

Автор надеется, что предложенная модель может быть использована для изучения деформационного упрочнения, формирования и скольжения дислокационных ансамблей в ходе активного деформирования материалов, релаксационных процессов, вызванных возвратно-поступательным движением дислокаций.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] F o r e m a n J.E., M a k i n M.J. // Phil. Mag. 1966. V. 14. P. 911-924.
- [2] A l t i n t a s S., M o r r i s J.W. // Acta Met. 1986. V. 34. N 5. P. 801-816.
- [3] Дж. Х и р т, И. Л о т е. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972, 600 с.
- [4] В л а д и м и р о в В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.

Институт ядерной физики АН КазССР, Поступило в Редакцию  
Алма-Ата 20 ноября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 1 12 января 1991 г.

05.2; 05.3; 06.2

© 1991

### ОСОБЕННОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

М.А. К о р ж у е в

Одним из путей улучшения эксплуатационных характеристик химических источников тока (гальванических элементов (ГЭ), аккумуляторов) является использование суперионных проводников (СИП) либо как твердых электролитов, либо в качестве материалов электродов [1, 2].

Последнее позволяет повысить удельную электрическую емкость элемента за счет включения в токообразующие реакции не только поверхностной, но и объемной концентрации активных ионов. Особенности использования СИП в качестве материалов электродов ГЭ в настоящее время исследованы недостаточно подробно.

В настоящей работе изучены особенности ГЭ  $Cu/aq \cdot CuSO_4/Cu_{2-x}Se$ , один из электродов которого изготовлен из суперионного проводника  $Cu_{2-x}Se$  [3].

Селенид меди  $Cu_{2-x}Se$  ( $x = 0.0001-0.3$ ) представляет собой нестехиометрическое соединение переменного состава, обладающее смешанной электронной (по „дыркам“) и ионной (по меди) проводимостью ( $\sigma_p = 10^2-10^3$ ;  $\sigma_i = 10-10^4$  См/см) [4].

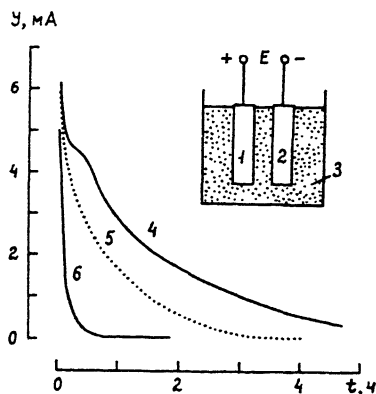
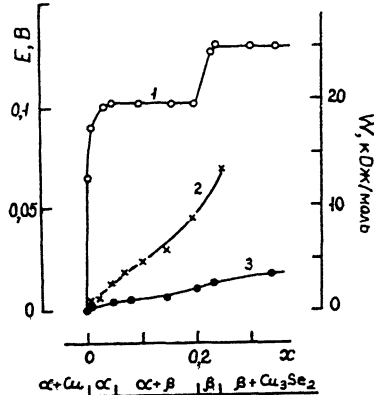


Рис. 1. Концентрационные зависимости ЭДС  $E$  (1), энергия зарядки (2) и разрядки (3) гальванического элемента  $Cu/aq \cdot CuSO_4/Cu_{2-x}Se$ .

Рис. 2. Временные зависимости тока разряда гальванического элемента: 1 -  $Cu_{2-x}Se$ , 2 -  $Cu$ , 3 -  $aq \cdot CuSO_4$ . 4 - 0.23; 5 - 0.05; 6 - 0.01.

Высокая диффузионная подвижность меди в  $Cu_{2-x}Se$  (коэффициент диффузии  $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) делает материал удобным модельным объектом для подобного рода исследований.

ЭДС  $E$  гальванического элемента

$$Cu/aq \cdot CuSO_4/Cu_{2-x}Se \quad (1)$$

дается выражением

$$E = -\frac{\mu_{Cu}^1 - \mu_{Cu}^0}{ze} = -\frac{\Delta G}{zF}, \quad (2)$$

где  $\mu^{1,0}$  - химические потенциалы атомов меди в образцах  $Cu_{2-x}Se$  и в металлической меди,  $\Delta G$  - соответствующая разность свободных энергий,  $ze$  - заряд, переносимый ионами меди в электролите ( $z = 2$ ),  $e$  - элементарный заряд,  $F$  - число Фарадея [5].

Величину  $E$  измеряли при температуре  $T = 300 \text{ К}$  цифровым вольтметром Ш-68002-01 со входным сопротивлением  $R_{вх} > 100 \text{ МОм}$  (кривая 1 на рис. 1). Кривая  $E = F(x)$  имела немонотонный характер, связанный с происходящими в образцах при изменении их состава фазовыми превращениями [3, 6]. Соответствующие фазовые поля указаны на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что плато на кривой 1 при  $E = 0.103$  и  $0.129 \text{ В}$  связаны с существованием двухфазных областей ( $\alpha + \beta$ ) и ( $\beta + Cu_3Se_2$ ). На рис. 1 дан также пересчет по формуле (2) величины  $E$  в свободную энергию ячейки  $\Delta G = W$ , соответствующую максимальной работе, которую можно получить при разрядке ГЭ (1) [5].

Экспериментально величину  $W$  определяли как интеграл  $W = \int_0^t y \cdot u dt$ , исходя из напряжения  $u$  и тока разряда  $y$  ГЭ.

Внутреннее сопротивление ГЭ составляло  $R_{вн} \sim 20$  Ом, постоянная времени диффузии подвижной меди в электроде из  $Cu_{2-x}Se$  ( $m \sim 0.1$  г)

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D} = 25-100 \text{ с}, \quad (3)$$

где  $l = 0.5-1$  мм - толщина использованных образцов.

Кривые тока разряда ГЭ для образцов  $Cu_{2-x}Se$  различного состава приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что с ростом  $x$  время разрядки ГЭ и величина  $W$  возрастают (кривые 4-6). При полном разряде ГЭ с различными  $x$  величины  $u, y \rightarrow 0, x \rightarrow 0.0001$ , а в образцах стабилизировалась  $\alpha$ -фаза.

Для ГЭ с  $x > 0.05$ , проходящих в процессе разряда двухфазную область ( $\alpha + \beta$ ), наблюдали частичную стабилизацию тока разряда (замедление спада тока - кривая 4 на рис. 2), связанное с условием  $E = const$  в двухфазной области ( $\alpha + \beta$ , кривая 1 на рис. 1). Эффект полной стабилизации тока разряда можно, видимо, наблюдать при условии  $y \rightarrow 0$ .

Для сплавов всех составов энергия разряда ГЭ была существенно меньше теоретической ( $W_{разр} \ll \Delta G$ , кривые 1 и 3 на рис. 1).

Замеченное соотношение связано, по-видимому, с тем, что значительная часть свободной энергии заряженного ГЭ  $\Delta G$  расходуется на необратимое изменение химического и фазового состава  $Cu_{2-x}Se$  при  $x \rightarrow 0.0001$ .

Зарядку ГЭ производили путем экстракции подвижной меди из  $Cu_{2-x}Se$  под действием постоянного напряжения, противоположной ЭДС  $E$  полярности ( $E < u = 0.3$  В  $< u_p = 1.2$  В ( $u_p$  - напряжение разложения воды). Соответственно, время зарядки ГЭ  $\tau$  зар было меньше времени разрядки  $\tau$  раз в  $\sim 10$  раз.

При зарядке ГЭ состав образца  $Cu_{2-x}Se$  изменялся  $x = 0.0001 \rightarrow 0.3$ , и в системе аккумулировалась энергия (кривая 3 на рис. 1). Энергия зарядки ГЭ  $W_{зар}$  превышала энергию разрядки  $W_{раз}$  (кривые 2, 3 на рис. 1) за счет выделения дополнительного тепла Джоуля ( $Q = y^2 R t$ ) на внутреннем сопротивлении ГЭ по сравнению с процессом разрядки ( $y_{зар} > y_{раз}$ ).

ГЭ (рис. 2) допускал большое количество циклов зарядки/разрядки, ограниченное только механической стабильностью образцов.

Таким образом, отметим следующие найденные в работе особенности использования суперионного  $Cu_{2-x}Se$  в качестве электрода ГЭ:

1. Участие в токообразующих реакциях всего объема СИП, что повышает предельную удельную энергетическую емкость ГЭ по сравнению с чисто поверхностными токообразующими реакциями.

2. Систематическое снижение полезной энергии разрядки ГЭ за счет расхода части свободной энергии ГЭ  $\Delta G$  на работу по изменению химического и фазового состава электрода из  $Cu_{2-x}Se$ .

3. Возможность стабилизации (полной или частичной) напряжения

ГЭ при нахождении образцов  $Cu_{2-x}Se$  в двухфазных областях (где  $E = const$ ).

4. Соотношение между ГЭ  $\tau_{разр} > \tau_{зар} \sim$  несколько минут.

5. Большое возможное число циклов зарядки/разрядки ГЭ, ограниченное только механической стабильностью образцов.

Указанные особенности непосредственно связаны с суперионной природой  $Cu_{2-x}Se$  и, по-видимому, могут наблюдаться в ГЭ с электрдами из любых СИП, обладающих смешанной электронной и ионной проводимостью.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Физика электролитов / Ред. Дж. Хладик. М.: Мир, 1978. 556 с.
- [2] Г у р е в и ч Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. 176 с.
- [3] К о р ж у е в М.А. // ФХОМ. 1989. № 3. С. 121-126.
- [4] К о р ж у е в М.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 25-32.
- [5] Д а м а с к и н Б.Б., П е т р и й О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987. 296 с.
- [6] А б р и к о с о в Н.Х., Б а н к и н а В.Ф., К о р ж у е в М.А., Д е м е н с к и й Г.К., Т е п л о в О.А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 2911-2916.

Институт металлургии  
им. А.А.Байкова АН СССР,  
Москва

Поступило в Редакцию  
24 октября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 1

12 января 1991 г.

10

© 1991

### АВТОКОЛЕБАНИЯ ПУЧКА В УСКОРЯЮЩЕЙ СТРУКТУРЕ ЛИНЕЙНОГО УСКОРИТЕЛЯ НА ОБРАТНОЙ ВОЛНЕ

В.В. К о з л ю к

Автомодуляционные процессы, возникающие в лампах обратной волны [1] при превышении тока пучка над его пусковым значением, приводят к „паразитной“ модуляции выходного высокочастотного сигнала. При этом выходной ток пучка также промодулирован с той же частотой по плотности. Вполне естественно, что в ускоряющей структуре (УС) линейного ускорителя заряженных частиц на обратной волне при некоторых значениях тока пучка, напряжения инжекции и мощности высокочастотного (ВЧ) питания может возникнуть автоколебательный режим. Это обстоятельство необходимо учиты-