cu^+ , так как электронный ток блокируется на $Cu/CuBr$ зондах, что приводит к явлению концентрационной поляризации. Плотность тока не превышает 1 мА/см^2 , чтобы не изменялся химический состав. По теории Вагнера для плотности тока в смешанном проводнике можно написать

$$J_i = \sigma_i \frac{\partial \eta_i}{\partial x} \quad (1)$$

где σ_i -ионная проводимость,

η_i -электрохимический потенциал ионов меди ($\eta_i = \mu_i + e\phi$)

Если потенциал измеряется с помощью $Cu/CuBr$ зондов, то эта величина

есть разница электрохимических потенциалов ионов меди, деленное на e :

$$V_i = \frac{\eta_i}{e} \quad (2)$$

Для слабого поля распределение тока для случая ионной проводимости, соответственно, ионных зондов задается следующим образом:

$$V_i^j = \frac{j}{\sigma_i} X - \frac{L}{2} - \frac{\sigma_e}{\sigma_o \sigma_i} j L \Phi \left\{ \frac{X}{L}, \frac{t}{\tau} \right\} \quad (3)$$

где $\Phi \left\{ \frac{X}{L}, \frac{t}{\tau} \right\}$ - функция, характеризующая установление и спад поляризации. Вид функции:

$$\Phi \left\{ \frac{X}{L}, \frac{t}{\tau} \right\} = \frac{L}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \exp^{-\frac{(2m+1)^2 t}{\tau}} \cos(2m+1) \frac{\pi X}{4} \quad (4)$$

для стационарной поляризации

$$t \rightarrow \infty \quad (5)$$

$$U_i^j = -\frac{j}{\sigma_i} X - \frac{L}{2} \quad (6)$$

где j -плотность тока; L -длина образца.

Зная ионную разность потенциалов ΔU_i^j , можно рассчитать величину ионной проводимости:

$$\sigma_i = \frac{IL}{SAU_i^j} \quad (7)$$

где L -расстояние между зондами;

S -поперечное сечение образца;

I -сила тока.

На рис. 1 показаны температурные зависимости ионной проводимости исследуемых образцов.

Как и следовало ожидать, ионная проводимость во всех трех образцах увеличивается с повышением температуры. Выделяется состав $Cu_2S_{0.15}Se_{0.85}$, ионная проводимость которого два раза выше, чем у других составов $Cu_2S_{0.85}Se_{0.15}$ и $Cu_2S_{0.5}Se_{0.5}$.

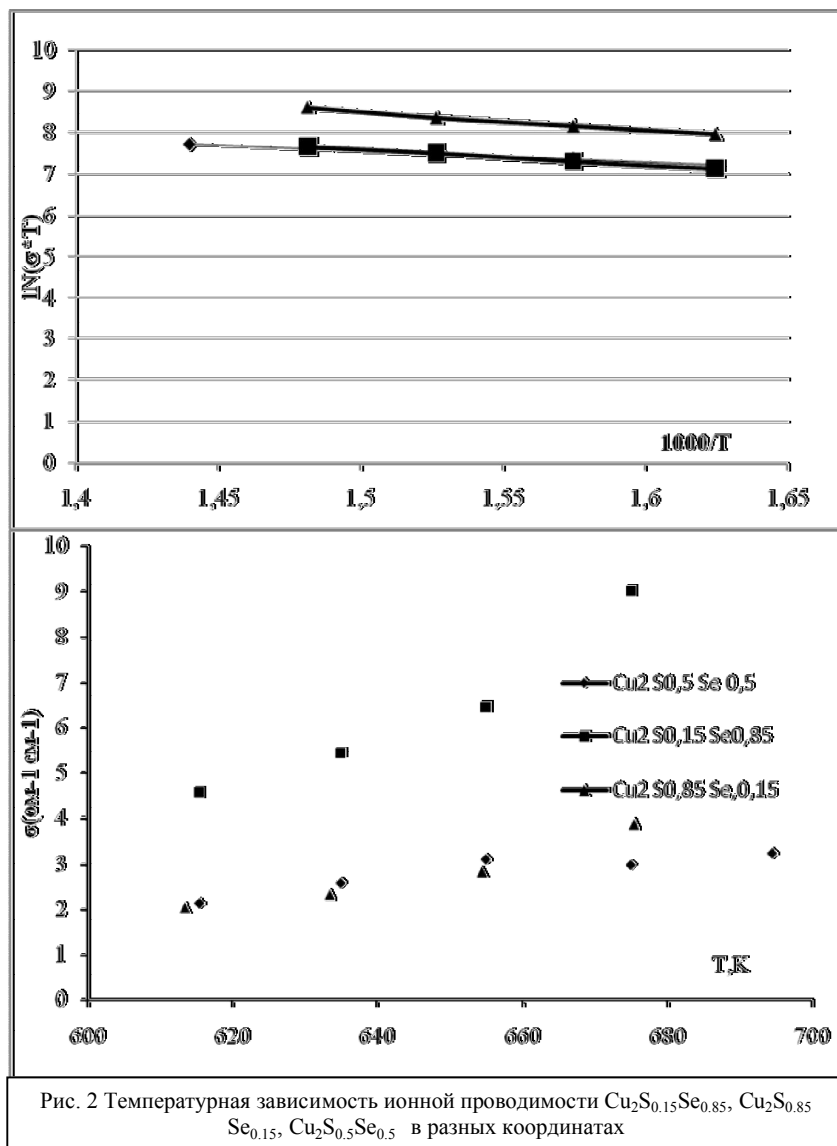


Рис. 2 Температурная зависимость ионной проводимости $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ в разных координатах

В координатах $\ln(\sigma \cdot T) = f(1000/T)$ экспериментальные точки определены достаточно хорошо ложатся на прямую. Значения энергии активации E_a ионной проводимости в интервале температур 350-430°C, определенные из угла наклона прямых $\ln(\sigma \cdot T) = f(1000/T)$ приводятся ниже:

Состав	E_a (эВ)
$\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	0,24
$\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$	0,32
$\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$	0,38

Для сравнения приведем значения энергии активации из [3]:

Состав	E_a (эВ)
Cu_{2-d}S	0,22
Cu_{2-d}Se	0,12-0,29

Литература

- 1.А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела.: В 2 т. Т.1. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2000. 616с.
- 2.Wagner С. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction. //Prog. SolidChem. Phys.- 1972.- V.7.- р. 1-37.
- 3.А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела.: В 2 т. Т.1. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2000. 616с.

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С
УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ**

Каримова И.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В результате молекулярно-поверхностных эффектов на границе раздела фаз в нефтяном пласте наибольшее значение имеет процесс адсорбции активных компонентов нефти на поверхности породообразующих минералов. С этим процессом, прежде всего, связана гидрофобизация поверхности, а следовательно, и уменьшение нефтеотдачи пласта. Образование адсорбционного слоя ведет к построению на его основе граничного слоя, вязкость которого на порядок выше вязкости нефти в объеме, а толщина в ряде случаев соизмерима с радиусом поровых каналов [1].

Адсорбция на разделе твердое тело - раствор играет большую роль в процессе миграции нефти и воды, разработки нефтяных месторождений, интенсификации добычи нефти и т.д.

Для изучения процесса адсорбции активных компонентов нефти на поверхности нефтеносных пород с учетом изменения проницаемости была сформулирована математическая модель изотермической фильтрации адсорбирующего вещества в пористой среде. Для удобства вычислений и анализа результатов проведено обезразмеривание задачи. Разработан алгоритм численного решения. Полученные результаты могут быть использованы при моделировании процессов адсорбции в нефтеносных пластах.

Математическая модель. Рассматривается изотермическая фильтрация флюида с содержанием ПАВ (поверхностно-активных веществ) в пористой среде с учетом изменения пористости [2]. В результате фильтрации активные компоненты флюида адсорбируются на нефтеносной поверхности. Математическая модель процесса сводится к решению уравнения конвективной диффузии совместно с выражением для кинетики сорбции, уравнением Дарси, выражением для изменения объема порового пространства и зависимостью проницаемости от пористости пласта [3]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial(mC)}{\partial t} + \frac{\partial(VC)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(C - C^*), \quad a = a_m \frac{bC^*}{1 + bC^*} \quad (2)$$

$$V = -\frac{k \Delta P}{\mu L} \quad (3)$$

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{m}{m_0} \right)^{10}; \quad m = m_0(1 - a) \quad (4)$$

где a – концентрация сорбирующегося вещества в пористой среде; m – текущая пористость пласта; m_0 – начальная пористость; D – коэффициент конвективной диффузии; β – константа скорости адсорбции; C – концентрация ПАВ; C^* – равновесная молярная концентрация; V – скорость фильтрации флюида; ΔP – перепад давления; L – линейный размер пористой среды; μ – динамическая вязкость жидкости; k и k_0 – текущая и начальная проницаемость горной породы, соответственно.

Краевые условия следующие:

$$C(x,0) = 0, \quad C(0,t) = 1, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (5)$$

Была проведена процедура обезразмеривания исходных уравнений, в результате чего поставленная задача приняла вид:

$$\frac{\partial(mC)}{\partial \tau} + \frac{1}{Ad} \frac{\partial(VC)}{\partial \tilde{x}} = \frac{1}{PeAd} \frac{\partial^2 C}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{1}{m_0} \left(C - \frac{a}{(a_m - a)b} \right) \quad (6)$$

$$C(\tilde{x},0) = 0, \quad C(0,\tau) = 1, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial \tilde{x}} \right|_{\tilde{x}=1} = 0 \quad (7)$$

$$Pe = \frac{VL}{D}, \quad Ad = \frac{\beta L m_0}{V} \quad (8)$$

$$t_0 = \frac{1}{\beta} \quad (9)$$

где \tilde{x} – безразмерная координата, τ – безразмерное время, t_0 – характерное время, Pe – безразмерное число Пекле, характеризующее процесс диффузии, Ad – безразмерное адсорбционное число, характеризующее процесс адсорбции.

Результаты вычислений. Задача решалась численно методом конечных разностей по неявной схеме. Алгоритм численного решения был реализован в среде MATLAB [4]. Задача решалась при разных значениях параметров Pe и Ad , с учетом и без учета изменения проницаемости.

На рис. 1 а) приведено пространственное распределение концентрации адсорбирующегося вещества при $Pe=200$ и $Ad=4$ в различные моменты времени. Из рисунка видно, что при достаточно больших значениях параметра $Ad>1$ все три кривые практически совпадают. Кривые распределения с увеличением времени не меняют своего характера. Их угол наклона одинаков. Это свидетельствует о том, что ПАВ не проникают глубоко в пласт, а сразу адсорбируются в призабойной зоне скважины.

Уменьшение значения Pe при том же Ad дает аналогичный результат (рис. 1 б)): кривые качественно не отличаются друг от друга. Разница проявляется в том, что при уменьшении значения Pe скорость диффузионного процесса увеличивается. Это видно из того, что зона распространения ПАВ (рис. 1 б)) увеличивается по сравнению с зоной на рис. 1а).

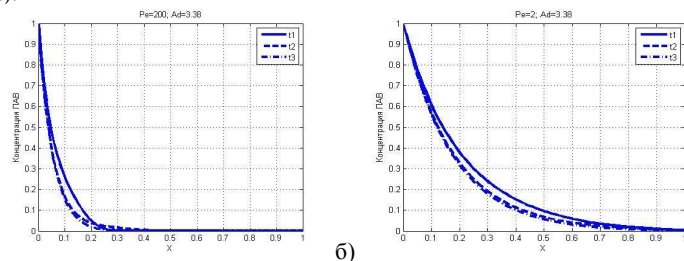


Рис. 1. Пространственное распределение концентрации адсорбирующегося вещества в моменты времени $t_1=5$ мин, $t_2=10$ мин, $t_3=15$ мин: а) при $Pe=200$, $Ad=4$; б) $Pe=2$, $Ad=4$

На рис. 2 а) приведено пространственное распределение концентрации адсорбирующегося вещества в различные моменты времени при уменьшении Ad . Видно, что кривые приобретают вид «ступеньки». Чем больше время процесса, тем глубже фронт ПАВ проникает в пласт. В этом случае не все ПАВ адсорбируются в призабойной зоне скважины, а проникаю глубоко в пласт. Наблюдается медленная, но более равномерная адсорбция ПАВ вдоль всего пласта.

Аналогичный вывод можно сделать из рис. 2 б). Но в этом случае значение Pe меньше. График более размытый, чем предыдущий, что характеризует более равномерную и медленную адсорбцию ПАВ в пласте. Т. е. зона распространения ПАВ больше, чем в предыдущем случае.

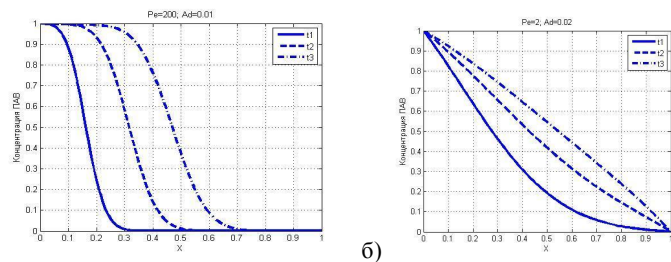


Рис. 2. Пространственное распределение концентрации адсорбирующегося вещества в моменты времени $t_1=5$ мин, $t_2=10$ мин, $t_3=15$ мин: а) при $Pe=200$, $Ad=0,01$; б) $Pe=2$, $Ad=0,01$

На рис. 3 а) и 3 б) изображены кривые пространственного распределения концентрации адсорбированного вещества при $Pe=200$ и $Pe=2$, соответственно. Анализ рис. 3 а) и рис. 3 б), позволяет сделать такой вывод: при постоянном, достаточно большом значении Ad характер кривых меняется незначительно. Большое значение Ad дает быстрое убывание кривых, т. е. процесс адсорбции проходит в пористой среде быстрее относительно процесса фильтрации флюида. С увеличением Pe интенсивность диффузии уменьшается, а, значит, кривые распределения убывают медленнее.

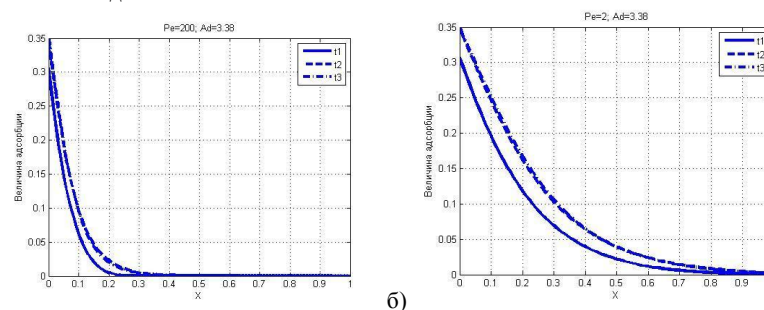


Рис. 3. Пространственное распределение концентрации адсорбированного вещества в моменты времени $t_1=5$ мин, $t_2=10$ мин, $t_3=15$ мин: а) при $Pe=200$, $Ad=4$; б) при $Pe=2$, $Ad=4$

При любом Pe с уменьшением Ad процесс адсорбции протекает медленнее, наблюдается медленная, но более равномерная адсорбция ПАВ. Это видно из рис. 4 а) и 4 б), на которых приведено пространственное распределение концентрации адсорбированного вещества при разных числа Пекле, в различные моменты времени.

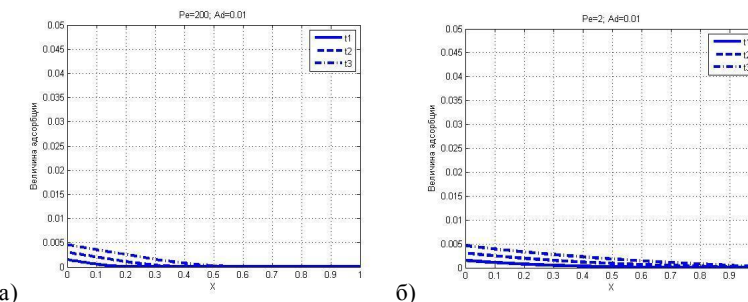


Рис. 4. Пространственное распределение концентрации адсорбированного вещества в моменты времени $t_1=5$ мин, $t_2=10$ мин, $t_3=15$ мин: а) при $Pe=200$, $Ad=0,01$; б) при $Pe=2$, $Ad=0,01$

Учет изменения проницаемости породы позволил сделать следующие выводы. При любом значении Pe и $Ad < 1$ графики распределения практически друг от друга не отличаются (рис. 5 а), б)). Таким образом, можно считать, что проницаемость пород остается постоянной, т. к. при маленьких значениях Ad процесс адсорбции незначителен.

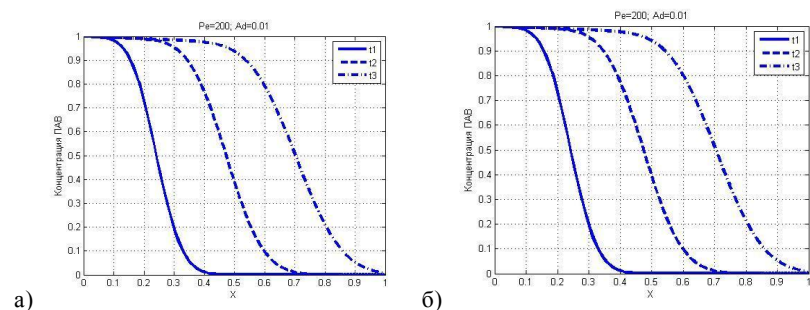


Рис. 5. Пространственное распределение концентрации адсорбирующегося вещества при $Pe=200$, $Ad=4$ в моменты времени $t_1=5$ мин, $t_2=10$ мин, $t_3=15$ мин с учетом а) и без учета б) изменения проницаемости

Увеличение числа Ad при любом значении Pe дает другой результат. На рис. 6 а) представлена кривая распределения с учетом изменения проницаемости, на рис. 6 б) – без учета. Графики качественно отличаются друг от друга. Это связано с увеличением интенсивности адсорбции, что в свою очередь ведет к уменьшению порового пространства образца. В результате такого процесса фильтрация флюидов затрудняется и происходит снижение интенсивности потока.

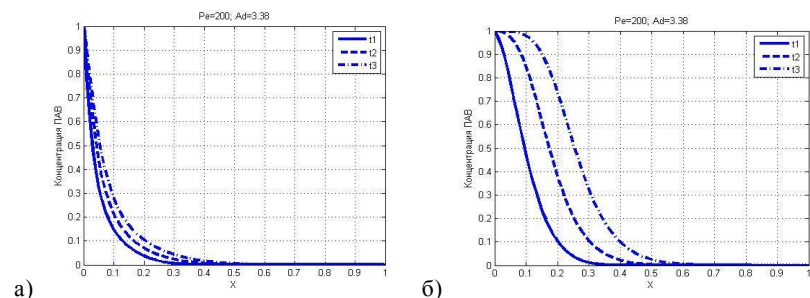


Рис. 6. а) Пространственное распределение концентрации адсорбирующегося вещества при $Pe=200$, $Ad=4$ в моменты времени $t_1=5$ мин, $t_2=10$ мин, $t_3=15$ мин с учетом а) и без учета б) изменения проницаемости

Заключение. В процессе выполнения работы было показано, что процесс адсорбции можно описать двумя безразмерными параметрами: числом Пекле Pe и адсорбционным числом Ad .

Показано, что с уменьшением числа Пекле интенсивность диффузионного процесса увеличивается, что проявляется в увеличении зоны распространения адсорбирующегося вещества.

Получено, что при любых числах Pe изменение проницаемости пористой среде в процессе адсорбции необходимо учитывать, если $Ad > 1$; если $Ad < 1$, результаты моделирования с учетом и без учета изменения проницаемости практически совпадают.

Литература

1. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. Издат-во Московского университета, 1983.
2. Ковалева Л.А., Саяхов Ф.Л. Неравновесная термодинамика дисперсных систем в электромагнитном поле.- Уфа: Изд-во БашГУ, 2000.- 160 с.
3. Николаевский В. Н. Геомеханика и флюидодинамика. – М.: Недра, 1996.
4. Дьяконов В. Matlab 6: учебный курс. – Спб.: Питер, 2001. – 592 с.: ил.
5. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. – М.: Энергоатомиздат, 1984.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПОЛНЕНИЯ
КУПОЛА-СЕПАРАТОРА НЕФТЬЮ**

Кильдибаева С.Р.

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета
г. Стерлитамак, Россия

Разработка месторождений в шельфе является особенно актуальной на сегодняшний момент, что связано с уменьшением запасов углеводородов на суше, в то время как в шельфе они практически нетронуты. Но, помимо разработки качественной технологии добычи, значимую роль имеет создание способа ликвидации возможных разливов нефти. Математическая модель устройства, описанная в данной работе, является одним из способов устранения разливов нефти при аварии в шельфе.

Рассматривается струя нефти, вытекающая из скважины на дне океана. Считаем, что известны теплофизические параметры газа, нефти и окружающей воды, а также объемный дебит газа и нефти. Купол на начальном этапе наполнен теплым дизелем, чтобы исключить образование газовых гидратов. Размеры купола: радиус верхнего основания $R_1=4\text{ м}$, $R_2=12\text{ м}$ – радиус нижнего основания, $h_1=3\text{ м}$ – высота верхней части купола, $h_2=9\text{ м}$ – высота цилиндрической части купола, H – общая высота купола. Схема купола приведена на рис.1.

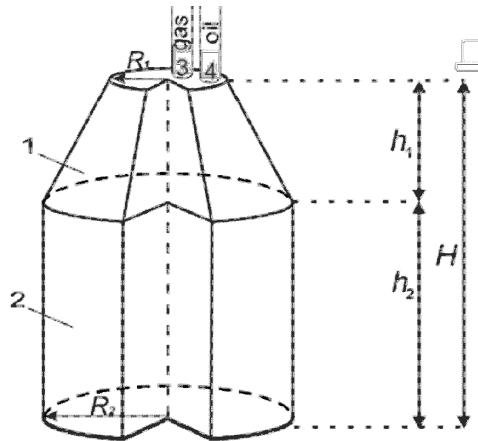


Рис.1 Схема купола. 1: коническая часть купола, 2: цилиндрическая часть купола, 3: трубка для откачки газа, 4: трубка для откачки нефти.

Температура струи в каждом сечении определяется согласно[1,2]:

$$T = T_w + (T_0 - T_w) V_0 / V \quad (1)$$

Где T_w , T_0 – соответственно температуры окружающей воды и вытекающей из скважины нефти (и газа), V_0 – начальный объемный расход из скважины, $V = \pi w B^2$ – объемный расход определяется через значение скорости струи $w = \sqrt{M/\pi B^2}$ и её радиусу $B = (3,4\alpha z/B_0 + 1) B_0$, соответствующего координате z ; M – удельный импульс, B_0 – начальный радиус [1].

Равновесная температура T^* гидратообразования при давлении 150 атм. составляет $21\text{ }^\circ\text{C}$, таким образом, если температура в струе будет равной или ниже данной температуры, пузырьки метана будут покрываться гидратной коркой. Все расчеты в данной статье проводятся для следующих параметров: температура окружающей воды $T_w = 4\text{ }^\circ\text{C}$, объемный расход нефти $V_0^o = 0,8\text{ м}^3/\text{с}$ и газа $V_0^g = 0,3\text{ м}^3/\text{с}$, начальная температура в устье скважины $T_0 = 80\text{ }^\circ\text{C}$. На рис.2 приведено распределение струи, из которого видно, что на расстоянии 2,4 м от дна температура струи становится равной T^* и газовые пузырьки превращаются в частицы гидрата.

Процесс наполнения купола нефтью и газом рассматривается поэтапно, на первом этапе решается задача о всплывании капли нефти в слое дизеля. Затем, по достижению каплей верхнего основания купола, внутри начинается накапливаться слой нефти. При этом купол зафиксирован на некотором расстоянии $h_1^* = 10\text{ м}$ от дна.

На первом этапе полагаем, что струя, состоящая из нефти, газа и воды «захватываемой» в струю, омывает нижнее основание купола до момента открытия нижнего основания купола. После чего нефть в виде капель проникает в купол, а пузырьки газа превращаются в гидратные частицы и не могут проникать в дизель. Таким образом, частицы гидрата вместе с потоком воды, вовлекаемой струей, омывают нижнее основание купола.

Запишем уравнения сохранения масс для нефти и дизеля в куполе. Будем полагать, что нефть, вытекающая из скважины полностью накапливается в куполе, а дизель «вытесняется» нефтью:

$$\frac{dM_o}{dt} = m_o, \quad \frac{dM_d}{dt} = -m_{out}, \quad m_{out} = V_0^o \cdot \rho_d,$$

где $m_o = V_0^o \rho_o$ – массовый расход нефти, m_{out} – массовый расход «вытесняемого» дизеля.

Скорость всплытия капли нефти определяем из уравнения импульсов в безинерционном приближении:

$$\left(\frac{4}{3} \pi a_o^3 \rho_d - m_o^{dr} \right) g - f = 0, \quad (2)$$

где $m_o^{dr} = \frac{4}{3} \pi a_o^3 \rho_o^0$ - масса капли нефти, g - ускорение свободного падения,

$f = \xi \pi a_o^2 \rho_d^0 w_{od}^2 / 2$ - сила гидродинамического сопротивления.

Скорость капель нефти относительно дизеля: $w_{od} = w_o + w_d$

где w_o - скорость капель нефти, w_d - скорость дизеля. При условии, что купол зафиксирован и неподвижен $w_{od} = w_d$. Для определения коэффициента гидравлического сопротивления ξ и числа Рейнольдса Re^{dr} используем следующие выражения [3]:

$$\xi = \frac{12}{Re_{dr}} \left(1 + 0,0811 (Re_{dr})^{0,879} \right), \quad Re_{dr} = \frac{2a_o \rho_d w_{od}}{\mu_d}, \quad (3)$$

При следующих параметрах системы: $\rho_o = 650 \text{ кг/м}^3$, $\rho_d = 850 \text{ кг/м}^3$, $g = 9,8 \text{ м/с}^2$, $a_o = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $\mu_d = 10^{-3} \text{ Н·с/м}^2$, скорость всплытия капель нефти составляет $w_{od} = 0,62 \text{ м/с}$.

Уравнение сохранения энергии для капли нефти, которая попадает в купол из струи, имеет вид:

$$\frac{dQ_o^{dr}}{dt} = \alpha \cdot S^{dr} (T_d - T_o^{dr}), \quad Q_o^{dr} = m_o^{dr} c_o T_o^{dr}, \quad (4)$$

где $\alpha = \frac{Nu_{dr} \cdot \lambda_d}{2a_o}$, $S^{dr} = 4\pi a_o^2$, $Nu_{dr} = 2 + 0,6 \cdot (Re_{dr})^{0,5} \cdot Pr_{dr}^{0,33}$, $Pr_{dr} = \frac{\nu_d}{\aleph_d}$.

Здесь Nu_{dr} - число Нуссельта, Pr_{dr} - число Прандтля, S^{dr} - площадь поверхности капли нефти, a_o - радиус капли нефти, \aleph_d - коэффициент температуропроводности, λ_d - коэффициент теплопроводности и ν_d кинематическая вязкость дизеля.

Для удобства численных расчетов уравнение (4) запишем в виде:

$$\frac{dT_o^{dr}}{dz} = \frac{\alpha S^{dr} (T_d - T_o^{dr})}{w_{od} m_o c_o} \quad (5)$$

Уравнение сохранения энергии для слоя дизеля имеет вид:

$$\frac{dQ_d}{dt} = -m_{out} C_d T_d - N_o^d \cdot \alpha_o \cdot S_o^{dr} (T_d - T_o^{dr}) - q_{dw} \cdot S_{dw} - \int_{h_1^*}^{h_1^*+H} 2\pi R(z) \sqrt{1+R(z)^2} q_s^d dz - q_s^d \pi R_1^2, \quad (6)$$

где $Q_d = M_d c_d T_d$, $N_o^d = \frac{V_o^o \cdot t}{V^{dr}}$, $q_s^d = \frac{\lambda_p}{\delta} (T_d - T_w)$, $V^{dr} = \frac{4}{3} \pi a_o^3$. Для

определения теплового потока q_{dw} будем использовать схему, представленную в [4]:

$$q_{dw} = \frac{\lambda_w}{\delta_{dw}} Nu_{dw} (T_d - T_w)$$

где λ_w - коэффициент теплопроводности, $\delta_{dw} = 2R_2$, Nu_{dw} - число Нуссельта.

На рис.3 представлена зависимость температуры капли T_o^{dr} от координаты z . Капля нефти, охлаждается в струе до температуры 7°C , затем, попадая в теплый дизель, движется внутри купола и прогревается 7°C до $58,5^\circ\text{C}$.

Второй этап начинается с момента времени t_1 - времени достижения капель нефти верхнего основания. Запишем уравнение сохранения энергии для слоя нефти, который накапливается у верхнего основания купола:

$$\frac{dQ_o}{dt} = m_o c_o T_o^+ + q_{od} \cdot S_{od} - \int_{z_{od}}^{H+h_1^*} 2\pi R(z) \sqrt{1+R(z)^2} q_s^o dz - q_s^o \pi R_1^2, \quad Q_o = M_o^l c_o T_o$$

К уравнению сохранения энергии для слоя (6) добавится слагаемое $q_{od} \cdot S_{od}$, где q_{od} - тепловой поток между слоями нефти и дизеля, который определяется согласно схеме теплообмена для полуограниченного тела согласно [5]:

$$q_{od} = \alpha_{od} (T_d - T_o) e^{H_{od}^2 \lambda_o \tau_o} \left(1 - erf(H_{od} \sqrt{\lambda_o \tau_o}) \right),$$

здесь λ_o - коэффициент теплопроводности для нефти, $H_{od} = \frac{h_o}{2} + \frac{h_d}{2}$ - сумма полутолщин слоев нефти и дизеля, τ_o - характерное время, отсчитываемое от начала накопления слоя нефти, $\alpha_{od} = \lambda_o / H_{od}$ - коэффициент теплообмена.

Литература

1. Lee J.H.W., Chu V.H. Turbulent jets and plumes: a Lagrangian approach. Kluwer, 2003. 390 p.
2. Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. М.: ЭКОЛИТ, 2011. 720 с.
3. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика: Справочное пособие. – М.: Квантум, 1996. – 336 с.
4. Юдаев Б.Н. Теплопередача. Учебник для вузов. – М.: Высш. школа, 1973 – 360 с.

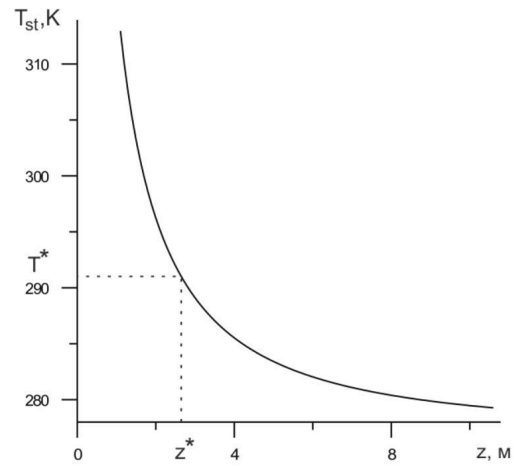


Рис. 2 Зависимость температуры струи от вертикальной координаты

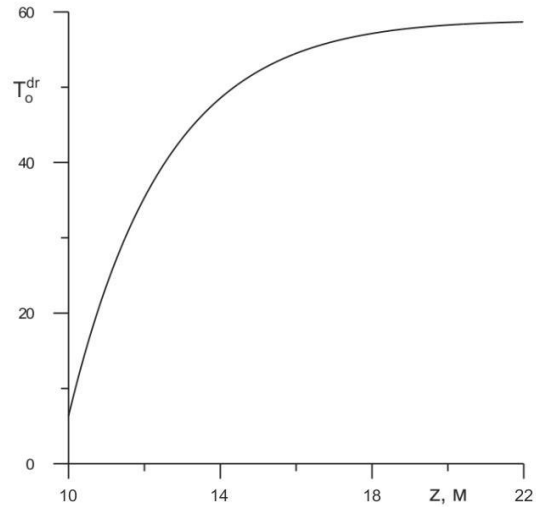


Рис. 3. Зависимость температуры капли нефти от вертикальной координаты z для этапа I

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОТБОРА ГАЗА ИЗ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ, ЧАСТИЧНО НАСЫЩЕННОЙ ГАЗОГИДРАТОМ

Кильдибаева С.Р., Хасанов М.К.

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета
г. Стерлитамак, Россия

Газовые гидраты – твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термодинамических условиях из газа и воды [1]. По некоторым оценкам значительная часть запасов углеводородного сырья находится в газогидратном состоянии, прогнозные запасы которых огромны [2].

В данной работе исследуется математическая модель разложения газогидрата в результате отбора газа из природного пласта, насыщенного газом и гидратом. Предполагается, что пористый пласт в начальный момент времени насыщен газом и гидратом, давление и температура которых в исходном состоянии соответствуют термодинамическим условиям существования их в свободном состоянии. В пласте пробурена скважина, через которую откачивается газ. При постановке данной задачи полагается, что в результате отбора газа образуется три характерные области: ближняя, где поры заполнены газом и водой, промежуточная, в которой газ, вода и гидрат находятся в равновесии, и дальняя, которая заполнена газом и гидратом. В промежуточной зоне происходит диссоциация гидрата.

Рассмотрим однородный, горизонтальный пласт постоянной толщины и длины L , представляющий собой пористую породу, частично заполненную газогидратом. Кровля и подошва пласта непроницаемы. В пласте пробурена скважина, вскрывшая пласт на всю толщину. Давление p_0 и температура T_0 соответствуют условиям стабильного существования гидрата, т.е. $T_0 < T_s(p_0)$, где $T_s(p_0)$ — равновесная температура, соответствующая исходному давлению системы. Будем полагать, что через левую границу пласта ($r = r_0$) происходит отбор газа под давлением p_e . При этом температура на ней поддерживается равной значению T_e (например, с помощью нагревателя, помещенного в забой скважины). Данные параметры соответствуют условиям разложения гидрата ($T_e > T_s(p_e)$) и поддерживаются постоянными в ходе всего процесса диссоциации гидрата.

Рассмотрим случай, когда фазовые переходы идут на фронтальной поверхности. В этом случае вглубь пласта начинает распространяться фронтальная поверхность диссоциации гидрата, разделяющая пласт на две области. В первой (ближней) области, гидрат полностью разложился на исходные продукты, поэтому в порах присутствуют только газ и вода, вторая (дальняя) область насыщена газом и гидратом.

Система уравнений тепло- и массопереноса в осесимметричном случае для ближней и дальней областей описывается следующим образом:

$$m_{(i)} \frac{\partial \rho_{g(i)}}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_{g(i)} m_{(i)} v_{g(i)} \right) = 0 \quad (1)$$

$$m S_{g(i)} v_{g(i)} = - \frac{k_{g(i)}}{\mu_g} \frac{\partial p_{(i)}}{\partial r} \quad (2)$$

где k_g – коэффициент абсолютной проницаемости, μ_g – динамическая вязкость газа.

Газ считаем калорически совершенным:

$$p_{(i)} = \rho_{g(i)} R_g T_i \quad (3)$$

Пусть существует граница $r = r_{(n)}$, разделяющая ближнюю и дальнюю области, тогда условия баланса масс (воды и газа) и энергии на ней примут вид:

$$m \rho_l S_{l(n)}^- \dot{r}_{(n)} = m \rho_h (1-g) v \dot{r}_{(n)} \\ m \rho_g^- S_{g(n)}^- \left(v_g^- - \dot{r}_{(n)} \right) = m \rho_g^+ S_{g(n)}^+ \left(v_g^+ - \dot{r}_{(n)} \right) - m \rho_h v g \dot{r}_{(n)} \quad (4)$$

$$\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{(n)}^+ - \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{(n)}^- = m \rho_h v L_h \dot{r}_{(n)}$$

Из первого уравнения системы (4) для величины водонасыщенности на границе диссоциации гидрата (со стороны первой области) получим следующее выражение:

$$S_{l(n)}^- = \frac{\rho_h (1-g) v}{\rho_l} \quad (5)$$

Поскольку, согласно принятой модели, вода является неподвижной, последнее выражение также определяет величину водонасыщенности в первой области. Применяв закон Дарси (2) к системе (4) получим следующие соотношения для определения основных параметров пористой среды на ней:

$$\frac{k_{g(n)}^+}{\mu_g} \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)_{(n)}^+ - \frac{k_{g(n)}^-}{\mu_g} \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)_{(n)}^- = m \dot{r}_{(n)} \left(S_{g(n)}^- - S_{g(n)}^+ - \frac{\rho_h g v}{\rho_{g(n)}} \right) \\ \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{(n)}^- - \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{(n)}^+ = m \rho_h v L_h \dot{r}_{(n)} \quad (6)$$

Здесь, верхние индексы «плюс» и «минус» соответствуют параметрам перед и за фронтом. В частности, для величин газонасыщенности справа и слева от границы фазового перехода имеем следующие выражения:

$$S_{g(n)}^- = 1 - \frac{\rho_h(1-g)v}{\rho_l}, \quad S_{g(n)}^+ = 1 - v$$

На правой границе пласта ($r = L$) поставим условия, моделирующие отсутствие потоков массы газа и тепла через нее:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (t > 0, r = L) \quad (7)$$

Постановка осесимметричной задачи относится к классу нелинейных задач математической физики. Поскольку данные задачи определены в областях с неизвестными подвижными границами фазовых переходов, то для их решения используется метод ловли фронтов в узлы пространственной сетки.

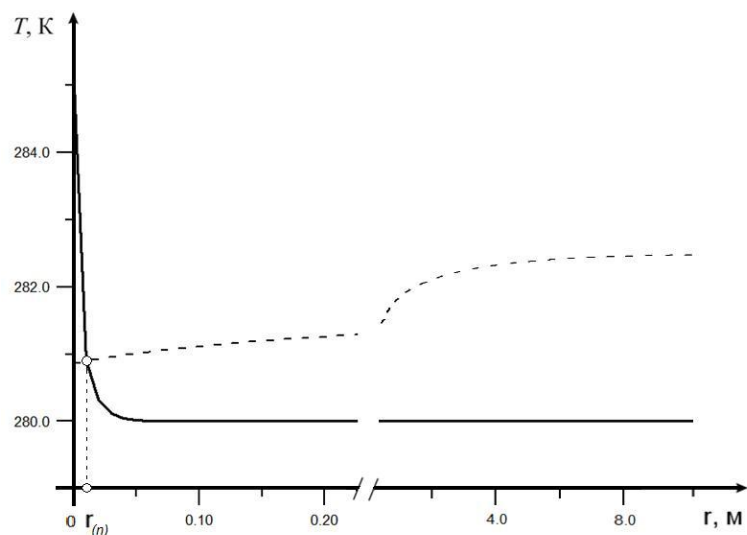


Рис. 4. Распределение температуры при отборе газа под давлением $p_e = 5$ МПа.

Сплошная и штриховая линия соответствуют температуре пласта и равновесной температуре

В работе получены решения, описывающие распределения основных параметров в каждой области пласта. В результате анализа полученных решений установлены основные закономерности разложения газогидратов в

пористых пластах в зависимости от давления, температуры и гидратонасыщенности пласта, а также в зависимости от интенсивности отбора газа. Получены распределения температур при отборе газа под давлением $p_e = 5$ МПа (рис. 4) и $p_e = 6$ МПа (рис.5). Как следует из рис.4, температура пласта перед фронтом диссоциации гидрата выше, а за фронтом — ниже равновесной температуры. Таким образом, решение с фронтальной границей разложения гидрата является термодинамически непротиворечивым. Из рис.5 следует, что температура пласта за фронтом разложения гидрата поднимается выше равновесной температуры (пунктирная линия). Таким образом, при данных значениях невозможно построить физически непротиворечивую модель с фронтальной границей фазовых переходов, вследствие того, что за фронтом происходит перегрев гидрата и его диссоциация на газ и воду.

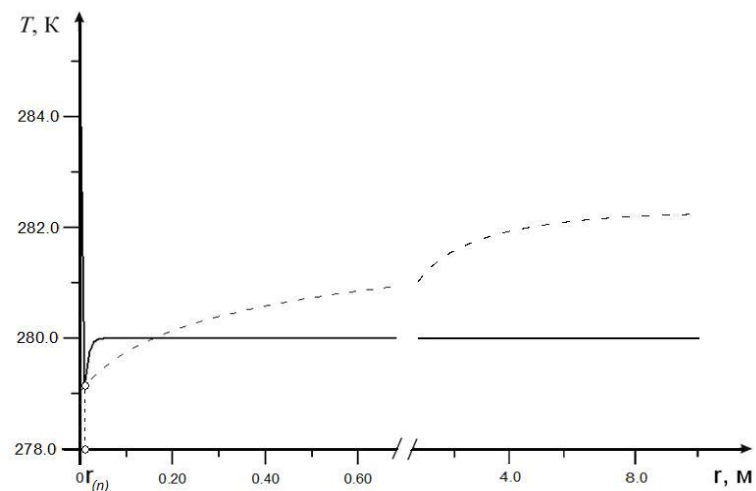


Рис.5.

Распределение температуры при отборе газа под давлением $p_e = 6$ МПа. Сплошная и штриховая линия соответствуют температуре пласта и равновесной температуре

Литература

1. С.Ш.Бык, Ю.Ф.Макогон, В.И.Фомина Газовые гидраты. М., Химия, 1980.
2. В.А.Истомина, В.С.Якушев Газовые гидраты в природных условиях. М., Недра, 1992.
3. Ю.Ф. Макогон Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование, М., Недра.,1985.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ 8-КАНАЛЬНОГО ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКОГО РАЗВЕТВИТЕЛЯ

Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время актуальной задачей является минимизация компонентов ВОЛС с целью их размещения на оптических интегральных схемах, что позволяет расширять функциональные возможности оборудования.

В данной работе рассматривается многоканальный интегрально-оптический разветвитель 1x8 каналов размером 3x3 мкм. Показатель преломления подложки – 3,385, пленки – 3,59, покрытия – 1. Толщина волноводного слоя – 1,5 мкм.

Принцип работы данного разветвителя основан на том, что между двумя параллельными волноводами имеет место взаимный обмен световой энергией, если между ними существует слабая связь, возникающая тогда, когда профили волноводных мод в соседних каналах перекрываются.

Если не два, а большее число каналов связаны между собой, то свет не перекачивается из одного канала в другой и обратно, а растекается по всем имеющимся каналам. При неограниченном числе связанных каналов распределение амплитуды светового поля имеет вид функции Бесселя.

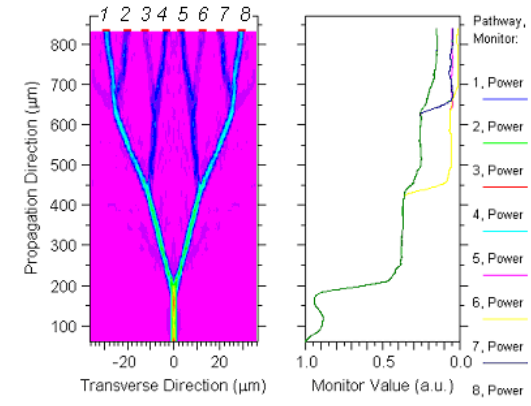
Если весь свет введен в центральный канал, то амплитуда поля в n -м канале определяется выражением:

$$E_n(z) = (-i)^n J_n(2Kz) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha z\right),$$

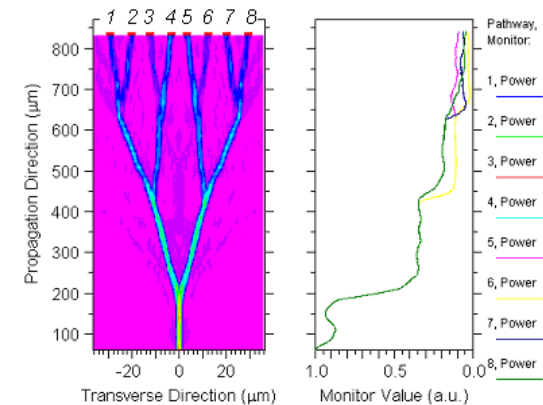
где α - коэффициент потерь, J_n - функции Бесселя первого рода. [1]

На рисунке 1 показано как распространяется излучение в разветвителе на длинах волн 1310 и 1550 нм и как распределяется мощность между его выходными каналами.

Как видно из рисунка 1, происходит образование пар каналов: 1-й и 8-й, 2-й и 7-й, 3-й и 6-й, 4-й и 5-й, мощность излучения в каждой паре каналов распределяется равномерно. В первой точке разветвления мощность делится практически поровну, а последующие разветвления делят мощность неравномерно в зависимости от угла между плечами разветвителя и длины плеч. Это позволяет применять данный разветвитель как делитель оптической мощности в заданном соотношении.

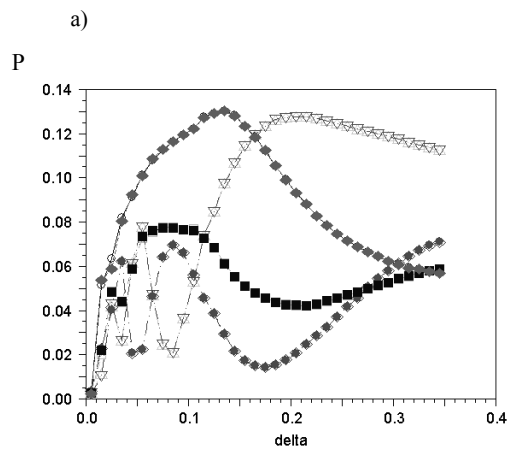
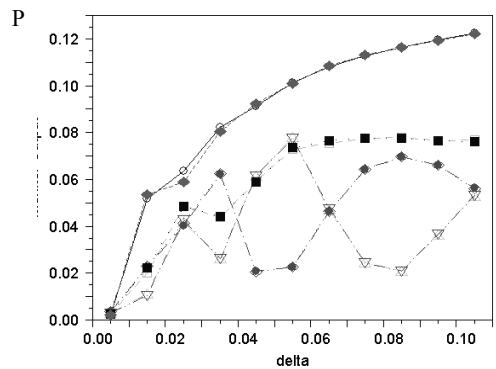


а) длина волны 1310 нм



б) длина волны 1550 нм

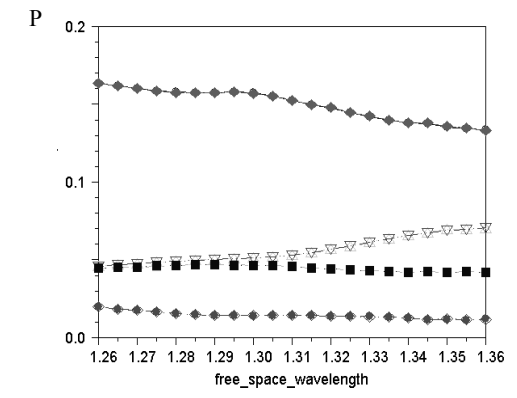
Рис. 1. Распространение излучения в разветвителе 1x8 каналов и распределение мощности по каналам



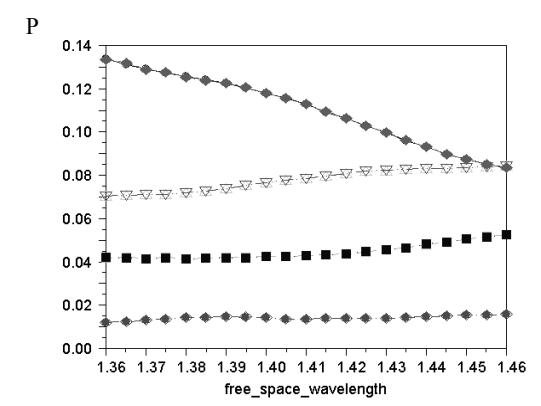
- - выходная мощность излучения в 4 и 5 каналах
- - выходная мощность излучения в 1 и 8 каналах
- - выходная мощность излучения во 2 и 7 каналах
- ◆ - выходная мощность излучения в 3 и 6 каналах

Рис. 2. График зависимости мощности в выходных каналах ответвителя от относительной разницы показателей преломления пленки и подложки (длина волны 1550 нм)

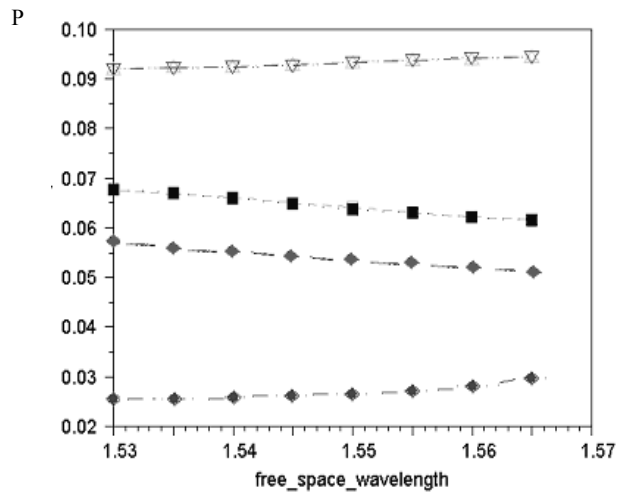
Представляет интерес изменение мощности излучения в выходных каналах разветвителя в зависимости от относительной разницы показателей преломления пленки и подложки (рисунок 2). Рисунок а) Δ – от 0,01 до 0,1 мкм, б) – это наиболее используемый диапазон изменения Δ от 0,005 до 0,1. Из графиков видно, что мощность осциллирует между парами каналов 4,5 и 3,6. Из этого следует, что ответвитель может работать как переключатель каналов в диапазоне изменений Δ 0,005...0,1, что может быть достигнуто при напылении электродов на подложку и волноводы для достижения электрооптического эффекта.



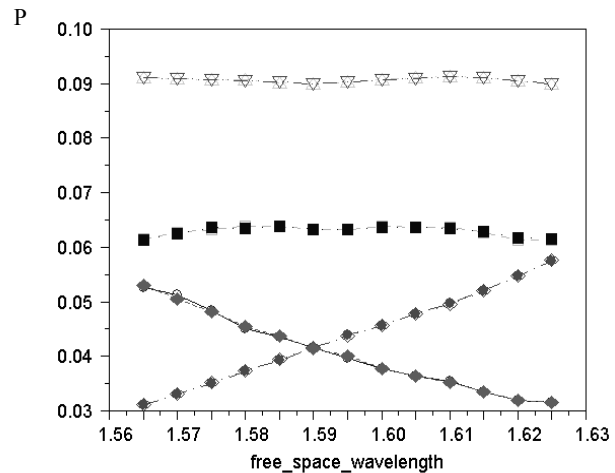
а) О-диапазон 1,26-1,36 мкм



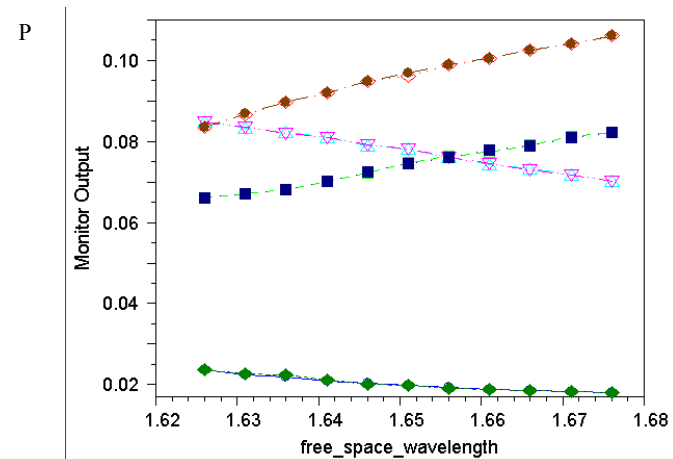
б) Е-диапазон 1,36-1,46 мкм



в) С-диапазон 1,53-1,565 мкм



г) L-диапазон 1,565-1,626 мкм



д) U –диапазон 1,626-1,675 мкм

Рис. 3. Графики зависимости мощности в выходных каналах ответвителя от длины волны (О-диапазон 1,26-1,36 мкм, Е-диапазон 1,36-1,46 мкм, С-диапазон 1,53-1,565 мкм, L-диапазон 1,565-1,626 мкм и U –диапазон 1,626-1,675 мкм)

На рисунке 3 показано изменение мощности в выходных каналах разветвителя в зависимости от выбранного диапазона длин волн. Рассмотрен весь диапазон применяемый для работы волоконно-оптических систем.

Можно добиться необходимого уровня мощности в определенной паре каналов практически во всем диапазоне.

Работа разветвителя отличается стабильностью в О- и С-диапазонах. В С-диапазоне его можно применять как WDM-мультиплексор/демультиплексор, а в L-диапазоне как переключатель между 3-м, 6-м и 1-м, 8-м парами каналов. В S-, L- и U-диапазонах данный разветвитель может работать как переключатель между двумя парами каналов. В Е-диапазоне длины волн ограничиваются значениями 1,41 мкм, так как наблюдается падение мощности в 1-м и 8-м каналах.

На рисунке 4 показано изменение мощности излучения выходных каналов разветвителя в зависимости от показателя преломления покрытия.

При изменении показателя преломления покрытия от 1 до 2,5 мощность изменяется незначительно, при увеличении показателя преломления от 2,5 до 3 происходит увеличение мощности в 1,8 каналах, спад мощности в 3, 6 каналах. Дальнейшее увеличение показателя преломления приводит к резкому падению значений практически до нуля.

Применение оптических интегральных схем позволяет создавать полностью оптические сети (AON), в которых коммутация информационных

потоков производится путем переключения каналов без фотоэлектрического преобразования. [2]

Дальнейший рост оптических сетей и совершенствование технологий производства оптических разветвителей должны еще больше увеличить их роль в телекоммуникационной отрасли.

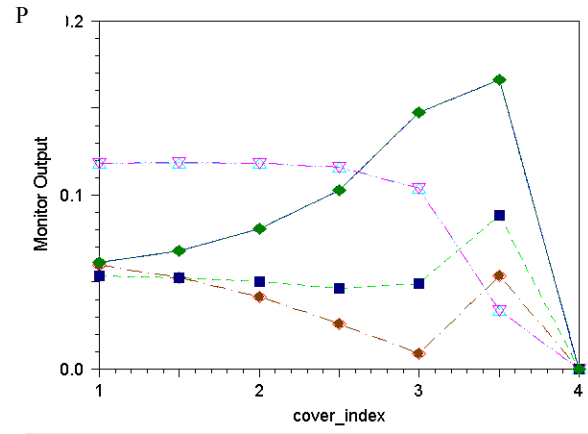


Рис. 4. График зависимости мощности в выходных каналах разветвителя от показателя преломления покрытия

Литература

- 1) Интегральная оптика, под ред. Т. Тамира, - М.:Мир, 1978.
- 2) А.С. Семенов, В.Л. Смирнов, А.В, Шмалько, Интегральная оптика для систем передачи и обработки информации. - М.:Радио и связь, 1990.

УДК 538.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОКАНАЛЬНОЙ ВОЛП С УСИЛИТЕЛЕМ EDFA

Лопатюк А.В., Шамсутдинова Л.Р

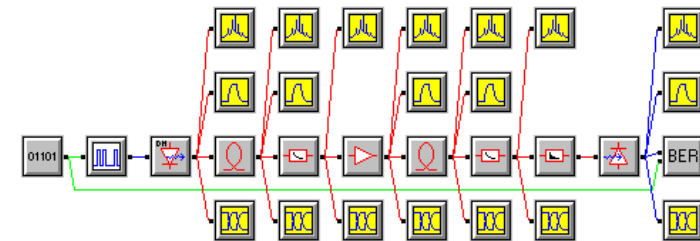
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В работе выполнено моделирование и основные расчеты, необходимые для построения одноканальной волоконно-оптической линии передачи со следующими параметрами:

- длина линии – 300 км
- трафик – STM-4 - 622Мбит/с
- тип волокна – Sumitomo(SEI) SMOF
- число каналов – 1

Для обеспечения начального запаса по мощности и последующего усиления сигнала по уровню применен оптический усилитель EDFA.

EDFA — волоконно-оптический усилитель на оптическом волокне, легированном ионами эрбия. Применяется в волоконно-оптических линиях передачи для восстановления уровня оптического сигнала. Преимуществом эрбиевых усилителей является отсутствие преобразования в электрический сигнал, возможность одновременного усиления сигналов с разными длинами волн (что обуславливает возможность усиления спектрально-мультиплексированного сигнала), сравнительно низкий уровень шума и простота включения в волоконно-оптическую систему.



Одноканальная ВОЛП, построенная в компьютерной программе *LinkSim*

Ориентируясь на проведённые расчёты, я смоделировала в программе *LinkSim* волоконно-оптическую линию связи. Конфигурация этой линии связи имела некоторый диапазон приемлемых значений:

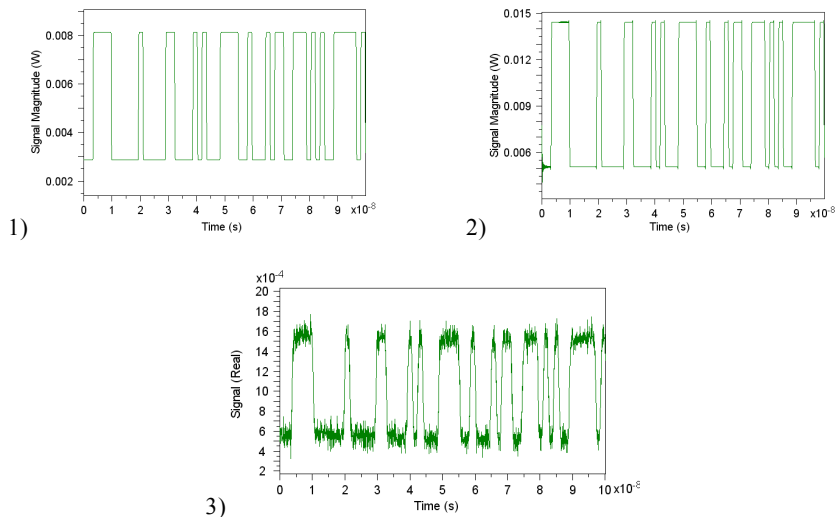
- энергетическая длина системы оказалась равной 93 км, отсюда следует, что в проектируемой линии расстояние между EDFA усилителями не должно превышать этого значения

- максимально допустимая дисперсионная длина равна 168 км, отсюда следует, что в проектируемой линии будет два участка волокна с одним EDFA усилителем.

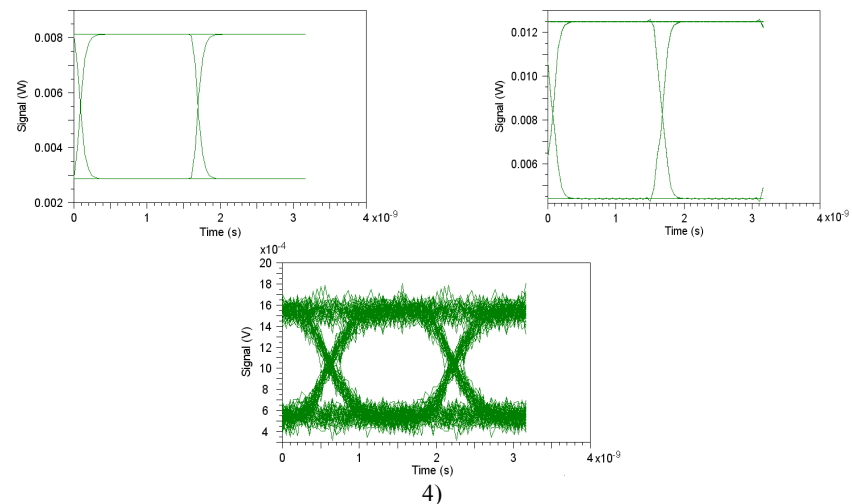
Исходя из этого была смоделирована трасса с расчетным расстоянием:

- дисперсионной длины 168 км
- энергетической длины 93 км
- первого участка каскада 71 км
- второго участка каскада 93 км

Рассмотрим полученные осциллограммы сигнала.



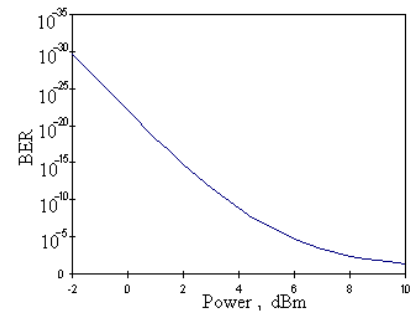
На первом рисунке показана осциллограмма сигнала на выходе из лазера, т.е. это сигнал в который практически не внесены никакие искажения. На втором рисунке приведена осциллограмма на выходе из EDFA усилителя. На третьем рисунке уже итоговый электрический сигнал с выхода фотоприёмника. По графикам видно, что хотя распознать изначальный сигнал пока довольно просто, но всё же уже в него внесены значительные искажения, которые особенно хорошо проявляются, когда длительность одного импульса достаточно велика. После прохождения волокна сигнал немного изменяется, что связано с дисперсией в волокне, а на выходе из фотоприёмника появляются шумы от самого компонента.



Здесь представлены 2 глаз-диаграммы оптически на выходе из лазера и на выходе из EDFA-усилителя, и глаз-диаграмма на выходе из фотоприёмника.

По данной глаз-диаграмме можно сказать, что качество сигнала довольно хорошее, при этом стоит учитывать, что он прошёл значительное расстояние, равное 168 км, что говорит о правильности расчетов и подборке параметров компонент ВОЛС.

Рассмотрим поведение системы при изменении мощности лазера от -2дБм до 10дБм с шагом 2дБ.



Из графика видим, что увеличивая мощность оптического сигнала, увеличивается коэффициент ошибок, это происходит т.к. 1) при $P > 3$ дБм

происходит насыщение фотоприемника и увеличивается битовая ошибка. Этого можно избежать, если увеличить затухание в нормализаторе мощности или аттенуаторе;

2) усилитель не может усиливать входной сигнал с большим уровнем мощности и битовая ошибка возрастает. Этого также можно избежать, увеличивая расстояние между усилителями.

Такое исследование дает возможность на этапе проектирования современных и реконструкции существующих ВОЛП давать рекомендации по выбору оптимальных параметров системы передачи и размещению оптических усилителей, помогая строить экономически оправданные оптические сети

© Лопатюк А.В., Шамсутдинова Л.Р., 2013 г.

УДК 536

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС $\text{Cu}_2\text{Se}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$

¹Мажитова Ф., ¹Ишембетов Р.Х., ²Кутербектов К.А.

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, Казахстан

Твердый раствор $\text{Cu}_2\text{Se}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ по электрическим свойствам относится к смешанным электронно - ионным проводникам. В данной работе исследована зависимость парциальной электронной проводимости и коэффициента электронной термо- эдс от температуры и уровня Ферми.

В работе использовался метод измерения парциальной электронной проводимости, предложенный японским исследователем Йокотой в 60-х годах прошлого века (см., например, [2,3]). Существенным предположением, лежащим в основе применимости метода, является допущение о постоянстве химического потенциала катионов при протекании электронного тока через смешанный электронно-ионный проводник типа Cu_2S в ячейке



Основанием для такого предположения служит структурная разупорядоченность изучаемых материалов, которая обеспечивает практическую независимость степени разупорядоченности катионов от небольших изменений концентрации металла по длине образца.

При пропускании постоянного тока через ячейку (II) ионный ток блокируется на границах образца инертными графитовыми электродами, что приводит к возникновению концентрационной поляризации.

В момент включения тока в проводимости участвуют все носители заряда (дырки, ионы), но со временем поток катионов к катоду под действием приложенного электрического поля уравнивается обратным диффузионным потоком катионов, вызванным возникшим градиентом концентрации. Таким образом, в стационарном состоянии ток в образце переносят только дырки. При включении и выключении постоянного тока через ячейку типа (II) происходит установление и спад концентрационной поляризации в образце. Известно, что разность потенциалов U_0 между двумя электронными зондами в момент включения тока определяется полной проводимостью образца $\sigma_s = \sigma_e + \sigma_i$:

$$U_0 = \frac{II}{S(\sigma_i + \sigma_e)} \quad (4.2.1)$$

В стационарном состоянии разность потенциалов U_e^∞ между электронными зондами описывается выражением:

$$U_e^\infty = \frac{kT}{e} \ln \frac{1+a}{1-a}, \quad (4.2.2)$$

где параметр a определен равенством

$$a = eIl/2SkT\sigma_e. \quad (4.2.3)$$

При $a \ll 1$ имеем

$$U_e^\infty = \frac{Il}{\sigma_e S}. \quad (4.2.4)$$

Отсюда для электронной проводимости σ_e получаем:

$$\sigma_e = \frac{Il}{SU_e^\infty}, \quad (4.2.5)$$

где l - расстояние между зондами; S - площадь поперечного сечения образца; I - сила тока. Выбор значения силы тока для измерений производился с учетом условия $a \ll 1$.

Электронная проводимость измерялась четырехзондовым методом при двух направлениях тока для исключения вклада термо-эдс в разность потенциалов между измерительными зондами.

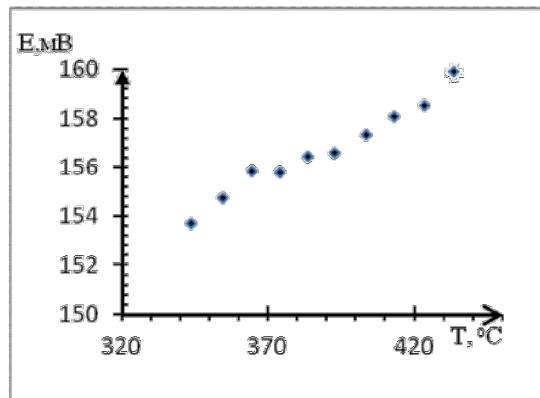


Рис. 1. Температурная зависимость ЭДС ячейки Cu/CuBr/Cu₂Se_{0.25}Te_{0.75}/Pt

была намотана на кварцевую трубку. Все измерения проводились в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Электронную термо-ЭДС ΔU_e образца измеряли между двумя точечными электронными зондами 5-6 (рис. 2), которыми служили хромелевые ветви термопар в отсутствие тока через образец

Образцы для измерений коэффициента термо-эдс. и электропроводности готовили в виде параллелепипеда с размерами 2,540,540,3 см.

Коэффициент электронной термо-ЭДС измеряли при помощи измерительной ячейки, схема которой изображена на рис. 2. Ячейка размещалась внутри горизонтальной печи, обмотка которой

Коэффициент электронной термо-ЭДС определяли как $b_e = \Delta U_e / \Delta T$, где $\Delta T = T_2 - T_1$ - разность температур в изотермических сечениях образца в месте расположения электронных зондов. Температура контролировалась хромель-алюмелевыми термопарами с точностью до ± 0.2 К.

Использовалась дополнительная градиентная печь, которая позволяла получать разность температур $\Delta T = 10 \text{ ч } 20$ К между точками нахождения потенциальных зондов.

Погрешность определения коэффициента термо-ЭДС составляла 2-5%. На рис. 1 представлен график температурного изменения эдс электрохимической ячейки Cu/CuBr/Cu₂Se_{0.25}Te_{0.75}/Pt в интервале температур 350°C-450°C. На рис.4 представлена зависимость электронной проводимости Cu₂Se_{0.25}Te_{0.75} от температурного изменения уровня Ферми.

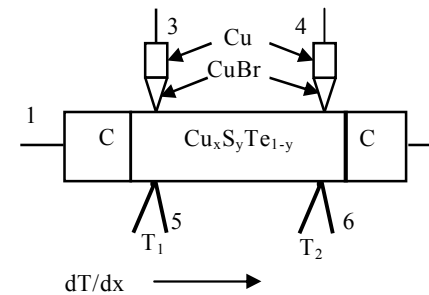


Рис. 2. Принципиальная схема ячейки для измерения коэффициентов электронной и ионной термо-эдс и электронной проводимости

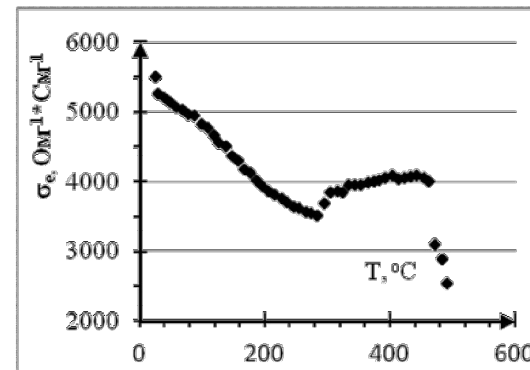


Рис. 3. Температурная зависимость электронной проводимости Cu₂Se_{0.25}Te_{0.75}

На рис. 3 показаны температурные зависимости электронной проводимости исследуемого образца Cu₂Se_{0.25}Te_{0.75}. Наблюдаются очень высокие значения проводимости, характерные для полуметаллов. Видно, что около 285°C характер электронной проводимости меняется: от 0°C до 300 °C

электронная проводимость носит металлический характер, а в области от 285 °С до 450 °С начинает расти с повышением температуры как обычно у полупроводников. Возможно, при 285 °С имеет место фазовый переход. Согласно справочнику Н.Х. Абрикосова [1], в Cu_2Te есть фазовые превращения при 305-306 °С. Видимо, частичное замещение теллура селеном привело к уменьшению температуры фазового перехода.

Интересно, что при температуре около 250 °С электронная термо-эдс меняет знак. Резкое падение проводимости после 450 °С, скорее всего, также связано со структурным превращением, природа которого требует отдельного исследования.

Анализ характера рассеяния и процессов активации при помощи вспомогательных графиков дает, что энергия активации проводимости, определенные из зависимости $\ln \mu_e(1/T)$ составляет 0,2 эВ, а падение проводимости с температурой обусловлено снижением подвижности μ_e носителей, по зависимости $\mu_e \sim T^{-0,8}$, что свидетельствует о преобладании в $\text{Cu}_2\text{S}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ рассеяния на фононах

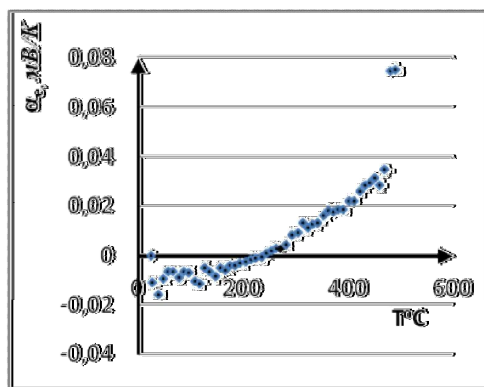


Рис. 5. Температурная зависимость электронной термо-эдс $\text{Cu}_2\text{Se}_{0,25}\text{Te}_{0,75}$

Литература

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Под. ред. Н.Х. Абрикосова. - М.: Наука, 1975. - 219 с.
2. Iokota. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V.16, N 11. P.2213 - 2220.
3. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия. 1978. 312 с.

© ¹Мажитова Ф., Ишембетов Р.Х., Кутербеков К.Т., 2013 г.

УДК 523.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕРНЫХ ДЫР МЕТОДОМ ГРАВИТАЦИОННОГО ЛИНЗИРОВАНИЯ

Мингазова Р.Ф., Измаилов Р.Н.
Башкирский Государственный Педагогический Университет
им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия

В последние несколько лет космологические модели в теории «мира на бране» привлекают большое внимание исследователей. В этих моделях обычное вещество ограничивается трехмерным пространством, называемым браной, включенным в большее пространство, в котором может распространяться только гравитация. Черные дыры в качестве гравитационных линз кроме первичного и вторичного полей изображений, производят два бесконечных множества релятивистских изображений. С помощью предела сильного поля можно исследовать эти изображения, аналитический метод основан на логарифмическом и асимптотическом приближении угла отклонения.

Важность эффектов гравитационного линзирования заключается, во-первых, в проверке общей теории относительности, гравитационное линзирование является одним из предсказаний общей теории относительности и интересно с фундаментальной точки зрения. Во-вторых, отклонение света от удаленных объектов дает уникальную возможность изучить как источник, так и объект, выступающий в роли гравитационной линзы. Важным также представляется учет эффектов, связанных с движением фотонов вблизи черной дыры.

На рис. 1 показаны схематически, три возможных ситуации линзирования. В первом, черная дыра, которая будет называться линзой (L), находится между источником (S) и наблюдателем (O), на втором, источник находится между линзой и наблюдателем, а на третьем наблюдатель находится между источником и линзой. Первый случай будет называться стандартным линзированием, а два других соответственно случаям I и II ретролинзирования. Расстояния между наблюдателем и источником, наблюдателем и линзой, линзой и источником намного больше, чем радиус горизонта r_h , обозначим как d_{os}, d_{ol}, d_{ls} соответственно.

β – угловое положение источника(S) и θ – угловое положение изображений (I), относительно наблюдателя и α – угол отклонения фотонов, уравнение линзы имеет вид:
 $\tan \beta = \tan \theta - c_3 [\tan(\alpha - \beta) + \tan \theta]$, где $c_3 = d_{ls} / d_{ol}$ для стандартного линзирования и $c_3 = d_{os} / d_{ol}$ или $c_3 = d_{os} / d_{ls}$ для случаев I и II ретролинзирования соответственно. β примем за положительное.

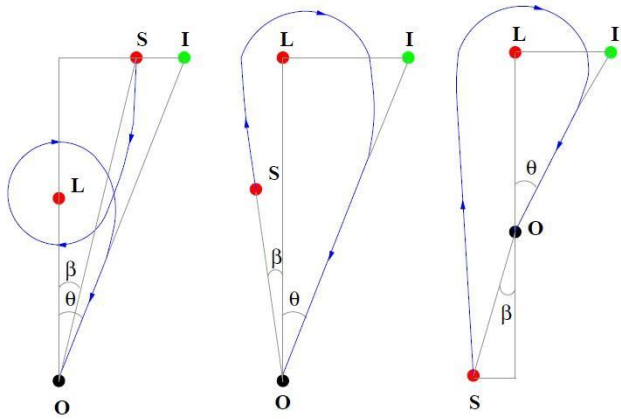


Рис. 1: Схемы возможного расположения линзы

Для сферически симметричной черной дыры с асимптотической плоскостью метрика имеет следующий вид:

$$ds^2 = -f(x)dt^2 + g(x)dx^2 + h(x)d\Omega^2 \quad (1)$$

где $x = r/r_h$ радиальная координата в единицах радиуса горизонта, α – угол отклонения как функции малых возмущений расстояния x_0

$$\alpha(x_0) = -\pi + \int_{x_0}^{\infty} 2 \left[\frac{g(x)}{h(x)} \right]^{1/2} \left[\frac{h(x)f(x_0)}{h(x_0)f(x)} - 1 \right]^{-1/2} dx \quad (2)$$

Есть два случая, когда угол отклонения может быть приближен к простым выражениям:

- Предел слабого поля: для $x_0 \gg x_{ps} > 1$ (x_{ps} радиус сферы фотона), первый член ряда Тейлора не нулевого порядка в $1/x_0$ [1].

- Предел сильного поля: $\alpha(x_0)$ расходится при $x_0 = x_{ps}$, а для $0 < x_0 - x_{ps} \ll 1$, угол отклонения может быть приближен логарифмической функцией [2]:

$$\alpha(x_0) \approx -a_1 \ln(x_0 - x_{ps}) + a_2 \quad (3)$$

где a_1 и a_2 константы.

В статье мы рассмотрим черную дыру в качестве гравитационной линзы, которая задается следующей метрикой:

$$ds^2 = -e^{-\frac{2m}{r}} dt^2 + e^{\frac{2m}{r}} dr^2 + r^2 e^{\frac{2m}{r}} d\Omega^2 \quad (4)$$

Для данной метрики (4) угол отклонения следующий

$$\alpha(r_0) = -\pi + 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r \sqrt{e^{-4m} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) r^2 - r_0^2}} dr \quad (5)$$

Интеграл в правой части уравнения выражается через эллиптические интегралы.

Приближим интеграл в пределе слабого поля, как первый член ряда Тейлора не нулевого порядка

$$\alpha(r_0) \approx \frac{-4m+3}{6\sqrt{e^{-4m}}} \quad (6)$$

Релятивистские изображения, производимые черной дырой в качестве гравитационной линзы, имеют угловое отклонение относительно сферы фотона и сильно уменьшены, что крайне усложняет наблюдения. На сегодняшний день невозможно получить данные изображения, но это станет возможным в течение следующего десятилетия. Эйроа [3] исследовал случай линзирования черными дырами небольшого размера, наблюдение подобных релятивистских изображений в астрофизических условиях будет еще сложнее. Согласно теории «мира на бране» подобные черные дыры могут быть получены следующим поколением ускорителей частиц или при исследовании потока космических лучей, таким образом будет возможно наблюдать явление линзирования черными дырами в условиях лаборатории.

Литература

1. Schneider, P., Ehlers, J., Falco, E.E. Gravitational Lenses // Springer - Verlag, 1992.
2. Bozza, V. // Phys. Rev. D 66, 103001, 2002.
3. Eiroa, E.F. // Phys. Rev. D 71, 083010 (2005).
4. Nandi, K. K., Zhang, Y. Z., Zakharov, A. V. // Phys.Rev. D 74, 024020 (2006)

© Мингазова Р.Ф., Измаилов Р.Н., 2013 г.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН НА ПРОВОДИМОСТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$

¹Мунасипов А.З., ¹Ишембетов Р.Х., ²Кутербеков К.А.

¹Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, Казахстан

Халькогениды меди являются перспективными материалами для р-ветвей гетеропереходов в термоэлектрических устройствах, в частности в полупроводниковых холодильниках. Обзор литературы показал, что электропроводность тройных халькогенидов меди изучена слабо или недостаточно полно[1].

Целью данной работы было изучение влияния изменения анионной подрешетки на электропроводность халькогенида меди в зависимости от температуры и влияния размеров зерен на электронную проводимость изучаемых составов. В работе использовался метод измерения парциальной электронной проводимости, предложенный японским исследователем Йокотой в 60-х годах прошлого века (см., например, [2,3]). Существенным предположением, лежащим в основе применимости метода, является допущение о постоянстве химического потенциала катионов при протекании электронного тока через смешанный электронно-ионный проводник типа Cu_2S в ячейке



Основанием для такого предположения служит структурная разупорядоченность изучаемых материалов, которая обеспечивает практическую независимость степени разупорядоченности катионов от небольших изменений концентрации металла по длине образца.

При пропускании постоянного тока через ячейку (II) ионный ток блокируется на границах образца инертными графитовыми электродами, что приводит к возникновению концентрационной поляризации.

В момент включения тока в проводимости участвуют все носители заряда (дырки, ионы), но со временем поток катионов к катоду под действием приложенного электрического поля уравновешивается обратным диффузионным потоком катионов, вызванным возникшим градиентом концентрации. Таким образом, в стационарном состоянии ток в образце переносят только дырки. При включении и выключении постоянного тока через ячейку типа (II) происходит установление и спад концентрационной поляризации в образце. Известно, что разность потенциалов U_0 между двумя электронными зондами в момент включения тока определяется полной проводимостью образца $\sigma_s = \sigma_e + \sigma_i$:

$$U_0 = \frac{Il}{S(\sigma_i + \sigma_e)} \quad (4.2.1)$$

В стационарном состоянии разность потенциалов U_e^∞ между электронными зондами описывается выражением:

$$U_e^\infty = \frac{kT}{e} \ln \frac{1+a}{1-a}, \quad (4.2.2)$$

где параметр a определен равенством

$$a = eIl/2SkT\sigma_e. \quad (4.2.3)$$

При $a \ll 1$ имеем

$$U_e^\infty = \frac{Il}{\sigma_e S}. \quad (4.2.4)$$

Отсюда для электронной проводимости σ_e получаем:

$$\sigma_e = \frac{Il}{SU_e^\infty}, \quad (4.2.5)$$

где l - расстояние между зондами; S - площадь поперечного сечения образца; I - сила тока. Выбор значения силы тока для измерений производился с учетом условия $a \ll 1$.

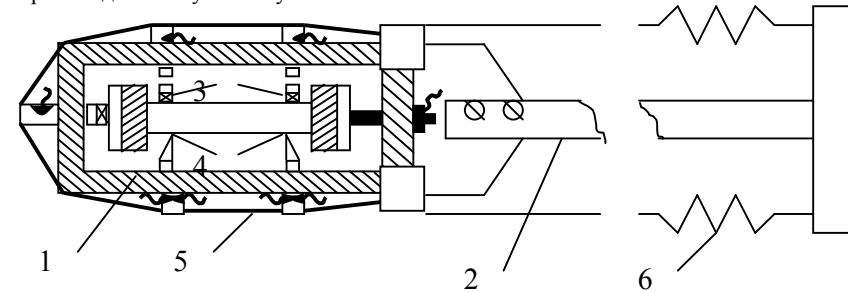


Рис.1. Схема ячейки для измерения проводимости

Электронная проводимость измерялась четырехзондовым методом при двух направлениях тока для исключения вклада термо – эдс в разность потенциалов между измерительными зондами.

На рис. 1 показана конструкция ячейки для измерения электропроводности.

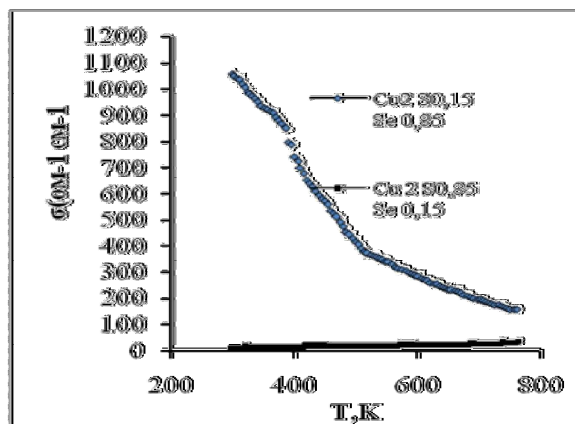


Рис. 2. Температурная зависимость электронной проводимости тройных сплавов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$

Керамический корпус (1) упрощает проблему электроизоляции составных частей электрохимической ячейки и, кроме того, керамика практически без изменений выдерживает длительную эксплуатацию в условиях высоких температур. Ячейка крепилась винтами к пластинке с несущим титановым стержнем

(2). Сквозь отверстия в керамике к образцу и токовым фильтрам 3 (графит для подавления ионной составляющей тока), контактирующим с образцом, подводились омические контакты и термопары.

Надежный прижим графитовых электронных зондов(3) и спаев термопар (4) к образцу обеспечивался с помощью гибкой проволоки (5), стягиваемой пружинами (6). Нагрев образца осуществлялся в печи, в которую помещали ячейку. Питание печи и поддержка постоянной температуры осуществлялось использованием высокоточного регулятора температуры ВРТ. В процессе измерений через кварцевую трубку поддерживался небольшой поток осушенного и очищенного аргона. Температура

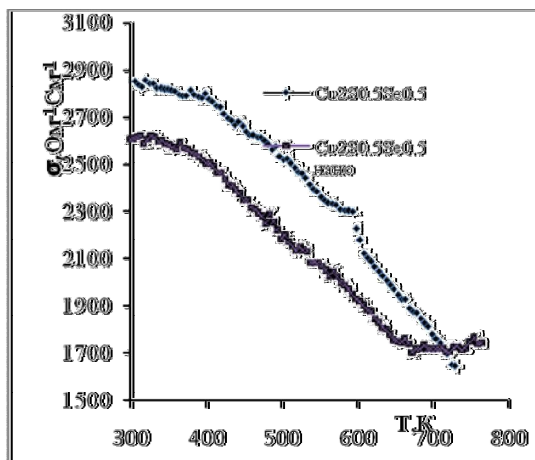


Рис. 3. Температурная зависимость электронной проводимости $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ размерами зерен 100мкм и 50нм

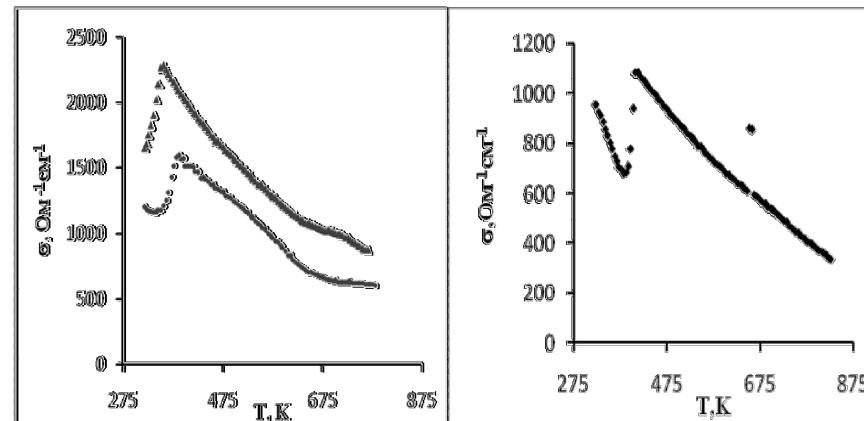


Рис. 4. Температурная зависимость электронной проводимости $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$ (слева) и $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ с размерами зерен около 50нм

контролировалась в двух сечениях образца с помощью хромель-алюмелевых термопар, хромелевые ветви которых одновременно служили потенциальными электронными зондами.

Исследуемые материалы имеют смешанную электронно-ионную проводимость. Однако число переноса ионов обычно не превышает нескольких процентов, и определяющим механизмом электропроводности является электронный перенос.

Измерения показали (рис.2), что электронные проводимости составов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ и $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ резко отличаются и по величине и по характеру проводимости: электронная проводимость твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, т.е. сплава с большим содержанием селена имеет металлический характер - уменьшается с повышением температуры. У твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ с большим содержанием серы, наоборот, электронная проводимость имеет тенденцию к увеличению, т.е. по характеру близка к полупроводниковому. Кроме того, электронные проводимости сплавов отличаются по величине примерно на два порядка.

Таким образом, есть основания полагать, что в исследованных сплавах ионы серы образуют более сильную связь с катионами, чем ионы селена, что приводит к большей степени ковалентности химической связи и более сильно выраженным полупроводниковым свойствам.

В работе были также исследованы влияние размеров зерен на электронную проводимость твердых растворов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$.

На рис. 3,4 представлены температурные зависимости твердых растворов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$. Во всех составах электронная

проводимость имеет металлический характер проводимости за исключением $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. В твердом растворе $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ уменьшение размеров зерен привело к изменению характера проводимости. Во всех образцах уменьшение размеров зерен привело к уменьшению величины значения проводимости в крайнем случае в 2 раза. Объяснением снижения проводимости может служить снижение подвижности дырок за счет роста рассеяния на границах зерен. Сопротивление межкристаллитных прослоек больше сопротивления объема зерен, и увеличение числа межкристаллитных прослоек при уменьшении размеров зерен должно приводить к снижению проводимости в наноструктурированном образце.

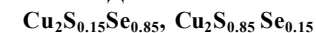
Литература

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Под. ред. Н.Х. Абрикосова. - М.: Наука, 1975. - 219 с.
2. I. Iokota. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V.16, N 11. P.2213 - 2220.
3. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия. 1978. 312 с.

© Мунасипов А.З., Ишембетов Р.Х.,
Кутербеков К.Т., 2013 г.

УДК 536

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ



¹Мунасипов А.З., ¹Ишембетов Р.Х., ²Кутербеков К.А.

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г.Астана, Казахстан

Халькогениды меди являются перспективными материалами для р-ветвей гетеропереходов в термоэлектрических устройствах, в частности в полупроводниковых холодильниках. Обзор литературы показал, что электропроводность тройных халькогенидов меди изучена слабо или недостаточно полно[1].

Целью данной работы было изучение влияния изменения анионной подрешетки на электропроводность халькогенида меди в зависимости от температуры. В работе использовался метод измерения парциальной электронной проводимости, предложенный японским исследователем Йокотой в 60-х годах прошлого века (см., например, [2,3]). Существенным предположением, лежащим в основе применимости метода, является допущение о постоянстве химического потенциала катионов при протекании электронного тока через смешанный электронно-ионный проводник типа Cu_2S в ячейке



Основанием для такого предположения служит структурная разупорядоченность изучаемых материалов, которая обеспечивает практическую независимость степени разупорядоченности катионов от небольших изменений концентрации металла по длине образца.

При пропускании постоянного тока через ячейку (II) ионный ток блокируется на границах образца инертными графитовыми электродами, что приводит к возникновению концентрационной поляризации.

В момент включения тока в проводимости участвуют все носители заряда (дырки, ионы), но со временем поток катионов к катоду под действием приложенного электрического поля уравнивается обратным диффузионным потоком катионов, вызванным возникшим градиентом концентрации. Таким образом, в стационарном состоянии ток в образце переносят только дырки. При включении и выключении постоянного тока через ячейку типа (II) происходит установление и спад концентрационной поляризации в образце. Известно, что разность потенциалов U_0 между двумя электронными зондами в момент включения тока определяется полной проводимостью образца $\sigma_s = \sigma_e + \sigma_i$:

$$U_o = \frac{Il}{S(\sigma_i + \sigma_e)} \quad (4.2.1)$$

В стационарном состоянии разность потенциалов U_e^∞ между электронными зондами описывается выражением:

$$U_e^\infty = \frac{kT}{e} \ln \frac{1+a}{1-a}, \quad (4.2.2)$$

где параметр a определен равенством

$$a = eIl/2SkT\sigma_e. \quad (4.2.3)$$

При $a \ll 1$ имеем

$$U_e^\infty = \frac{Il}{\sigma_e S}. \quad (4.2.4)$$

Отсюда для электронной проводимости σ_e получаем:

$$\sigma_e = \frac{Il}{SU_e^\infty}, \quad (4.2.5)$$

где l - расстояние между зондами; S - площадь поперечного сечения образца; I - сила тока. Выбор значения силы тока для измерений производился с учетом условия $a \ll 1$.

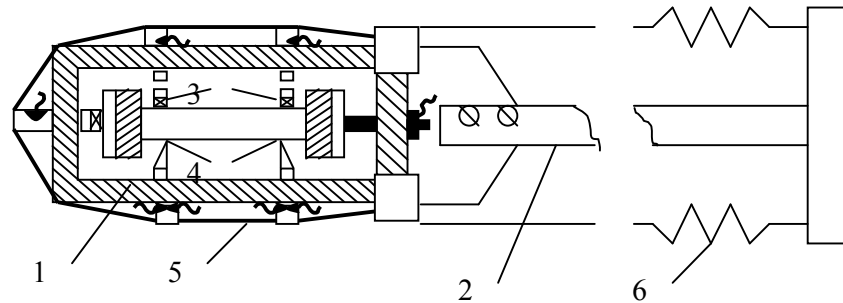


Рис. 1. Схема ячейки для измерения проводимости

Электронная проводимость измерялась четырехзондовым методом при двух направлениях тока для исключения вклада термо - эдс в разность потенциалов между измерительными зондами.

На рис. 1 показана конструкция ячейки для измерения электропроводности.

Керамический корпус (1) упрощает проблему электроизоляции составных частей электрохимической ячейки и, кроме того, керамика практически без изменений выдерживает длительную эксплуатацию в условиях высоких температур. Ячейка крепилась винтами к пластинке с несущим титановым стержнем (2). Сквозь отверстия в керамике к образцу и токовым фильтрам 3 (графит для подавления ионной составляющей тока), контактирующим с образцом, подводились омические контакты и термопары.

Надежный прижим графитовых электронных зондов (3) и спаев термопар (4) к образцу обеспечивался с помощью гибкой проволоки (5), стягиваемой пружинами (6). Нагрев образца осуществлялся в печи, в которую помещали ячейку. Питание печи и поддержка постоянной температуры осуществлялось использованием высокоточного регулятора температуры ВРТ. В процессе измерений через кварцевую трубку поддерживался небольшой поток осушенного и очищенного аргона. Температура контролировалась в двух сечениях образца с помощью хромель-алюмелевых термопар, хромелевые ветви которых одновременно служили потенциальными электронными зондами.

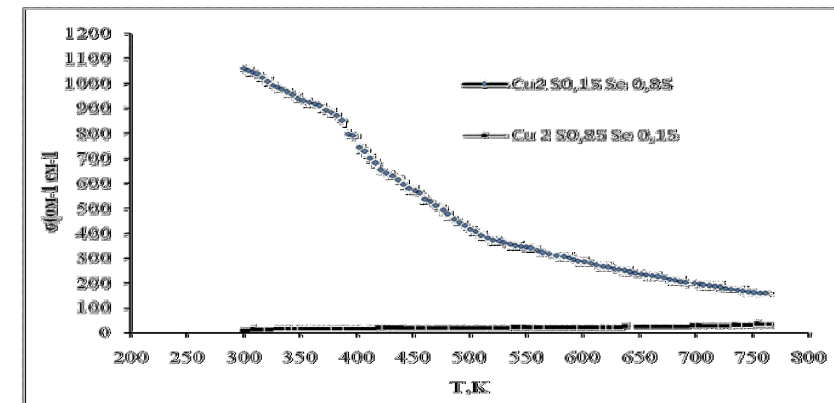


Рис. 2. Температурная зависимость электронной проводимости тройных сплавов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$

Исследуемые материалы имеют смешанную электронно-ионную проводимость. Однако число переноса ионов обычно не превышает нескольких процентов, и определяющим механизмом электропроводности является электронный перенос.

Измерения показали (рис. 2), что электронные проводимости составов резко отличаются и по величине и по характеру проводимости: электронная проводимость твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, т.е. сплава с большим

содержанием селена имеет металлический характер - уменьшается с повышением температуры. У твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ с большим

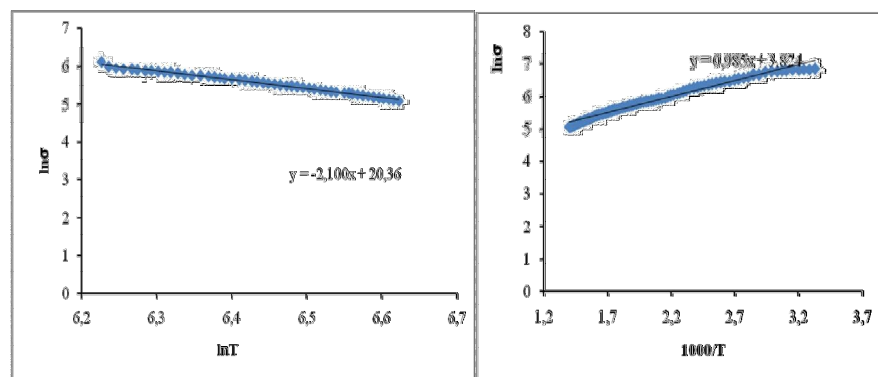


Рис. 3. Температурная зависимость электронной проводимости $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$

содержанием серы, наоборот, электронная проводимость имеет тенденцию к увеличению, т.е. по характеру близка к полупроводниковому. Кроме того, электронные проводимости сплавов отличаются по величине примерно на два порядка.

Анализ характера рассеяния и процессов активации при помощи вспомогательных графиков дает, что энергия активации проводимости, определенные из зависимости $\ln \sigma(1/T)$ для состава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ составляет 0,8 эВ, а падение проводимости с температурой обусловлено снижением подвижности μ_e носителей, по зависимости $\mu_e \sim T^{-2,1}$, что свидетельствует о преобладании в $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ рассеяния на ионах примеси.

Таким образом, есть основания полагать, что в исследованных сплавах ионы серы образуют более сильную связь с катионами, чем ионы селена, что приводит к большей степени ковалентности химической связи и более сильно выраженным полупроводниковым свойствам.

Литература

- Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Под. ред. Н.Х. Абрикосова. - М.: Наука, 1975. - 219 с.
- I. Iokota. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V.16, N 11. P.2213 - 2220.
- Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия. 1978. 312 с.

© Мунасипов А.З., Ишембетов Р.Х., Кутербеков К.Т., 2013 г.

УДК 536

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УРОВНЯ ФЕРМИ И РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН

¹Мунасипов А.З., ¹Ишембетов Р.Х., ²Кутербеков К.А.
¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия
²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
 г. Астана, Казахстан

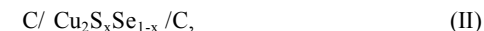
Для структурно-разупорядоченных электронно-ионных полупроводников существует уникальная возможность, используя метод кулонометрического титрования, изучать зависимость физических свойств непосредственно от уровня Ферми, так как ЭДС ячейки типа $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_2\text{Se}/\text{C}$ представляет собой высоту уровня Ферми электронов в полупроводниковой фазе относительно его уровня в чистой меди.

В данной работе электронная проводимость твердых растворов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ были изучены в зависимости от положения уровня Ферми.

Образцы для исследований $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ были получены стандартным методом ампульного синтеза [1] из меди и серебра чистоты 99,99 % и селена марки ОСЧ. Синтез проводился в вакуумированных кварцевых ампулах, с остаточным давлением $\sim 10^{-3}$ Па при температуре 873 К в течение 72 часов. Полученные сплавы растирали в агатовой ступке, прессовали холодным методом в цилиндрические таблетки диаметром 1 см, высотой 2-3 см и гомогенизировали также в вакуумированных ампулах при 673 К в течение 100 часов. Гомогенизированные таблетки растирали в ступке и готовили образцы требуемых размеров под давлением $6 \cdot 10^8$ Па методом холодного прессования. Образцы для дальнейших исследований получались методом холодного прессования под давлением $4 \cdot 10^4$ Н/см² в виде параллелепипедов размерами $2 \cdot 0.5 \cdot 0.2$ и $3 \cdot 0.5 \cdot 0.2$ см.

Однофазность полученных образцов контролировалась рентгенографически на дифрактометре ДРОН-7.

В работе использовался метод измерения парциальной электронной проводимости, предложенный Йокотой [2]. Существенным предположением, лежащим в основе применимости метода, является допущение о постоянстве химического потенциала катионов при протекании электронного тока через смешанный электронно-ионный проводник типа $\text{Cu}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ в ячейке



Веским основанием для такого предположения служит структурная разупорядоченность изучаемых материалов, которая обеспечивает

практическую независимость степени разупорядоченности катионов от небольших изменений концентрации металла по длине образца.

При пропускании постоянного тока через ячейку (II) ионный ток блокируется на границах образца инертными графитовыми электродами, что приводит к возникновению концентрационной поляризации.

В момент включения тока в проводимости участвуют все носители заряда (дырки, ионы), но со временем поток катионов к катоду под действием приложенного электрического поля уравнивается обратным диффузионным потоком катионов, вызванным возникшим градиентом концентрации. Таким образом, в стационарном состоянии ток в образце переносится только дырками. При включении и выключении постоянного тока через ячейку типа (II) происходит установление и спад концентрационной поляризации в образце. Известно, что разность потенциалов U_0 между двумя электронными зондами в момент включения тока определяется полной проводимостью образца $\square_s = \square_e + \square_i$:

$$U_0 = \frac{Il}{S(\sigma_i + \sigma_e)}, \quad (2.5.1)$$

В стационарном состоянии разность потенциалов U_e^∞ между электронными зондами описывается выражением:

$$U_e^\infty = \frac{kT}{e} \ln \frac{1+a}{1-a}, \quad (2.5.2)$$

где параметр a определен равенством

$$a = eIl/2SkT\sigma_e, \quad (2.5.3)$$

При $a \ll 1$ имеем

$$U_e^\infty = \frac{Il}{\sigma_e S}, \quad (2.5.4)$$

Отсюда для электронной проводимости σ_e получаем:

$$\sigma_e = \frac{Il}{SU_e^\infty}. \quad (2.5.5)$$

где l - расстояние между зондами; S - площадь поперечного сечения образца; I - сила тока. Выбор значения силы тока для измерений производился с учетом условия $a \ll 1$.

Для контроля уровня Ферми атомов меди в образце во время измерений электронной проводимости была собрана электрохимическая ячейка типа С / Cu / CuBr / Cu₂Se / С. К. Вагнер[3] получил выражение для ЭДС гальванической цепи типа

$$\text{Pt} / \text{Cu} / \text{CuBr} / \text{Cu}_2\text{Se} / \text{Pt}, \quad (I)$$

где CuBr- чисто ионный проводник по ионам Cu⁺, Pt- чисто электронный проводник. ЭДС электрохимической ячейки (I), возникающая между двумя платиновыми контактами, определяется как:

$$E = \frac{1}{zF} \int_{\mu_{Cu}^o}^{\mu_{Cu}^{\prime}(\text{CuBr})} \tau_{Cu}^+ d\mu_{Cu} + \frac{1}{zF} \int_{\mu_{Cu}^o}^{\mu_{Cu}^{\prime}(\text{Cu}_2\text{Se})} \tau_{Cu}^+ d\mu_{Cu}, \quad (2.3.1)$$

где z - валентность потенциала образующего элемента (для меди и серебра $z=1$); F - число Фарадея.

τ_{Cu}^{CuBr} , $\tau_{Cu}^{\text{Cu}_2\text{Se}}$ - числа переносов ионов Cu⁺ в CuBr и Cu₂Se;

μ_{Cu}^o - химический потенциал атома Cu в металлической меди;

μ_{Cu}^{\prime} , $\mu_{Cu}^{\prime\prime}$ - химические потенциалы атомов Cu на границах фаз CuBr|Cu_{2-x}Se и Cu_{2-x}Se|C.

CuBr в ячейке (I) выполняет функцию электронного фильтра, т.е. $\tau_{Cu}^{\text{CuBr}} = 1$. Числами переноса анионов в CuBr и Cu_{2-x}Se можно

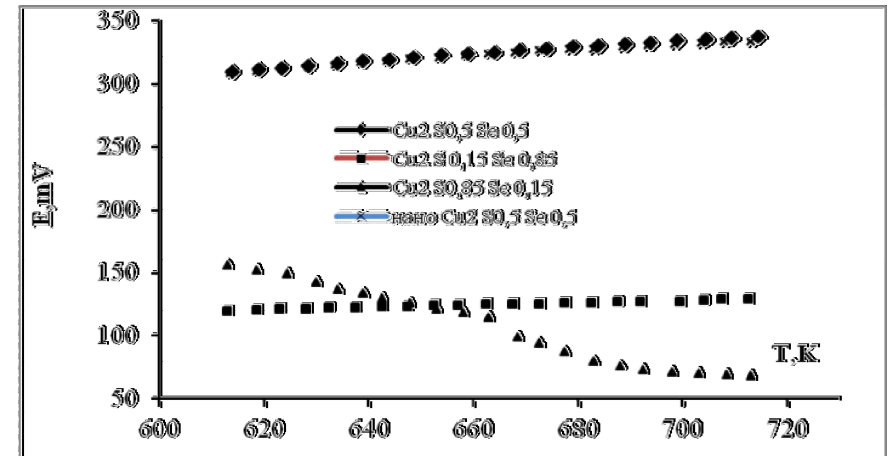


Рис.1 Температурная зависимость уровня Ферми тройных сплавов $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$

пренебречь, Cu_{2-x}Se - смешанный электронно-катионный проводник. Из-за того, что химическая диффузия в Cu₂Se протекает намного быстрее, чем в твердом электролите CuBr, практически $\mu_{Cu}^{\prime} = \mu_{Cu}^{\prime\prime} = \mu_{Cu}^o$ и второй

интеграл обращается в нуль. Тогда с учетом того, что $\tau_{Cu}^+ = 1$ после интегрирования получаем:

$$E = -\frac{(\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^0)}{F}, \quad (1)$$

В установившемся состоянии разность химических потенциалов компенсируется возникшей разностью электрических потенциалов, что и выражает формула (1).

На рис. 1 показана температурное изменение ЭДС электрохимической ячейки Cu/CuBr/ Cu₂S_{0.5}Se_{0.5}/Pt при нагревании от 350 до 450 °С для четырех составов.

На рис. 2 представлены электронная проводимость состава Cu₂S_{0.5}Se_{0.5} в зависимости от температурного изменения уровня Ферми атома меди в образце над уровнем атома меди в металлическом меди. Видно что при температурном изменении уровня Ферми на 20 мэВ как у крупнокристаллического (средний размер зерен 100 мкм), так и у нанокристаллического (100 нм) Cu₂S_{0.5}Se_{0.5} проводимость уменьшается на 10-15 %.

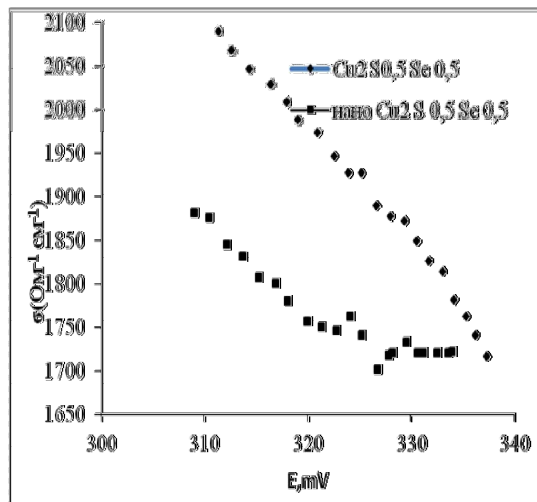


Рис. 2. Зависимость электронной проводимости от температурной зависимости уровня Ферми

По падению проводимости, осуществляемой в основном дырками, можно констатировать, что с ростом температуры уровень Ферми движется из валентной зоны в сторону зоны проводимости, что связано с уменьшением концентрации дырок. На рис. 2 и 3 показаны зависимость электронной проводимости Cu₂S_{0.15}Se_{0.85}, Cu₂S_{0.85}Se_{0.15} от температурного изменения уровня Ферми при нагревании от 350 до 450 °С. В обоих твердых растворах происходит падение проводимости.

Наноструктурирование материала приводит к значительному уменьшению проводимости, что связано с ростом рассеяния носителей на многочисленных дефектах кристаллического строения, присутствующих в

наноматериале. Нагревание до температур порядка 450 °С ведет к залечиванию дефектов и выравниванию величины проводимости в крупнокристаллическом и наноструктурированном образцах.

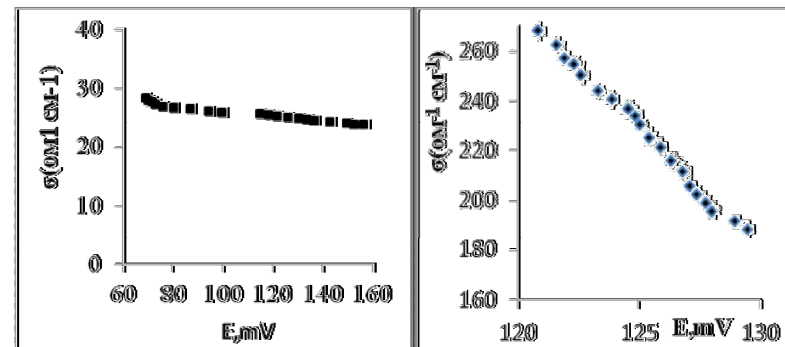


Рис. 3 Зависимость электронной проводимости Cu₂S_{0.15}Se_{0.85} (левый рис.) и Cu₂S_{0.85}Se_{0.15} от уровня Ферми

Литература

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. -М.: Наука, - 1975. 220 с.
2. J. Yokota. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V.16. P.2213-2226.
3. C. Wagner. Beitrag zur Theorie Anlaufvorgang S // Z.Phys.Chem. 1933. V.21, N1-2. P.25-41.

© Мунасипов А.З., Ишембетов Р.Х., Кутербектов К.Т., 2013 г.

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1570С

Мухаметдинова О.Э., Автократова Е.В., Ситдииков О.Ш., Маркушев М.В.
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

Важнейшим свойством, характеризующим ультрамелкозернистые (УМЗ) (с размером зерна менее 1 мкм) металлы и сплавы, является стабильность их микроструктуры при последующем термическом и деформационном воздействии. Стабильность УМЗ структуры зависит, прежде всего, от химического и фазового состава сплава, а также от способа его обработки, определяющего особенности его строения (степень неравновесности структуры зерен и границ; дисперсность, плотность и распределение по объему вторых фаз и др.). Как правило, твердые растворы и псевдооднофазные сплавы, в том числе и на алюминиевой основе, демонстрируют невысокую стабильность структуры, что существенно ограничивает область их применения. Значительного ее повышения добиваются за счет введения в сплавы небольших количеств переходных металлов, формирующих мелкодисперсные алюминиды высокой плотности, активно препятствующих миграции границ зерен и подавляющих рекристаллизацию. По данным многочисленных исследований, например [1-5], одними из наиболее эффективных стабилизаторов структуры алюминиевых сплавов являются когерентные дисперсоиды $Al_3(Sc, Zr)$. При этом необходимо отметить, что поведение этих частиц при отжиге УМЗ сплавов, полученных методами интенсивной пластической деформации (ИПД), недостаточно изучено.

Цель работы - анализ поведения при отжиге зеренной структуры и $Al_3(Sc, Zr)$ частиц в ИПД сплаве 1570С и оценка его термической стабильности.

Материал и методы исследования.

Исследования проводили на промышленном алюминиевом сплаве 1570С ($Al-5Mg-0,18Mn-0,2Sc-0,08Zr-0,01Si-0,01Fe$, вес.%) стандартного химического состава. Заготовки размером $152 \times 152 \times 25$ мм, вырезанные из гомогенизированного при $350^\circ C$ в течение 6 часов слитка, подвергали 3 и 10 проходам равноканального углового прессования (РКУП) при температуре $325^\circ C$ ($\epsilon \sim 3$ и 10, соответственно). Для сравнения сплав в литом состоянии и после РКУП отжигали в течение часа в интервале температур $350-520^\circ C$. Микроструктуру сплава анализировали методами оптической металлографии (ОМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микротвердость оценивали по методу Виккерса.

Результаты и обсуждение.

Микроструктура сплава 1570С в литом и гомогенизированном состоянии состоит из равноосных зерен со средним размером ~ 24 мкм (рис. 1а). Внутри зерен и по их границам наблюдаются относительно равномерно распределенные нанодисперсные когерентные частицы $Al_3(Sc, Zr)$ (рис 1б).

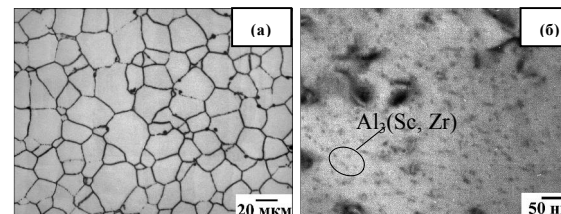


Рис. 1 - Структура сплава 1570С в литом и гомогенизированном состоянии: (а) ОМ; (б) ПЭМ

После 3 проходов РКУП по границам исходных зерен формируется мантия новых мелких зерен размером $\sim 1,2$ мкм (рис 2а). А РКУП до $\epsilon \sim 10$ приводит к формированию практически однородной УМЗ структуры со средним размером зерна ~ 1 мкм (рис 2б)

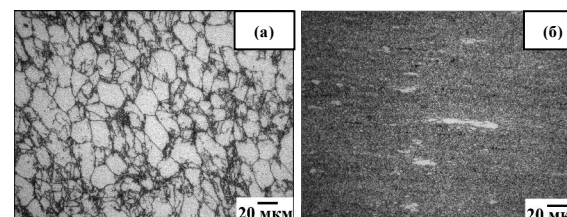


Рис. 2 - Структура сплава 1570С после РКУП до $\epsilon \sim 3$ (а) и 10 (б)

Судя по данным на рисунке 3, РКУП привело лишь к незначительному повышению микротвердости сплава. Так ее значение для сплава в литом состоянии составило 106 HV, а после РКУП - 113 HV.

Анализ термической стабильности структуры по изменению характера зависимости микротвердости от температуры отжига показал, что микротвердость сплава в УМЗ состоянии, сформированном после 10 проходов РКУП, начинает снижаться при более низких температурах по сравнению со структурой полученной после 3 проходов. Аналогичный эффект наблюдался в чистом алюминии, подвергнутом 1 и 10 проходам РКУП [4]. Авторы объяснили такое поведение алюминия тем, что после 10 проходов РКУП в мелкозернистом материале при отжиге отмечался нормальный рост зерен (непрерывная рекристаллизация), в то время как в

развитой субзеренной структуре, сформированной после 1 прохода РКУП, развивалась рекристаллизация по прерывистому механизму.

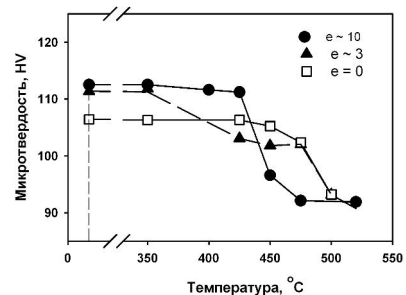


Рис. 3 Зависимость микротвердости сплава 1570С от температуры отжига (длительность отжига 1 час)

Результаты ОМ анализа сплава 1570С показали, что при отжиге после 3 проходов РКУП, основные структурные изменения происходят в областях, прилегающих к мантии. При отжиге во всем исследованном температурном интервале в этих областях наблюдается нормальный рост зерен. При этом размер зерна в них увеличивается с ~1,2 до 4,7 мкм после отжига при температуре 520 °С (рис. 4). При

отжиге УМЗ материала после 10 проходов РКУП также имеет место нормальный рост зерен. Так средний размер зерна после выдержки при 450 °С составил 2,5 мкм, а при 520 °С - 4,8 мкм (рис. 5).

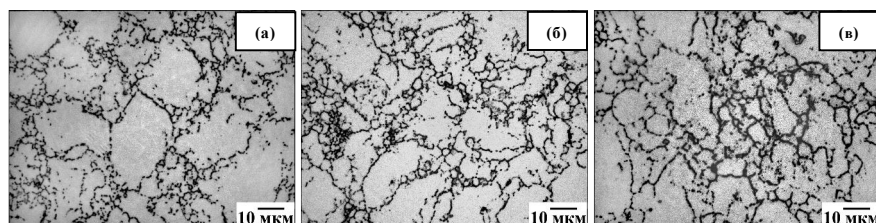


Рис. 4 - Структура сплава 1570С после РКУП до e ~3 и последующего часового отжига при температурах: (а) 450, (б) 475 и (в) 520 °С

Возвращаясь к зависимости микротвердости от температуры отжига на рис. 3, необходимо отметить, что поведение сплава 1570С в недеформированном (литом) состоянии при отжиге было близко к его поведению после 3 проходов РКУП. Это свидетельствовало о том, что основная причина снижения микротвердости деформированного сплава имела ту же природу, что и литого, и была обусловлена не только прохождением возврата и рекристаллизации. Вероятно важным фактором, оказывающим доминирующее влияние на уровень микротвердости после отжига, являлись изменения $Al_3(Sc,Zr)$ частиц, в частности их размера и плотности.

Результаты ПЭМ анализа подтвердили это предположение, что хорошо видно на снимках, приведенных на рисунках 6-8. Таким образом, можно было заключить, что снижение микротвердости как литого, так и деформированного сплава при отжиге было вызвано ростом $Al_3(Sc,Zr)$ частиц и уменьшением их плотности.

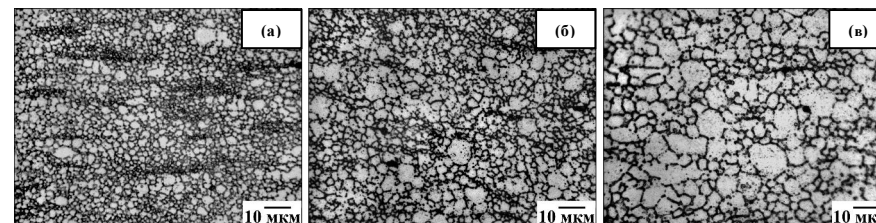


Рис. 5 - Структура сплава 1570С после РКУП до e ~10 и последующего часового отжига при температурах: (а) 450; (б) 475 и (в) 520 °С

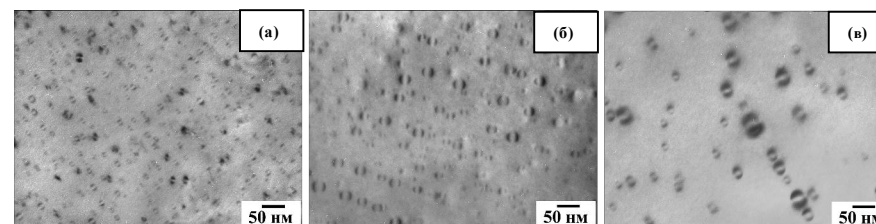


Рис. 6 – Тонкая структура литого сплава 1570С после отжига при температурах: (а) 450, (б) 475 и (в) 520 °С

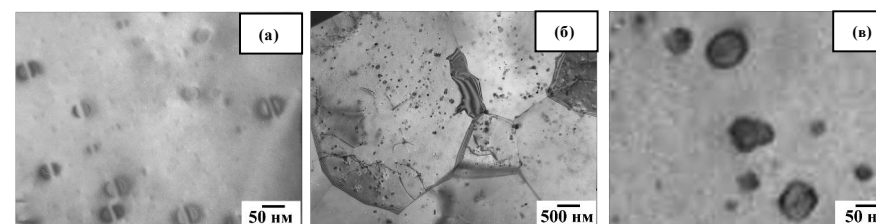


Рис. 7 – Тонкая структура сплава 1570С после 3 проходов РКУП и последующего часового отжига при температуре 475 °С. На рисунке (в) приведен увеличенный фрагмент рисунка (б)

Также было установлено, что после отжига при 475 °С в сплаве после 3 проходов РКУП обнаруживается четкая разница в размере и морфологии

частиц $Al_3(Sc,Zr)$ в областях с различной структурой. Так в деформированных участках исходных зерен (рис 7а) частицы имели размер меньше и сохраняли свою когерентность с матрицей, о чем свидетельствовало наличие дельта – нулевого контраста. В областях мантии рекристаллизованных зерен (рис. 7б и в), напротив, частицы не демонстрировали такого контраста и представляли собой компактные выделения сферической формы заметно большего размера. В сплаве же после 10 проходов РКУП большое количество сравнительно крупных некогерентных компактных частиц сферической формы наблюдалось уже после отжига при 450 °С (рис. 8) и при этом их размер заметно увеличивался с повышением температуры (рис. 8 б).

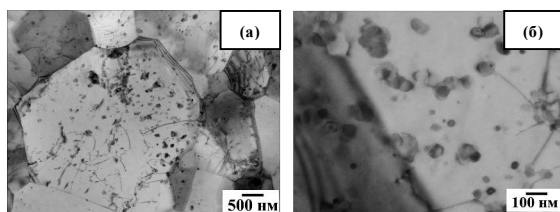


Рис. 8– Тонкая структура сплава 1570С после 10 проходов РКУП и последующего часового отжига при температурах: (а) 450 и (б) 475 °С

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что отжиг обоих структурных РКУП состояний сплава при температурах, соответствующих резкому падению их микротвердости, изменяет морфологию частиц алюминидов переходных металлов. При этом в сплаве с однородной УМЗ структурой этот процесс начинается при более низкой температуре и протекает более интенсивно. По всей видимости, огрубление дисперсоидов, сопровождающееся потерей их когерентности с матрицей, и является одной из основных причин снижения микротвердости РКУП сплава при отжиге, наряду с активным ростом зерен. Следует, однако, отметить, что эти частицы остаются все же относительно мелкодисперсными, довольно стабильными и обеспечивают достаточно высокую термическую стабильность зеренной структуры сплава, сформированной РКУП.

Выводы

1 После 3 проходов РКУП слитка сплава 1570С при температуре 325 °С формируется смешанная структура, состоящая из мантии новых зерен размером ~1,2 мкм вокруг деформированных исходных зерен. После 10 проходов РКУП формируется однородная УМЗ структура со средним

размером зерна ~1 мкм. При этом микротвердость сплава повышается незначительно, со 106 до 113 HV.

2 Отжиг РКУП сплава вплоть до температуры 425 °С практически не сказывается на его твердости, а в интервале температур 450-520 °С обнаруживается поведение, близкое к поведению сплава в литом состоянии, выражающееся в резком снижении микротвердости до ~90 HV. При этом в сплаве после 10 проходов РКУП падение микротвердости начинается при температуре на 50 °С ниже, чем после 3 проходов.

3 В обоих состояниях сплава после РКУП отмечается корреляция между изменениями микротвердости и зеренной структуры. Так с повышением температуры отжига сплава после 3 проходов до 450 °С имеет место постепенный рост зерен мантии от 1,2 до 2 мкм и при $T \geq 475$ °С их более интенсивный рост до 4,7 мкм. А в сплаве после 10 проходов РКУП наблюдается рост зерна от 1 до 1,8 мкм при 425 °С и их более заметный рост до 4,8 мкм при $T \geq 450$ °С.

4 При отжиге литого сплава во всем исследованном температурном интервале обнаружен рост вторичных выделений $Al_3(Sc,Zr)$ с сохранением их когерентности, интенсивность которого значительно возрастает при температурах выше 475 °С. В РКУП сплаве после отжига при температурах, соответствующих резкому падению его микротвердости, наблюдается потеря когерентности этих частиц и их более быстрое укрупнение. Причем этот процесс протекает активнее в сплаве с однородной УМЗ структурой.

Литература

1. В.И. Елагин, В.В. Захаров, Т.Д. Ростова. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием // Цветные металлы. 1982. № 12. С.96-99.
2. J.L. Ning, D.M. Jiang. Influence of Zr addition on the microstructure evolution and thermal stability of Al-Mg-Mn alloy processed by ECAP at elevated temperature // Mater. Sci. Eng. 2007. V.452...453. P. 552-557.
3. S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu. Influence of scandium and zirconium on grain stability and superplastic ductilities in ultrafine-grained Al-Mg alloys// Acta Mater. 2002. V. 50. P. 553-564.
4. W.Q. Cao, A. Godfrey, W. Liu, Q. Liu. EBSD study of the annealing behavior of aluminum deformed by equal channel angular processing // Mater. Sci. Eng. 2003. V. A360. P. 420-425.
5. M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T. Langdon. The use of severe plastic deformation for microstructural control // Mater. Sci. Eng. 2002. V.324. P. 82-89.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-92700.

© Мухаметдинова О.Э., Автократова Е.В., Ситдииков О.Ш., Маркушев М.В. 2013 г.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБВОДНИВШИХСЯ СКВАЖИН

Нафикова Р.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В мире существует глобальная проблема преждевременного обводнения пластов и скважин, что приводит к большим экономическим потерям, связанным с подъемом на поверхность, транспортированием и рядом других проблем. Именно поэтому борьба с обводнением пластов становится все более актуальной..

Причины появления «плохой» воды в каждой отдельной скважине могут быть разнообразны: негерметичность обсадной колонны, НКТ или пакера; заколонные перетоки; движение водонефтяного контакта (ВНК); обводненный пропласток без внутрипластовых перетоков; трещиноватость или разломы между нагнетательной и добывающей скважинами; трещиноватость или разломы, связывающие нефтяной и водяной пласты; конусо - или языкообразование; низкий коэффициент охвата по площади; пласт, стратифицированный по насыщенности гравитационным разделением флюидов; обводненный пропласток с внутрипластовыми перетоками.

Для выявления источников водопритоков в скважины можно применить метод, основанный на анализе данных истории добычи, дебитов скважин, динамики изменения обводненности, накопленной добычи, пластового давления и т.д., представленный в виде соответствующих графиков. В данной работе как раз и проводился такой анализ по данным месторождения Солнечное (РФ).

Месторождение многопластовое, находится на поздней стадии разработки. Действующий фонд составляет 170 скважин. Имеются показатели максимальной добычи нефти по месторождению, она достигнута в 1980 году и составила 735,84 тыс. т. Величина обводненности пласта – 65.8%. Закачка воды по месторождению начата в пласты бобриковского горизонта с 1966 года, турнейского яруса – с 1982 года. Основная доля прироста добычи нефти получена за счет применения физико-химических методов и составляет от 9 до 15.0 тыс. т. нефти.

В результате анализа были построены следующие графики:

1. График зависимости ВНФ от накопленной добычи.

На данной кривой (рис. 1) мы видим, что ВНФ увеличивается с ростом накопленной добычи. На данный момент ВНФ еще не достиг своего критического значения, отвечающего экономическому пределу, и накопленная добыча соответствует проектной отдаче.

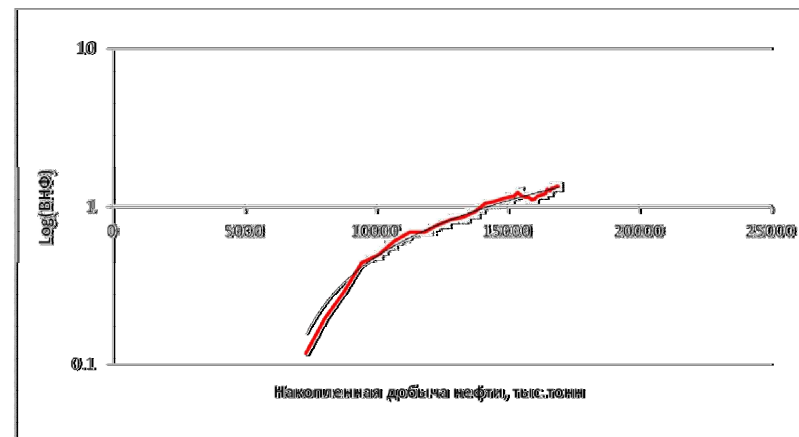


Рис. 1. График зависимости ВНФ от накопленной добычи

2. График истории добычи по скважине.

График (рис. 2) удобен при определении причин обводнения. Любое одновременное изменение угла наклона кривых, т.е. увеличение темпа добычи воды и уменьшение темпа добычи нефти, может служить индикатором необходимости принятия мер.

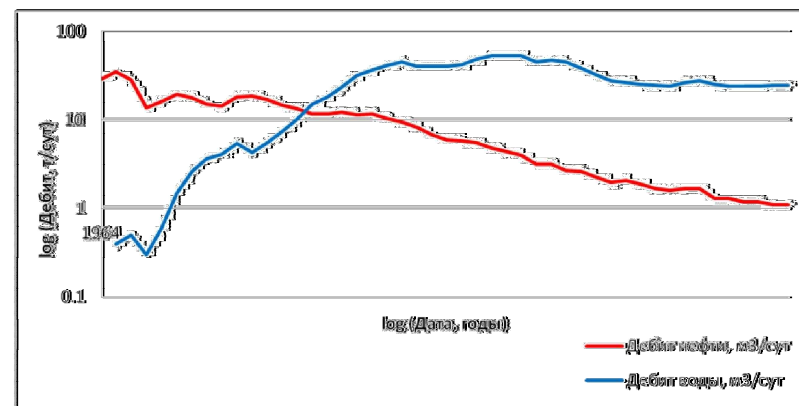


Рис. 2. График истории добычи по скважине

3. Кривая падения дебита.

Любое изменение угла наклона этой кривой свидетельствует о поступлении в скважину избыточной воды или возникновении другого осложнения (рис. 3).

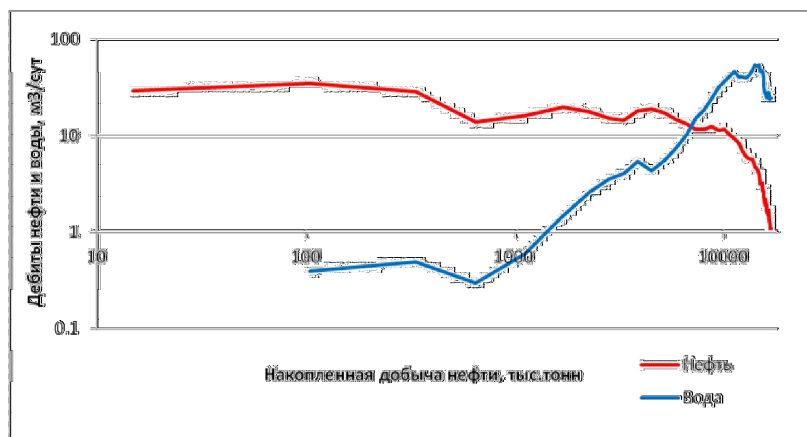


Рис.3. Кривая падения дебита

4. Графическая диагностика механизма прорыва воды.

Из данного графика (рис. 4) видно постепенное увеличение ВНФ. Это увеличение говорит об образовании конуса воды с самого начала эксплуатации скважин. График становится близок к прямой на отрезке значений ВНФ начиная от 10.

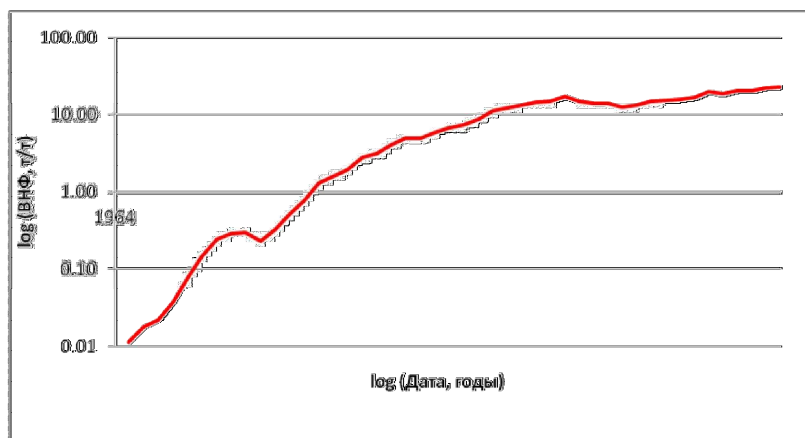


Рис. 4. Графическая диагностика механизма прорыва воды

Аналитические методы определения обводившихся скважин позволили понять причины их возникновения, рассмотреть типы источников обводнения и пути решения этих проблем. С помощью изученных методов был выполнен анализ типа и проведено диагностирование типа обводнения скважины добывающего фонда. Выяснилось, что одной из вероятных причин обводнения скважины является конусообразование с самого начала разработки. Следовательно, технологии и реагенты, использованные ранее для водоизоляции, малоэффективны в геолого-физических условиях данного месторождения.

Литература

[1] Chan, K.S.: "Water Control Diagnostic Plots", paper SPE 30775 presented at the 1995 Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, TX, 22-25 October.

[2] Бейли Б., Кучук Ф., Романо К., Диагностика и ограничение водопритоков// Нефтегазовое обозрение.-2001. № 2.-С.45-55.

**ФАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
БРИЗЕРНЫХ СИГНАЛОВ В МОДЕЛИ РТ- СИММЕТРИЧНОГО
ПЛАНАРНОГО КАПЛЕРА**

Рысаева Л.Х.^{1,2}, Сучков С.В.¹

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

Недавно было показано, что системы с неэрмитовыми гамильтонианами могут обладать полностью вещественным спектром собственных значений, если они обладают свойством РТ-симметрии[1]. Необходимым условием РТ-симметрии в таких системах является следующее свойство потенциала, связанного системой

$$V(x) = V(-x)^*$$

Известно, что распространение света в прозрачной среде описывается уравнением, формально совпадающим с уравнением Шредингера. Поэтому теория РТ-симметричных систем может быть использована и в оптике, если показатель преломления оптической системы обладает данной симметрией:

$$n(x) = n(-x)^*$$

Комплекснозначность показателя преломления с математической точки зрения означает, что в системе присутствуют потери и/или усиление. Таким образом, оптические системы с областями усиления и потерь допускают решения в виде мод с сохраняющейся в среднем энергией. Изучение таких систем является актуальной задачей, поскольку это предоставляет возможности по управлению и контролю оптических сигналов (отметим, что уже было проведено несколько экспериментов по созданию оптических РТ-симметричных структур и их аналогов [2-3]).

В работе[4] был исследован РТ-симметричный оптический каплер – система двух волноводов со сбалансированными потерями и усилением, описываемый системой двух нелинейных уравнений Шредингера. Для различных начальных значений входящего сигнала было исследовано распространение света в системе, а также определен порог нарушения РТ-симметрии. Позднее, в работах [5,6,7], были исследованы солитоны более сложной модели плоского РТ-симметричного каплера и показано, что в результате неустойчивой динамики солитонов происходит образование бризерных объектов. В работе [8] были получены приближенные бризерные решения и показаны способы возникновения бризерных сигналов в такой системе.

В представленной работе исследуется взаимодействие бризерных решений в модели плоского РТ-симметричного каплера и изучается спонтанное нарушение РТ – симметрии данных мод в зависимости от их относительной фазы.

Исследуемая структура представляет собой две взаимосвязанные прозрачные плоскости, в одной из которых происходит усиление сигнала, а в другой присутствуют потери энергии. Свет распространяется вдоль направления t , и испытывает дисперсию в направлении x . Данная структура схематично изображена на Рис. 1.

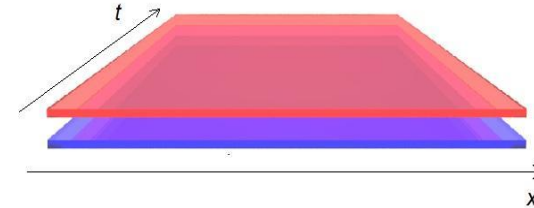


Рис. 1. Плоский РТ-симметричный каплер. Красным обозначена плоскость с усилением, синим – с потерями

Распространение света в такой системе описывается с помощью нелинейных взаимосвязанных уравнений Шредингера.

$$u_t = \gamma u + iu_{xx} + 2i|u|^2 u + iv,$$

$$v_t = -\gamma v + iv_{xx} + 2i|v|^2 v + iu.$$

Здесь γ – коэффициент усиления и потерь, u и v – огибающие электрического поля в волноводе с усилением и потерями, соответственно. В работе [7] были получены приближенные бризерные решения, описываемые формулами

$$u(x, t) = a + b,$$

$$v(x, t) = e^{i\theta} b - e^{-i\theta} a. \quad (2)$$

$$a = \varepsilon^{1/2} [A_0 + \varepsilon A_1], \quad b = \varepsilon^{1/2} [B_0 + \varepsilon B_1].$$

$$A_0 = \frac{e^{-i(\omega_0 - \varepsilon)t}}{\sqrt{3}} \operatorname{sech}(\varepsilon^{1/2} x) \left[1 - \frac{\varepsilon}{102\omega_0} [6 + \sec^2 h^2(\varepsilon^{1/2} x)] \right],$$

$$B_0 = \frac{e^{-i(\omega_0 + \varepsilon)t}}{\sqrt{3}} \operatorname{sech}(\varepsilon^{1/2} x) \left[1 + \frac{\varepsilon}{102\omega_0} [6 + \sec^2 h^2(\varepsilon^{1/2} x)] \right], \quad (3)$$

$$A_1 = \frac{e^{i\theta t}}{6\sqrt{3}\omega_0} \operatorname{sech}^3(\varepsilon^{1/2} x) \left[e^{i(3\omega_0 t + 2\theta)} - 4i\gamma e^{-i(3\omega_0 t + \theta)} \right],$$

$$B_1 = \frac{e^{i\theta t}}{\sqrt{3}\omega_0} \operatorname{sech}^3(\varepsilon^{1/2} x) \left[4i\gamma e^{-i(3\omega_0 t + \theta)} + e^{i(3\omega_0 t + 2\theta)} \right],$$

где $\theta = \arcsin \gamma$, $\omega_0 = \cos \theta$, ε – определяет амплитуду колебания бризера. Отметим, что, используя формулы (2)-(3) и преобразование Галилея, можно задавать движущиеся бризерные объекты со скоростью V .

Интерес изучения бризерных решений в РТ-симметричных моделях обусловлен тем, что они обладают переменной суммарной интенсивностью, однако, благодаря балансу потерь и усиления такие сигналы сохраняют суммарную интенсивность в среднем. Также, бризерное решение является более общим решением в рассматриваемой модели, чем солитонное решение, что обусловлено вырожденностью солитонных решений [8].

В процессе передачи информации интересным вопросом является динамика взаимодействия сигналов в системе, что для РТ-симметричных систем приобретает новый смысл в силу возможности нарушения РТ-симметрии. Оказывается, такая динамика существенно зависит от относительной фазы взаимодействующих сигналов. На Рис. 2 представлены примеры взаимодействия бризерных сигналов с параметрами: (а) $g = 0.5, V = 3, A = 0.9$, б) $g = 0.5, V = 3, A = 0.7$. На панели (а) в результате взаимодействия бризеров образовалось несколько бризеров с меньшей амплитудой, в то время как на панели (б) происходит спонтанное нарушение РТ-симметрии, что выражается в безграничном росте интенсивности света в волноводе с усилением.

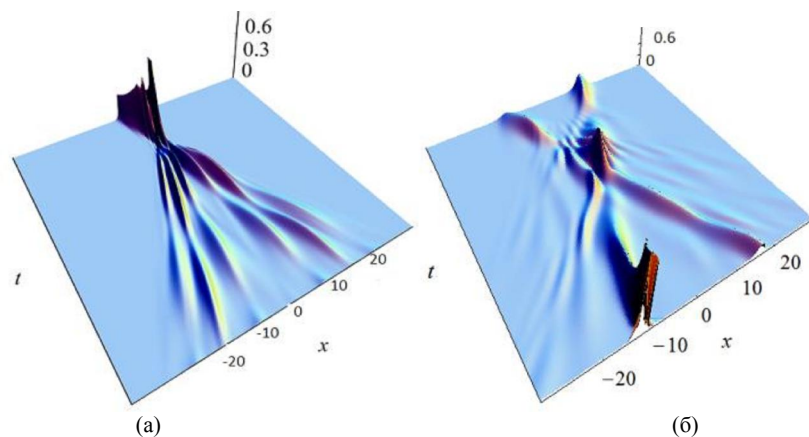


Рис. 2. Примеры взаимодействия бризеров при случайном выборе начальной фазы t . На панели (а) $g = 0.5, V = 3, A = 0.9$, на (б) $g = 0.5, V = 3, A = 0.7$

Хотя относительная фаза играет важную роль в определении динамики взаимодействия, в реальных физических системах её очень сложно предугадать. Поэтому, целью данного исследования является определение

вероятности нарушения РТ-симметрии при взаимодействии бризерных объектов при случайном выборе начальной фазы каждого из бризеров, которая может быть задана выбором параметра t в формулах (2)-(3). Отметим, что формулы (2)-(3) не являются периодическими, однако

амплитуда сигнала обладает периодом $T = \frac{\pi}{\omega_0}$. Поэтому, выбирая t из

достаточно большого интервала, содержащего много периодов T можно получить вероятность нарушения РТ-симметрии для любого произвольного t . Таким образом, начальная фаза каждого из взаимодействующих бризеров выбиралась случайным образом на интервале $[0, 2000]$.

Для задания начальных условий для обоих бризеров использовались формулы (2)-(3), где бризеры находились на достаточно большом расстоянии друг от друга, и им была сообщена скорость V и $-V$ с помощью преобразования Галилея. Для трех наборов скоростей V и двух значениям амплитуд A была определена вероятность нарушения РТ-симметрии в зависимости от величины параметра усиления и потерь g . Для каждого набора параметров модели было проведено по 1000 численных экспериментов. В результате были получены следующие зависимости:

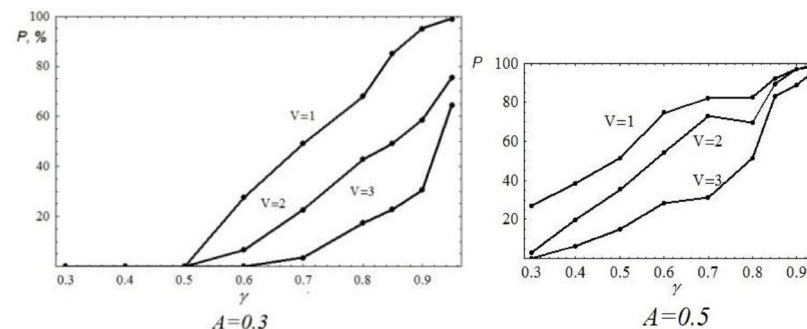


Рис. 5. Зависимость вероятности нарушения РТ-симметрии от параметра усиления и потерь g для нескольких выбранных значений скорости V и амплитуды A

Очевидно, что при увеличении скорости вероятность нарушения РТ-симметрии снижается, поскольку время взаимодействия бризеров при этом уменьшается. При увеличении амплитуды вероятность увеличивается, поскольку значение амплитуды приближается к критическому значению, при котором РТ-симметрия бризерных сигналов нарушается.

Следует отметить, что даже при критических значениях параметров, когда вероятность нарушения РТ-симметрии близка к 100% либо к 0%, существуют особые сценарии поведения системы с сохранением РТ-

симметрии, либо нарушением, соответственно. Такие сценарии требуют детального исследования, поскольку они должны обладать некоторыми специфическими свойствами.

В результате моделирования были также определены возможные сценарии поведения системы: разрушение бризеров, объединение в один импульс, отсутствие взаимодействия, образование нескольких бризеров и нарушение РТ-симметрии.

Таким образом, исследовав взаимодействие бризерных сигналов для различных параметров, была оценена вероятность нарушения РТ-симметрии бризерных решений для нескольких выбранных параметрах амплитуд и скоростей. Определены основные типы динамики взаимодействия бризеров. Полученные результаты показывают существенное влияние внутренней фазы на динамику взаимодействия, что для РТ-симметричных систем приобретает новый смысл, в связи с возможностью нарушения РТ-симметрии.

Литература

- 1) Bender, C.M. *Real spectra in non-Hermitian Hamiltonians having PT symmetry* / C.M. Bender, S. Boettcher // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 80. – P. 5243 – 5246.
- 2) *Observation of parity-time symmetry in optics* / C.E. Ruter, K.G. Makris et al // Nature Physics. – 2010. – Vol. 6. – P. 192 – 195.
- 3) *Observation of PT-symmetry breaking in complex optical potentials* / A.Guo, G.Salamo, D.Duchesne et al // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 103. – P. 093902 – 4.
- 4) Sukhorukov, A.A. *Nonlinear suppression of time reversals in PT - symmetric optical couplers* / A.A. Sukhorukov, Z. Xu, Yu. S. Kivshar // Phys. Rev. A. – 2010. – Vol. 82. – P. – 043818.
- 5) *Solutions in a chain of parity-time-invariant dimers* / S.V. Suchkov, B.A. Malomed, S.V. Dmitriev, Yu.S. Kivshar // Phys. Rev. E. – 2011. – Vol.84. – P. 046609 – 8.
- 6) Driben, R. *Stability of solution in parity-time-symmetric couplers* / R. Driben, B.A.Malomed // Opt.Lett. – 2011. – Vol. 36.– № 22.–P. 4323–4325.
- 7) *Optical solution in PT-symmetry nonlinear couplers with gain and loss* / N.V. Alexeeva, I.V. Barashenkov, A.A. Sukhorukov, Yu.S. Kivshar // Phys.Rev.A. – 2012. – Vol.85 – P.063837 – 13.
- 8) *Breathers in PT-symmetric optical couplers* / I.V. Barashenkov, S.V. Suchkov, A.A. Sukhorukov, S.V. Dmitriev, Yu. S. Kivshar // Phys. Rev. A. – 2012. – Vol. 86. – P. 053809.

УДК 535.8/54

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА НОВЫХ ПОЛИМЕРАХ

Салихов Т.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

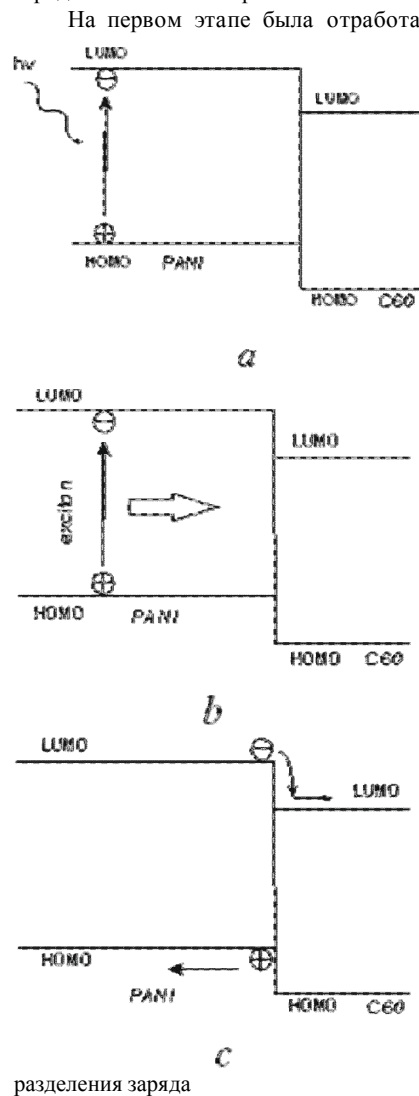
Преобразование солнечной энергии в электрическую – одна из глобальных проблем современности. Для этих целей используются солнечные батареи, в частности, органические фотопреобразователи солнечной энергии (ФСЭ). В сравнении с устройствами, основанными на кремниевой технологии, органические солнечные батареи отличаются большей гибкостью, легкостью и намного дешевле. Кроме того, они экологичны, и их производство не связано с вредным воздействием на окружающую среду. Однако органические фотоэлементы не могут конкурировать с традиционными батареями по эффективности: рекордный уровень КПД органических ФСЭ, достигнутый к сегодняшнему дню составляет 9,2 % [1], что значительно меньше КПД обычных кремниевых солнечных батарей.

Развитие органических солнечных элементов связано с прогрессом в области химии полимеров и нанотехнологий. Создание технологии полимерных солнечных элементов в настоящее время стало одним из приоритетных мировых направлений развития современной органической электроники. С момента открытия проводящего полиацетилена, сопряженные полимеры рассматриваются как реальная альтернатива для неорганических полупроводников, в том числе в области солнечных элементов. В настоящее время продолжается поиск новых, более эффективных органических материалов для ФСЭ.

Органические фотоэлектрические элементы, исследованные в работе, содержат два различных полимерных слоя между проводящими электродами. Слой с более высоким сродством к электрону – акцептор электронов, а другой является донором. Эту структуру также называют плоским донорно-акцепторным гетеропереходом. Когда обозначенные материалы поглощают фотон, создается возбужденное состояние, которое рассматривается как пара электрон - дырка (экситон). Экситоны распадаются на свободные электрон и дырку и аккумулируются на противоположных электродах, благодаря действию эффективного поля, возникающего в области гетероперехода.

Основная идея данной работы – создание солнечных элементов на основе π -конъюгированных «электронодонорных» полимеров и «электроноакцепторных» фуллеренсодержащих метакрилатов. В качестве электронодонорных полимеров использованы модифицированные полианилины (PANI) и их допанты; электроноакцепторных – фуллерен C₆₀ и

впервые синтезированный мономер – монозамещенное производное фуллерена 1,2-дигидро - C₆₀ [2-3]. На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма PANI и C₆₀, показан процесс поглощения фотона и разделения зарядов в такой бинарной системе.



На первом этапе была отработана методика получения тонких пленок полианилинов и фуллереносодержащих полимеров (рис. 2), методом вакуумного напыления из эффузионной ячейки Кнудсена. Длина цилиндрической ячейки 25 mm, внутренний диаметр 4 mm, рабочая температура варьировалась в интервале 600-650К. Термический нагрев фуллереносодержащих мономеров в процессе напыления приводил к их полимеризации. Часть тонких пленок была сформирована методом центрифугирования из раствора фуллереносодержащего мономера. Все полученные пленки были однородными по толщине и имели удельную проводимость порядка 0.1 – 1.0 mS/cm.

Для увеличения проводимости полианилиновых слоев подбирался температурный режим напыления из ячейки Кнудсена. Наиболее оптимальным оказался температурный диапазон 500-550К. Кроме того, осуществлялось протонирование свежеприготовленных пленок в парах раствора соляной кислоты [4]. В результате достигалась удельная проводимость пленок PANI 1.0 mS/cm.

Рис. 1. Энергетическая диаграмма PANI/C60: (a) поглощение фотона, (b) создание экситона и (c) процесс разделения заряда

Качество поверхности и толщина осаждаемых пленок контролировалась на основе анализа АСМ изображений, полученных с помощью «Наноскан 3D». Толщина фото активных слоев варьировалась и принимала значения в диапазоне 100 – 200 nm.

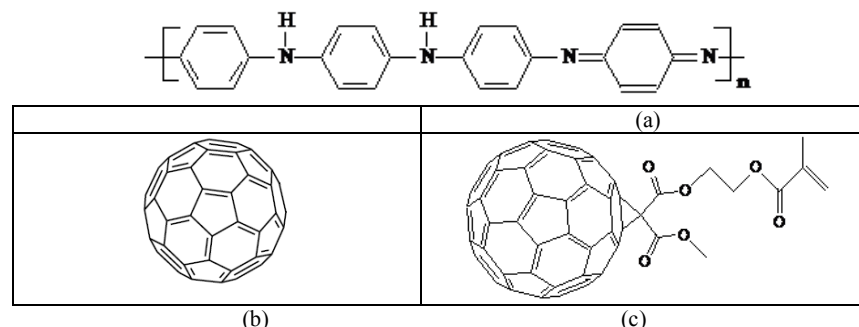


Рис. 2. Структурная формула (a) PANI, (b) фуллерена (c) монозамещенное производное фуллерена 1,2-дигидро - C₆₀

При этом имелось в виду, что слишком большая толщина пленок приводит к рекомбинации экситонов и, следовательно, снижает эффективность разделения зарядов. Наоборот, в очень тонких пленках уменьшается поглощение падающих фотонов и, соответственно, и количество образованных экситонов.

Следующий этап – формирование на стеклянной подложке с электропроводящим и прозрачным слоем ИТО пробных образцов органических ФСЭ на основе донорно-акцепторных полимерных систем, описанных выше. В качестве верхнего электрода использовались пленки алюминия, полученные термодиффузионным напылением в вакууме. На рис. 3 показана структура фотопреобразователя, в котором в качестве фото активных слоев применялись тонкие пленки производных PANI и немодифицированного фуллерена C₆₀.

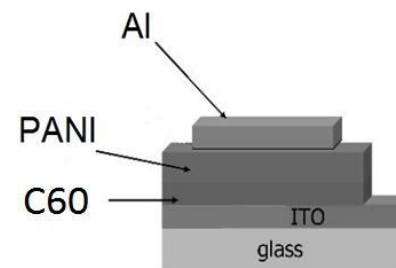


Рис. 3. Многослойная пленочная структура ФСЭ

На последнем этапе измерены вольтамперные характеристики всех приготовленных образцов ФСЭ и на их основе рассчитаны численные значения таких параметров, как напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, коэффициент заполнения и КПД. Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) фотопреобразователя обычно выполняется их экспозицией при неизменяющемся освещении и известной температуре. В качестве источника света может служить Солнце или имитатор солнечного освещения.

В данной работе измерения характеристик ФСЭ носили предварительный и оценочный характер. Как световой источник использовалось Солнце, а освещенность контролировалась с помощью электронного люксметра DT105M. При оценках КПД исходили из стандартной интенсивности солнечного излучения $P_0 = 1000 \text{ W/m}^2$ (условия AM 1,5G).

Нагрузочные вольтамперные характеристики представлены на рис.4. Точки А и D соответствуют плотности тока короткого замыкания, В и Е – напряжению холостого хода, С и F – точкам отбора максимальной плотности мощности P_{\max} (для них произведение напряжения и плотности тока на нагрузочной кривой является наибольшим). Коэффициент заполнения FF рассчитывается следующим образом:

$$FF = P_{\max} / (j_{sc} \cdot U_{oc}) = (j_{P_{\max}} \cdot U_{P_{\max}}) / (j_{sc} \cdot U_{oc}).$$

По нагрузочной ВАХ можно определить КПД солнечного элемента ε :

$$\varepsilon = FF \cdot (j_{sc} \cdot U_{oc}) / P_0.$$

Все эти параметры для двух различных видов ФСЭ, основанных на PANI / C60 и PANI/ 1,2-dihydro-C60, приведены в табл. 1.

Значения параметров исследованных в работе экспериментальных структур органических ФСЭ оказались следующими: $j_{sc} = 0.3 - 0.9 \text{ mA/cm}^2$, $U_{oc} = 0.6 - 0.8 \text{ V}$, $FF = 0.6 - 0.8$. Наиболее высокие значения КПД на полученных органических солнечных элементах оказались порядка 1 %.

Таким образом, проведенная работа показала целесообразность привлечения новых органических материалов для создания солнечных элементов. При формировании ФСЭ на основе бинарных донорно-акцепторных систем была использована комбинация PANI с фуллеренсодержащим полимером. Одно из несомненных преимуществ

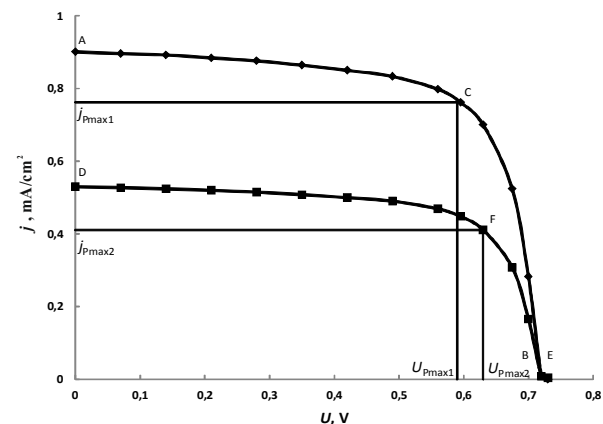


Рис. 4. Вольтамперные характеристики ФСЭ: PANI/1,2-dihydro-C60 (верхняя кривая); PANI / C6 (нижняя кривая)

разрабатываемых ФСЭ – возможность их непосредственной работы на воздухе без защитного капсулирования. На основании полученных данных и последующих исследований будут оптимизированы технологические условия формирования пленок и уточнен состав используемых органических материалов, что обеспечит более высокие значения КПД (до 6-8 %) и сделает возможным их коммерческое и практическое применение.

Литература

1. He Z., Zhong C., Su S., Xu M., Wu H. & Cao Y. // Nature Photonics. 2012. V. 6. P. 591–595.
2. Torosyan S.A., Biglova Y.N., Mikheev V.V., Khalitova Z.T., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. // Mend. Comm. 2012. V. 22. P. 199-200.
3. Biglova Y.N., Mustafin A.G., Kraikin V.A., Miftakhov M.S. // New.J. Chem. 2013. V. 38. P. 1358-1363.
4. Ivanov V.F., Nekrasov A.A., Gribkova O.L., Vannikov A.A. // Electrochimica Acta. 1996. V. 41. P. 1811-1814.

Табл. 1.

	j_{sc} , mA	U_{oc} , V	$j_{P_{\max}}$, mA	$U_{P_{\max}}$, V	F	ε , %
PANI / C60	0,53	0,74	0,41	0,63	0,66	0,48
PANI/1,2-dihydro-C60	0,90	0,73	0,76	0,59	0,68	0,97

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ КОМПЬЮТЕРНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В ЗАДАЧАХ МЕДИЦИНСКОЙ ФИЗИКИ

Сельтикова Е.В. Мирошниченко В.Ю.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В медицине существует проблема тромбоза – формирования внутри кровеносных сосудов сгустков крови (тромба), препятствующих свободному току крови по кровеносной системе (Рис.1). Когда тромб перекрывает более 75% площади поперечного сечения просвета артерии, приток крови (и, соответственно, кислорода) к ткани снижается настолько, что проявляются симптомы гипоксии и накопления продуктов метаболизма. Тромбы (сгустки крови) образуются внутри крупных кровеносных сосудов при определенных условиях (заболевание или ранение). Свертывание крови является частью механизма исцеления тела, которая вступает в силу, когда есть травмы или повреждения тканей тела.

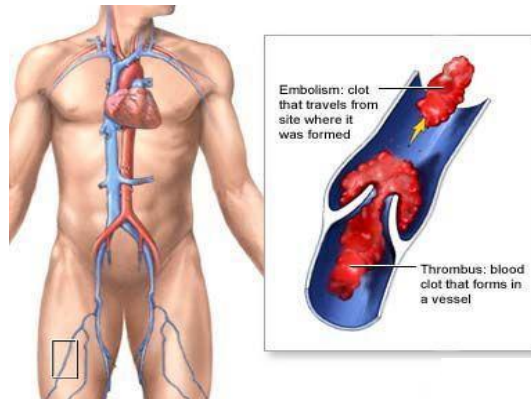


Рис. 1. Образование тромба в сосуде

Тромбоциты (красные пластинки, бляшки) начинают слипаться, когда они вступают в контакт со стенкой артерии, поврежденной вследствие дефицита питательных веществ (плохие привычки питания) или использования некоторых лекарственных препаратов, а также у людей, генетически предрасположенных к некоторым заболеваниям, при которых кровь имеет повышенную склонность к образованию тромбов, что и приводит к тромбозу.

Изучением этой проблемы, в частности, занимаются в университете Тулейн (США), в котором проводят экспериментальные исследования адгезии тромбоцитов к эндотелию сосудов и последующего роста тромба (рис. 2). Для интерпретации результатов исследований необходимо обработать целый набор фото данных. Для обработки данных, полученных с эксперимента, не редко приходится прибегать к компьютерным методам. Так, с помощью среды научного программирования Matlab была обработана следующая фотография (рис.2), на которой сплошной линией выделены раковые клетки, внутри которых находятся эритроциты (подкрашенные зеленым цветом), а прерывистой – моноциты.

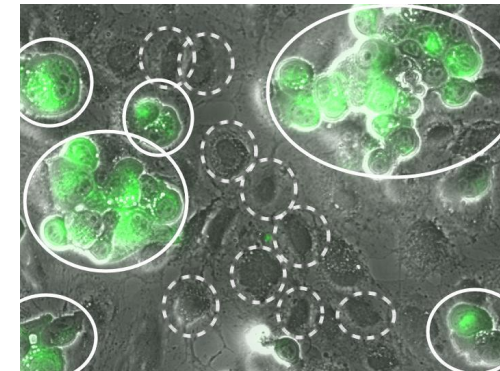


Рис. 2. Адгезия тромбоцитов к эндотелию сосудов

На приведенном изображении (Рис.2) необходимо отделить разные виды клеток, выделив каждый тип отдельным цветом. Для этого необходимо привести изображение к виду, в котором было бы проще определить границы, а в дальнейшем по этой границе определить площадь и центроиды (центр масс фигуры). В качестве одного из критериев для определения края используется резкий перепад интенсивностей пикселей изображения. Это достигается разными способами для каждого вида клеток. Итак, рассмотрим каждый вид по отдельности.

Начнем с обработки зеленой области (внутри раковых клеток). Для повышения контрастности изображения, необходимо использовать метод видоизменения гистограммы. Необходимо визуальное повышение качества изображения путем выравнивания гистограммы значений яркостей его элементов. Сначала реализуем выравнивание гистограмм значений яркостей отдельно по каждой цветовой составляющей в пространстве RGB (Рис.3).

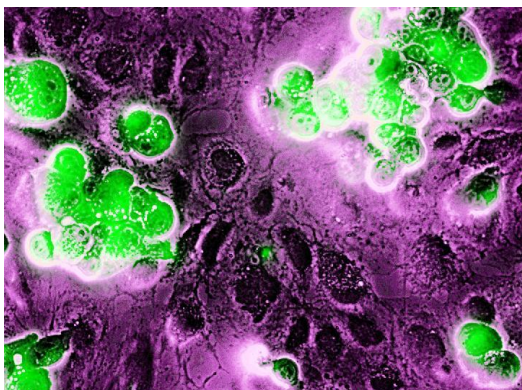


Рис.3 Изображение с повышенным качеством

Как видно из рис.3 зеленая область стала ярче, а это значит, что ее будет легче отделить от фона. Далее вводим параметр бинаризации изображения по цветовому критерию таким образом, что бы зеленая область стала белой, а фон черным. К сожалению, на данном изображении невозможно точно выделить клетки, так как наблюдается дробление области на мелкие части. Данное дробление устраняется путем сшивания отдельных частей так, чтобы получился замкнутый контур.

После того как замкнутый контур получен, можно переходить к обозначению границ. В качестве одного из критериев для определения края используется резкий перепад интенсивностей пикселей изображения. Необходимо использовать функцию, возвращающую координаты строк и столбцов всех пикселей, которые принадлежат границе объектов изображений. Также необходимо описать начальную (стартовую) точку при отслеживании границ объектов изображения. Для этой функции ненулевые пиксели на бинарном изображении принадлежат объекту, а пиксели со значением 0 составляют фон. В качестве обязательных аргументов необходимо ввести само бинарное изображение, координаты начальной точки и направление первого шага. Для некоторых объектов в качестве исходных аргументов необходимо указывать начальную точку и направление отслеживания контура. Например, если объект содержит отверстия и в этой части объекта была выбрана начальная точка, тогда отслеживание контура может производиться как по внешней части объекта, так и по внутренней части отверстия. Это зависит от выбора первого шага. Так как данная функция выделяет помимо основных границ еще и вложенные границы. Также необходимо применить команду для заполнения области внутри контура.

Процедура выделения контура в случаях рассмотрения других видов клеток абсолютно идентична. Вся работа сводится только к стиранию лишних частей и затем замыканию контура выделяемой области.

После того как все 3 границы получены необходимо наложить их на исходное изображение для визуализации полученного результата. На рис.4 представлено обработанное изображение. Здесь №1-граница раковой клетки, №2-граница моноцитов и №3-граница эритроцитов. Для каждой клетки показан центроид и рассчитана площадь. Стоит учитывать тот факт, что площадь вычисляется в пикселях и для определения реальной площади объекта необходимо знать масштаб изображения.

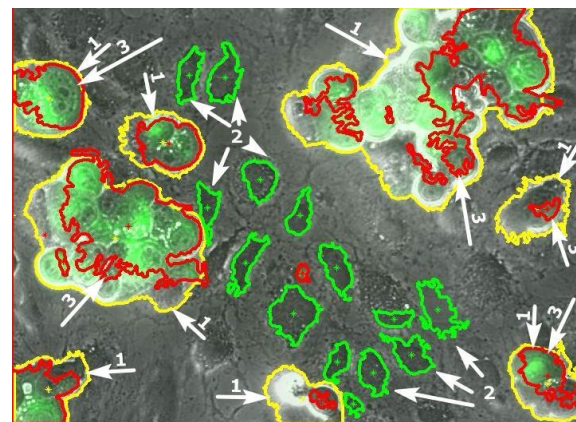


Рис. 4 Обработанное изображение

В дальнейшей работе, при наличии ряда снимков, по координатам центраида будет возможно построить траекторию движения клеток и тем самым проследить процесс образования тромба.

В результате выполнения данной работы в среде научного программирования Matlab был реализован алгоритм обработки изображения, с помощью которого была обработана экспериментальная фотография адгезии тромбоцитов к эндотелию сосудов.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (11.G34.31.0040).

Литература

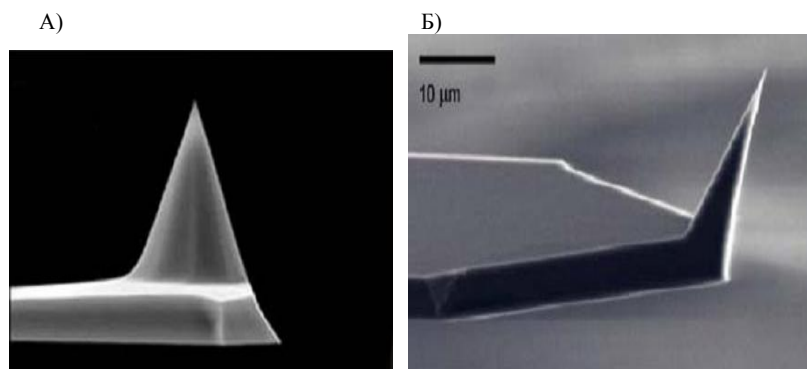
1. Ремизов А.Н., Максина А.Г., Потапенко А.Я. Медицинская и биологическая физика 2003.
2. Гонсалес Р., Вудс В., Эддинс С. Цифровая обработка изображений в среде Matlab 2006.

КАЛИБРОВОЧНЫЕ РЕШЕТКИ

Симанов Е.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Основным элементом сканирующего зондового микроскопа, от которого главным образом зависит качество получаемых изображений поверхности, является зонд. В зависимости от цели исследования состояния и структуры поверхности в атомно-силовой микроскопии подбирают соответствующий зонд. К примеру для ровной, лишенной глубоких рельефных неровностей поверхности целесообразно применять широкий зонд (А), так как в этом случае минимален риск его повреждения и это не повредит качеству полученных сканов, в то время как для достаточно рельефной поверхности с большими перепадами по высоте (ось z) целесообразно использовать тонкий зонд (Б), так как в этом случае получит качественные изображения поверхности другим путём невозможно.

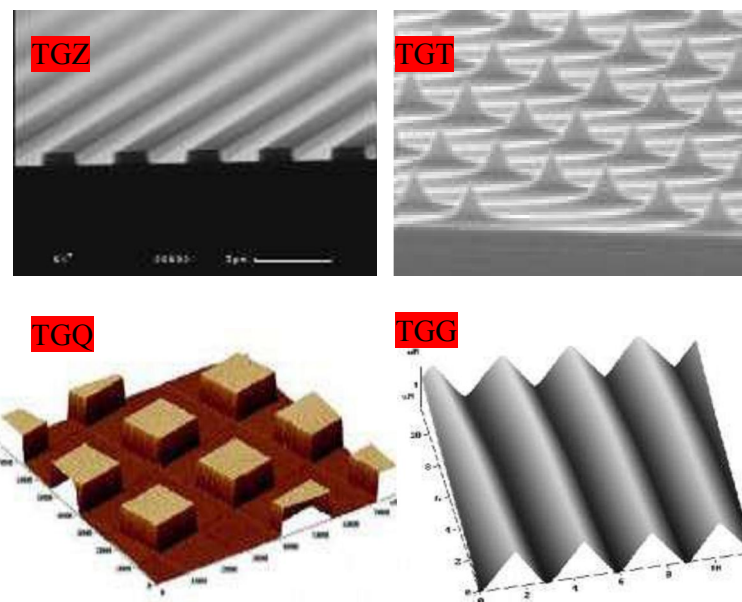


Примеры зондов для исследования поверхностей различного рельефа

Для получения приемлемых результатов сканирования необходимо отслеживать текущее состояние зонда. Для решения этой задачи в наноскопии применяют калибровочные решетки и тестовые образцы с известной конфигурацией и строением. Такое сложное оборудование как Сканирующий Зондовый Микроскоп требует тщательной настройки как минимум один раз в полгода. Процедура настройки осуществляется с помощью калибровочных решёток и природных тестовых образцов. Благодаря им существует возможность выверить точность показаний приборов и обнаружить ошибки в расчётах СЗМ до проведения эксперимента. Калибровочные решётки для Атомного Силового

Микроскопа имеют известную, определенную структуру, благодаря чему производится калибровка и достигается точность показаний приборов.

На данный момент в наноскопии существует большое количество калибровочных решеток, которые классифицируются в зависимости от способов калибровки.

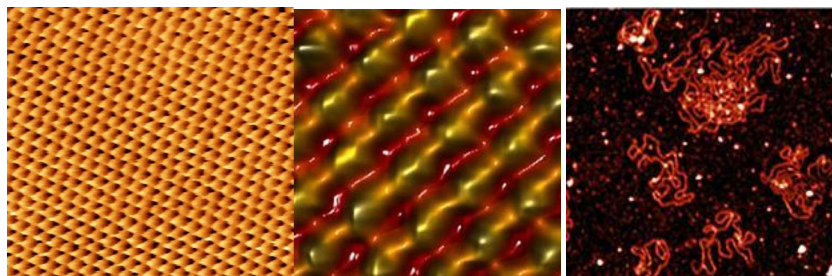


Разновидности решеток

В зависимости от оси по которой производится калибровка, осуществляется выбор решетки. Так для калибровки по осям X,Y рекомендуется использовать решетку TGQ, так как она предназначена для одновременной калибровки по направлениям X,Y,Z, боковой калибровки СЗМ сканеров, обнаружения нелинейности, гистерезиса, ползучести и кросс - сочетания эффектов.

Для калибровки по направлению Z наиболее подходящей является решетка TGZ.

Также для калибровки сканирующих зондовых микроскопов используют природные объекты с хорошо изученной структурой, такие как пирографит, кремний, молекула ДНК.



1) пирографит

2) кремний

3) молекула ДНК

Литература

1. http://www.belgim.by/editsyi_dlinyi_v_nanometrovo_m_diapazone/
2. <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/caldata.html>
3. NOVA Программа управления СЗМ Справочное руководство
4. Руководство пользователя Р47-SPM-MDT сканирующий зондовый микроскоп Декабрь 1997 НТ-МДТ
5. Р.З.Бахтизин, Р.Р.Галлямов - "Физические основы сканирующей зондовой микроскопии".

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА НЕОДНОРОДНУЮ УПРУГУЮ ДЕФОРМАЦИЮ НАНОПЛЕНОК И НАНОВОЛОКНА ИЗ СПЛАВОВ NiAl И FeAl

Султангужина А.Б.¹, Букреева К.А.², Дмитриев С.В.², Мулюков Р.Р.²

¹Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

²Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

Методом молекулярной динамики исследуется одноосное растяжение нанопленок и нановолокон из сплавов NiAl и FeAl при различных температурах. В работе [1] было установлено, что исследуемые наноразмерные материалы деформируются упруго до степени деформации 30%, причем, на кривых напряжение-деформация $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$ обнаружена область, где рост деформации сопровождается снижением растягивающего напряжения. Деформация пленок и волокон в области термодинамической неустойчивости связана с появлением доменов с разной величиной упругой деформации. В настоящей работе исследовано влияние температуры на данные эффекты. В частности, показано, что с ростом температуры уменьшается величина упругой деформации и максимальная прочность до разрушения нанопленок и нановолокон.

1. Введение

Исследованию свойств и механизмов деформации наноразмерных материалов посвящено много работ, поскольку их свойства отличаются от свойств обычных объемных материалов. Например, прочность таких материалов может приближаться к теоретическому пределу [2,3], а при определенных условиях растяжения они демонстрируют большие обратимые деформации [4]. В серии работ по атомному моделированию растяжения нановолокон из NiAl и CuZr обсуждается ряд интересных эффектов, таких, как асимметрия деформации при растяжении/сжатии, псевдо-упругое/псевдо-пластическое поведение и др. [5,6]. Структурные изменения, наблюдаемые в образцах при их деформировании, авторы называют фазовыми превращениями. Однако в работах [1,7,8] с помощью молекулярной динамики было показано, что одноосное растяжение нанопленок (НП) и нановолокон (НВ) из сплавов FeAl и NiAl связано с неоднородной упругой деформацией. В силу того, что график зависимости потенциальной энергии P от деформации ϵ при растяжении имел область выпуклости жирная линия на Рис. 1, а и пунктирная линия на Рис. 1, б), то структура наноразмерных материалов расщепляется на домены с большей и меньшей степенью упругой деформации. Двухфазное растяжение развивается по касательной к кривой $P(\epsilon)$, где энергия ниже и напряжение $\sigma(\epsilon) = dP/d\epsilon$ будет постоянным в интервале $\epsilon_1 < \epsilon < \epsilon_2$. В этом диапазоне

нанообъект удлиняется за счет того, что более деформированные (ε_2) домены поглощают менее деформированных (ε_1). Подобный механизм двухфазного деформирования был обнаружен и описан Савиным с соавторами для цепочки ДНК [9].

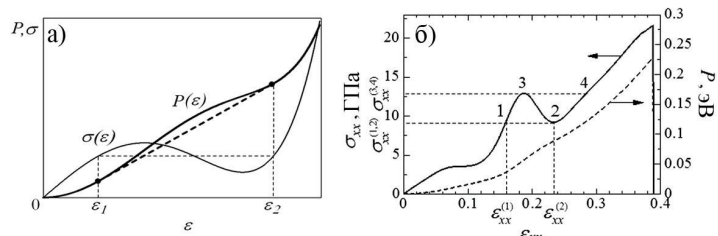


Рис. 1. а) Схематическое представление зависимости плотности потенциальной энергии P и напряжения $\sigma = dP/d\varepsilon$ от деформации для мономера молекулы ДНК [9]. б) Зависимость растягивающего напряжения σ_{xx} (сплошная линия) и потенциальной энергии на атом P (пунктирная линия) от степени деформации ε_{xx} нанопленки из сплава NiAl при 0 К [7]. Графики $P(\varepsilon)$ имеют область выпуклости вверх в интервале $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ (а) и $\varepsilon_{xx}^1 < \varepsilon_{xx} < \varepsilon_{xx}^2$ (б), а графики $\sigma(\varepsilon)$ имеют неустойчивый участок с отрицательной константой упругости $E = d\sigma/d\varepsilon$

Существует ряд работ [5,10,11], в которых было установлено, что температура не влияет на механизм одноосного растяжения нановолокон из сплавов и чистых металлов. Однако из-за облегчения зарождения дефектов в кристалле снижалось растягивающее напряжение и критическая степень деформации. Представленная работа посвящена изучению влияния температуры на отрицательную жесткость нанопленок и нановолокон из сплавов NiAl и FeAl при одноосном растяжении, так же проводится оценка температурной стабильности области неоднородного деформирования.

2. Описание модели

ОЦК решетка сплавов NiAl и FeAl имеет упорядоченную сверхструктуру типа B2 с параметром решетки $a = 2,8712 \text{ \AA}$ и $a = 2,852 \text{ \AA}$, соответственно (Рис. 2, а). Моделирование одноосного растяжения проводилось для расчетных ячеек (РЯ) содержащих 30 000 атомов. На Рис. 2, б изображен пример РЯ для сплава NiAl. Бесконечная нанопленка со свободными поверхностями перпендикулярными оси y моделировалась путем задания периодических граничных условий в направлениях x и z . А нановолокно имело четыре свободные поверхности, перпендикулярные осям y и z , периодические граничные условия заданы в направлении x . В работе [7] показано, что результаты моделирования не чувствительны к размеру РЯ, если они превышают $3a$ (где a – параметр решетки). В данной работе для

нанопленок из сплава NiAl использовался размер РЯ $L_x = 50a$, $L_y = 100a$, $L_z = 3a$ (Рис. 2, б), а для нанопленки из сплава FeAl – $L_x = 100a$, $L_y = 50a$, $L_z = 3a$. Размер расчетной ячейки нановолокон для обоих сплавов был одинаковым и задавался равным: $L_x = 50a$, $L_y = 10a$ и $L_z = 10a$.

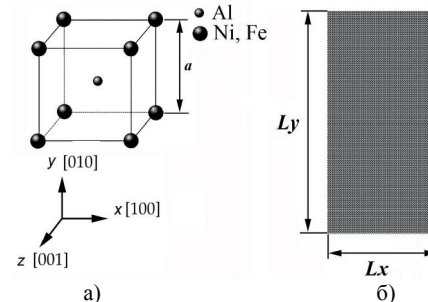


Рис. 2. а) Элементарная ячейка интерметаллидного сплава со сверхструктурой B2 на основе ОЦК решетки с параметром решетки a . б) Расчетная ячейка нанопленки сплава NiAl с размерами $L_x = 50a$, $L_y = 100a$, $L_z = 3a$

Одноосное растяжение нанопленок из сплавов NiAl и FeAl исследовалось с использованием программного пакета LAMMPS [12]. Описание межатомного взаимодействия осуществлялось с помощью хорошо апробированных многочастичных потенциалов, рассчитанных методом погруженного атома Мишиным [13] и Менделевым [14] для сплавов NiAl и FeAl, соответственно. Уравнения движения атомов интегрировались с помощью метода Верле четвертого порядка с шагом по времени 1 фс.

Растягивающее напряжение σ_{xx} прикладывалось вдоль кристаллографического направления [100], соответствующее оси x , а остальные компоненты тензора напряжений поддерживались равными нулю. Скорость деформирования равна $\dot{\varepsilon}_{xx} = 10^8 \text{ c}^{-1}$. Моделирование проводилось при разных температурах: для сплава NiAl были выбраны температуры 0, 100 и 300 К, а для FeAl – 0, 300, 500 и 1000 К. Температура контролировалась с помощью термостата Нозе-Гувера [15].

3. Результаты моделирования

На Рис. 3 представлены кривые напряжение-деформация, рассчитанные для одноосного растяжения нанопленок, (а) - из сплава NiAl и (б) - из FeAl при разных температурах. Для обоих сплавов максимальное растягивающее напряжение σ_{xx}^{\max} , которое соответствует началу пластической деформации и разрушению пленки, снижается с возрастанием температуры, падая примерно на 30% при 300 К по сравнению с деформацией при 0 К. Это связано с тем, что при повышении температуры облегчается зарождение дислокаций на поверхности нанопленки за счет термоактивационных процессов. Максимальная степень упругой деформации нанопленок тоже

снижается с ростом температуры, и при 300 К она примерно на 6% ниже, чем при 0 К.

Из Рис. 3, а и б видно, что для всех исследованных температур существует область термодинамической неустойчивости, где растягивающее напряжение снижается с ростом деформации образца. В работах [1,7,8] было установлено, что деформация в данной термодинамически неустойчивой области связана с расщеплением структуры нанопленки на домены с большей и меньшей степенью упругой деформации.

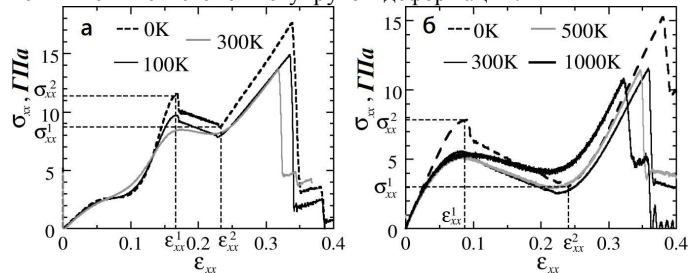


Рис. 3. Зависимость растягивающего напряжения σ_{xx} от деформации ϵ_{xx} для нанопленок из интерметаллидных сплавов NiAl (а) и FeAl (б) при различных температурах

Отметим, что степень снижения растягивающего напряжения в области неоднородной деформации $\Delta\sigma_{xx} = \sigma_{xx}^2 - \sigma_{xx}^1$ для нанопленок из сплавов NiAl и FeAl отличается. При нулевой температуре имеем $\Delta\sigma_{xx}^{NiAl} = 2,51 \text{ \AA} \cdot \text{a}$ и $\Delta\sigma_{xx}^{FeAl} = 4,7 \text{ \AA} \cdot \text{a}$. Кроме того, выигрыш в плотности энергии при неоднородном деформировании по сравнению с однородным у FeAl выше, чем у NiAl. Эти различия говорят о том, что эффект неоднородной упругой деформации для сплава FeAl должен наблюдаться при более высоких температурах, чем для NiAl (этим обусловлен выбор температур деформирования изученных сплавов), что и было подтверждено нашими расчетами. Для нанопленки из сплава NiAl формирование доменной структуры при растяжении наблюдается вплоть до температур 300-400 К ($0,16 - 0,21T_{i\bar{e}}$, где $T_{i\bar{e}}$ - температура плавления), в то время как для сплава FeAl вплоть до температур 1000-1100 К ($0,65 - 0,72T_{i\bar{e}}$). При более высоких температурах деформация нанопленок происходит однородно. Данный факт показан на рис. 4 для нанопленок из сплава NiAl (а) и FeAl (б). Серая область соответствует доменам с меньшей степенью деформации, а черная – доменам с большей степенью деформации. На рис. 4, а видно, что при температуре 100 К доменные границы сплава NiAl мало возмущены тепловыми колебаниями, но при 300 К они уже размываются, а при 400 К

полностью исчезают. На рис. 4, б у нанопленки сплава FeAl домены сохраняются при более высоких температурах.

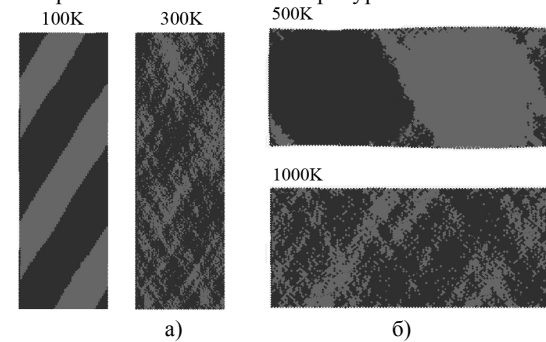


Рис. 4. Доменная структура нанопленок из сплава NiAl (а) и FeAl (б) при разных температурах. Серая и черная области соответствуют доменам с меньшей и большей степенью деформации

Размытие доменных границ при повышенных температурах приводит к сглаживанию пика на кривых напряжение-деформация, отчетливо наблюдаемого при переходе в область неоднородной деформации в случае низких температур деформации (Рис. 3).

Результаты одноосного растяжения нановолокон из сплавов NiAl и FeAl при разных температурах представлены на рис. 5 а и б, соответственно. Видно, что термодинамически неустойчивая область также существует при растяжении нановолокон. Однако зарождение доменов с разной степенью упругой деформации происходит не с поверхности, как при растяжении нанопленок, а с ребра нановолокна, где меньший активационный объем. Поэтому в области неоднородной деформации нановолокна возрастание степени ее удлинения происходит при постоянном напряжении (рис. 5), а нанопленка в данной области имеет отрицательный наклон кривой (рис. 3). В остальном кривые напряжение-деформация для нановолокон не отличаются от кривых $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$, полученных для нанопленок.

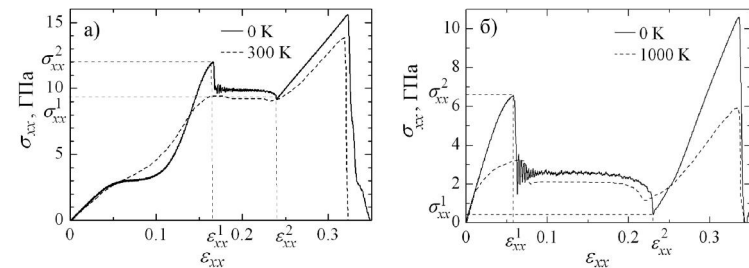


Рис. 5. То же, что и на рис. 3, но для нановолокон из сплава NiAl (а) и FeAl (б)

4. Заключение

Молекулярно динамическое моделирование одноосного растяжения нанопленок и нановолокон из сплавов NiAl и FeAl показало, что с ростом температуры снижается их прочность и максимальная степень упругой деформации, что связано с более легким зарождением краевых дислокаций на поверхности нанопленок при повышенных температурах. Тем не менее, в исследованном температурном интервале, степень упругой деформации для обоих материалов остается выше 30%.

Обнаруженная в работах [7,8] область упругой деформации нанопленок и нановолокон, где растяжение при 0 К происходит неоднородно путем роста доменов с большей деформацией за счет поглощения доменов с меньшей деформацией, существует вплоть до 300 К для NiAl и до 1000 К для FeAl, что составляет 0,16 и 0,65 от температуры плавления этих материалов, соответственно. Более широкий интервал температур неоднородной упругой деформации у FeAl по сравнению с NiAl объясняется тем, что для FeAl выигрыш в плотности энергии при неоднородном деформировании по сравнению с однородным выше чем у NiAl [7,8].

Литература

1. Букреева К.А., Бабичева Р.И., Дмитриев С.В., Zhou K., Мулюков Р.Р. Неоднородная упругая деформация нанопленок и нановолокон сплавов NiAl и FeAl // Письма в ЖЭТФ, 2013, Т. 98, вып. 9, с. 100-104.
2. Zhu T., Li J. Ultra-strength materials. *Prog. Mater. Sci.* 55, 710-757 (2010)
3. Iskandarov A.M., Dmitriev S.V., Umeno Y. Temperature effect on ideal shear strength of Al and Cu // *Phys. Rev. B*, 2011, Vol. 84, P. 224118-1-224118-7.
4. Li S., Ding X., Deng J., Lookman T., Li J., Ren X., Sun J., Saxena A. Superelasticity in bcc nanowires by a reversible twinning mechanism. // *Phys. Rev. B*, 2010, V.82, P. 205435-12.
5. Sutrar V.K.; Mahapatra D.R. Asymmetry in structural and thermo-mechanical behavior of intermetallic NiAl nanowire under tensile/compressive loading: A molecular dynamics study// *INTERMETALLICS*, 2010, 18 (8): 1565-1571
6. Sutrar V.K., Mahapatra D.R. [Stress-induced phase transformation and pseudo-elastic/pseudo-plastic recovery in intermetallic Ni-Al nanowires](#)// *Nanotechnology*. 2009 22;20(29):295705.
7. R.I. Babicheva, K.A. Bukreeva, S.V. Dmitriev, K. Zhou, R.R. Mulyukov. Negative stiffness demonstrated by NiAl nanofilm // *Computational Methods in Science and Technology*. (2013), 19(3), 127-135

8. Букреева К.А., Бабичева Р.И., Дмитриев С.В., Zhou K., Мулюков Р.Р. Отрицательная жесткость нанопленки интерметаллида FeAl // ФТТ., (2013). Т.55, вып.9, 1847.

9. Savin, A. V.; Kikot, I. P.; Mazo, M. A.; Onufriev, A. V. Two-phase stretching of molecular chains// *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, vol. 110, issue 8, pp. 2816-2821

10. Cheng, Q., H.A. Wu, Y. Wang, and X.X. Wang, Pseudoelasticity of Cu-Zr nanowires via stress-induced martensitic phase transformations. *Applied Physics Letters*, 2009. 95(2): p. 021911. (<http://dx.doi.org/10.1063/1.3183584>)

11. Park H.S.. Stress-Induced Martensitic Phase Transformation in Intermetallic Nickel Aluminum Nanowires, *Nano Letters* 2006; 6 (5): 958-962.

12. <http://lammps.sandia.gov/>

13: Purja Pun, G.P. Mishin, Y.(2009) 'Development of an interatomic potential for the Ni-Al system'. *Philosophical Magazine*, 89: 34, 3245 — 3267

14. Mendelev M.I., Srolovitz D.J., Ackland G.J., Han S., J. Mater J. Effect of Fe segregation on the migration of a non-symmetric sigma-5 tilt grain boundary in Al. *Res.*, (2005) 20, pp. 208-218

15. Nose S., Chem J. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Phys.*, (1984). 81, 511-519.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ОПТОВОЛОКОННОЙ СИСТЕМЫ ПЕРЕДАЧИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ШЕСТЬ ОПТИЧЕСКИХ НЕСУЩИХ

Султанова З.А., Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Передача осуществляется на основе трафика STM-64 (10 Гбит/с) с использованием одномодового волокна с ненулевой смещенной дисперсией Corning MetroCor, которое оптимизировано для работы в диапазоне 1550 нм. Чтобы минимизировать четырех волновое смешение и уменьшить количество ошибок система реализовывалась с интервалом частот 200 ГГц. В качестве источника излучения используется лазер с достаточно узким спектром излучения 1915 ЛМ. Это необходимо в том плане, что скорость передачи достаточно высока и в данном случае не допустимо расплывание импульсов.

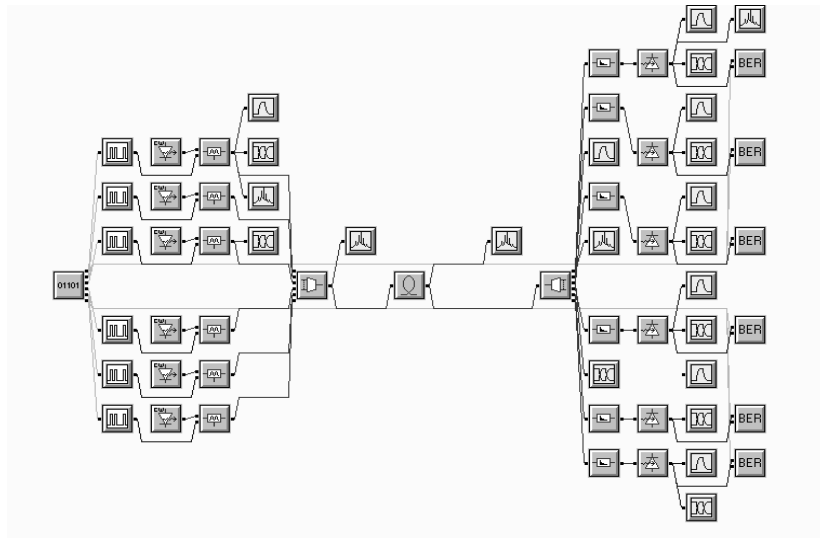


Рис. 1. Модель 6-ти канальной оптической линии

Модель представляет собой DWDM линию STM64x6. Блок PRBS (генератор псевдослучайной последовательности) генерирует на выходе двоичные последовательности, которые поступают на генератор электрических импульсов со скоростью 10 Гбит/с. Затем эти импульсы

поступают на электрооптические модуляторы, в которых модулируются непрерывное излучение CW-лазеров.

Блок MUX (оптический мультиплексор) осуществляет слияние шести отдельных оптических каналов в один. Также в состав мультиплексора входит оптический фильтр трапециевидальной формы, с одинаковым зазором частоты между их центрами. В этом блоке также предусмотрены и оптические потери. Спектр частоты оптического сигнала, выходящего из MUX, можно рассматривать с помощью спектрограммы. После сигнала вводится в волокно MetroCor.

Блок DEMUX (оптический демультиплексор) разделяет уплотнённый оптический канал на исходные шесть каналов. В DEMUX используются фильтры с теми же параметрами, что и в MUX.

Оптический сигнал с выхода DEMUX идёт к блоку Normalizer (нормализатор мощности), где нормирует оптическую мощность сигнала до указанного уровня средней производимой мощности. Блок Receiver (приёмник) преобразует оптическую входную мощность в электрический поток, усиливает и преобразует форму сигнала. Электрический сигнал, выходящий из приёмника может быть рассмотрен с помощью осциллографа. Также можно рассмотреть глаз-диаграмму прошедшего через линию связи сигнала.

Выходные характеристики всех каналов должны быть идентичными или, по крайней мере, похожими, как визуально, так и по характеристикам качества передачи. Так как на всех каналах установлены абсолютно одинаковые компоненты линии связи, то для полного анализа работы системы BER-тестер соединен с каждым каналом. Этот блок использует форму сигнала и зависящий от времени шум, который сопровождает его для определения частоты передачи ошибочных битов. Блок BER автоматически определяет идеальное время выборки и порог срабатывания исходя из формы входного сигнала. Для каждого бита в последовательности определяется вероятность ошибки исходя из уровня сигнала, уровня шума и двоичного значения сигнала во время выборки. Затем, исходя из вероятности ошибки передачи каждого из битов в последовательности, определяется частота передачи ошибочных битов.

В работе были выполнены следующие расчеты:

Расчёт по энергетическому потенциалу системы.

$$P_{um} = 10 \lg \frac{P_{ист}}{P_0} = 10 \lg \frac{5}{1} = 13 \text{ дБм} - \text{уровень мощности излучателя,}$$

относительно уровня мощности $P_0 = 1 \text{ мВт}$;

$P_{\Phi_{\text{дм}}} = -70 + 10 \lg B = -70 + 10 \lg 10000 = -30 \text{ дБм}$ - минимальный уровень мощности сигнала на входе фотодетектора относительно уровня $P_0 = 1 \text{ мВт}$;
 $\alpha_{\text{н-вс}} = 1 \text{ дБ}$ - потери на соединение излучатель - волоконный световод;

$\alpha_{\text{вс-фд}} = 1 \text{ дБ}$ - потери на соединение световод-фотодетектор;

$\alpha_{\text{н}} = 0,2 \text{ дБ}$ - потери на неразъемном соединении световод-световод;

$\alpha = 0,25 \text{ дБ/км}$ - затухание в волоконном световоде;

$\mathcal{E} = 5 \text{ дБ}$ - энергетический запас системы, дБ.

$N_s = \frac{L_{\mathcal{E}}}{L_{\text{сЛ}}} - 1$ - число неразъемных соединений световод-световод;

Учитывая эту формулу и преобразуя искомое выражение получаем, что длина регенерационного участка:

$$L_{\mathcal{E}} \leq \frac{P_{\Phi_{\text{дм}}} + \mathcal{E} - P_{\text{ум}} + \alpha_{\text{н-вс}} + \alpha_{\text{вс-фд}} - \alpha_{\text{н}}}{-\frac{\alpha_{\text{н}}}{L_{\text{сЛ}}} - \alpha} \quad (4.1)$$

$L_{\text{сЛ}} = 5 \text{ км}$ - строительная длина кабеля;

Подставляя:

$$L_{\mathcal{E}} \leq \frac{-30 + 5 - 13 + 1 + 1 - 0,2}{-\frac{0,2}{5} - 0,25} = 117,241 \text{ км}$$

Так как дисперсионная длина намного меньше энергетической длины ($L_{\text{д}} = 37 \text{ км}$, $L_{\mathcal{E}} = 117 \text{ км}$), то оптических усилителей не применялись. Регенерационная длина составит 37 км. Количество регенераторов на 2500 км составит:

$$N_{\text{зР}} = \frac{L}{L_{\text{РЕГ}}} - 1 = \frac{2500}{37} - 1 = 66$$

В результате получили длину регенерационного участка по дисперсии 37 км, по энергетическому потенциалу - 117,2 км. Так как дисперсионная длина значительно меньше энергетической, то в проектируемой линии не потребуются EDFA усилители. Однако, необходимо установить регенераторы через каждые 37 км (итого 66 регенерационных участков).

Результаты моделирования:

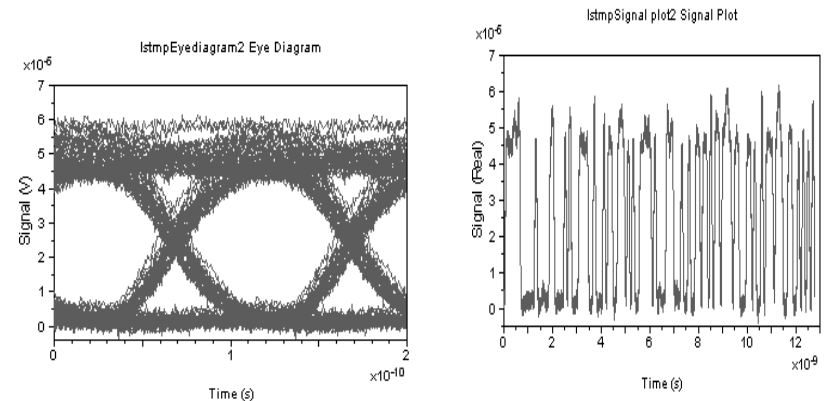
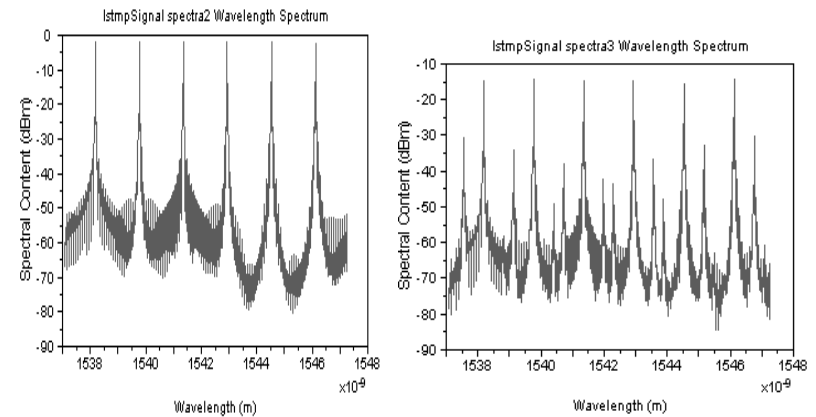
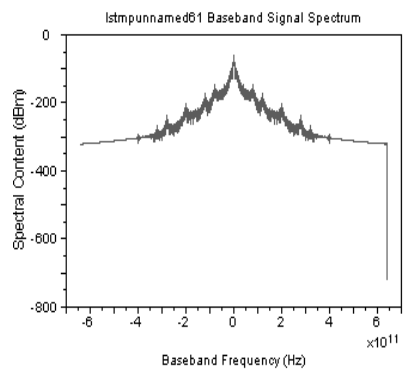


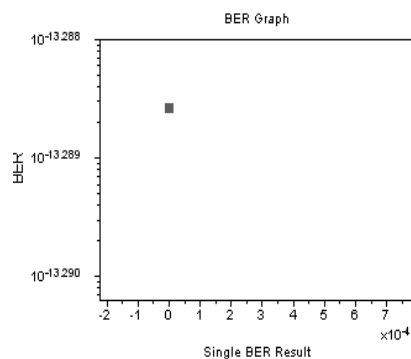
Рис. 2. а) глаз-диаграмма сигнала б) осциллограмма на выходе из приемника



в) спектрограмма на выходе г) спектрограмма после волокна из мультиплексора



д) спектрограмма на выходе



е) коэффициент битовых ошибок приемника

Глаз-диаграмма достаточно приемлема и показания BER составляет $10^{-13,289}$. Это говорит о том, что работа системы соответствует сетевым стандартам.

© Султанова З.А., Лопатюк А.В., 2013 г.

УДК 538.955

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ Nd и Sm, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Таскаев С.В.¹, Ульянов М.Н.^{1*}, Батаев Д.С., Ховайло В.В.², Скоков К.П.³, Пелленен А.П.⁴, Васильев А.Н.⁵, Волкова О.С.⁵

¹Челябинский государственный университет, г. Челябинск

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

³Технический университет Дармштадта, г. Дармштадт

⁴Национальный исследовательский университет «ЮУрГУ», г. Челябинск

⁵Московский государственный университет, г. Москва,

В данной работе приведены результаты магнитных измерений редкоземельных металлов Nd и Sm, полученные с помощью метода холодной прокатки. Для обоих металлов, полученных интенсивной пластической деформацией (ИПД), мы наблюдаем появление высоких значений магнитной анизотропии, которая не связана с формой образца. В случае с самарием, значение плотности энергии магнитной анизотропии превышает значение для монокристалла при одинаковых магнитных полях. Большое значение энергии магнитной анизотропии не может быть объяснено с в рамках известных механизмов и, возможно, связано с возникновением значительных орбитальных моментов на атомах вблизи многочисленных дефектов решетки, индуцированных интенсивной пластической деформацией.

Ключевые слова: магнитная анизотропия, холодная прокатка, редкоземельные металлы, неодим, самарий, пластическая деформация.

PACS: 75.60.Ej, 75.30.Gw, 75.50.Ee, 71.20.Eh

I. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы (РЗМ) используются в большом количестве приложений в различных отраслях мировой экономики. С момента их открытия в 1787 году, физические свойства РЗ элементов были достаточно точно исследованы, и одним из самых важных свойств, которое делает эти материалы такими привлекательными, является магнитное свойство, которое напрямую связано со структурой 4-*f* электронной оболочки.

Редкоземельные металлы или лантаниды это серия химических элементов в периодической таблице, у которых идет заполнение внутренней 4-*f* электронной оболочки, локализованной вблизи атомного ядра и обладающей более низкой энергией, по сравнению с электронными оболочками 5 и 6 орбиталей. Из-за их пространственной локализации, 4-*f* электроны не участвуют в химической связи в заметной степени, однако они

обладают очень сильным квантово-механическим спин-орбитальным взаимодействием [1-2]. Это свойство определяет высокие значения магнитокристаллической анизотропии сплавов металлов с РЗМ (в частности постоянных магнитов, содержащих РЗМ).

Спин-орбитальное взаимодействие является релятивистским эффектом, и оно особенно велико в более тяжелых элементах, например, в таких как РЗМ, где орбитальный момент электронов является значительной частью энергии атома. Такое свойство приводит к так называемой одноионной анизотропии, которая создает тенденцию к расположению магнитных моментов вдоль определенных кристаллографических осей в системе, приводя к сильной магнитокристаллической анизотропии [1, 3-5].

Элементы Pr, Nd, Sm и Gd (для специализированных приложений) имеют особо важное значение при производстве постоянных магнитов, например систем Sm-Co и Nd-Fe-B. Tb и Dy также чрезвычайно важны в качестве легирующих добавок, повышающих максимальную температуру использования постоянных магнитов. В целом, РЗМ отличаются уникальной электронной конфигурацией, что придает особые свойства материалам, содержащим РЗМ [6].

В наших предыдущих работах [7] мы сообщали о довольно необычном поведении физических свойств лент гадолиния, подвергнутых ИПД. Ленты холоднокатаного гадолиния были получены из литого Gd 99.98 at% чистоты и прокатаны в особо интенсивном режиме. Во время холодной прокатки толщина образцов была уменьшена приблизительно в 550 раз. Прокатанные ленты демонстрируют значительное (в несколько раз) снижение МКЭ, в частности, изменение адиабатической температуры ΔT и изменение изотермической магнитной энтропии ΔS , а также очень большую наведенную магнитную анизотропию, находящуюся в пределах от 10 до 15 МДж/м³. Это действительно очень необычное поведение для магнитомягкого материала, для сравнения, энергия анизотропии YCo_5 составляет 6.5 МДж/м³, в то время как широкоизвестный постоянный магнит SmCo₅ имеет 24 МДж/м³ при той же температуре $T=4.2$ К [8]. По сравнению с монокристаллическим Gd, чья энергия анизотропии только 0.17 МДж/м³, в прокатанном индуцированном Gd наблюдается увеличение анизотропии от 1½ до 2 порядков.

В данной работе исследуются другие легкие РЗМ – неодим и самарий. Они имеют на четыре (для Nd) и на два (для Sm) электрона меньше в 4-*f* электронной оболочке, по сравнению с Gd, но совершенно разные магнитные и механические свойства. Несмотря на большое количество публикаций о физических свойствах РЗМ в середине прошлого века, влияние интенсивной пластической деформации на магнитные свойства этих РЗМ не изучено до сих пор.

II. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Исходные материалы представляли собой неодим и самарий с чистотой 99.98 at%. Используя низкооборотистый отрезной станок Allied TechCut 4, исходные материалы были разрезаны на пластины с размерами (ширина/длина/толщина), мм: Nd – 15/34.5/1.99 мм; Sm – 18/20/2.15 мм. Холодная прокатка осуществлялась на четырехваловом прокатном стане с рабочими валами, изготовленными из карбида вольфрама с диаметром 40 мм. Скорость прокатки составляла 0.05 м/сек. Максимальное механическое напряжение, создаваемое станом, составляло 50 кН.

Образец неодима подвергся 10 циклам прокатки со следующими (соответствующими циклам) остаточными толщинами: 1.6 – 1.45 – 1.15 – 0.88 – 0.59 – 0.39 – 0.2 – 0.16 – 0.09 – 0.045 мм. В ходе прокатки образец не разрушился, поэтому возможно было добиться большей степени деформации. Общее относительное изменение размера образца Nd составило 44.2 раза.

Образец самария показал плохие пластические свойства. Он подвергся прокатке в следующем режиме: 2.15 – 1.95 (появляются трещины) – 1.75 (трещины по всей поверхности образца) – 1.57 – 1.38 мм (разламывается на куски). После этого отдельные фрагменты были прокатаны до толщины 0.04 мм. Общее относительное изменение толщины образца Sm составило 53.75 раза. Прокатка проводилась при комнатной температуре.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны изображения лент Nd и Sm, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (JEOL 7001). Хорошо видно, что при прокатке возникает текстура в плоскости оси волочения.

Измерения намагниченности проводились в основных направлениях, указанных на рис. 1: в плоскости, вне плоскости и в направлении холодной прокатки. Что касается направлений 3 и 4, то они принципиально не отличаются, поэтому данные для направления 3 приводить не будем. SQUID измерения проводились на PPMS Quantum Design при 5K в магнитных полях до 9 Тл. Оба металла при этой температуре антиферромагнитны с dhcp и ромбоэдрической кристаллической структурами для Nd и Sm, соответственно [9]. Магнитополевые зависимости намагниченности для Nd и Sm, подвергнутых ИПД, показаны на рис. 2 и рис. 3. Данные для монокристаллов взяты из работ К.А. Мак-Эвена с соавторами [10]. Значения плотности энергии магнитной анизотропии E^{ma} рассчитывались как интеграл от разности значений намагниченности в плоскости и вне плоскости пластины (см. вставку на рис. 2).

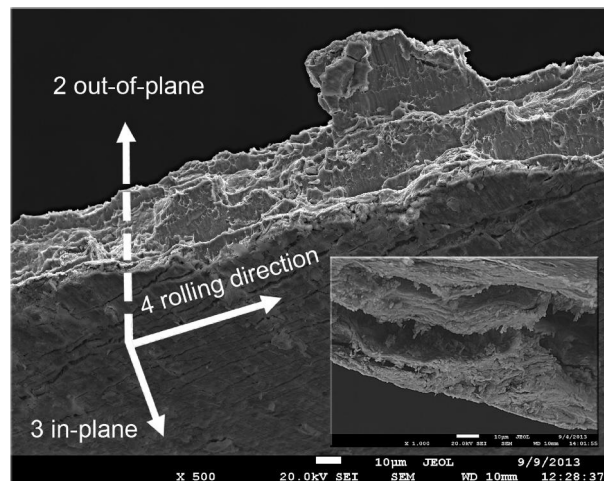


Рис. 1. SEM изображение поперечной трещины лент Nd и Sm (самарий на вставке)

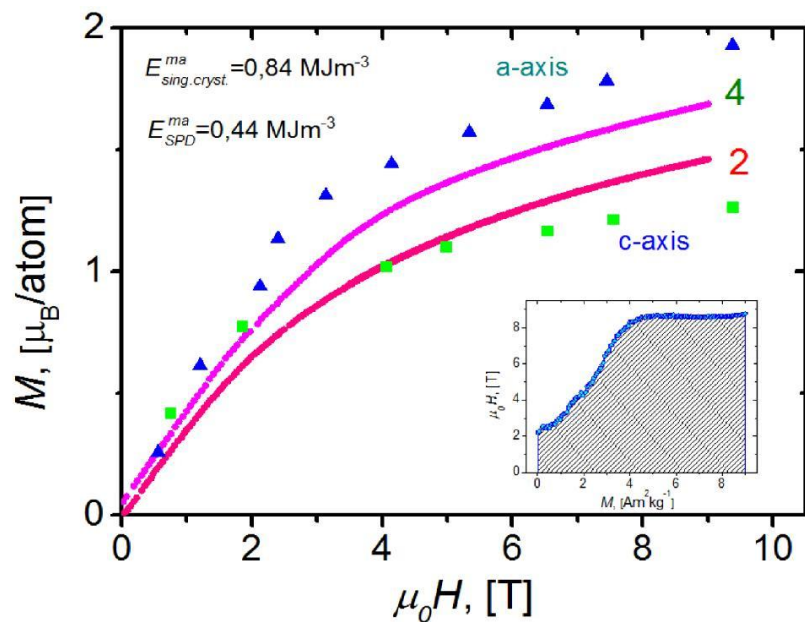


Рис. 2. Зависимость намагниченности от магнитного поля в Nd ленте. Индексы направлений совпадают с рис. 1. Данные для монокристалла были взяты из [10]

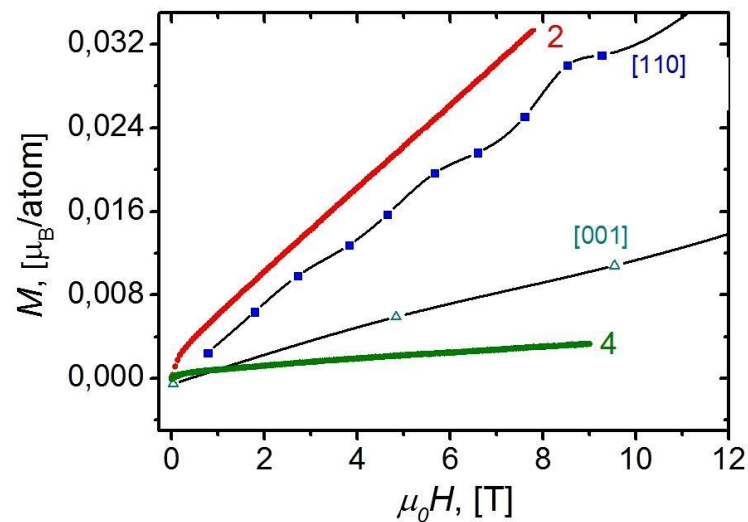


Рис. 3. Зависимость намагниченности от магнитного поля Sm ленты. Индексы направлений совпадают с рис. 1. Данные для монокристалла были взяты из [10]

IV. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Из магнитопольных измерений Nd и Sm (рис. 2 и рис. 3) следует, что в обоих металлах, подвергнутых ИПД, появилась магнитная анизотропия. В случае неодима в поле 9 Тл величина энергии магнитной анизотропии составляет примерно 1/2 от значения ее для монокристалла [10] (0,44 МДж/м³ и 0,84 МДж/м³ соответственно). При 9 Тл насыщения намагниченности не происходит, поэтому сложно оценить правильность значений энергии магнитной анизотропии, тем не менее, мы наблюдаем довольно большие величины, которые, очевидно, зависят от степени деформации материала и могут быть обусловлены текстуризацией в процессе прокатки.

Для образцов самария, подвергнутых ИПД, мы наблюдаем совершенно другую ситуацию. После прокатки мы наблюдаем более высокую намагниченность вне плоскости (по сравнению с [110] для монокристалла) и низкую намагниченность в плоскости (по сравнению с [001] для монокристалла). Это довольно неожиданный результат. По-видимому, создание дефектной структуры приводит к сильному изменению кристаллического поля внутри материала, что сказывается на поведении магнитных моментов, однако, объяснение этого явления выходит за рамки этой статьи.

Схематически направления осей легкого и тяжелого намагничивания для исследованных лент обоих РЗМ показаны на рис. 4. Как видно, есть одно принципиальное различие между ними – легкая ось в случае Nd лежит в плоскости прокатки, а для Sm эта же ось – вне направления прокатки. Можно утверждать, что в связи с ИПД большинство кристаллитов переориентируются в направлении прокатки и, как следствие, мы наблюдаем суммарный эффект, обусловленный текстурой образца. В частности это так, но, как и в случае с холоднокатаным гадолинием в самарии, подвергнутом ИПД, этой простой интерпретацией нельзя описать высокие индуцированные значения энергии магнитной анизотропии. Для справки, для монокристалла Gd $E^{ma} = 0.17$ МДж/м³, а для лент Gd, подвергнутых ИПД, $E^{ma} \approx 9.6-15$ МДж/м³. Как показывает анализ такое увеличение не может быть объяснено с помощью любого из известных механизмов и, возможно, связано с возникновением значительных индуцированных орбитальных моментов атомов вблизи дефектов решетки [7].

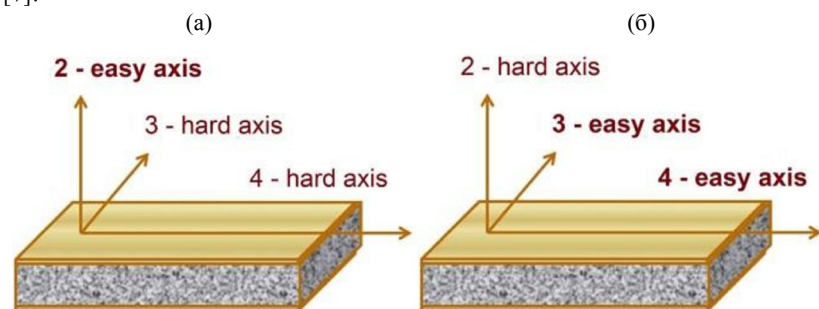


Рис. 4. Легкое и тяжелое направления намагниченности (а) неодима, (б) самария

В заключении отметим, что отжиг в защитной атмосфере или вакууме приводит к уменьшению концентрации дефектов в решетке и частично восстанавливает исходное изотропное состояние. При переплавке все исходные свойства материала восстанавливаются.

Авторы выражают признательность РФФИ за финансовую поддержку (гранты 12-07-00676-а). Особая благодарность О. Гутфляйшу и М. Кузьмину за полезные обсуждения.

Литература

1. Herzberg G. Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover Books on Physics, New York, NY, 2010.
2. Skomski R. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, R841–R896 (2003).

3. Steinbeck L., Richter M., Nitzsche U. and Eschrig H.: Phys. Rev. B, **53**, 7111–27 (1996).

4. U.S. Department of Energy: “2011 Critical Materials Strategy,” December, 2011.

5. Gschneidner K. A. Jr. Rare Earth Minerals and 21st Century Industry, Detailed Written Responses to Subcommittee’s Questions, available at <http://gop.science.house.gov/Media/hearings/oversight10/mar16/Gschneidner.pdf> (accessed on 11 August 2011).

6. Laura H. Lewis and Felix Jimenez Villacorta. Metallurgical and Materials Transactions A. **44A**, S2 (2013).

7. Taskaev S. V., Kuz'min M. D., Skokov K. P., Karpenkov D. Yu., Pellenen A. P., Buchelnikov V. D., Gutfleisch O., J. Magn. Magn. Mater., **331**, 33 (2013).

8. Kirchmayr H. R., Burzo E., in: H.P.J.Wijn (Ed.), Landolt-Bornstein New Series III, vol.19/d2, Springer, Berlin, 1990. (Chapter 2.4).

9. Handbook of Magnetic Materials, Edited by: Wohlfarth E. P., Volume 1, North-Holland Publishing Company, 1980.

10. McEwen K. A., Cock G. J., Roeland L. W. and Mackintosh A. R. High Field Magnetization of Light Rare Earth Metals, Phys. Rev. Lett. **30**, 287 (1973).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТИТА ЛИТИЯ LiCoO_2

Файзуллина А.М., Акманова Г.Р.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

На сегодняшний день является актуальной проблема создания химических источников тока, которые обеспечивают продолжительную работу приборов в автономном режиме. Химические источники тока представляют важнейший интерес для энергоснабжения самых разнообразных автономных объектов: ноутбуков, сотовых телефонов, цифровых видеокамеры, DVD и MP3 проигрывателей и др. Существующие в настоящее время источники тока потребляют дорогие и остродефицитные цветные металлы, запасы которых ограничены. Кроме того, развитие принципиально новых направлений медицины, микроэлектроники, радиотехники, энергетики требует разработки источников тока с более высокими удельными электрическими характеристиками.

В связи с этим внимание исследователей привлекают химические источники тока с использованием лития в качестве анодного материала, так как такие химические источники занимают лидирующее положение по одному из основных определяющих параметров – теоретической удельной энергии. Это и определило бурное развитие исследований по созданию химических источников тока с литиевым анодом.

Основную массу современных литиевых вторичных источников тока составляют литий-ионные аккумуляторы с жидким электролитом, лишь незначительная доля аккумуляторов выпускается с твердым полимерным электролитом (литий-полимерные аккумуляторы) и еще меньше выпуск аккумуляторов с металлическим литиевым отрицательным электродом. Однако масштабы производства литий-полимерных аккумуляторов возрастают очень быстро, и прогнозируется значительное увеличение их доли в общем выпуске вторичных литиевых источников тока. В современных литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготовлен из углеродного материала, в который при заряде внедряются ионы лития, а активным веществом положительного электрода являются слоистый кобальтит лития LiCoO_2 , а также его аналог слоистый никелат лития LiNiO_2 , литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 или литированный железо-фосфат LiFePO_4 (табл.1) [1,2].

В настоящее время литированный оксид кобальта является самым распространенным катодным активным материалом для литий-ионных аккумуляторов [3,4]. Он характеризуется пологой зарядно-разрядной кривой, высокой эффективностью, циклируемостью, приемлемой емкостью,

малым саморазрядом и простотой производства. Около 90 % выпускаемых литий-ионных аккумуляторов работают на этом материале [5].

Таблица 1. Сравнение свойств катодных материалов

Катодный материал	LiCoO_2	LiNiO_2	LiMn_2O_4	LiFePO_4
Кристаллическая структура	Ромбоэдрич. a = 2.82 Е, c=14.05 Е	Ромбоэдрич. a = 2.88 Е, c=14.18 Е	Кубическая a = 8.24 Е	Ромбическ.
Средний потенциал, В,отн. Li/Li^+	3.9	3.8	4.0	3.3
Теоретическ. емкость, Ач/кг	274	275	148	
Практическ. емкость, Ач/кг	120-130	120-150	120	170
Главные преимущества	-несложный синтез -большое количество циклов -большой срок жизни батареи	-низкая стоимость никеля -максимальная емкость	-низкая стоимость марганца	-низкая стоимость материала -термостабильность -
Недостатки	-высокая стоимость кобальта	-обратимость сильно зависит от условий синтеза -падение емкости при долговременном использовании	-сложный синтез -проблема сохранения высокой емкости при высокой температур. (>50 °С)	-небольш. потенциал внедрения ионов лития

Кобальтит лития LiCoO_2 имеет ромбоэдрическую структуру (пространственная группа (R3m)) с параметрами элементарной ячейки $a=2,82 \text{ \AA}$, $c=14,05 \text{ \AA}$.

В структуре LiCoO_2 октаэдры CoO_6 связаны попарно ребрами и образуют отрицательно заряженные слои CoO_2 , которые стабилизированы и экранированы слоями октаэдрически координированных ионов лития (рис.1).

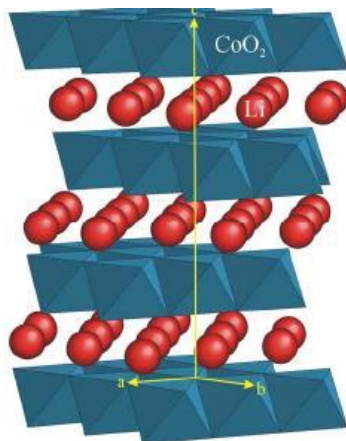


Рис.1. Структура кобальтита лития

Для создания аккумулятора, способного работать на высоких токах, необходимо уменьшение размеров частиц активного материала, так как размер частиц и площадь поверхности катодного материала определяют сопротивление твердофазной диффузии и реакции переноса заряда положительного электрода литий-ионной батареи.

В данной работе рассматривается влияние условий синтеза на размеры частиц получаемого катодного материала. Кобальтит лития синтезировался из водных нитратных растворов с использованием в качестве комплексообразователей нитратов гетероциклических аминов (пиридина, хинолина). Нитраты аминов получали прибавлением разбавленной азотной кислоты к пиридину ($2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HNO}_3$). После завершения реакции раствор упаривали на ротационном испарителе до сухого состояния. Затем кристаллогидраты подвергались обжигу на воздухе, при котором происходило удаление оксидов NO_2 , CO_2 и H_2O . Далее образцы обжигались на воздухе в муфельной печи при различных температурах от 350 – 1000 °C в течении 1 часа.

Аттестация образцов кобальтита лития LiCoO_2 проводилась на дифрактометре ДРОН 4-07 на излучении $\text{Cu-K}\alpha$. Дифрактограммы соединений, синтезированные с помощью хинолина и пиридина показывают, что соединения являются однофазными. Рассчитанные параметры кристаллической решетки находятся в хорошем соответствии с литературными данными.

Изучение распределения частиц по размерам было произведено на анализаторе SALD-7101 фирмы «Shimadzu» Японии. Измерения были проведены для образцов кобальтита лития, полученных с помощью пиридина и хинолина при различных температурах обжига (от 350 °C до 1000 °C).

На рис.2 и 3 представлены результаты для образцов кобальтита лития, полученных с помощью пиридина, при температуре обжига 400 °C и 1000 °C.

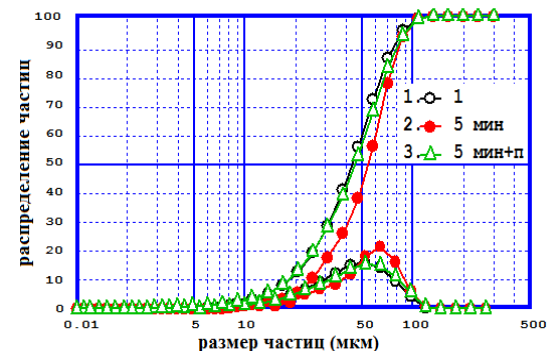


Рис. 2. Распределение размеров частиц кобальтита лития, полученного с помощью пиридина и отожженного при температуре 400 °C

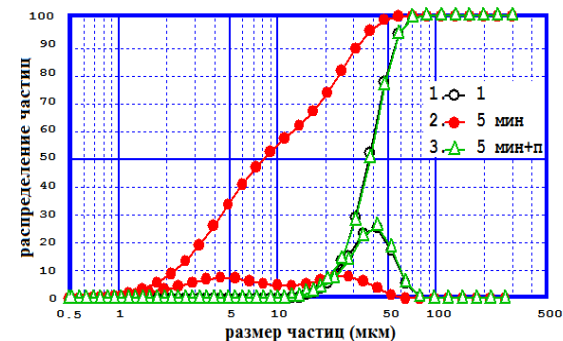


Рис. 3. Распределение размеров частиц кобальтита лития, полученного с помощью пиридина и отожженного при температуре 1000 °C

Для образцов кобальтита лития LiCoO_2 , полученных с помощью пиридина при различных температурах обжига размеры частиц находятся в интервале (20ч80) мкм.

На рис.4 и 5 представлены результаты для образцов кобальтита лития, полученных с помощью хинолина, при температуре обжига 400 °С и 1000 °С.

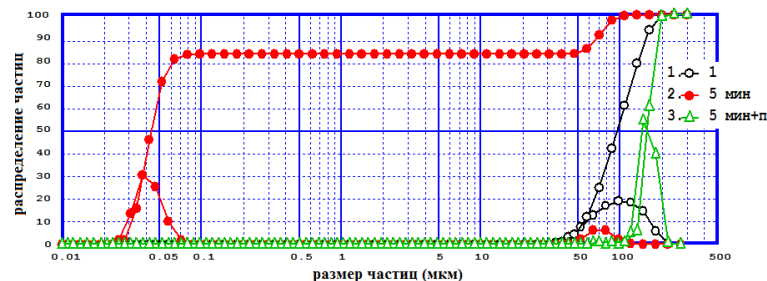


Рис. 4. Распределение размеров частиц кобальтита лития, полученного с помощью хинолина и обожженного при температуре 400 °С

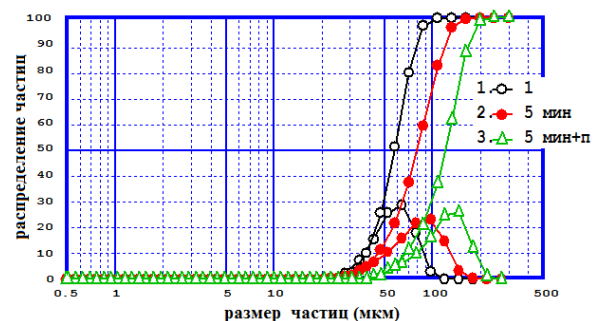


Рис. 5. Распределение размеров частиц кобальтита лития, полученного с помощью хинолина и обожженного при температуре 1000 °С

Образцы LiCoO_2 , полученные с помощью хинолина, имеют большие размеры и большой разброс в размерах частиц – (30ч150) мкм. Но на этом фоне при температуре обжига 400°С имеются частицы размером (20ч80) нм (рис.4).

Литература

1. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Поваров Ю.М. и др. Химические источники тока с литиевым электродом. – Красноярск, 1983. –126 с.

2. Таганова А.А., Пак И.А. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры. – СПб.: Химиздат, 2003. - 208 с.

3. Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y.,Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries. //J. Power Sources 2007. Vol.165. P.491.

4. Ohzuku T., Brodd R.J. An overview of positive-electrode materials for advanced Lithium-ion Batteries. //J. Power Sources 2007. Vol.174. P.449.

5. Chung K., Yoon W., Lee H., McBreen J., Yang X., Oh.S., Ryu W., Lee J., Cho W., Cho B. In situ xrd studies of the structural changes of ZrO_2 -coated LiCoO_2 during cycling and their effects on capacity retention in lithium batteries. //J. Power Sources. 2006. Vol.163. P.185.

ТОНКАЯ ОБОЛОЧКА КРОВОЙ НОРЫ ФОРМАЛИЗМ

ГАРСИЯ, ЛОБО И ВИССЕРА

Хайбуллина А.Р., Измаилов Р.Н.

Башкирский государственный педагогический университет

им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия

Кротовыми норами в физической литературе называют туннели, связывающие удаленные области Вселенной, или «мосты», соединяющие различные вселенные. Кротовые норы относятся к объектам с нетривиальной топологической структурой, изучение которых всегда представляло значительный интерес в теории относительности [1, 2]. Исследование кротовых нор приобрело особую актуальность в последние десятилетия. Это связано с современным интересом к «экзотическим» формам материи. Как известно, для существования кротовых нор необходимо присутствие материи, нарушающей ряд энергетических условий. На сегодняшний день существуют аргументы в пользу того, что материя такого рода может существовать во Вселенной. В первую очередь это связано с открытием ускоренного расширения Вселенной, для объяснения которого потребовалось введение новой экзотической субстанции, так называемой «темной энергии». Гипотеза «темной энергии» подкреплена изучением крупномасштабной структуры Вселенной, оценками возраста и кривизны Вселенной. По современным оценкам наша Вселенная на 70% состоит из «темной энергии». В настоящий момент кротовым норам посвящена обширная литература. Наиболее исследованными являются статические, сферически симметричные кротовые норы в силу их более высокой симметрии. Значительный интерес представляет изучение региона стабильности тонких оболочек кротовой норы.

Мы исследуем стабильный регион тонкой оболочки кротовой норы, полученный путем склеивания вакуума Шварцшильда с двумя отдельными классами кротовых нор Эллиса, одна с нулевой и другая с ненулевой общей массой. Используя новую концепцию тонкой оболочки «масса» и «внешние силы» введенных недавно Гарсия, Лобо и Виссером (ГЛВ) мы применим метод для определения случаев, когда какая-то часть из энергетических условий общей массы (с двух сторон) нарушены. К удивлению, мы нашли стабильную зону, хотя классы кротовой норы Эллиса разные. Из данных примеров мы подтверждаем, что стабильные зоны ограниченные силой (включающий Φ и его производные) являются более полными, но более строгими, чем ограниченная масса (не включает Φ). [1]

ГЛВ принимают пространство-время тонкой оболочки с двух \pm сторон:

$$d\tau^2 = -e^{2\Phi_{\pm}(r_{\pm})} \left[1 - \frac{b_{\pm}(r_{\pm})}{r_{\pm}} \right] dt^2 + \left[1 - \frac{b_{\pm}(r_{\pm})}{r_{\pm}} \right]^{-1} dr_{\pm}^2 + r_{\pm}^2 d\Omega_{\pm}^2 \quad (1)$$

Данный метод позволяет любым двум произвольным сферически симметричным пространствам-времени быть склеенными вместе посредством вырезки и вставки. Таким образом, для статически симметричного пространства-времени единственное многообразие M получено при помощи склеивания двух сферически симметричных пространств-времени M_+ и M_- при переходе на временно подобную поверхность Σ , когда $f(r, \tau) = r - a(\tau) = 0$. Тензор поверхностной энергии напряжения может быть записан при помощи терминов поверхностная плотность σ и поверхностное давление P : $S_{ij} = \text{diag}(-\sigma, P, P)$. ГЛВ вывели общий закон сохранения в следующем виде:

$$\frac{d(\sigma A)}{d\tau} + P \frac{dA}{d\tau} = \Xi A \dot{a} \quad (2)$$

где $\dot{a} = \frac{da}{d\tau}$, площадь поверхности оболочки $A = 4\pi a^2$ и совершенно новый термин:

$$\Xi = \frac{1}{4\pi a} [\Phi'_+(a) \sqrt{1 - \frac{b_+(a)}{a} + \dot{a}^2} + \Phi'_-(a) \sqrt{1 - \frac{b_-(a)}{a} + \dot{a}^2}] \quad (3)$$

Первое выражение уравнения (2) представляют собой изменения внутренней энергии оболочки, второе выражение представляет работу, проделанную внутренними силами оболочки. На правой стороне чистый разрыв в законе сохранения поверхностного напряжения объемного потока импульса и физически интерпретирует проделанную работу внешними силами на тонкой оболочке. Одним словом, термин «внешняя сила» вытекает из $\Phi_{\pm} \neq 0$. Это новое понятие, которое еще не употреблялось в литературе. Только когда $\Phi'_{\pm} = 0$ мы имеем $\Xi = 0$, что соответствует известному закону сохранения (на оболочке).

Предположении интегрируемости σ , которая следует из $\sigma = \sigma(a)$, дает возможность определить массу тонкой оболочки экзотической материи принадлежащей горловине кротовой норы [2]

$$m_s(a) = 4\pi\sigma(a)a^2 \quad (4)$$

ГЛВ после долгих расчетов получили неравенства, где стабильность достигается вокруг статистического радиуса a_0 , которые ограничиваются массой:

$$m_s''(a_0) \geq \frac{1}{4a_0^3} \left\{ \frac{[b_+(a_0) - a_0 b'_+(a_0)]^2}{[1 - b_+(a_0/a_0)]^{3/2}} + \frac{[b_-(a_0) - a_0 b'_-(a_0)]^2}{[1 - b_-(a_0/a_0)]^{3/2}} \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{b'_+(a_0)}{\sqrt{1 - b_+(a_0)/a_0}} + \frac{b'_-(a_0)}{\sqrt{1 - b_-(a_0)/a_0}} \right\} \quad (5)$$

И когда $\Phi'_{\pm}(a_0) \leq 0$, получаем ограничение из «внешних сил»: [3,4]

$$\begin{aligned}
 & [4\pi a \Xi(a)]''|_{a_0} \geq \{\Phi_+'''(a)\sqrt{1-b_+(a)/a} + \Phi_-'''(a)\sqrt{1-b_-(a)/a}\}|_{a_0} \\
 & - \{\Phi_+''(a)\frac{[b_+(a)/a]'}{\sqrt{1-b_+(a)/a}} + \Phi_-''(a)\frac{[b_-(a)/a]'}{\sqrt{1-b_-(a)/a}}\}|_{a_0} \\
 & - \frac{1}{4}\{\Phi_+'(a)\frac{[(b_+(a)/a)']^2}{[1-b_+(a)/a]^{3/2}} + \Phi_-''(a)\frac{[(b_+(a)/a)']^2}{[1-b_+(a)/a]^{3/2}}\}|_{a_0} \\
 & - \frac{1}{2}\{\Phi_+'(a)\frac{[b_+(a)/a]''}{\sqrt{1-b_+(a)/a}} + \Phi_-'(a)\frac{[b_-(a)/a]''}{\sqrt{1-b_-(a)/a}}\}|_{a_0}
 \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогичная, но другая сила также появляется когда $\Phi'_{\pm}(a_0) \geq 0$. Эта сила исчезает если $\Phi'_{\pm} = 0$.

Литература

1. N.M. Garcia, F.S.N. Lobo and M. Visser, Phys. Rev. D 86, 044026 (2012)
2. H.G. Ellis, J. Math. Phys. 14, 104 (1973)
3. G. Clément, Int. J. Theor. Phys. 23, 335 (1984)
4. Morris M. S., Wormholes in spacetime and their use for interstellar travel: a tool for teaching general relativity / M. S. Morris and K. S. Thorne // American Journal of Physics. – 1988. – V.56. – 395 p.

© Хайбуллина А.Р., Измаилов Р.Н., 2013 г.

УДК 536

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

¹Халилова Г.Г., ¹Ишембетов Р.Х., ²Кутербекоев К.А.

¹Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, Казахстан

Изучаемые материалы относятся к смешанным электронно-ионным проводникам [1]. В работе исследована зависимость парциальной электронной проводимости от температуры и уровня Ферми. Для определения положения уровня Ферми использовался метод электрохимических ячеек типа Pt/Образец/ CuVr/Cu с применением твердого электролита CuVr, обладающего чисто ионной проводимостью по ионам меди в интервале температур 330 - 430 °С.

В работе использовался метод измерения парциальной электронной проводимости, предложенный японским исследователем Йокотой в 60-х годах прошлого века [2,3]. Существенным предположением, лежащим в основе применимости метода, является допущение о постоянстве химического потенциала катионов при протекании электронного тока через смешанный электронно-ионный проводник типа Cu_2S в ячейке



Известно, что разность потенциалов U_0 между двумя электронными зондами в момент включения тока определяется полной проводимостью образца

$$U_0 = \frac{I l}{S(\sigma_i + \sigma_e)}$$

В стационарном состоянии разность потенциалов U_e^∞ между электронными зондами описывается выражением:

$$U_e^\infty = \frac{kT}{e} \ln \frac{1+a}{1-a}, \text{ где параметр } a \text{ определен равенством}$$

$$a = eIl/2SkT\sigma_e. \text{ При } a \ll 1 \text{ имеем } U_e^\infty = \frac{Il}{\sigma_e S}. \text{ Отсюда для электронной}$$

проводимости σ_e получаем:

$$\sigma_e = \frac{Il}{SU_e^\infty}, \quad (4.2.5)$$

где l - расстояние между зондами; S - площадь поперечного сечения образца; I - сила тока. Выбор значения силы тока для измерений производился с учетом условия $a \ll 1$.

На рис.1 показаны температурные зависимости электронной проводимости твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Обращает на себя внимание, что с ростом температуры характер электронной проводимости меняется от металлического характера проводимости к полупроводниковому. Возможно, это связано с фазовыми переходами. В справочнике Н.Х. Абрикосова [1] имеются данные, что в Cu_2Te происходят фазовые превращения при температурах 305 и 360 °С. На нижнем графике рис.1 приведена зависимость электронной проводимости от температурного изменения уровня Ферми. По увеличению проводимости, осуществляемой в

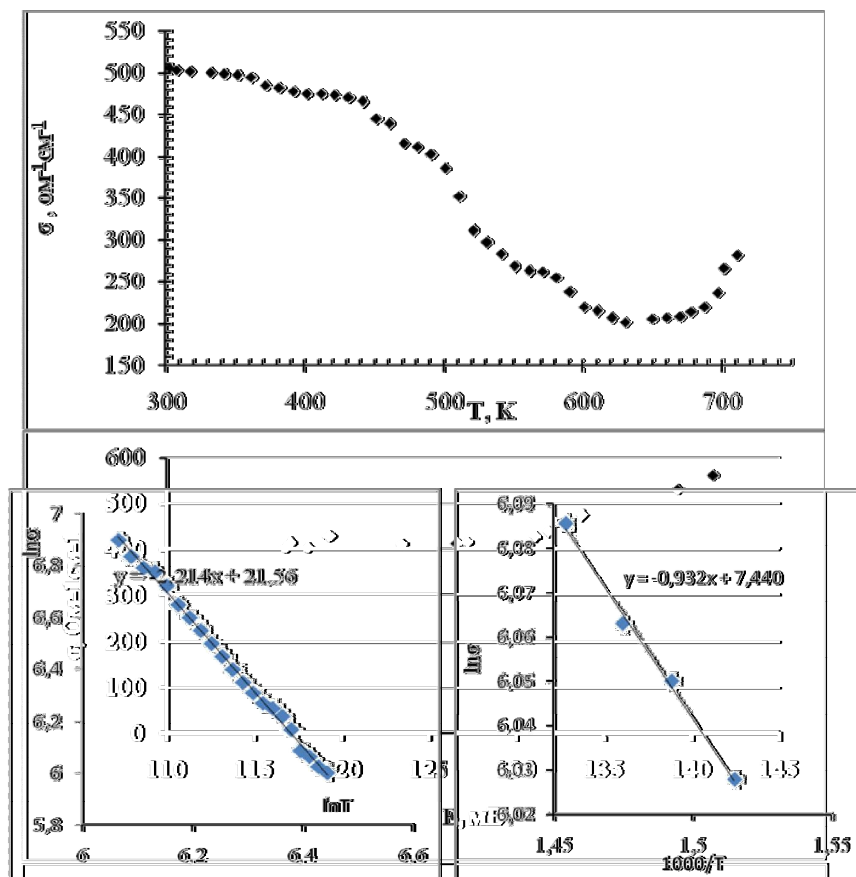


Рис. 1. Температурная зависимость электронной проводимости $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ от

Рис. 2. Температурная зависимость электронной проводимости сплава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ в интервале температур 430К-630К (верхний рис) и 660-700К

основном дырками, можно констатировать, что с ростом температуры уровень Ферми движется вглубь валентной зоны, что связано с увеличением концентрации дырок. Для анализа характера рассеяния носителей и активационных процессов были построены вспомогательные графики подобно рис. 2. Энергия активации проводимости, определенные из зависимости $\ln \sigma e(1/T)$ составляет 0,08 эВ. На верхнем графике рис.2 представлены температурные зависимости твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ в координатах $\ln \sigma e(\ln T)$. Если считать, что падение проводимости с температурой обусловлено только снижением подвижности μ_e носителей, из графика следует $\mu_e \sim T^{-2,2}$, что свидетельствует о преобладании в $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ рассеяния на ионах примеси.

На рис. 3 показаны температурные зависимости электронной проводимости твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$. Для твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ отмечаются очень высокие значения проводимости. Аналогично составу $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с ростом температуры характер электронной проводимости состава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ меняется от

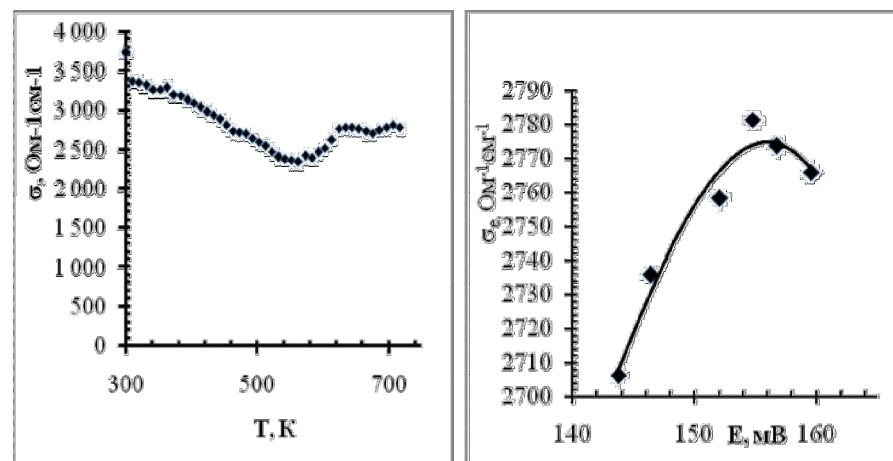


Рис. 3. Температурная зависимость электронной проводимости $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ от температуры (нижний график) и зависимость электронной проводимости $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ от температурного изменения уровня Ферми в интервале температур от 620К до 720К

металлического к полупроводниковому при температуре 550К. Анализ

характера рассеяния и процессов активации при помощи вспомогательных графиков дает, что энергия активации проводимости, определенные из зависимости $\ln \sigma e(1/T)$ составляет 0,1 эВ, а падение проводимости с

температурой обусловлено снижением подвижности μ_e носителей, по зависимости $\mu_e \sim T^{-0,7}$, что свидетельствует о преобладании в $\text{Cu}_2\text{S}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ рассеяния на фононах.

Литература

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Под. ред. Н.Х. Абрикосова. - М.: Наука, 1975. - 219 с.
2. I. Iokota. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V.16, N 11. P.2213 - 2220.
3. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия. 1978. 312 с.

УДК 004.93

ПРОГРАММНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ДАННЫХ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СКВАЖИН

Хашпер А.Л., Линд Ю.Б.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время данные геофизических исследований скважин, в частности, каротажа, представляются в электронном виде, пригодном для их компьютеризированной обработки и интерпретации. Однако во многих нефтяных организациях, например, в ООО «БашНИПИнефть», накоплен большой объем каротажных диаграмм по ранее пробуренным скважинам на бумажных носителях, для которых нет количественных аналогов. Поэтому актуальной задачей является оцифровка таких данных с целью их последующего анализа.

Существующие программные продукты обработки данных ГИС позволяют осуществлять оцифровку данных, представленных в графическом виде, в полуавтоматическом режиме, что является неэффективным из-за влияния человеческого фактора и необходимости обработки большого объема информации. Поэтому поставлена задача разработки и программной реализации методов, позволяющих в автоматическом режиме осуществлять корректную оцифровку каротажных диаграмм.

В ООО «БашНИПИнефть» существует два вида архивных каротажных диаграмм: изображения, полученные программно, но для которых утеряны исходные данные, и диаграммы, построенные аналоговым способом на бумажных носителях. На данный момент решена задача оцифровки диаграмм, созданных программно. Их распознавание характеризуется следующими проблемами:

- различное начертание кривых (пунктир, толстые линии и т. п.),
- совпадение цветов для различных кривых (дублирование цвета),
- наличие надписей и лишних цветов,
- неоднозначность кривых (одной точке по глубине сопоставляется не всегда единственное значение каждого параметра).

Указанные проблемы решаются с использованием математических методов усреднения, интерполяции и нормировки получаемых изображений.

Усреднение требуется, если на кривой ГИС некоторым значениям глубины сопоставляется более одного значения каротажа. Это может быть вызвано начертанием кривой (толстая линия) либо некорректной увязкой нескольких кривых (рис. 1).

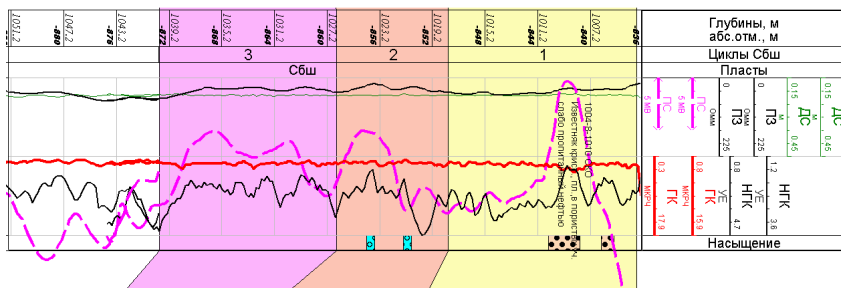


Рис. 1. Пример некорректной увязки кривых ГИС

В программе усреднение реализуется следующим образом. Пусть глубине x соответствует n значений каротажа y_1, y_2, \dots, y_n , где $y_1 < y_2 < \dots < y_n$. Тогда в качестве значения каротажа, соответствующего глубине x , выбирается $y_{n/2}$.

Кривые ГИС требуется интерполировать, если они разрывны (в данном случае это означает, что для некоторых значений глубины нет соответствующего значения кривой ГИС), что может наблюдаться по следующим причинам:

- 1) пунктирное начертание кривой;
- 2) две кривые пересекаются, вследствие чего точки одной кривой перекрываются точками другой;
- 3) некоторые точки кривой были утеряны в процессе оцифровки.

Устранить разрывность кривой можно путем интерполяции. В общем виде задача интерполяции заключается в следующем. На отрезке $[a, b]$ заданы $n+1$ точки $x_i = x_0, x_1, \dots, x_n$, которые называются узлами интерполяции, и значения некоторой функции $f(x)$ в этих точках

$$f(x_0) = y_0, f(x_1) = y_1, \dots, f(x_n) = y_n. \quad (1)$$

Требуется построить функцию $\Phi(x)$ (интерполяционная функция), принадлежащую известному классу и принимающую в узлах интерполяции те же значения, что и $f(x)$, т. е. такую, что

$$\Phi(x_0) = y_0, \Phi(x_1) = y_1, \dots, \Phi(x_n) = y_n \quad (2)$$

В такой общей постановке задача может иметь бесконечное множество решений или совсем не иметь решений.

Однако эта задача становится однозначной, если вместо произвольной функции $\Phi(x)$ искать полином $\varphi(x)$ (интерполяционный полином) степени не выше n , удовлетворяющий условиям (2), т. е. такой, что

$$\varphi(x_0) = y_0, \varphi(x_1) = y_1, \dots, \varphi(x_n) = y_n. \quad (3)$$

Полученную интерполяционную формулу

$$\varphi(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_1 x + a_0 \quad (4)$$

обычно используют для приближенного вычисления значений данной функции $f(x)$ для значений аргумента x , отличных от узлов интерполяции. Такая операция называется интерполяцией функций.

Различают два вида интерполяции:

- 1) глобальная – соединение всех точек $f(x)$ единым интерполяционным полиномом;
- 2) локальная – соединение точек отрезками прямой (по двум точкам), отрезками параболы (по трем точкам) [1, с. 4].

В данной работе применяется простейший вид локальной интерполяции – линейная интерполяция: заданные точки соединяются прямолинейными отрезками. Для каждого из интервалов в качестве уравнения интерполяционного полинома используется уравнение прямой, проходящей через две точки. В частности, для i -го интервала уравнение прямой, проходящей через две точки $(x_i, y_i), (x_{i+1}, y_{i+1})$ принимает вид:

$$\frac{y - y_i}{y_{i+1} - y_i} = \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i} \quad (5)$$

Следовательно, $y = a_i x + b_i$, $x_i \leq x \leq x_{i+1}$, где

$$a_i = \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i}, b_i = y_i - a_i x_i \quad (6)$$

В дальнейшем планируется применять более совершенные методы интерполирования.

Нормировка – это корректировка ряда (вектора) значений в соответствии с некоторыми функциями преобразования, приведение кривых к стандартным условиям измерений.

В заголовке каротажной диаграммы указываются границы изменения каждого из приведенных видов ГИС (рис. 2).

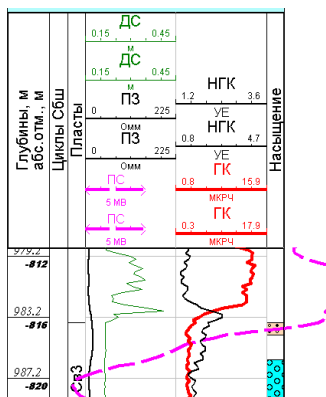


Рис. 2. Заголовок каротажной диаграммы

При считывании кривой ей сопоставляются координаты в пикселах. Необходимо привести эти значения к реальным (т.е. по ширине значения должны изменяться в соответствии с границами для данного каротажа, а по длине – в соответствии с заданной глубиной). Следовательно, необходимо выполнить преобразование координат по следующим формулам:

$$X = (X_{\max} - X_{\min}) \frac{P - P_{\min}}{P_{\max} - P_{\min}} + X_{\min} \quad (7)$$

где X_{\min} и X_{\max} – соответственно, минимальное и максимальное значения каротажа (в соотв. ед. изм.),

P_{\min} и P_{\max} – соответственно, минимальное и максимальное значения соответствующей кривой в ширину (в пикселах),

X и P – соответственно, текущее значение каротажа (в соотв. ед. изм.) и абсциссы соответствующей точки кривой (в пикселах);

$$Y = (Y_{\max} - Y_{\min}) \frac{I - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} + Y_{\min} \quad (8)$$

где Y_{\min} и Y_{\max} – соответственно, минимальное и максимальное значения глубины (в метрах),

I_{\min} и I_{\max} – соответственно, минимальное и максимальное значения соответствующей кривой в длину (в пикселах),

Y и I – соответственно, текущее значение глубины (в метрах) и ординаты соответствующей точки кривой (в пикселах).

Значения кривых ГИС, полученные по формулам (7)-(8), можно использовать для дальнейшей интерпретации.

Разработанная программа производит попиксельное считывание графического файла, используя функции обработки растровых изображений программной среды Borland C++ Builder, распознает цветные пиксели с помощью RGB-модели, создает массивы данных по числу цветов и оцифровывает изображение с учетом выше перечисленных особенностей (рис. 3-4). В результате получается векторное представление каротажной диаграммы, которое имеет цифровой вид, пригодный для печати или записи на электронные носители.

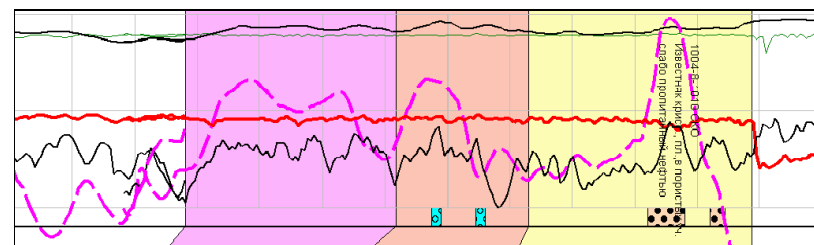


Рис. 3. Исходная каротажная диаграмма (фрагмент)

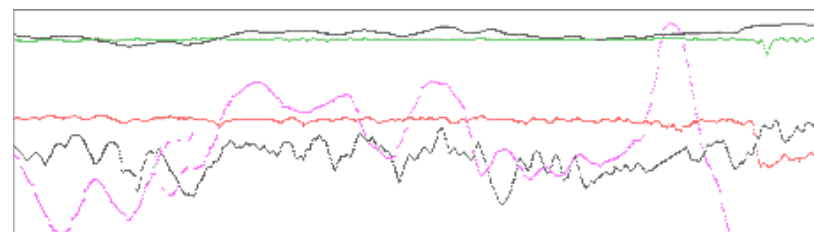


Рис. 4. Изображение, полученное в результате работы программы

В дальнейшем планируется реализовать оцифровку каротажных диаграмм, построенных аналоговым способом на бумажных носителях. Характерными проблемами при оцифровке изображений такого типа являются необходимость считывания рукописного текста, которым

подписаны глубины и «шапка» диаграммы (рис. 5), и неоднородность масштаба по глубине, возникающая при сканировании с бумажных носителей. Для решения указанных проблем планируется применять нейронные сети, одно из направлений теории искусственного интеллекта.

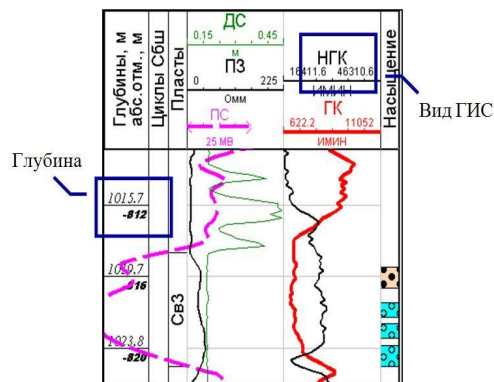


Рис. 5. Символы, которые необходимо распознавать на диаграмме

Литература

1. Ханова А. А. Интерполяция функций. Методическое пособие для студентов Института информационных технологий и коммуникаций. Астрахань: изд-во АГТУ, 2001. – 22 с.

© Хашпер А.Л., Линд Ю.Б., 2013 г.

ВОЗМОЖНОСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В УТОЧНЕНИИ СЕЙСМО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Шабрина Ю.А.

БашГУ, ООО НПЦ «Геостра», г. Уфа, Россия

На сегодняшний день на различных этапах геолого-разведочных работ на месторождениях нефти и газа все больше внимания к себе привлекает процедура геологического моделирования, основывающегося на данных 3D сейсморазведки, геологической информации и данных ГИС. Для количественного прогноза свойств пластов-резервуаров в качестве основных процедур применяются сейсмическая инверсия и динамический анализ с применением нейронных сетей. Инверсия сейсмического куба в куб акустического импеданса с использованием скважинных кривых позволяет экстраполировать коллекторские свойства в межскважинное пространство и перейти от сейсмоакустического представления данных сейсморазведки к пластовой модели среды. Динамический анализ является ведущим инструментом в выявлении характерных признаков отображений в волновой поле изменение петрофизических параметров. Для моделирования каротажных кривых, создания трехмерных объемов петрофизических свойств применяются нейронные сети, а соответствующее распределение ошибок бывает полезно при оценки рисков.

В представленной работе рассмотрены геологические результаты интерпретации сейсмических данных МОГТ-3D, иллюстрирующие возможности динамического анализа. Результаты работы в комплексе со скважинными данными позволяют создавать и уточнять сейсмогеологические модели месторождений и давать рекомендации на бурение.

Для прогнозирования свойств коллекторов в межскважинном пространстве и уточнения модели строения продуктивных пластов на двух месторождениях Самарской области по терригенным пластам нижневизейского яруса применялась технология пересчета сейсмического куба, кубов атрибутов и импеданса в кубы петрофизических параметров на основе комплексного использования сейсмических и промыслово-геофизических данных.

Сложность работы обусловлена геологическим строением района исследования, относящегося к западной части Бузулукской впадины. Важнейшим этапом в развитии изучаемой территории стало заложение во второй половине позднефранского времени Камско-Кинельской системы прогибов (ККСП), которая представляла собой глубокие депрессии с относительно широким и пологим дном и узкими крутыми бортами в рельефе дна фаменского бассейна. Большое влияние на формирование

структурного плана изучаемой площади оказал Мухано-Ероховский внутриформационный прогиб ККСП.

Наибольшее внимание было уделено отложениям бобриковского горизонта визейского яруса (C1bb), к кровле которого приурочен отражающий горизонт «У». Общая толщина терригенных отложений нижнего карбона в пределах изучаемой площади увеличивается в северо-восточном направлении от 30 м до 150 м в сторону осевой зоны Мухано-Ероховского прогиба. Сложенный песчаниками, алевролитами и глинами бобриковский горизонт в юго-западной части площади представлен пластами Б₂ и Б₃ (отложения мелководного шельфа), а на северо-востоке пластами-аналогами С1 и С1а (отложения относительно глубоководного шельфа). Разница в индексации пластов аналогов связана с особенностями условий осадконакопления. Граница фациального замещения пластов бобриковского горизонта хорошо выделяется по данным сейсмофациального анализа, представленным на рис. 1.

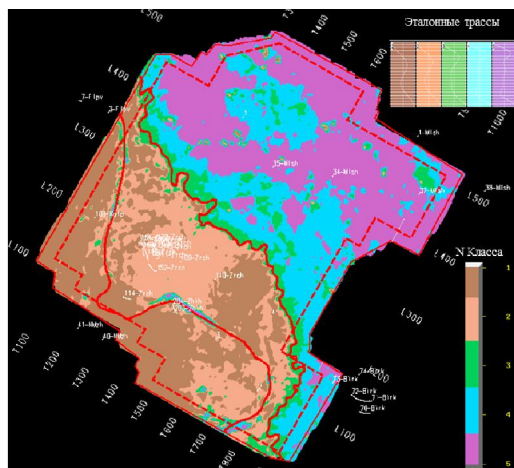


Рис. 1. Карта-схема классификации по форме записи в интервале терригенных отложений нижнего карбона

Комплексная сейсмогеологическая интерпретация данных состояла в построении куба акустического импеданса, динамической обработке данных сейсморазведки 3D с использованием априорной информации по скважинам и построении прогнозного куба бпс в толще терригенных пластов нижневизейского яруса.

Инверсия выполнялась в программе STRATA интерпретационного комплекса GEOVIEW (CGGVeritas Hampson-Russell) на основе

сейсмического куба и данных акустического и плотностного каротажей по скважинам. Динамическая обработка данных сейсморазведки 3D с использованием априорной информации по скважинам и построение прогнозного куба бпс выполнялись в программе EMERGE интерпретационного комплекса GEOVIEW. Данный пакет позволяет оценивать корреляционные связи и находить оптимальную атрибутивную группу, которая с наибольшей точностью позволяет смоделировать кривую искомого петрофизического параметра по скважинам и производит свертку, оцененную по суммарному весу набора атрибутов, распространяя зависимость на объем сейсмических данных 3D в заданном целевом интервале.

Перед использованием каротажных кривых была проведена оценка их качества, калибровка и фильтрация от высокочастотных шумов, а также синтезирование кривых в недостающих интервалах записи. Использовались данные акустического каротажа по 11 скважинам, данные плотностного каротажа – по 9 скважинам. Кроме того, были получены расчетные кривые акустического (5 скважин) и плотностного каротажей (9 скважин).

В результате тестирования атрибутивных связей была выбрана группа из трех атрибутов по совокупному признаку наименьшей погрешности по результатам тестирования атрибутов по всем скважинам (Training Error) и по методу валидации (Validation Error), включающая трассу акустического импеданса и два варианта сейсмической трассы с низкочастотным фильтром. Далее к выбранной атрибутивной группе был применен алгоритм нейронных сетей Neural Network и получена сходимость между исходными и прогнозными кривыми бпс со средним по скважинам коэффициентом корреляции 0,79. Таким образом, на основе полученной зависимости был рассчитан прогнозируемый куб бпс, который использовался для оценки геологических особенностей строения продуктивного пласта Б₃ бобриковского горизонта. На рис. 2 представлен фрагмент куба бпс в интервале бобриковских отложений.

Для поиска корреляционных зависимостей с дальнейшим построением карт прогнозных петрофизических параметров анализировались куб акустического импеданса, динамические параметры сейсмической записи (амплитудные и частотные параметры, карты классификаций форм записи и тд.), а также рассчитанный куб бпс. Для построения прогнозной карты эффективных толщин по пласту Б₂ (С1) бобриковского горизонта использовалась карта изопакит между отражающими горизонтами «У» и «Т», представленная на рисунке 2, характеризующаяся хорошей связью между общими и эффективными толщинами пласта и позволяющая учесть в межскважинном пространстве закономерности распространения песчаников в соответствии с условиями палеорельефа бассейна осадконакопления.

Коллекторы пласта B_3 бобриковского горизонта выделяется не во всех скважинах исследуемой площади, что проиллюстрировано на рис. 3. Области замещения коллекторов пласта B_3 были выделены по пониженным значениям распределения параметра бпс (от 0 до 0,18) и скважинным данным.

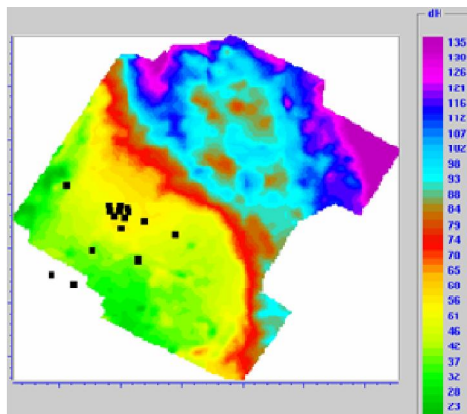


Рис. 2. Карта изопахит между отражающими горизонтами «У» и «Г»

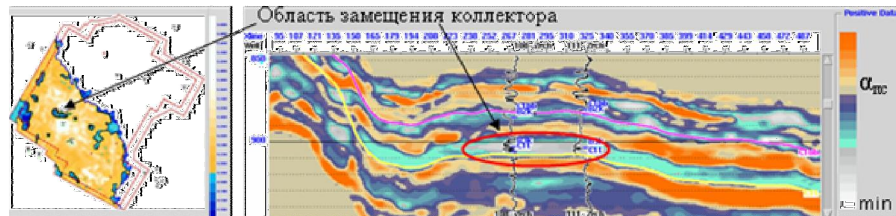


Рис. 3. Выделение областей замещения коллекторов пласта B_3 бобриковского горизонта по прогнозируемому кубу бпс

В результате проведенного впервые на данном участке прогноза объемного распределения фильтрационно-емкостных свойств пластов-резервуаров были уточнены области развития пластов B_2 (С1) и B_3 (С1) и построены карты эффективных толщин и пористости. Результаты данного исследования в дальнейшем использовались в уточнении геологической модели месторождений. Современные технологии полевых исследований, обработки и интерпретации сейсморазведочных работ позволяют с высокой степенью достоверности осуществлять построение геологических моделей территорий и месторождений.

Литература

1. Лозин Е.В. Глубинное строение и нефтегазоносность Волго-Уральской области и смежных территорий. «Литосфера», 2002, №3, с. 46-68.
2. Кинос Д.Г., Кашеев Д.Е., Гриценко А.М. Прогноз пористости сложнопостроенных коллекторов по результатам сейсмической инверсии.
3. Кошовкин И.Н., Белозеров В.Б. Отображение неоднородностей терригенных коллекторов при построении геологических моделей нефтяных месторождений.

**ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ
ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$**

¹Шакиров Р., ¹Ишембетов Р.Х., ²Нурахметов Т.Н.

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, Казахстан

В работе исследована зависимость электронной проводимости от температуры для наноструктурированного состава и проведено сравнение с аналогичной зависимостью в крупнозернистых составах.

Образцы для исследований были получены в лаборатории физики полупроводников физико-технического института БашГУ. Химический рентгеноспектральный анализ проводился в лаборатории электронной микроскопии ИПСМ РАН, рентгенофазовый анализ - на дифрактометре ДРОН-7 в ФТИ БашГУ.

Наиболее известный метод синтеза халькогенидов меди и серебра – это высокотемпературное спекание элементарных веществ в откачанных до высокого вакуума пирексовых или кварцевых ампулах [1]. Преимущество метода – это надежность, высокая чистота получаемого вещества; недостаток – трудоемкость, необходимость дальнейшей гомогенизации полученных пексов, невозможность синтеза одновременно большого количества материала. Для стадии лабораторных исследований материала метод себя вполне оправдывает, поэтому в рамках данной работы он и был принят за основу. $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ был приготовлен нами также методом твердотельного синтеза, но реакция осуществлялась не в вакууме, а в среде аргона.

Для получения порошка с наноразмерными частицами использовалась установка, основанная на электрогидродинамическом эффекте. Предварительно измельченный в агатовой ступке до размеров частиц 100-150 мкм порошок помещался в жидкость (ацетон, спирт) и многократно подвергался воздействию электрогидравлического удара. Из фракции полученного порошка со средним размером зерен около 50-100 нм были спрессованы образцы для исследования электрофизических свойств. Образцы для измерений термо-э.д.с., электропроводности и теплопроводности получали холодным прессованием из порошка с последующим спеканием при высокой температуре.

Образцы для измерений коэффициента термо-э.д.с. и электропроводности готовили в виде параллелепипеда с размерами $2,5 \times 0,5 \times 0,3$ см.

В работе использовался метод измерения парциальной электронной проводимости, предложенный японским исследователем Йокотой в 60-х

годах прошлого века [2]. Существенным предположением, лежащим в основе применимости метода, является допущение о постоянстве химического потенциала катионов при протекании электронного тока через смешанный электронно-ионный проводник типа Cu_2S в ячейке



Основанием для такого предположения служит структурная разупорядоченность изучаемых материалов, которая обеспечивает практическую независимость степени разупорядоченности катионов от небольших изменений концентрации металла по длине образца.

При пропускании постоянного тока через ячейку (II) ионный ток блокируется на границах образца инертными графитовыми электродами, что приводит к возникновению концентрационной поляризации.

В момент включения тока в проводимости участвуют все носители заряда (дырки, ионы), но со временем поток катионов к катоду под действием приложенного электрического поля уравнивается обратным диффузионным потоком катионов, вызванным возникшим градиентом концентрации. Таким образом, в стационарном состоянии ток в образце переносят только дырки. При включении и выключении постоянного тока через ячейку типа (II) происходит установление и спад концентрационной поляризации в образце. Известно, что разность потенциалов U_0 между двумя электронными зондами в момент включения тока определяется полной проводимостью образца $\sigma_s = \sigma_e + \sigma_i$:

$$U_0 = \frac{Il}{S(\sigma_i + \sigma_e)}. \quad (4.2.1)$$

В стационарном состоянии разность потенциалов U_e^∞ между электронными зондами описывается выражением:

$$U_e^\infty = \frac{kT}{e} \ln \frac{1+a}{1-a}, \quad (4.2.2)$$

где параметр a определен равенством $a = eIl/2SkT\sigma_e$. (4.2.3)

При $a \ll 1$ имеем

$$U_e^\infty = \frac{Il}{\sigma_e S}. \quad (4.2.4)$$

Отсюда для электронной проводимости σ_e получаем:

$$\sigma_e = \frac{Il}{SU_e^\infty}, \quad (4.2.5)$$

где l - расстояние между зондами; S - площадь поперечного сечения образца; I - сила тока. Выбор значения силы тока для измерений производился с учетом условия $a \ll 1$.

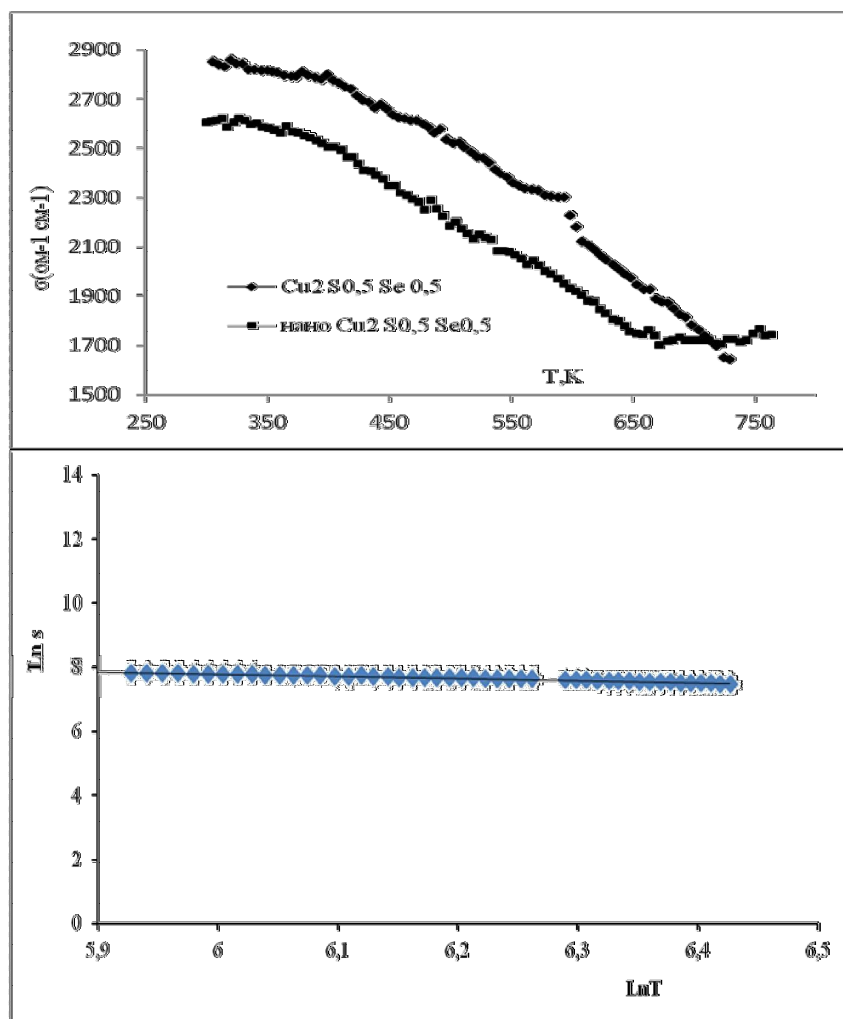


Рис. 1. Температурная зависимость электронной проводимости твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$

Электронная проводимость измерялась четырехзондовым методом при двух направлениях тока для исключения вклада термо – эдс в разность потенциалов между измерительными зондами.

На рис. 1 показаны температурные зависимости электронной проводимости твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Высокие значения электронной

проводимости сразу позволяют предположить вырожденность ансамбля электронных дырок. Также видно, что измельчение зерен до наноразмеров для состава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ приводит к снижению электропроводности. Если не учитывать квантовые эффекты, объяснением снижения проводимости может служить снижение подвижности дырок за счет роста рассеяния на границах зерен. Сопротивление межкристаллитных прослоек больше сопротивления объема зерен, и увеличение числа межкристаллитных прослоек при уменьшении размеров зерен должно приводить к снижению проводимости в наноструктурированном образце. Начиная с температуры 650-660 К для наноструктурированного образца состава $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ происходит изменение характера проводимости: металлический характер проводимости меняется полупроводниковый

Анализ температурной зависимости электронной проводимости на рис.1 по графику в координатах $\ln \sigma$ от $\ln T$ в предположении постоянства концентрации носителей дает, что в температурном интервале от 375К до 650К преобладает рассеяние на фононах

Литература

1. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
2. I. Iokota. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V.16, N 11. P.2213 - 2220.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВНУТРИПЛАСТОВОГО ГОРЕНИЯ В СЛУЧАЕ ОДНОРОДНОГО И ИЗОТРОПНОГО ПЛАСТА

Шарипов А.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В последнее время усиливается интерес к тепловым методам разработки нефтяных месторождений, в большей мере это относится к внутрипластовому горению. С одной стороны, это связано с необходимостью извлечения вязких и высоковязких нефтей из пластов, запасы которых только в РФ насчитывается более чем в 800 месторождениях, и, с другой, низким коэффициентом нефтеизвлечения из сложно-построенных коллекторов традиционными методами воздействия.

Механизм вытеснения нефти при внутрипластовом горении можно описать следующим образом. По мере перемещения фронта горения в пласте формируется несколько характерных отчетливо выделяющихся температурных зон (рис 1) [1].

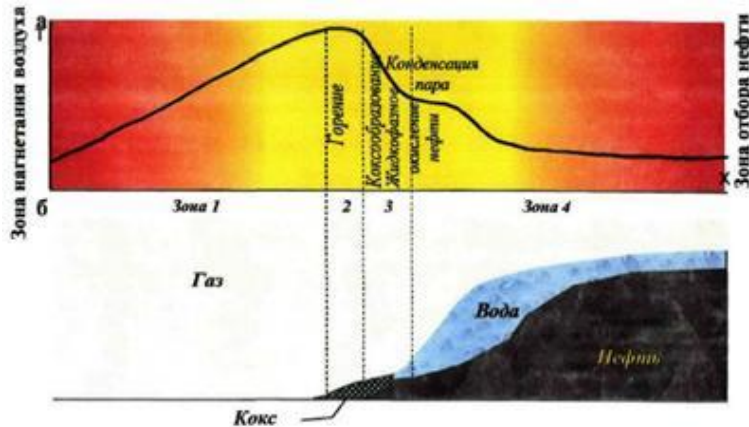


Рис. 1. Профиль температуры (а) и насыщенности (б) при перемещении фронта горения в пористой среде

Зона 1. В этой области пласта уже произошло горение, и она совершенно освобождена от нефти.

Зона 2. Зона горения. Температура в этой зоне определяется в основном свойствами и количеством твердых и газообразных веществ, и находится в пределах от 400 до 600 °С.

Зона 3. Зона коксования. Тяжелые фракции, которые не были смещены и переведены в газообразное состояние, подвергаются пиролизу.

Зона 4. Зона конденсации. Происходит конденсации легких фракции нефти и воды. Явления испарения – конденсации способствуют переносу тепла.

Уравнение массового баланса для нефти [2]:

$$\phi \frac{\partial \rho_1 S_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_1 \frac{K k_1}{\mu_1} \frac{\partial p}{\partial x} \right) - J_1 \quad (1)$$

Уравнение массового баланса для воды [2]:

$$\phi \frac{\partial \rho_2 S_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_2 \frac{K k_2}{\mu_2} \frac{\partial p}{\partial x} \right) - J_2 \quad (2)$$

Уравнение массового баланса для газа [2]:

$$\phi \frac{\partial \rho_3 S_3}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_3 \frac{K k_3}{\mu_3} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + J_1 + J_2 \quad (3)$$

Уравнение баланса энергии (без учета тепловых потерь) [2]:

$$C_* \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_* \frac{\partial T}{\partial x} \right) - V_* \frac{\partial T}{\partial x} + J_1 (Q_1 - \eta_{31} Q_2) - J_2 Q_2 \quad (4)$$

$$J_1 = \phi A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) M_1 \left(\frac{p_1}{M_1}\right)^n S_1^n (p_{O_2})^m \quad (5)$$

$$J_2 = a(p_s(T) - p_{31}) \quad (6)$$

Здесь: J_1 - скорость изменения массы нефти в единице объема среды в процессе окисления нефти, $\text{kg}/(\text{m}^3\text{Чс})$; J_2 - скорость изменения массы воды в единице объема среды в процессе испарения воды, $\text{kg}/(\text{m}^3\text{Чс})$. ρ, S, k, μ - плотность, насыщенность, фазовая проницаемость, вязкость; C_* - суммарная теплоемкость пласта; λ_* - суммарная теплопроводность пласта; V - скорость фильтрации; Q_1, Q_2 - удельные теплоты реакции горения и испарения воды; η - стехиометрический (массовый) коэффициент; p_{O_2}, P_{31} - парциальное давление кислорода и пара; $p_s(T)$ - давление насыщенных паров воды; a - коэффициент, который находится из уравнения Герца – Кнудсена.

Система уравнений (1) – (4) решалась с помощью конечно – разностных методов. Была составлена программа, позволяющая моделировать процесс внутрипластового горения в различные моменты времени.

Приведу результаты расчета. В качестве проверки использовалась следующая модель. Значения параметров на нагнетательной скважине: $T=300\text{K}$; $P=90$ атм; $S_n=0$; $S_v=0,5$; $S_r=0,5$; $f_{пар}=0$; $f_O=0.5$. Значения параметров на добывающей скважине: $T=300$ К; $P=80$ атм. Начальные значения параметров в пласте: $S_n=0,5$; $S_v=0,2$; $S_r=0,3$; $f_{пар}=0$; $f_O=0$. Расстояние между скважинами: 10 м. Время расчета: 10 часов.

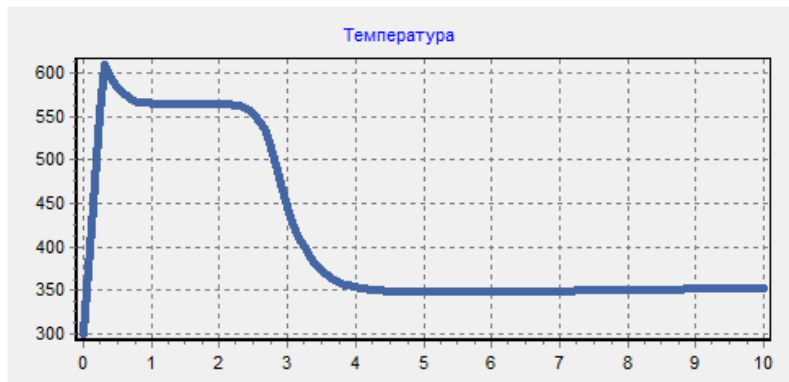


Рис. 2. Распределение температуры (К)

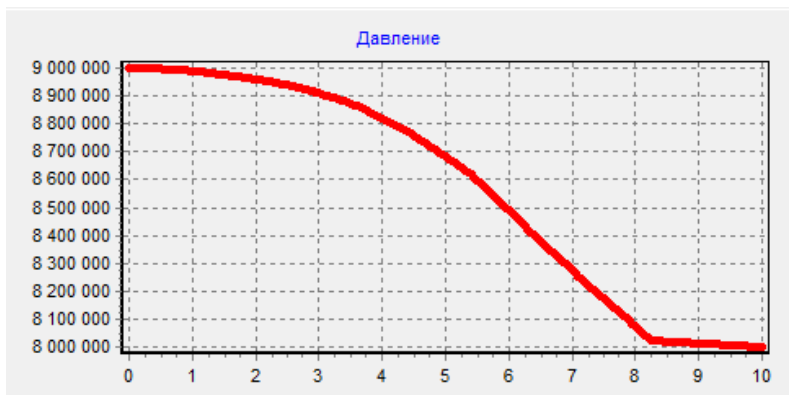


Рис. 3. Распределение давления (Па)

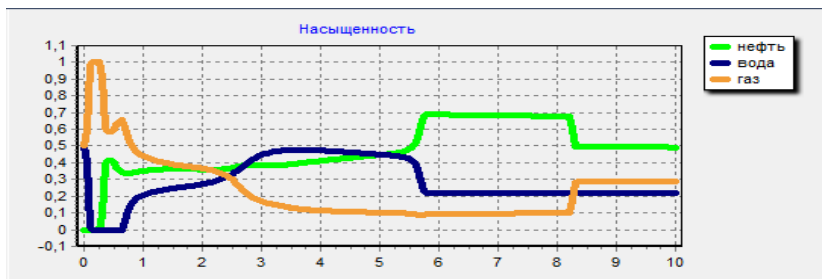


Рис. 4. Распределение насыщенности

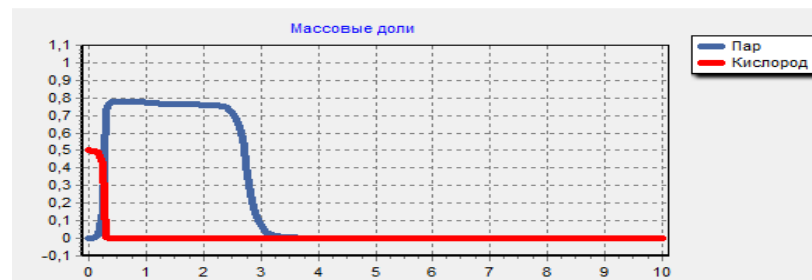


Рис. 5. Распределение массовых долей пара и кислорода в газе

Из расчетов видно, что температура горения при данных условиях составляет около 620 К. За 10 часов фронт горения сместился на 0,5 метра. После фронта горения наблюдается паровое плато размером около 2 метров, связанное с конденсацией пара. На графике насыщенности видны валы нефти и воды, связанные с конденсацией пара и вытеснением нефти и воды. Из рис. 5 видно, что кислород поглощается полностью.

Полученные результаты позволяют оценить скорость продвижения фронта горения, изменение температуры пласта, увеличение и уменьшение дебита (связанное с продвижением вала нефти), оценить расход воздуха.

Литература

1. Ямбаев М.Ф. Основные особенности термогазового метода увеличения нефтеотдачи применительно к условиям сложнопостроенных коллекторов. Дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Москва, 2006 г.
2. Богданов И. И. Численное моделирование возникновения и распространения очага внутрипластового горения. Дис. на соиск. учен. степ. канд. физ. – мат. наук. Москва 1983 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Абдрахманов Н.И. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИСУЛЬФОНА	3
Абдрахманова Л.Р., Акманова Г.Р., Самарбаева Г.И. ИЗУЧЕНИЕ ДВУМЕРНОГО СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА CuCrS_2	8
Акчурина А.Г. Караваева М.В., Абрамова М.М. ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВСЕСТОРОННЕЙ КОВКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ 110X18М-ШД	13
Альмухаметов Ф.А., Низаева И.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕНАСЫЩЕННОЙ МОДЕЛИ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ ОТ КОЭФФИЦИЕНТА ПОРИСТОСТИ	18
Альмухаметова А.Р., Мирошниченко В.Ю., Сельтикова Е.В. ТЕЧЕНИЕ ВОДОУГЛЕВОДОРОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЧЕРЕЗ МИКРОКАНАЛЫ ПЕРЕМЕННОГО ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ	22
Афанасьев Д.К., Мухутдинов В.К., Назаров В.Ф. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ СКОРОСТЕЙ ПОТОКА ЖИДКОСТИ В НАГНЕТАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИНАХ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ТЕРМОДЕБИТОМЕРОМ	26
Белошицкий Т.А., Низаева И.Г. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ ГАЗОВОГО ГИДРАТА	31
Бикбулатов А.Р. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЫЛЬЕВ НАСЕКОМЫХ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ	37
Бухаров А.Р., Зайцев Д.Б., Мухутдинов В.К., Назаров В.Ф. ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ ТОЧКИ ИНВЕРСИИ ОТ СКОРОСТИ ПОТОКА ЗАКАЧИВАЕМОЙ ВОДЫ В НАГНЕТАТЕЛЬНОЙ СКВАЖИНЕ	43

Бухмастова С.В., Хисамов А.А., Бухмастова Е.В., Мусин А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ ПОЛЯ НА ВОДО- УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СРЕДЫ	47
Валитова Э.В., Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Валитов В.А. СВАРКА ДАВЛЕНИЕМ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ	52
Габдрахманова Л.А. ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КОБАЛЬТЕ	56
Габдуллин А.Н., Ишембетов Р.Х., Ногай А.С. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$	61
Габдуллин А.Н., Ишембетов Р.Х., Ногай А.С. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕРМО-ЭДС ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$.	67
Габидуллин Т.Р., Ишембетов Р.Х., Нурахметов Т.Н. ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	71
Гараев М.Р., Закиров М.Ф. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ ВОДЫ ПРИ ИЗВЕСТНОМ УРОВНЕ ЖИДКОСТИ В СТВОЛЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ СКВАЖИНЫ	74
Гатауллин Р.М., Вахитова Г.Р., Азаров П.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ «НЕДОВСКРЫВШИХ» СКВАЖИН	76
Ильясов Р.Р., Автокротова Е.В., Маркушев М.В. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ШВА ПРИ СВАРКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ЛИТЕЙНОГО И ДЕФОРМИРУЕМОГО АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	79
Ишембетов Р.Х., Шакиров Р., Ногай А.С. ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИОННАЯ ТЕРМО-ЭДС ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	85
Ишембетов Р.Х., Шакиров Р., Ногай А.С.	91

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ $Cu_2S_{0.15}Se_{0.85}$, $Cu_2S_{0.85}Se_{0.15}$, $Cu_2S_{0.5}Se_{0.5}$

Каримова И.М. 95
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Кильдибаева С.Р. 101
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПОЛНЕНИЯ КУПОЛА-СЕПАРАТОРА НЕФТЬЮ

Кильдибаева С.Р., Хасанов М.К. 107
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОТБОРА ГАЗА ИЗ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ, ЧАСТИЧНО НАСЫЩЕННОЙ ГАЗОГИДРАТОМ

Лопатюк А.В. 111
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ 8-КАНАЛЬНОГО ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКОГО РАЗВЕТВИТЕЛЯ

Лопатюк А.В., Шамсутдинова Л.Р. 118
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОКАНАЛЬНОЙ ВОЛП С УСИЛИТЕЛЕМ EDFA

Мажитова Ф., Ишембетов Р.Х., Кутербекоев К.А. 122
ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС $Cu_2Se_{0.25}Te_{0.75}$

Мингазова Р.Ф., Измаилов Р.Н. 126
ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕРНЫХ ДЫР МЕТОДОМ ГРАВИТАЦИОННОГО ЛИНЗИРОВАНИЯ

Мунасипов А.З., Ишембетов Р.Х., Кутербекоев К.А. 129
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН НА ПРОВОДИМОСТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ РАСТВОРОВ $Cu_2S_xSe_{1-x}$

Мунасипов А.З., Ишембетов Р.Х., Кутербекоев К.А. 134
ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $Cu_2S_{0.15}Se_{0.85}$, $Cu_2S_{0.85}Se_{0.15}$

Мунасипов А.З., Ишембетов Р.Х., Кутербекоев К.А. 138
ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu_2S_xSe_{1-x}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УРОВНЯ ФЕРМИ И РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН

Мухаметдинова О.Э., Автократова Е.В., Ситдииков О.Ш., Маркушев М.В. 143
ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1570С

Нафикова Р.А. 149
АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБВОДНИВШИХСЯ СКВАЖИН

Рысаева Л.Х.^{1,2}, Сучков С.В.¹ 153
ФАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРИЗЕРНЫХ СИГНАЛОВ В МОДЕЛИ РТ- СИММЕТРИЧНОГО ПЛАНАРНОГО КАПЛЕРА

Салихов Т.Р. 158
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА НОВЫХ ПОЛИМЕРАХ

Сельтикова Е.В. Мирошниченко В.Ю. 163
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ КОМПЬЮТЕРНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В ЗАДАЧАХ МЕДИЦИНСКОЙ ФИЗИКИ

Симанов Е.В. 167
КАЛИБРОВОЧНЫЕ РЕШЕТКИ

Султангужина А.Б.¹, Букреева К.А.², Дмитриев С.В.², Мулюков Р.Р.² 170
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА НЕОДНОРОДНУЮ УПРУГУЮ ДЕФОРМАЦИЮ НАНОПЛЕНОК И НАНОВОЛОКНА ИЗ СПЛАВОВ NiAl И FeAl

Султанова З.А., Лопатюк А.В. 177
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ОПТОВОЛОКОННОЙ СИСТЕМЫ ПЕРЕДАЧИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ШЕСТЬ ОПТИЧЕСКИХ НЕСУЩИХ

Таскаев С.В., Ульянов М.Н., Батаев Д.С., Ховайло В.В., Скоков К.П., Пелленен А.П., Васильев А.Н., Волкова О.С. 182
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ Nd и Sm, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Файзуллина А.М., Акманова Г.Р. 189
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТИТА
ЛИТИЯ LiCoO_2

Хайбуллина А.Р., Измаилов Р.Н. 195
ТОНКАЯ ОБОЛОЧКА КРОВОЙ НОРЫ ФОРМАЛИЗМ ГАРСИЯ, ЛОБО
И ВИССЕРА

Халилова Г.Г., Ишембетов Р.Х., Кутербекон К.А. 198
ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{S}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

Хашпер А.Л., Линд Ю.Б. 202
ПРОГРАММНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ДАННЫХ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ СКВАЖИН

Шабрина Ю.А. 208
ВОЗМОЖНОСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В УТОЧНЕНИИ
СЕЙСМО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Шакиров Р., Ишембетов Р.Х., Нурахметов Т.Н. 213
ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ
ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА $\text{Cu}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$

Шарипов А.М. 217
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВНУТРИПЛАСТОВОГО ГОРЕНИЯ В
СЛУЧАЕ ОДНОРОДНОГО И ИЗОТРОПНОГО ПЛАСТА

Научное издание

**VI Международная школа-конференция
для студентов, аспирантов и молодых ученых
«Фундаментальная математика
и ее приложения в естествознании»**

(Уфа, 9-13 октября 2013 г.)

**СБОРНИК ТРУДОВ
ТОМ II
ФИЗИКА**

Научные статьи

*Редактор А.Ф. Файзуллина
Корректор А.И. Николаева*

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 28.11.2013 г. Формат 60x84/16.
Усл. печ. л. 13,11. Уч.-изд. л. 13,68.
Тираж 50 экз. Изд. № 215. Заказ 16а.

*Редакционно-издательский центр
Башкирского государственного университета
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*