

УДК 620.193. 2: 088.8

## АНАЛІТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ МІКРОЕЛЕКТРОДІВ КОНІЧНОЇ ФОРМИ

*М.В. Маковійчук<sup>1)</sup>, В.В. Остапович<sup>2)</sup>, Л.Я. Роп'як<sup>2)</sup>*

1) – Івано-Франківський відділ Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, вул. Микитинецька 3, м. Івано-Франківськ, 76002

2) – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019

*Отримано аналітичні залежності, які дозволяють визначати електричний опір мікроелектродів конічної форми у таких варіантах виконання: конус зрізаний площиною перпендикулярно до осі та під кутом. Встановлено, що мікроелектрод з косим зрізом має менший електричний опір у порівнянні з традиційним. Показано, що величина різниці опорів досліджуваних форм мікроелектродів із збільшенням величини нижнього радіуса зменшується, а при зростанні кута заточування збільшується.*

*Ключові слова: мікроелектрод, електродний потенціал, електричний опір, електроліт, корозія.*

*Получено аналитические зависимости, которые позволяют определять электрическое сопротивление микроэлектродов конической формы у таких вариантах исполнения: конус срезанный плоскостью перпендикулярной к его оси и под углом. Установлено, что микроэлектрод с косым срезом имеет меньшее электрическое сопротивление в сравнении с традиционным. Показано, что величина разности сопротивлений исследуемых форм микроэлектродов с ростом величины нижнего радиуса уменьшается, а при возрастании угла заточки увеличивается.*

*Ключевые слова: микроэлектрод, электродный потенциал, электрическое сопротивление, электролит, коррозия.*

*The analytical dependences which allow to determine the electrical resistance of the microelectrodes conical shape have been obtained in these variants of designs: a cone with plane cut perpendicular to its axis and a cone with a slanting cut. It is established that the microelectrode with a slanting cut has less electrical resistance by comparison to traditional one. It is shown that the difference of resistances between the studied forms of microelectrodes diminishes with growth of the lower radius, and increases with growth of the angle of sharpening.*

*Key words: microelectrode, the electrode potential, electrical resistance, elektrolit, corrosion.*

Корозія має електрохімічну природу, тому при проведенні досліджень механізму корозії системи поверхня розділу металу – розчин електроліту широко практикуються вимірювання електричних параметрів, а саме – електродного потенціалу металу, струму корозії, водневого показника електроліту тощо. Для проведення таких вимірювань використовують різноманітні електроди (порівняння, поляризуючий, іон-чутливий тощо) [1 ÷ 3].

Оскільки безпосередньо електродний потенціал металу виміряти не можна, то для його визначення використовують електрод порівняння. Цей потенціал визначають в результаті вимірювання різниці потенціалів між досліджуваним електродом (металом) і електродом порівняння, капіляр якого підводять до поверхні металу. У якості електрода

порівняння використовують, наприклад, хлорсрібний електрод, який має відомий потенціал відносно умовно прийнятого за нуль потенціалу нормального водневого електрода [2].

При проведенні поляризаційних досліджень процесу корозії застосовують три електроди: досліджуваний електрод (метал), електрод порівняння, поляризуючий платиновий електрод [2]. Поляризаційні криві знімають у гальваностатичному режимі (при постійній густині струму) або в потенціостатичному режимі (при постійному потенціалі). За результатами аналізу поляризаційних кривих визначають струм корозії.

Для визначення водневого показника електроліту використовують електрод порівняння і рН-чутливий електрод (наприклад,

скляний або металевий із сурми) [3]. Знання електродних потенціалів металу і водневого показника електроліту необхідні для побудови діаграм Пурбе. Результати вимірювання електродного потенціалу металу, струму корозії, водневого показника електроліту необхідні для розроблення нових і вибору існуючих матеріалів, покриттів, режимів механічної та термічної обробки, режимів зварювання, а також інгібіторів корозії. Крім цього, ці показники також використовуються при виборі режимів катодного чи анодного електрохімічного захисту металевих конструкцій і трубопроводів від корозії.

Електрохімічні дослідження проводять на гладкій і шорсткій поверхнях, на структурних складових сплаву, в щілинах і тріщинах, за різних рівнів механічних напружень, швидкостей електроліту, тиску та температури, при вивченні різних видів корозії та зношування. Це потребує застосування мікроелектродів з різними діаметрами. В роботі [4] були обґрунтовані діаметр мікроелектрода та його віддалі від поверхні при проведенні мікроелектрохімічних досліджень у залежності від величини геометричних розмірів структурних складових металу. Однак при проведенні таких досліджень не враховувалась похибка за рахунок омичного падіння напруги  $U = IR$ , оскільки це падіння вводиться капіляром, який екранує досліджувану поверхню від протікання струму з відповідним зменшенням його густини. Для врахування цієї похибки необхідно знати величину опору мікроелектрода. Експериментальне визначення електричного опору вимагає спеціального обладнання, тому практичний інтерес представляє теоретична оцінка опору мікроелектрода.

Мета даної роботи – це отримання аналітичних залежностей для дослідження впливу конічної форми кінця мікроелектрода на величину його електричного опору.

Для обчислення опору однорідного електрода у формі зрізаного горизонтально-вертикального конуса (рис. 1) розділимо його на  $n$  горизонтальних частин однакової товщини  $\Delta z = z_{i+1} - z_i = h/n$ ,  $i = 1 \dots n$ , та з відповідними радіусами основ  $r_i$ .

Кожну частину з деяким наближенням замінимо циліндром тієї ж висоти, радіус якого співпадає з радіусом відповідної меншої основи. Електричний опір кожного з циліндричних елементів обчислимо за формулою

$$R_i = \rho \frac{\Delta z}{S_i}, \quad i = 1 \dots n,$$

де  $\rho$  – питомий опір,  $S_i = \pi r_i^2$  – площа поперечного перерізу.

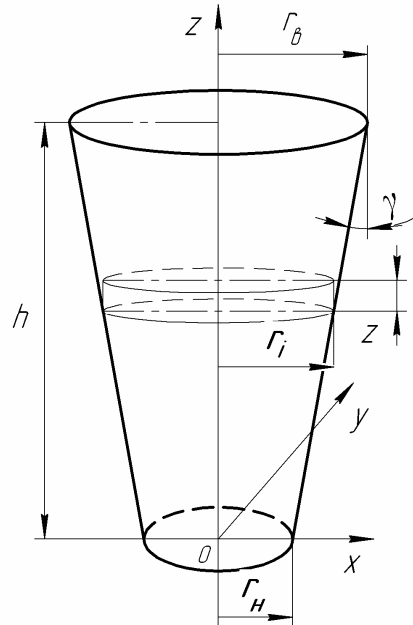


Рисунок 1 – Вертикальний горизонтально зрізаний електрод конічної форми

Встановимо закономірність зміни площі перерізу від висоти. Оскільки  $r_i = r_n + (i - 1)\Delta z \operatorname{tg} \gamma = r_n + z_i \operatorname{tg} \gamma$ , де

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{r_0 - r_n}{h}, \quad \text{то} \quad S_i = \pi r_i^2 = \pi (r_n + z_i \operatorname{tg} \gamma)^2.$$

Тоді, просумувавши по висоті, знайдемо електричний опір східчастого конічного тіла, що буде наближено відповідати опору зрізаного конуса, тобто

$$R \approx R_n = \sum_{i=1}^n R_i = \sum_{i=1}^n \rho \frac{\Delta z}{S_i}. \quad (1)$$

Перейшовши у формулі (1) до границі при  $n \rightarrow \infty$ , отримаємо точне значення електричного опору у вигляді інтеграла по змінному поперечному перерізу

$$R = \int_0^h \frac{\rho dz}{S(z)} = \int_0^h \frac{\rho dz}{(r_n + z \operatorname{tg} \gamma)^2}.$$

Останній інтеграл легко обчислюється в явному вигляді, тобто

$$\int_0^h \frac{\rho dz}{\pi(r_h + z \operatorname{tg} \gamma)^2} = \frac{\rho}{\pi \operatorname{tg} \gamma} \frac{-1}{r_h + z \operatorname{tg} \gamma} \Big|_0^h =$$

$$= \frac{\rho}{\pi \operatorname{tg} \gamma} \left( \frac{-1}{r_h + h \operatorname{tg} \gamma} + \frac{1}{r_h} \right) = \frac{\rho}{\pi \operatorname{tg} \gamma} \left( \frac{-1}{r_e} + \frac{1}{r_h} \right) =$$

$$= \frac{\rho}{\pi \operatorname{tg} \gamma} \frac{r_e - r_h}{r_e r_h} = \frac{\rho h}{\pi r_e r_h}.$$

Порівнюючи отриманий результат з відомим виразом для електричного опору провідника циліндричної форми  $R = \rho \frac{h}{S} = \rho \frac{h}{\pi r^2}$ , робимо висновок, що електричний опір зрізаного конуса рівний опору циліндра тієї ж висоти  $h$  з усередненим еквівалентним радіусом  $r_{eq} = \sqrt{r_h r_e}$  або еквівалентною площею поперечного перерізу  $S_{eq} = \pi r_h r_e = \pi (r_{eq})^2$ .

При обчисленні електричного опору провідника у формі зрізаного конуса, де менша з основ утворює з горизонтальною віссю кут  $\alpha$  (рис. 2, а), використаємо попередній результат. У цьому випадку розділимо обидві основи

конуса на  $n$  частин, зберігаючи відношення відповідних площ елементів розбиття рівним

відношенню площ основ конуса  $\frac{\Delta S_{i,e}}{\Delta S_{i,h}} = \frac{S_e}{S_h}$ ,

$i=1..n$ . Відповідні елементи розбиття основ разом з бічними поверхнями будуть утворювати просторові елементи конічної форми. Електричний опір такого елемента заввишки  $h_i$  згідно попереднього пункту буде рівним опору

елемента циліндричної форми  $R_i = \frac{\rho h_i}{\Delta S_i^{eq}}$  такої

ж висоти з еквівалентною площею поперечного перерізу (рис. 2, б)

$$\Delta S_i^{eq} = \sqrt{\Delta S_{i,h} \Delta S_{i,e}}.$$

Далі, використовуючи формулу обчислення сумарного електричного опору паралельно з'єднаних провідників

$$\frac{1}{R} \approx \frac{1}{R_n} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta S_i^{eq}}{\rho h_i}, \quad (2)$$

отримаємо наближене значення величини оберненої до опору електричної провідності.

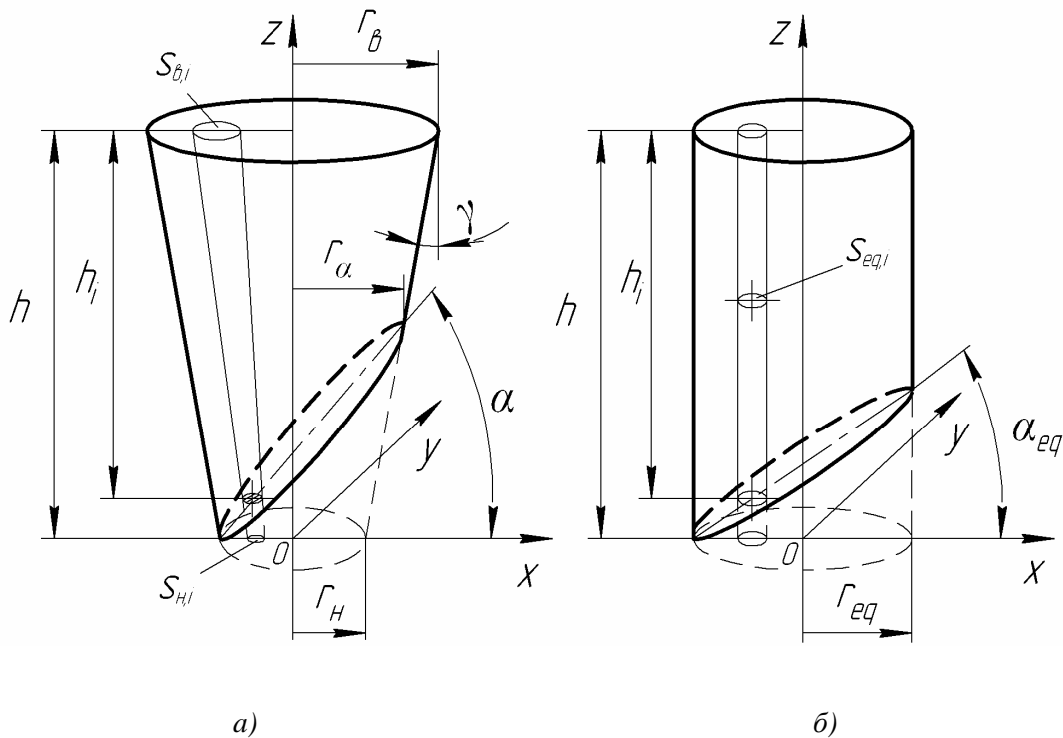


Рисунок 2 – Схема для розрахунку електричного опору провідників зрізаних похилими площинами: а – конічної форми; б – циліндричної форми з еквівалентною площею поперечного перерізу

Зауважимо, що  $\sum_{i=1}^n \Delta S_i^{eq} = S_{eq} = \pi(r_{eq})^2$ , тобто інтегрування буде відбуватися по основі циліндра еквівалентного радіуса  $r_{eq} = \sqrt{r_n r_e}$ . Якщо усі висоти взяти рівними  $h_i = h$ ,  $i=1..n$ , то, очевидно, отримаємо попередній результат. Врахуємо тепер те, що для похилого поперечного перерізу елементи розбиття будуть мати різну висоту. Приймавши, що висота кінцевого елемента наближено дорівнює висоті відповідного циліндричного, запишемо залежність зміни висот  $h_i$  елементів розбиття для еквівалентного циліндра

$$h_i = h - (r_{eq} + x_i) \operatorname{tg} \alpha_{eq}.$$

$$\text{Тут } \operatorname{tg} \alpha_{eq} = \frac{r_n + r_e}{2\sqrt{r_n r_e}} \operatorname{tg} \alpha,$$

де  $r_\alpha = \frac{1 + \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \alpha}{1 - \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \alpha} r_n$  визначається із співвідношення  $(r_\alpha + r_n) \operatorname{tg} \alpha = (r_\alpha - r_n) / \operatorname{tg} \gamma$ , (рис. 2). Отже, перейшовши у формулі (2) до границі при  $n \rightarrow \infty$ , отримаємо точне значення електричної провідності для провідника досліджуваної форми у вигляді подвійного інтеграла

$$\frac{1}{R} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta S_i^{eq}}{\rho h_i(x_i)} = \iint_{S_{eq}} \frac{dS}{\rho h(x)}. \quad (3)$$

Зведемо подвійний інтеграл (3) до повторного. Тоді

$$\begin{aligned} \iint_{S_{eq}} \frac{dS}{\rho h(x)} &= \frac{1}{\rho} \iint_{S_{eq}} \frac{dS}{h - (r_{eq} + x) \operatorname{tg} \alpha_{eq}} = \\ &= \frac{1}{\rho} \int_{-r_{eq}}^{r_{eq}} \int_{-\sqrt{r_{eq}^2 - x^2}}^{\sqrt{r_{eq}^2 - x^2}} \frac{dx dy}{h - (r_{eq} + x) \operatorname{tg} \alpha_{eq}} = \\ &= \frac{1}{\rho} \int_{-r_{eq}}^{r_{eq}} \frac{2\sqrt{r_{eq}^2 - x^2}}{h - (r_{eq} + x) \operatorname{tg} \alpha_{eq}} dx. \end{aligned} \quad (4)$$

Останній інтеграл (4) хоча і виражається у явному вигляді через елементарні функції, однак через громіздкість виразу його тут не наведемо і електричний опір будемо розраховувати за допомогою числових процедур для конкретних значень параметрів поставленої задачі.

Числові розрахунки електричного опору проводили для таких значеннях геометричних розмірів капіляра мікроелектрода:  $r_e = 0,001$  м;  $h = 0,02$  м;  $r_n = 10^{-6} \dots 10^{-3}$  м;  $\alpha = 0 \dots \pi/4$  рад. У якості електролітів брали [5]:

– лабораторну воду ( $\kappa = 1/\rho = (1 \dots 4) \cdot 10^{-8}$  См/м);

– 5 % розчин KCl ( $\kappa = 6,9$  См/м).

Тобто такі розчини мають практично найменшу та найбільшу електропровідності, які використовуються при проведенні електрохімічних досліджень процесів корозії.

Графічні залежності зміни електричного опору мікроелектродів від радіуса нижньої основи подано на рис. 3. Суцільними лініями наведено значення опору для мікроелектрода без заточування  $R$ , а штриховими – для мікроелектрода із заточуванням  $R(\alpha)$ , які очевидно будуть залежати від кута зрізу. Тут взято значення кута  $\alpha = \pi/6$ . Графіки на рис. 3, а і в побудовані для малих значень нижнього радіуса мікроелектрода  $r_n = 10^{-6} \dots 10^{-5}$  м, а графіки на рис. 3 б і г – для більших значень  $r_n = 0,0005 \dots 0,001$  м, тобто близьких до фіксованого верхнього радіуса  $r_e = 0,001$  м. Як видно з рисунків, внаслідок великих порядків значень електричних опорів для малих  $r_n$  їхня різниця  $\Delta R = R - R(\alpha)$  є відносно малою величиною і результати на графіках рис. 3 а і в практично співпадають. Для більших значень  $r_n$  по відношенню до величин  $R$ ,  $R(\alpha)$  ця різниця стає більш суттєвою.

Залежність різниці електричних опорів  $\Delta R = R - R(\alpha)$  від нижнього радіуса мікроелектрода  $r_n$  наведена на рис. 4 при фіксованому значенні кута заточування  $\alpha = \pi/6$ . Ця залежність є практично прямолінійною і має спадний характер, однак в порівнянні із значеннями величин опорів їхня різниця є більш суттєвою саме при більших значеннях нижнього радіуса.

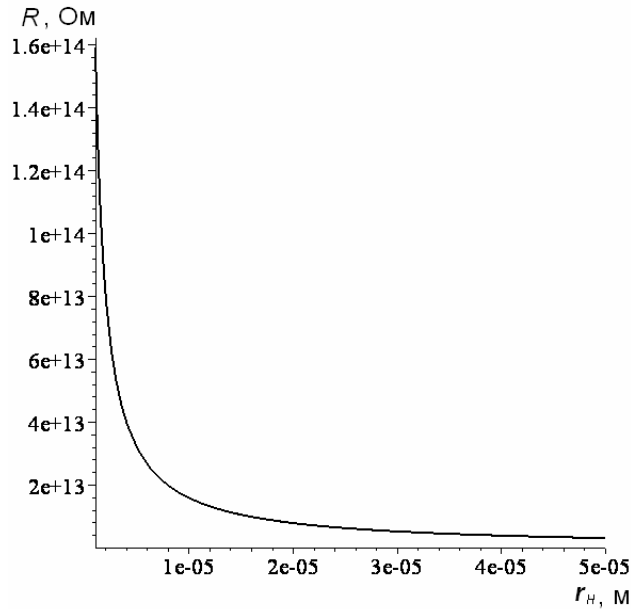
Встановлено також закономірності зміни електричного опору  $R(\alpha)$  мікроелектрода та різниці  $\Delta R$  від кута заточування  $\alpha$  (рис 5). Як і очікувалося, із збільшенням кута заточування внаслідок зростання площі зрізу електричний опір мікроелектрода спадає, а різниця  $\Delta R$  відповідно збільшується.

## ВИСНОВКИ

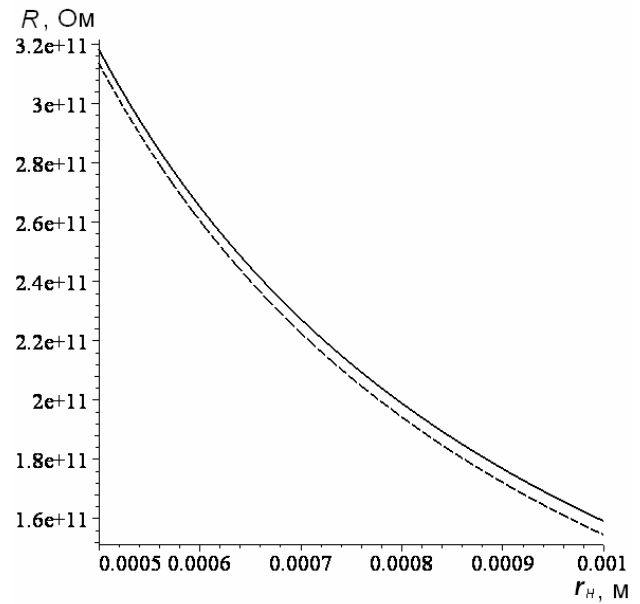
Виконання мікроелектрода у формі конуса, зрізаного похилою площиною до його осі

призводить до зменшення величини його електричного опору в порівнянні з конусом, зрізаним площиною перпендикулярною до його осі. Причому різниця опорів стає порівняно більш суттєвою із збільшенням величини

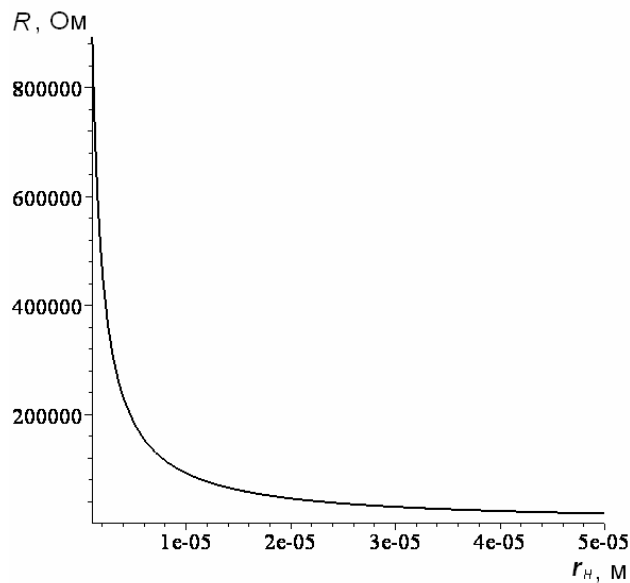
нижнього радіуса та кута заточування мікроелектрода. У подальших дослідженнях такого роду планується досліджувати електричний опір багатоканальних мікроелектродів.



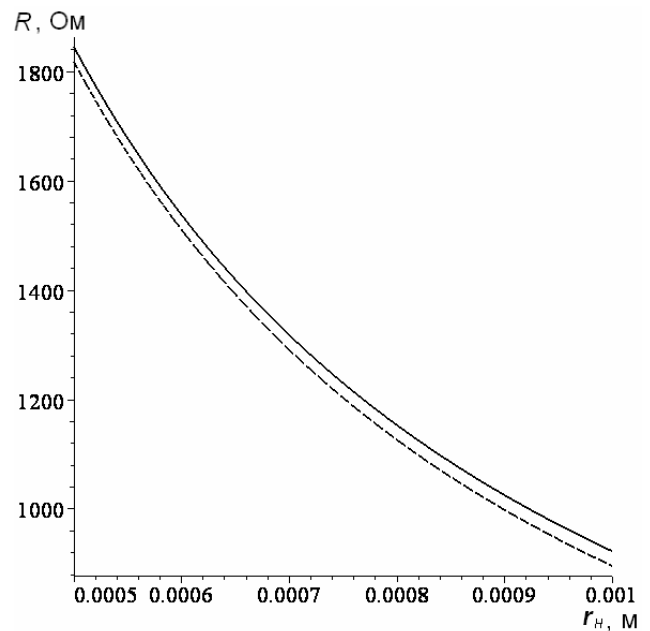
a)



б)



в)



з)

Рисунок 3 – Залежність електричного опору мікроелектродів від радіуса нижньої основи:  
 а, б –  $\kappa = 4 \times 10^{-8}$  Cm/m ; в, з –  $\kappa = 6,9$  Cm/m

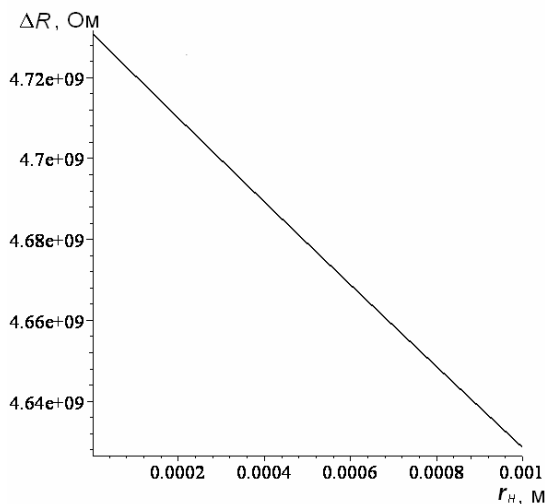


Рисунок 4 – Залежність різниці електричних опорів прямого та зрізаного мікроелектродів від радіуса нижньої основи  $\kappa = 4 \times 10^{-8}$  СМ/М

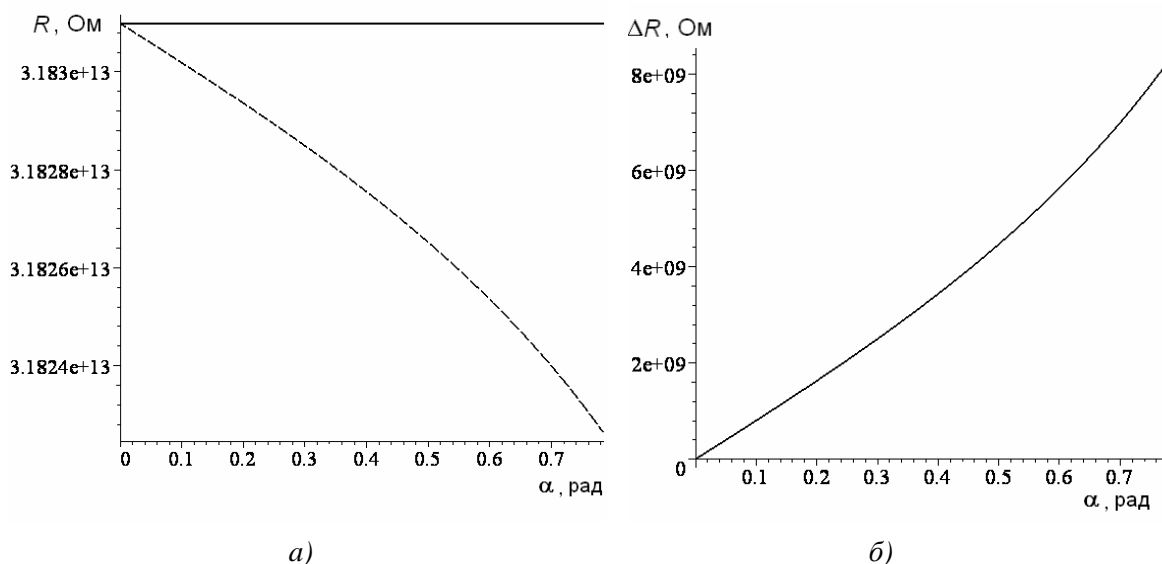


Рисунок 5 – Залежність електричного опору мікроелектродів (а) та їх різниці (б) від кута заточування

1. Thomas R.C. Ion-sensitive intracellular microelectrodes. How to make and use them / R.C. Thomas - . London. etc.: Acad. press, 1978. – 110 p. 2. Фрейман Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин : под ред. Я.М. Колотыркина. – Л.: Химия, 1972. – 240 с. 3. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика :перев. с англ.: изд. 2-е. / Р. Бейтс - Л. : Химия, 1972. – 400 с. 4. Saakiyan L. S. A method of microelectrochemical investigations / L. S. Saakiyan, A. P. Efremov, L. Ya Ropyak, A. V.

Gorbatskii // Materials Science - Vol. 23. - № 3. – 1987. – P. 267-269. 5. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии : изд. 5-е испр. и доп / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч : под общ. ред. А.П. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1987. – 830 с.

Поступила в редакцію 02.06.2011 р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук,  
проф. Середюк О. Є.