РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Том 17, № 4

Ижевск-2015

Главный редактор: А.М. ЛИПАНОВ, академик РАН, д.т.н., профессор
Члены редакционной коллегии:

В.И. Кодолов, д.х.н., профессор (зам. гл. ред., Ижевск),
М.А. Корепанов, д.т.н., доцент (отв. секретарь, Ижевск),
А.К. Аржников, д.ф.-м.н., профессор (Ижевск),
А.А. Берлин, д.х.н., профессор, академик РАН (Москва),
А.Л. Бучаченко, д.х.н., профессор, академик РАН (Москва),
А.В. Вахрушев, д.ф.-м.н., профессор (Ижевск),
Г.Е. Заиков, д.х.н., профессор (Москва),
В.И. Корнев, д.х.н., профессор (Ижевск),
А.В. Косточко, д.т.н., профессор (Казань),
В.И. Ладьянов, д.ф.-м.н., профессор (Ижевск),
А.А. Малыгин, д.х.н., профессор (С.-Петербург),
В.А. Трапезников, д.т.н., профессор (Ижевск),
А.В. Трубачев, к.х.н., доцент (Ижевск),
Ю.В. Фролов, д.ф.-м.н., профессор (Москва),
А.И. Холькин, д.х.н., профессор, академик РАН (Москва),
С.А. Цыганов, д.ф.-м.н., профессор (Москва),
О.Н. Чупахин, д.х.н., профессор, академик РАН (Екатеринбург),
И.Н. Шабанова, д.ф.-м.н., профессор (Ижевск),
Ю.К. Шелковников, д.т.н., профессор (Ижевск),
Victor M.M. Lobo, PhD, Professor (Portugal),
Slavcho Rakovsky, PhD, DSc, Professor (Bulgaria)

Журнал издается Удмуртским научным центром Уральского отделения Российской академии наук

Тематика журнала включает в себя: процессы горения и взрыва; математическое моделирование физико-химических процессов; кластеры, кластерные системы и материалы; межфазные слои и процессы взаимодействия в них; квантово-химические расчёты; нелинейные кинетические явления; наноэлектронные приборы и устройства.

ISSN 1727-0227 (Print), ISSN 1727-0529 (Online)

ISSN 1727-0227
9 771727 022002

© ИМ УрО РАН, 2015
УдНЦ УрО РАН, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Глушков Д.О., Стрижак П.А.
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЖИГАНИЯ КАПЕЛЬ ВОДОУГОЛЬНОГО И ИСКУССТВЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА В ПОТОКЕ РАЗОГРЕТОГО ВОЗДУХА……. 501

Вахрушев А.В., Федотов А.Ю., Северюхин А.В., Валеев Р.Г.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ НАНОПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ…….. 511

Копысов С.П., Кузьмин И.М., Недожогин Н.С., Новиков А.К., Рычков В.Н., Тонков Л.Е.
КВАЗИНЬЮТОНОВСКИЙ МЕТОД ДЛЯ НЕЯВНОГО СВЯЗЫВАНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ЗАДАЧ FSI……. 523

Кузьмин И.М., Тонков Л.Е., Чернова А.А.
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ГАЗА С ДЕФОРМИРУЕМЫМ СОПЛОМ…….. 531

Корепанов М.А., Груздь С.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С КОНДЕНСАЦИЕЙ В СВЕРХЗВУКОВОМ КОНИЧЕСКОМ СОПЛЕ…….. 538

Мурин А.В., Шабанова И.Н.
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЯ В ЖИДКОМ И ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ…… 543

Нагорных И.Л., Бурнышев И.Н.
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ И НУЛЬМЕРНОГО ДЕФЕКТА В СИСТЕМЕ FE-H……. 549

Тарабан В.В., Сырков А.Г., Силиванов М.О., Назарова Е.А.
ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИСПЕРСНЫЙ АЛЮМИНИЙ…… 557

Бурнышев И.Н., Калюжный Д.Г., Лыс В.Ф., Тарасов В.В.
ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ФРЕТТИНГ-ИЗНАШИВАНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ3-1 И СТАЛИ 40Х……. 565

Дедюхин А.А., Закирова Р.М., Костенков Н.В., Крылов П.Н., Федотова И.В.
ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $ZnSe/Al_2O_3$…… 574

Кодолов В.И., Тринеева В.В.
КАК МЕЗОСКОПИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ОБЪЯСНЯЕТ РЕДОКС СИНТЕЗ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В НАНОРЕАКТОРАХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ…….. 580

Копылова А.А., Кодолов В.И.
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫМ НАНОКОМПОЗИТОМ……. 588

Сисанбаев А.В., Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я.
ДЕФОРМАЦИОННЫЙ РЕЛЬЕФ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУСФЕРЫ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ... 595

Трапезников В.А., Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Наймушина Е.А., Шабанова И.Н., Ульянов А.Л., Закирова Р.М., Федотова И.В., Шумилова М.А., Александров В.А., Петров В.Г.
РОЛЬ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА В ФОРМИРОВАНИИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ СЛОЁВ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ……. 599

Черепанов И.С., Трубачев А.В., Сергеева К.А., Князева В.С.
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ (II) С N-ГЛИКОЗИЛАМИНАМИ…….. 604

Айгубова А.Ч., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Заиков Г.Е.
ЭФФЕКТИВНАЯ ДЛИНА НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ И СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ (НАНОВОЛОКНА)……. 609

Кораблев Г.А., Кодолов В.И., Васильев Ю.Г., Заиков Г.Е.
О КОНФОРМАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛ ДНК И В ПОЛИПЕПТИДНЫХ ЦЕПЯХ……. 614

Альес М.Ю.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЗУЩЕГО ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. Часть 2. Алгоритмы численного решения…… 621

Михеев К.Г., Аксенова В.В., Саушин А.С., Михеев Г.М.
ИК- И КР-СПЕКТРЫ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЕВЫХ РЕЗИСТИВНЫХ ПЛЁНОК, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ЗНАКУ ЦИРКУЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА…… 627

Петров В.Г.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ОСАДКАМИ СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ……... 634

Саушин А.С., Михеев К.Г., Александрович Е.В., Поздняков В.С., Михеев Г.М.
ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ФОТОТОК В РЕЗИСТИВНЫХ Ag/Pd ПЛЕНКАХ: ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВЖИГАНИЯ ПАСТЫ…… 642

Гуляев П.В., Шелковников Е.Ю., Тюриков А.В., Кириллов А.И.
МНОГОПРОХОДОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЗАИМНОГО СМЕЩЕНИЯ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНОЧАСТИЦ…….. 651

РЕФЕРАТЫ…….. 657

К Юбилею Трапезникова В.А. ……. 663

Требования к оформлению статей…….. 664

УДК 536.468

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЖИГАНИЯ КАПЕЛЬ ВОДОУГОЛЬНОГО И ИСКУССТВЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА В ПОТОКЕ РАЗОГРЕТОГО ВОЗДУХА

ГЛУШКОВ Д.О., СТРИЖАК П.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

АННОТАЦИЯ. Проведены экспериментальные исследования макроскопических закономерностей зажигания капель (размеры до 4 мм) водоугольного и искусственного композиционного жидкого топлива при взаимодействии с потоком разогретого воздуха в условиях конвективного и радиационного теплообмена. Основные составляющие топливных композиций: частицы каменного и бурого углей размерами 150 – 200 мкм, дистиллированная вода, пластификатор, тяжелая нефть. Выделены типичные стадии протекания индукционного процесса с использованием средств высокоскоростной (до 10^5 кадров в секунду) видеорегистрации. Установлены времена задержки зажигания капель топлив при варьировании температуры (600 – 900 К) и скорости (0,5 – 5 м/с) потока воздуха. Получены аппроксимационные выражения для прогнозирования основной характеристики процесса – времени задержки зажигания. Выполнен анализ макроскопических закономерностей зажигания капель четырех различных составов водоугольного и искусственного композиционного жидкого топлив.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: водоугольное топливо, искусственное композиционное жидкое топливо, капля, радиационно-конвективный нагрев, зажигание, время задержки зажигания.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на большинстве тепловых электростанций в качестве энергоресурсов применяются твердое (уголь), жидкое (мазут) или газообразное (природный газ) топлива [1 – 4]. Наряду с этим низкокалорийные твердые отходы угольного производства, жидкие отходы нефтехимии и нефтепереработки, а также любые другие горючие отходы, как правило, не используются в качестве энергоресурсов (особенно в странах со значительными запасами топливно-энергетических ресурсов). Вследствие отсутствия эффективных технологий переработки или утилизации такие отходы складируются в хранилищах или на открытых полигонах, что приводит к механическому и химическому загрязнению окружающей среды [5 – 8]. Такой подход помимо экологического ущерба является неэффективным по причине неполной степени переработки и использования энергоресурсов.

В последние годы достаточно активно обсуждается (например, [8 – 10]) перспектива необходимости разработки и применения новых составов водоугольного топлива (ВУТ) [11 – 15] и искусственного композиционного жидкого топлива (ИКЖТ) [16 – 18] на основе горючих отходов промышленного производства (для их утилизации на тепловых электростанциях с целью выработки энергии).

В состав ВУТ входит 2 компонента: мелкодисперсные (размеры от десятков до сотен микрометров [19]) частицы, как правило, каменных или бурых углей, продуктов их переработки и обогащения [20], а также вода или жидкие отходы промышленного производства (техническая вода). В состав ИКЖТ (наряду с типичными компонентами ВУТ) добавляют различные горючие жидкие отходы [21, 22]: каменноугольную смолу, отработанные машинные, турбинные и трансформаторные масла, нефтяные шламы и отложения, водонефтяные эмульсии, полимеры после регенерации поглотительного масла. Использование соответствующих составов ИКЖТ в качестве энергоресурсов позволит высвободить широко распространенные и дефицитные виды жидких и газообразных топлив, уменьшить загрязнение окружающей среды в результате утилизации горючих отходов,

а также снижения выбросов серы, оксидов азота и углерода при сжигании топлива (по сравнению с углем), повысить КПД энергетических установок, сократить расходы электроэнергии на систему топливоприготовления (по сравнению с пылеугольными агрегатами). Исследование характеристик закономерностей инициирования горения и выгорания ИКЖТ представляет достаточно сложную задачу [16 – 18]. Как правило, зажигание ИКЖТ характеризуется высокой скоростью экзотермических реакций даже при относительно невысоких (650 – 800 К [18]) температурах окислителя. Поэтому одной из ключевых задач является оценка основной характеристики процесса – времени задержки зажигания. Представляется целесообразным проведение такого анализа для нескольких перспективных составов ВУТ и ИКЖТ. Предварительные теоретические оценки [23] показали, что при температурах газов больше 650 К значение характерного радиационного теплового потока к капле топлива может более чем в 3 раза превышать конвективный. Поэтому целью настоящей работы является экспериментальное исследование основных характеристик зажигания капель ВУТ и ИКЖТ в условиях интенсивного радиационно-конвективного теплообмена.

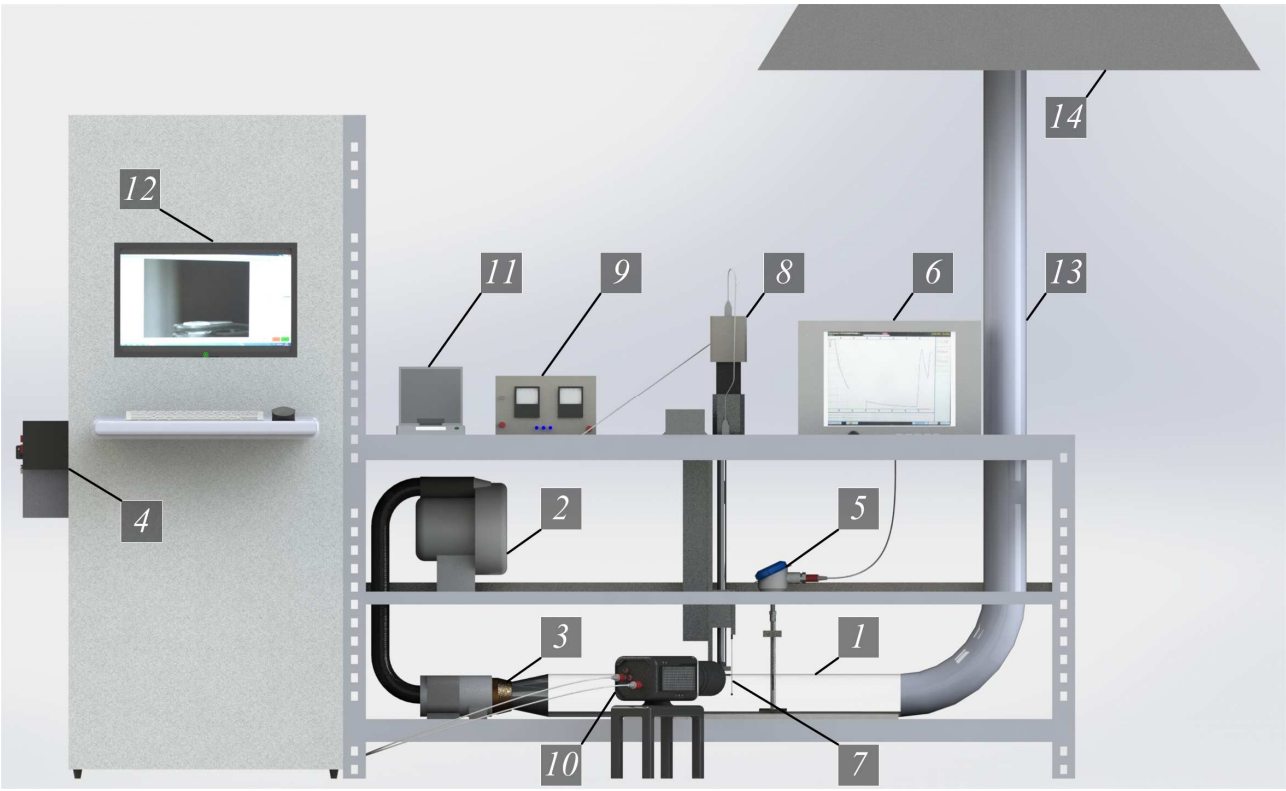
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 представлена схема экспериментального стенда для изучения физико-химических процессов, протекающих при нагревании капли жидкого топлива. Поток окислителя с контролируемыми параметрами (скорость движения, температура) формировался внутри полого цилиндра *1* из кварцевого стекла (длина 1 м, внутренний диаметр 0,1 м) нагнетателем *2* и воздухонагревателем *3*. Изменение режимов функционирования этих устройств осуществлялось при помощи пульта управления нагревательной установкой *4*. Значения температуры T_a и скорости V_a воздуха на выходе воздухонагревателя *3* варьировались в диапазоне 650 – 900 К и 0,5 – 5 м/с, соответственно. Измерение температуры осуществлялось термоэлектрическим термопреобразователем *5* (номинальная статическая характеристика хромель-алюмель, диапазон измеряемых температур 273 – 1373 К, систематическая погрешность ± 3 К). При изменении режимов функционирования устройств *2* и *3* чувствительный элемент термоэлектрического термопреобразователя *5* монтировался за плоскостью подачи капли топлива в стеклянный цилиндр *1* вдоль направления движения потока воздуха. По показаниям температуры, отображаемым на дисплее регистратора *6*, отслеживался момент окончания переходного процесса – установление стационарного температурного режима внутри цилиндра *1*. Скорость потока воздуха контролировалась при температурах 300 К анемометром UnionTest AN110 (погрешность ± 3 %, дискретность измерения 0,1 м/с). Объемная концентрация кислорода в воздухе измерялась при помощи газоанализатора Testo 340 (погрешность ± 0,2 %, дискретность измерения 0,01 %) и составляла 20,5 % при варьировании значений T_a и V_a в широком диапазоне.

Ввод одиночных капель ВУТ или ИКЖТ в цилиндр *1* осуществлялся через одно из трех технологических отверстий, расположенных вдоль оси симметрии, при помощи устройства подачи *7*, закрепленного на передвижной платформе автоматизированного координатного механизма *8*. Электрическое питание последнего обеспечивалось источником *9*. Устройство подачи капли *7* выполнено из стальной проволоки с наконечником в форме сферы диаметром около 0,2 мм.

Генерация капель ВУТ и ИКЖТ на наконечнике устройства *7* осуществлялись электронным дозатором Finnpipette Novus. Применялись две модели с разными диапазонами дозирования (объем 1 – 10 мкл, погрешность 2,5 %, дискретность установки 0,01 мкл и объем 10 – 100 мкл, погрешность 1,5 %, дискретность установки 0,1 мкл) в зависимости от требуемых размеров капель. Контрольные измерения их характерных диаметров выполнены с использованием высокоскоростной камеры Phantom Miro M310 *10* (3260 кадров в секунду при полном разрешении 1280×800) и программного обеспечения Tema Automotive.

По изображению капли (до ввода в полость стеклянного цилиндра *1*) измерялось шесть диаметров в различных сечениях. Путем усреднения полученных данных вычислялся характерный размер D_d. Систематическая погрешность определения D_d при соответствующих параметрах настройки высокоскоростной видеорегистрации не превышала 4 %. Начальные размеры (диаметры) капель при проведении нескольких серий экспериментов изменялись в диапазоне 1 – 4 мм. Контрольное взвешивание генерируемых капель проводилось аналитическими весами VIBRA HT 84RCE *11* (предел допускаемой погрешности ± 0,05 мг, дискретность измерения 0,01 мг).



1 – полый стеклянный цилиндр; *2* – нагнетатель высокого давления; *3* – воздухонагреватель; *4* – пульт управления нагревательной установкой; *5* – термоэлектрический термопреобразователь; *6* – регистратор многоканальный; *7* – устройство подачи капли; *8* – координатный механизм; *9* – блок питания координатного механизма; *10* – высокоскоростная видеокамера; *11* – аналитические весы; *12* – компьютер; *13* – канал отвода газов; *14* – вытяжная вентиляция

Рис. 1. Схема экспериментального стенда

Основные параметры: температура (T_a) и скорость движения (V_a) воздуха, начальный размер (D_d) капли, время задержки зажигания (t_d) регистрировались при помощи компьютера *12*. Значение t_d вычислялось с момента ввода капли ВУТ или ИКЖТ в канал *1* до появления свечения, характеризующего зажигание топлива. Удаление газовой смеси воздуха с продуктами термического разложения и сгорания проводилось посредством канала *13* и вытяжной вентиляции *14*.

Экспериментальные исследования проведены для четырех составов: № 1 – ВУТ (каменный уголь 60 % масс, вода 40 % масс), № 2 – ВУТ (каменный уголь 60 % масс, вода 38 % масс, пластификатор 2 % масс), № 3 – ВУТ (бурый уголь 60 % масс, вода 40 % масс), № 4 – ИКЖТ (бурый уголь 60 % масс, вода 30 % масс, тяжелая нефть 10 % масс). Все составы готовились в течение 10 минут с использованием гомогенизатора MPW-324. В качестве твердого компонента использовались бурый уголь марки Б2 Бородинского месторождения Красноярского края и каменный уголь марки Д Листвянского месторождения Новосибирской области. Образцы угля измельчались на роторной мельнице Pulverisette 14 до состояния пыли с размерами частиц 150 – 200 мкм. В табл. 1 приведены результаты

технического и элементного анализа углей. В качестве жидкого горючего компонента использовалась тяжелая нефть Герасимовского месторождения Томской области (табл. 2). Выбор этого компонента обусловлен неэффективностью инициирования процесса горения жидкости в исходном состоянии по причине существенных энергозатрат. Представляет интерес оценка возможности ее добавления в составе ИКЖТ для повышения теплового эффекта процесса горения. В качестве пластификатора использовался смачиватель «Неолас» (табл. 3).

Таблица 1

Характеристики угля

Марка	Технический анализ			Элементный состав		
	A^d, %	V^{daf}, %	Q^r_s, МДж/кг	C, % daf	H, % daf	(O+N+S), % daf
Б	4,12	47,63	22,91	73,25	6,52	20,23
Д	8,52	40,19	24,82	77,46	6,26	16,28

Таблица 2

Характеристики нефти

№	Показатель	Значение
1	Плотность при 20 °С, кг/м^3	869
2	Содержание воды, % масс	0,45
3	Зольность, % масс	0,1
4	Элементный состав, % масс	
	C	86,23
	H	12,7
	(O+N+S)	1,07
5	Теплота сгорания: рабочая, МДж/кг	43,85

Таблица 3

Характеристики пластификатора

№	Показатель	Значение
1	Внешний вид	Бесцветная жидкость
2	Содержание ПАВ, % масс	25
3	pH раствора	6,5
4	Плотность при 20 °С, кг/м^3	954

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе видеограмм (рис. 2) установлен идентичный характер протекания исследуемых процессов для четырех рассматриваемых составов. В результате прогрева капли происходит испарение влаги. Как следствие, приповерхностный слой «затвердевает». С последующим ростом температуры капли скорости испарения жидкой компоненты, термического разложения угля и окисления их продуктов возрастают. Зажигание инициируется в окрестности зоны интенсивного теплообмена со стороны набегающего (по отношению к капле) потока воздуха (рис. 2). Далее фронт горения распространяется по поверхности капли в направлении области менее интенсивного теплообмена с источником нагрева. В результате равномерного прогрева фронт горения продвигается в приповерхностные слои капли. Происходит выгорание органической и неорганической составляющих с формированием негорючего минерального остатка.

Некоторые установленные по видеограммам экспериментов отличия, связанные с изменением размеров, формы и структуры поверхности капель, в течение индукционного периода могут быть объяснены влиянием компонентного состава топливных композиций. Например, в процессе нагрева капель ВУТ (состав № 1) происходит интенсивное испарение влаги. Фильтрация паров воды к приповерхностному слою ведет к изменению его структуры (рис. 2, *а*) за счет повышения пористости и, соответственно, увеличения ее размеров.

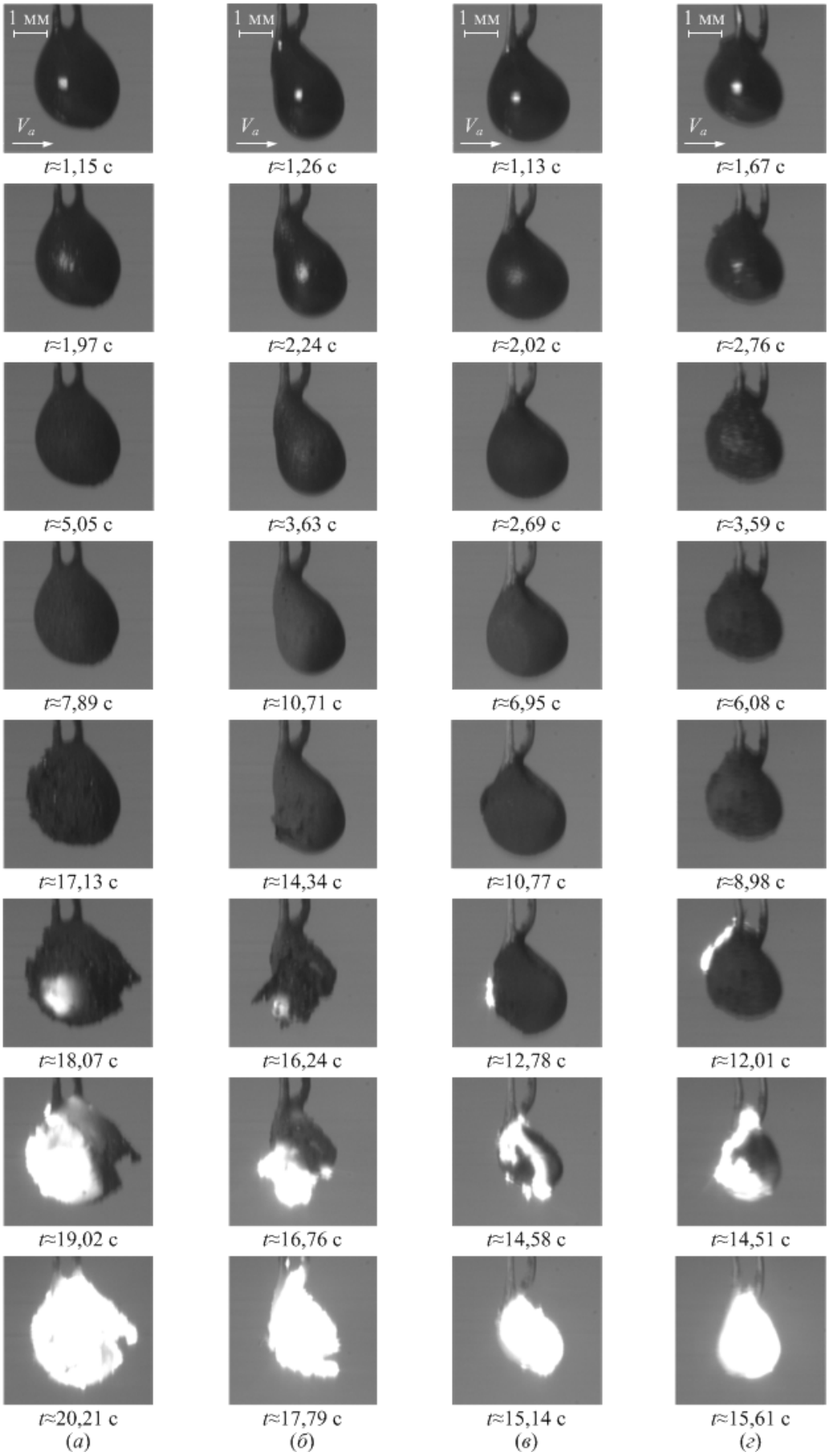


Рис. 2. Кадры с изображением капель ВУТ состав № 1 (*а*), состав № 2 (*б*), состав № 3 (*в*), ИКЖТ состав № 4 (*г*) в процессе нагрева и зажигания при D_d≈2,5 мм, T_a≈800 К и V_a≈5 м/с

Для капель ВУТ (состав № 2) менее характерно изменение параметров в результате фазового перехода. Однако при прогреве образцов до температур близких к температурам зажигания термические напряжения, возникающие внутри капель, ведут к их диспергированию (рис. 2, *б*). Это можно объяснить влиянием пластификатора на характеристики высокотемпературного испарения влаги за счет формирования тонкой пленки на поверхности капли в течение инертного прогрева, а также увеличения степени скольжения частиц угольной пыли относительно друг друга.

Основным компонентом композиций ВУТ (состав № 3) и ИКЖТ (состав № 4) является мелкодисперсный бурый уголь с относительно высоким содержанием летучих веществ. Фазовый переход и термическое разложение в процессе нагрева ведут к уменьшению размеров капель (рис. 2, *в*, *г*).

При проведении экспериментальных исследований характеристик зажигания капель ИКЖТ (состав № 4) выявлено, что для образцов размерами более 3 мм в отличие от составов ВУТ характерно интенсивное газофазное воспламенение и «пламенное» горение продуктов термического разложения угля, а также испарения жидкого горючего компонента – нефти.

Сравнительные оценки особенностей зажигания четырех рассмотренных составов показали, что воспламенение капель ИКЖТ реализуется при меньших значениях (до 10 %) времен задержки по сравнению с аналогичными характеристиками для капель ВУТ при прочих идентичных условиях (размеры и форма капли, температура и скорость потока воздуха, концентрация окислителя).

Зависимости основной интегральной характеристики – времени задержки зажигания ВУТ (состав № 3) и ИКЖТ (состав № 4) от скорости (при постоянном значении температуры $T_a \approx 870$ К) и температуры (при постоянном значении скорости $V_a \approx 5$ м/с) потока воздуха для капель нескольких характерных размеров (1,5; 2,5; 3,5 мм) представлены на рис. 3. Параметры источника нагрева $V_a \approx 2$ м/с для ВУТ, $V_a \approx 3$ м/с для ИКЖТ (рис. 3, *а*) и $T_a \approx 650$ К (рис. 3, *б*), соответствуют предельным условия инициирования процесса горения.

Установлено, что индукционный прогрев капель ИКЖТ реализуется быстрее по сравнению с каплями ВУТ при фиксированных параметрах источника нагрева и образцов топливных композиций. При идентичных условиях ($V_a = \text{const}$, $T_a = \text{const}$, $D_d = \text{const}$) отклонения времен задержки зажигания для ВУТ (состав № 3) и ИКЖТ (состав № 4) достигают 10 % при $3 < V_a < 5$ м/с (рис. 3, *а*) и 15 % при $650 < T_a < 900$ К (рис. 3, *б*). Видно (рис. 3), что варьирование параметров источника нагрева оказывает меньшее влияние на относительное изменение длительности индукционного периода для рассматриваемых образцов. Полученный результат позволяет сделать вывод, что компонентный состав топлива, а именно наличие небольшой (до 10 %) концентрации жидкого горючего вещества, оказывает достаточно существенное влияние на интегральные характеристики исследуемого процесса, в частности уменьшение времени задержки зажигания за счет воспламенения продуктов испарения при их фильтрации к поверхности частицы.

Установленные зависимости $t_d = f(V_a)$ и $t_d = f(T_a)$ достаточно хорошо описываются экспоненциальным законом изменения времени задержки зажигания от скорости и температуры потока воздуха:

состав № 3:

$t_d = 0{,}028 \cdot 10^3 \exp(-0{,}232 V_a)$, при $D_d \approx 3{,}5$ мм, $2 < V_a < 5$ м/с;
$t_d = 0{,}019 \cdot 10^3 \exp(-0{,}245 V_a)$, при $D_d \approx 2{,}5$ мм, $2 < V_a < 5$ м/с;
$t_d = 0{,}015 \cdot 10^3 \exp(-0{,}316 V_a)$, при $D_d \approx 1{,}5$ мм, $2 < V_a <$ м/с;
$t_d = 0{,}375 \cdot 10^3 \exp(-0{,}004 T_a)$, при $D_d \approx 3{,}5$ мм, $650 < T_a < 900$ К;
$t_d = 0{,}373 \cdot 10^3 \exp(-0{,}005 T_a)$, при $D_d \approx 2{,}5$ мм, $650 < T_a < 900$ К;
$t_d = 0{,}551 \cdot 10^3 \exp(-0{,}006 T_a)$, при $D_d \approx 1{,}5$ мм, $650 < T_a < 900$ К;

состав № 4:

$t_d = 0{,}027 \cdot 10^3 \exp(-0{,}244 V_a)$, при $D_d \approx 3{,}5$ мм, $3 < V_a < 5$ м/с;
$t_d = 0{,}022 \cdot 10^3 \exp(-0{,}296 V_a)$, при $D_d \approx 2{,}5$ мм, $3 < V_a < 5$ м/с;
$t_d = 0{,}011 \cdot 10^3 \exp(-0{,}323 V_a)$, при $D_d \approx 1{,}5$ мм, $3 < V_a < 5$ м/с;
$t_d = 0{,}413 \cdot 10^3 \exp(-0{,}005 T_a)$, при $D_d \approx 3{,}5$ мм, $650 < T_a < 900$ К;
$t_d = 0{,}525 \cdot 10^3 \exp(-0{,}005 T_a)$, при $D_d \approx 2{,}5$ мм, $650 < T_a < 900$ К;
$t_d = 1{,}566 \cdot 10^3 \exp(-0{,}008 T_a)$, при $D_d \approx 1{,}5$ мм, $650 < T_a < 900$ К.

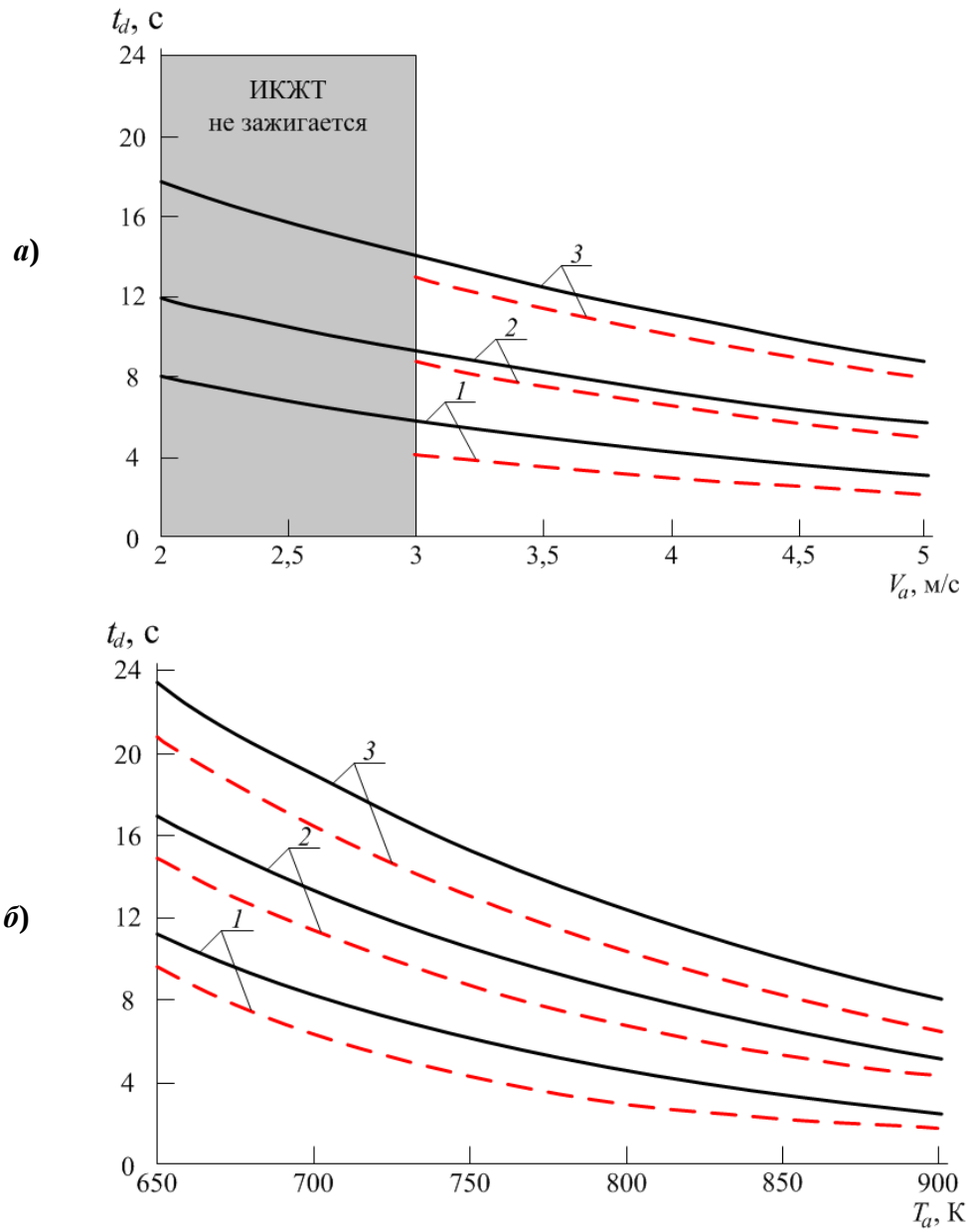


Рис. 3. Зависимости времени задержки зажигания ВУТ (состав № 3, сплошная линия) и ИКЖТ (состав № 4, штриховая линия) от скорости (*а*) при $T_a \approx 870$ К и температуры (*б*) при $V_a \approx 5$ м/с потока воздуха для капель размерами: *1* – $D_d \approx 1{,}5$ мм; *2* – $D_d \approx 2{,}5$ мм; *3* – $D_d \approx 3{,}5$ мм

В рассматриваемых диапазонах варьирования параметров источника нагрева и капель топлива наибольшее влияние (десятки процентов) на интегральные характеристики исследуемого процесса (рис. 3) оказывают изменения температуры потока воздуха (при $V_a = \text{const}$, $D_d = \text{const}$), а также размеров образцов ВУТ и ИКЖТ (при $V_a = \text{const}$, $T_a = \text{const}$). Изменение же скорости потока воздуха (при $T_a = \text{const}$, $D_d = \text{const}$) менее существенно влияет на инерционность процесса. Таким образом, в результате повышения

интенсификации теплообмена на границе «капля – воздух» за счет изменения в большей степени температуры потока и в меньшей степени его скорости, а также варьирования размеров образцов топливных композиций целесообразно проведение оптимизации интегральных характеристик процесса зажигания в совокупности с затратами энергоресурсов на его инициирование. На рис. 3 условно можно выделить области, например, $4{,}5 < V_a < 5$ м/с и $850 < T_a < 900$ К, где изменение t_d менее значительно по сравнению с областями $V_a < 4$ м/с и $T_a < 850$ К, соответственно. Увеличение параметров V_a и T_a приведет к несоизмеримо бóльшим затратам энергоресурсов по сравнению с эффектом снижения времен задержки зажигания. Выявленные особенности обусловлены усилением влияния радиационного теплового потока (по сравнению с конвективным) на границе «капля топлива – окислитель» при повышении T_a.

Зависимости времени полного сгорания ВУТ (состав № 3) и ИКЖТ (состав № 4) от скорости (при постоянном значении температуры $T_a \approx 870$ К) и температуры (при постоянном значении скорости $V_a \approx 5$ м/с) потока воздуха для капель нескольких характерных размеров (1,5; 2,5; 3,5 мм) представлены на рис. 4. Время полного сгорания t_c определялось от момента начала теплового воздействия потока воздуха на каплю до полного выгорания образца.

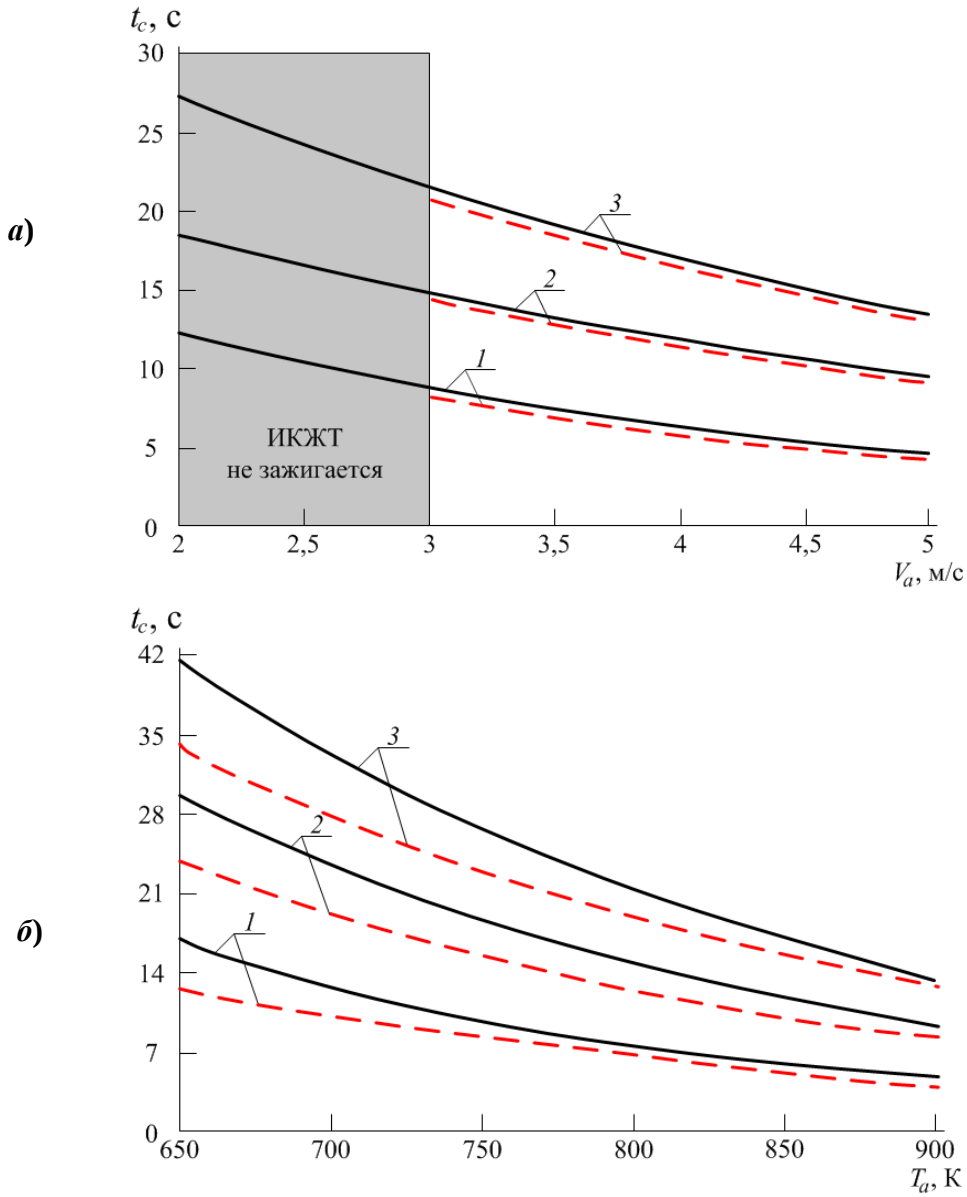


Рис. 4. Зависимости времени полного сгорания ВУТ (состав № 3, сплошная линия) и ИКЖТ (состав № 4, штриховая линия) от скорости (*а*) при $T_a \approx 870$ К и температуры (*б*) при $V_a \approx 5$ м/с потока воздуха для капель размерами: *1* – $D_d \approx 1{,}5$ мм; *2* – $D_d \approx 2{,}5$ мм; *3* – $D_d \approx 3{,}5$ мм

Установленные зависимости (рис. 4) позволяют сделать выводы о влиянии параметров источника энергии и капли топлива на длительность режима стационарного горения по аналогии с зависимостями (рис. 3) для переходного режима воспламенения. При этом выполненные исследования показали, что определяющее влияние оказывается на времена t_d в составе t_c, т.е. длительность процесса горения в меньшей степени зависит от варьирования обозначенных выше параметров. Выявленная закономерность подтверждает важность выбора начальных параметров источника нагрева и капель перспективных для энергетики жидких топлив с целью оптимизации процессов зажигания и непосредственного горения топливных композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований установлен механизм инициирования горения, а также характерные отличительные особенности зажигания четырех составов топлив: ВУТ (каменный уголь 60 % масс, вода 40 % масс), ВУТ (каменный уголь 60 % масс, вода 38 % масс, пластификатор 2 % масс), ВУТ (бурый уголь 60 % масс, вода 40 % масс), ИКЖТ (бурый уголь 60 % масс, вода 30 % масс, тяжелая нефть 10 % масс). Выявленные отличия, заключающиеся в интенсивности процессов теплопереноса, длительности индукционного периода, изменении размеров, формы и структуры капель, объясняются влиянием компонентного состава топливных композиций. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при расчете оптимальных условий инициирования горения, а также для разработки математических моделей тепломассопереноса, фазовых превращений и химического реагирования при зажигании перспективных водоугольных и искусственных композиционных жидких топлив.

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 15-19-10003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mukhutdinov A.R. A neuron net method of reducing pollutant discharges in burning organic fuel at thermal power stations // Chemical and Petroleum Engineering. 2007. V. 43. P. 608-611.
2. Lior N. Energy resources and use: The present situation and possible paths to the future // Energy. 2008. V. 33. P. 842-857.
3. Sarkar A., Rano R., Kumar A. Characterization of high carbon ash from thermal power station using pulverized fuel combustor // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects. 2010. V. 32. P. 607-619.
4. Takeshita T., Yamaji K. Potential contribution of coal to the future global energy system // Environmental Economics and Policy Studies. 2014. V. 8. P. 55-87.
5. Jung H.C., Krumdieck S., Vranjes T. Feasibility assessment of refinery waste heat-to-power conversion using an organic Rankine cycle // Energy Conversion and Management. 2014. V. 77. P. 396-407.
6. Liu G., Liu Y., Wei W. Recovery and utilization of low-temperature waste heat in refinery and petrochemical process units // Petroleum Refinery Engineering. 2012. V. 42. P. 54-56.
7. Tonini D., Martinez-Sanchez V., Astrup T.F. Material resources, energy, and nutrient recovery from waste: Are waste refineries the solution for the future? // Environmental Science and Technology. 2013. V. 47. P. 8962-8969.
8. Delitsyn L.M., Vlasov A.S. The need of applying new approaches for using ash produced at coal-fired thermal power stations // Thermal Engineering. 2010. V. 57. P. 325-331.
9. Bukhonov D.Yu., Morozov V.V. Efficiency of the multipurpose use of solid fuel at thermal power stations // Thermal Engineering. 2003. V. 50. P. 1039-1042.
10. Belošević S., Tomanović I., Beljanski V., Tucaković D., Živanović T. Numerical prediction of processes for clean and efficient combustion of pulverized coal in power plants // Applied Thermal Engineering. 2015. V. 74. P. 102–110.
11. Khodakov G.S., Gorlov E.G., Golovin G.S. Production and pipeline transportation of coal-water slurry fuel // Solid Fuel Chemistry. 2006. V. 40. P. 19-35.
12. Cheng J., Li Y., Zhou J., Liu J., Cen K. Maximum solid concentrations of coal water slurries predicted by neural network models // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. P. 1832-1838.
13. Phuoc T.X., Wang P., McIntyre D., Shadle L. Synthesis and characterization of a thixotropic coal-water slurry for use as a liquid fuel // Fuel Processing Technology. 2014. V. 127. P. 105-110.

14. Саломатов В.В., Кравченко И.В. Теоретическое исследование горения капли водоугольного топлива. Часть II. Стадия воспламенения // Горение и плазмохимия. 2007. Т. 5, № 3. С. 189-198.

15. Саломатов В.В., Сыродой С.В. Зажигание водоугольной частицы лучисто-конвективным теплом // Горение и плазмохимия. 2011. Т. 9, № 1. С. 29-34.

16. Цепенок А.И., Овчинников Ю.В., Стрижко Ю.В., Луценко С.В. Исследование процессов горения искусственного композитного жидкого топлива в циклонном предтопке // Энергетик. 2011. № 7. С. 45-47.

17. Архипов В.А., Сидор А.М., Сурков В.Г. Исследование физико-химических и энергетических характеристик органоводоугольных топлив // Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. 2013. № 5. С. 39-47.

18. Овчинников Ю.В., Цепенок А.И., Шихотинов А.В., Татарникова Е.В. Исследование воспламенения твердых топлив и ИКЖТ // Доклады Академии наук высшей школы РФ. 2011. С. 117-126.

19. Делягин В.Н., Иванов Н.М., Батищев В.Я., Бочаров В.И., Щеглов И.П., Мурко В.И., Федяев В.И., Карпенок В.И. Использование водоугольного топлива в тепловых процессах АПК // Ползуновский вестник. 2011. № 2-1. С. 239-242.

20. Морозов А.Г., Коренюгина Н.В. Гидроударные технологии в производстве водоугольного топлива // Уголь. 2009. № 11. С. 54-56.

21. Хилько С.Л., Титов Е.В. Топливные угольные суспензии // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 1. С. 52-56.

22. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Ефремов А.И. Композиционное водосодержащее топливо из низкосортных углей Кузбасса // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2006. № 2. С. 81-83.

23. Кузнецов Г.В., Куйбин П.А., Стрижак П.А. Оценка численных значений констант испарения капель воды, движущихся в потоке высокотемпературных газов // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53, № 2. С. 264-269.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE MAIN IGNITION CHARACTERISTICS OF COAL-WATER SLURRY FUEL AND ARTIFICIAL COMPOSITE LIQUID FUEL DROPLETS IN HEATED AIR FLOW

Glushkov D.O., Strizhak P.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

SUMMARY. Experimental studies of ignition regularities were done for coal-water slurry fuel and artificial composite liquid fuel droplets (with sizes less 4 mm) under conditions of radiation and convective heat transfer with heated air flow. The main components of fuels are coal dust, distilled water, plasticizer, and heavy crude oil. Typical stages for induction process were identified by using methods of high-speed (about 10^5 f/s) video recording. The values of ignition delay time were established for fuel drops at the varying the temperature (600–900 K) and velocity (0.5–5 m/s) of air flow. Approximate expressions were obtained for the prediction of the main characteristics of process – ignition delay time. Analysis of drops ignition regularities was made for four different compositions of coal-water slurry fuel and artificial composite liquid fuel.

KEY WORDS: coal-water slurry fuel, artificial composite liquid fuel, droplet, radiation and convective heating, ignition, ignition delay time.

Глушков Дмитрий Олегович, кандидат физико-математических наук, инженер-исследователь кафедры автоматизации теплоэнергетических процессов, НИ ТПУ, Энергетический институт,
тел. 8 (3822)701-777 (доп. 1953), e-mail: dmitriyog@tpu.ru

Стрижак Павел Александрович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой автоматизации теплоэнергетических процессов, НИ ТПУ, Энергетический институт,
тел. 8 (3822)701-777 (доп. 1910), e-mail: pavelspa@tpu.ru

УДК 539.216+539.231

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ НАНОПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

[1]ВАХРУШЕВ А.В., [1]ФЕДОТОВ А.Ю., [1]СЕВЕРЮХИН А.В., [2]ВАЛЕЕВ Р.Г.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132

АННОТАЦИЯ. В работе приведена постановка задачи и описание методики изучения процессов осаждения нанопленок на подложку пористого алюминия. Рассмотрены уравнения, составляющие основу многочастичного потенциала – модифицированного метода погруженного атома. В качестве осаждаемых материалов использовались различные элементы периодической системы Менделеева. Получены различные механизмы заращивания пористой подложки оксида алюминия. Сформулированы рекомендации для получения нанопленочных материалов различной структуры.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пористый оксид алюминия, модифицированный метод погруженного атома, эпитаксия, нанопленки, моделирование, молекулярная динамика.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе пористого алюминия широко используются в науке и технике. Данные материалы нашли применение в микро- и наноэлектронике [1, 2], например, в качестве чувствительных слоев для сенсорных устройств [3, 4]. Поры оксида алюминия заполняют диэлектрическими материалами, что впоследствии позволяет получить пленку с низкой диэлектрической проницаемостью [5].

Благодаря своим уникальным свойствам, подложки, образованные пористым алюминием, перспективны в качестве катализаторов и элементов солнечной энергетики [6]. Отдельное внимание заслуживает область применения пористого структур алюминия и его оксида для создания оптических эффектов [7 – 9]. Пористый оксид алюминия обладает особой структурой, позволяющей изготавливать элементы с нанометровыми размерами: столбиковые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие [10]. Данные элементы в дальнейшем могут быть использованы для полупроводниковых точек и квантовых нитей. В наноматериалах из пористого оксида алюминия, в отличие от традиционных композиционных материалов, даже небольшое локальное изменение дисперсности или состава компонентов нанокомпозита приводит к существенному изменению макроскопических физико-механических характеристик [11 – 13]. Процессы, протекающие в наноматериалах, как правило, нелинейны и достаточно сложны, что делает применение математического аппарата для их исследования перспективным направлением [14, 15].

Целью работы являлось описание алгоритмов и методов для изучения процессов осаждения наноразмерных пленок на подложки пористого оксида алюминия. Материалы, использованные для эпитаксильных процессов, варьировались. Методики осаждения наноразмерных пленок на подложки пористого оксида алюминия могут быть использованы для конкретных технологических процессов и применяться для прогнозирования и проектирования нанопленочных материалов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Задача нанопленочного осаждения на пористые подложки оксида алюминия решалась методом молекулярной динамики. Метод молекулярной динамики получил широкое распространение при моделировании поведения наносистем благодаря простоте реализации, удовлетворительной точности и небольшим затратам вычислительных ресурсов. В основе данного метода лежит решение дифференциального уравнения движения Ньютона для каждого атома.

В зависимости от вида потенциала и внешних сил, входящих в систему, задача моделирования процессов осаждения нанопленок будет иметь различную точность и различные термодинамические параметры. Вопрос получения и поиска параметров потенциала сложен и трудоемок. В качестве источников данных могут служить расчеты методами первых принципов или экспериментальные данные. Наборы достаточно хорошо подобранных параметров для однотипных молекул объединяют в специальные базы данных и библиотеки – силовые поля. Вид потенциалов и потенциальная энергия наноструктурных фотоэлектронных систем вносят определяющий вклад в тип, характер и величину взаимодействий объектов наносистем. Потенциалы разделяют на многочастичные и парные, осесимметричные и пространственные. Во многом вид потенциала при решении задачи определяется наличием параметров в библиотеках и силовых полях баз данных для моделирования наноструктурных систем.

В настоящее время существует хорошо зарекомендовавший себя полуэмпирический подход, объединяющий преимущества многочастичных потенциалов и метода погруженного атома (EAM – embedded-atom method). Теория модифицированного метода погруженного атома (MEAM – modified embedded-atom method) выведена с применением теории функционала электронной плотности (DFT) [16]. Метод DFT в настоящее время считается наиболее признанным подходом к описанию электронных свойств твердых тел. В методе погруженного атома полная электронная плотность представляется в виде линейной суперпозиции сферически усредненных функций. Данный недостаток устранен в модифицированном методе погруженного атома.

В методе MEAM энергия связи системы записывается в следующем виде:

$$E = \sum_i \left(F_i \left(\frac{\overline{\rho}_i}{Z_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{ij} \left(R_{ij} \right) \right), \tag{1}$$

где E – энергия атома i; F_i – функция погружения для атома i, погруженного в электронную плотность $\overline{\rho}_i$; Z_i – число ближайших соседей атома i в его референтной кристаллической структуре; φ_{ij} – парный потенциал между атомами i, j, находящимися на расстоянии R_{ij}.

В MEAM функция погружения $F(\rho)$ определяется как

$$F(\rho) = AE_c \rho \ln \rho, \tag{2}$$

где A – регулируемый параметр; E_c – энергия связи.

Парный потенциал между атомами i, j определяется по формуле

$$\varphi_{ij}(R) = \frac{2}{Z_i} \left\{ E_i^u(R) - F_i \left(\frac{\overline{\rho}_i^0(R)}{Z_i} \right) \right\}, \tag{3}$$

где $\overline{\rho}_i^0$ – электронная плотность.

Полная электронная плотность в точке погружения включает в себя угловые зависимости и записывается в виде:

$$\overline{\rho} = \rho^{(0)} G(\Gamma). \tag{4}$$

Существует много разновидностей для функции $G(\Gamma)$ [17]:

$$G(\Gamma) = \sqrt{1+\Gamma}, \tag{5}$$

$$G(\Gamma) = e^{\frac{\Gamma}{2}}, \tag{6}$$

$$G(\Gamma) = \frac{2}{1+e^{-\Gamma}}, \tag{7}$$

$$G(\Gamma) = \pm\sqrt{|1+\Gamma|}. \tag{8}$$

Наибольшее распространение получила форма записи в виде:

$$G(\Gamma)=\sqrt{1+\Gamma}\,. \tag{9}$$

Функция Γ вычисляется по формуле:

$$\Gamma=\sum_{h=1}^{3} t^{(h)}\left(\frac{\rho^{(h)}}{\rho^{(0)}}\right)^2, \tag{10}$$

где $h=0-3$, соответствуют *s, p, d, f* симметрии; $t^{(h)}$ – весовые множители; $\rho^{(h)}$ – величины, определяющие отклонение распределения электронной плотности от распределения в идеальном кристалле кубической сингонии $\rho^{(0)}$:

$$s(h=0):\rho^{(0)}=\sum_i \rho^{a(0)}\left(r^i\right), \tag{11}$$

$$p(h=1):\left(\rho^{(1)}\right)^2=\sum_\alpha\left[\sum_i \rho^{a(1)}\left(r^i\right)\frac{r_\alpha^i}{r^i}\right]^2, \tag{12}$$

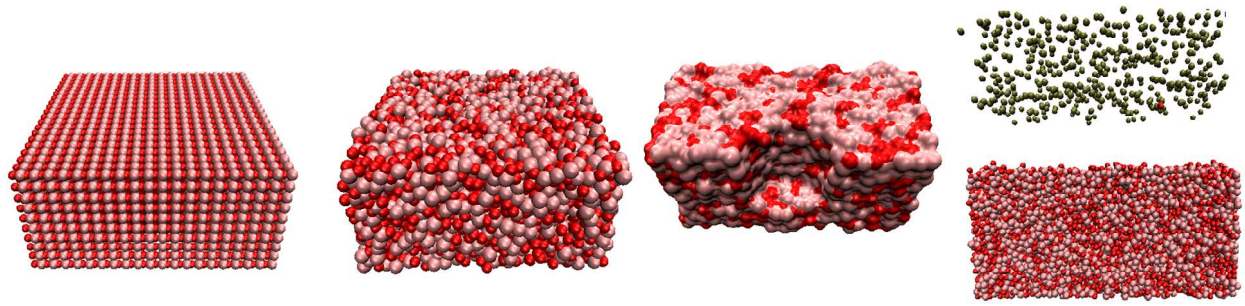
$$d(h=2):\left(\rho^{(2)}\right)^2=\sum_{\alpha,\beta}\left[\sum_i \rho^{a(2)}\left(r^i\right)\frac{r_\alpha^i r_\beta^i}{r^{2i}}\right]^2-\frac{1}{3}\sum_i\left[\sum_i \rho^{a(2)}\left(r^i\right)\right]^2, \tag{13}$$

$$f(h=3):\left(\rho^{(3)}\right)^2=\sum_{\alpha,\beta,\gamma}\left[\sum_i \rho^{a(3)}\left(r^i\right)\frac{r_\alpha^i r_\beta^i r_\gamma^i}{r^{3i}}\right]^2. \tag{14}$$

Здесь $\rho^{a(h)}$ – радиальные функции, которые представляют уменьшение вклада расстояний r^i, верхний индекс i указывает ближайшие атомы, α,β,γ – индексы суммирования по каждому из трех возможных направлений. Наконец, индивидуальный вклад вычисляется по формуле:

$$\rho^{a(h)}(r)=\rho_0 e^{-\beta^{(h)}\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}. \tag{15}$$

Задача моделирования формирования нанопленочных покрытий решалась в несколько этапов. На первом этапе происходит формирование подложки из аморфного оксида алюминия. Атомы алюминия и кислорода в необходимой пропорции (2:3) помещаются в расчетную ячейку с периодическими граничными условиями по бокам (рис. 1, *а*). Под воздействием потенциальных сил при нормальных термодинамических условиях подложка стабилизируется и приходит в состояние покоя (рис. 1, *б*). На втором этапе в подложке вырезается отверстие – пора требуемого радиуса и глубины (разрез подложки с порой показан на рис. 1, *в*). Впоследствии эта пора будет заращиваться атомами различного типа (рис. 1, *г*). Общая схема задачи формирования гетерогенных оптико-электронных покрытий приведена на рис. 1.



***а*)** ***б*)** ***в*)** ***г*)**

Рис. 1. Этапы решения задачи формирования нанопленочных покрытий на основе пористого оксида алюминия

Граничные условия и внешний вид моделируемой системы представлены на рис. 2. В силу периодических граничных условий по направлениям *x* и *y*, в работе рассматривалась только одна пора. В горизонтальных направлениях периодические граничные условия предусматривают зеркальное отражение расчетной ячейки. Сверху и снизу моделируемая система находилась под воздействием жестких граничных условий. Данный тип граничных условий не позволял атомам наносистемы покидать расчетную область в случае отклонения от основной траектории осаждения.

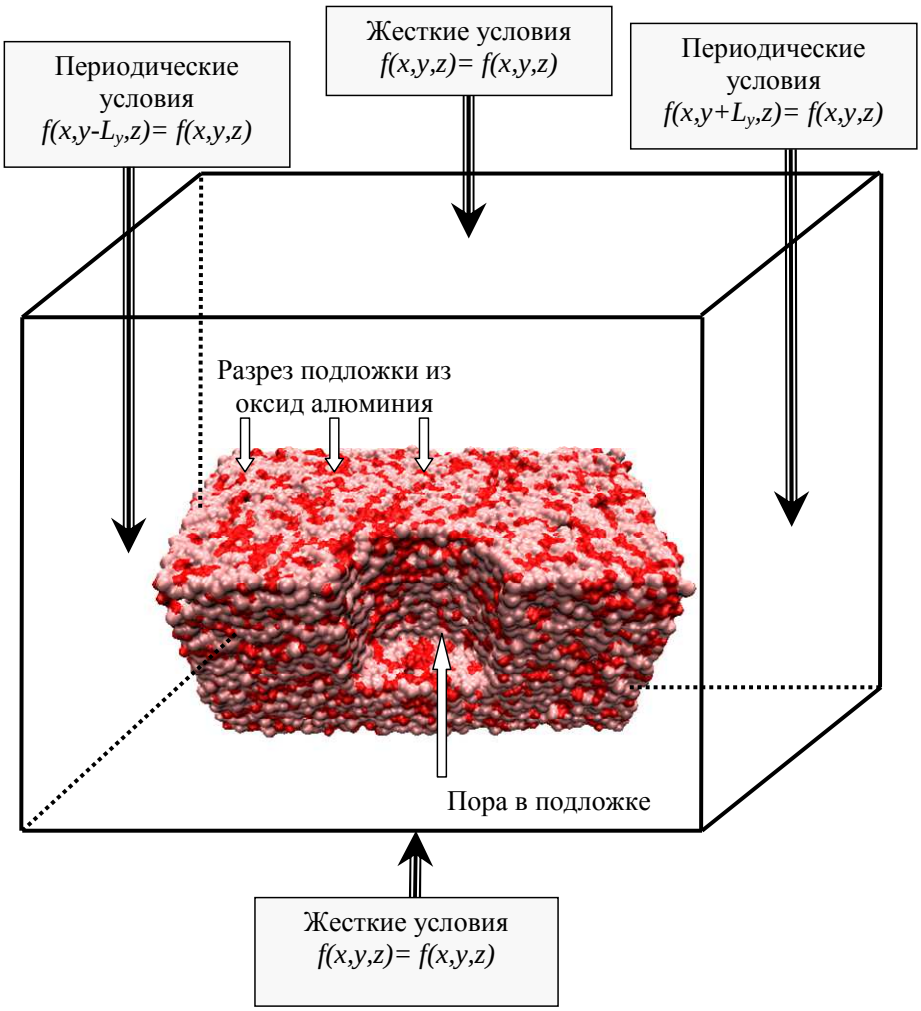


Рис. 2. Граничные условия и внешний вид моделируемой системы

От выбора соответствующего шага интегрирования зачастую зависит сходимость численного решения поставленной задачи. Шаг должен быть достаточно мал, чтоб корректно отображать поведение системы. При использовании методов молекулярной динамики на величину шага интегрирования оказывает влияние значение массы моделируемых веществ. Он выбирается в пределах от 0,5 до 2 фс. В данной работе шаг интегрирования по времени составил 1 фс. Общее время при моделировании системы для этапа стабилизации (рис. 1, *а*) составило порядка 0,5 нс, для этапа релаксации (рис. 1, *б* и *в*) – 0,2 нс и этапа осаждения (рис. 1, *г*) – 0,2 нс.

Заращивание пористой подложки осуществлялось равномерным напылением атомов по нормали по отношению к подложке. Скорость осаждаемых атомов поддерживалась постоянной и снижалась только при взаимодействии с подложкой. Для проведения тестовых расчетов рассматривалась отдельная наноструктура в безвоздушной среде и ее динамика во время релаксационной самоорганизации атомов.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось при постоянной температуре. Постоянная температура в системе поддерживается при помощи алгоритма термостата. Термостат является средством отвода энергии и охлаждения слишком быстрых атомов и средством подкачки энергии, когда наносистема недостаточно разогрета. В настоящее время алгоритмы термостата достаточно разнообразны: коллизионный (столкновительный) термостат, термостат Берендсена, термостат трения, Nose-Hoover термостат. В данной работе использовался Nose-Hoover и термостат Берендсена. Скорости атомов в начальный момент времени задавались в соответствии с распределением Максвелла. Более подробно методика моделирования и параметры использованных силовых полей приведены в ранее опубликованных работах [18 – 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ

При моделировании использовались аморфные подложки оксида алюминия, имеющие следующий размер: длина – 12,4 нм, ширина 12,4 нм, высота – 6,2 нм. Общее количество атомом в подложке после образования поры было приблизительно равно 60,5 тыс. До начала процесса осаждения подложка находилась в состоянии покоя, ее температура в начальный момент была равна 300 К и в дальнейшем поддерживалась на таком же уровне. График изменения температуры подложки, а также кинетической энергии для этапа стабилизации и релаксации приведен на рис. 3.

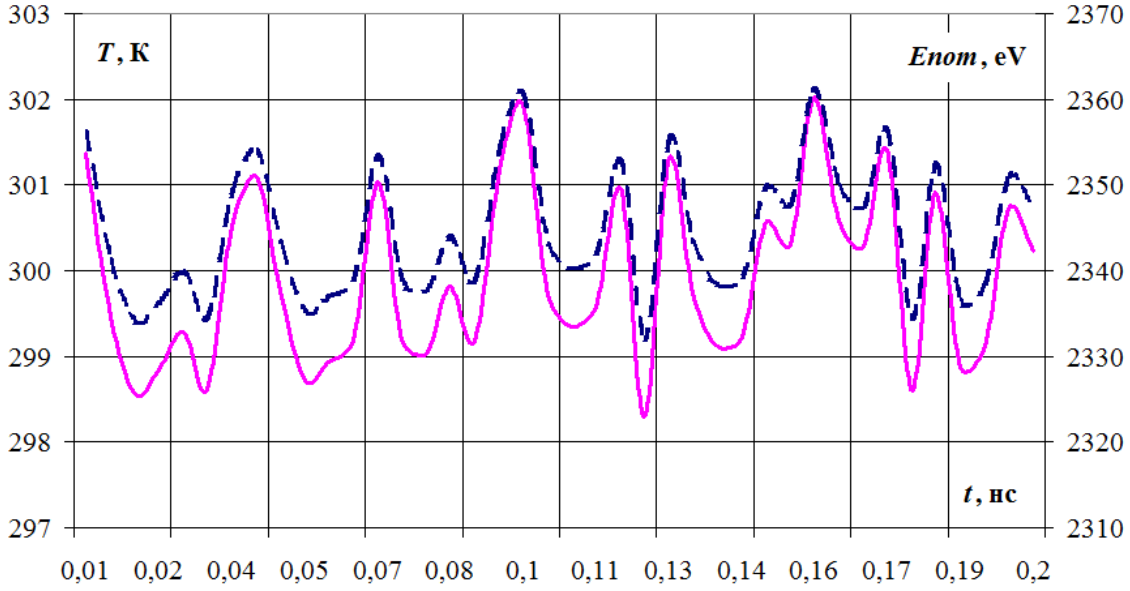


Рис. 3. Зависимость температуры (левая ордината) и кинетической энергии (правая ордината) подложки пористого алюминия для этапа релаксации

Пора в подложке оксида алюминия вырезалась радиусом 2 нм и глубиной 4 нм. В состоянии покоя без осаждения атомов заращивание поры оксидом алюминия не наблюдалось. Нижний слой подложки был закреплен, для того чтобы не происходило ее вертикальное движение на этапе осаждения. Остальные атомы подложки не фиксировались и могли свободно перемещаться в любом направлении.

В работе на подложку оксида алюминия осаждались различные типы атомов. Количество осаждаемых атомов было равным 20 000. Осаждение происходило равномерно по всей поверхности подложки и с одинаковой интенсивностью по времени. Скорость атомов при эпитаксии составила 0,05 нм/пс. Физические характеристики веществ, используемых при моделировании процесса заращивания пор и формирования пленочных покрытий, представлены в таблице.

Таблица

Физические свойства осаждаемых элементов

Элемент	Название	Масса, а.е.м.	Структура кристаллической решетки	Параметр решетки, нм	Температура плавления, К
Ag	Серебро	107,868	кубическая гранецентрированная	*a*=0,4086	1235
Cr	Хром	51,996	кубическая объёмноцентрированная	*a*=0,2885	2130
Cu	Медь	63,546	кубическая гранецентрированная	*a*=0,3615	1356
Fe	Железо	55,847	кубическая объёмноцентрированная	*a*=0,2866	1812
Ga	Галлий	69,723	орторомбическая	*a*=0,4519 *b*=0,7658 *c*=0,4526	302,93
Ge	Германий	72,630	алмазная	*a*=0,566	1210,6
Li	Литий	6,938	кубическая объёмноцентрированная	*a*=0,3490	453,69
Mg	Магний	24,304	гексагональная	*a*=0,32029 *c*=0,52000	923
Mn	Марганец	54,938	кубическая	*a*=0,889	1517
Ti	Титан	47,867	гексагональная плотноупакованная	*a*=0,2951 *c*=0,4697	1933±20
Pd	Палладий	106,42	кубическая гранецентрированная	*a*=0,3890	1827
Pt	Платина	195,084	кубическая гранецентрированная	*a*=0,3920	2041,4
V	Ванадий	50,9415	кубическая объёмноцентрированная	*a*=0,3024	2160

Результаты эпитаксиального формирования нанопленки из атомов серебра на подложке из пористого оксида алюминия приведены на рис. 4. Осаждение атомов происходило равномерно, образование крупных агломератов в воздушной среде не наблюдалось. Пленка на подложке формировалась равномерная с небольшим проседанием в области поры. Пора полностью атомами серебра не зарастала, вблизи ее верхней части было замечено попадание части атомов серебра внутрь поры. Остальная область поры оставалась полой на протяжении всего этапа эпитаксии. На рис. 4 справа представлен центральный слой толщиной 0,2 нм подложки с формированной на ней нанопленкой серебра. Анализ данного рисунка подтверждает неполное заращивание поры.

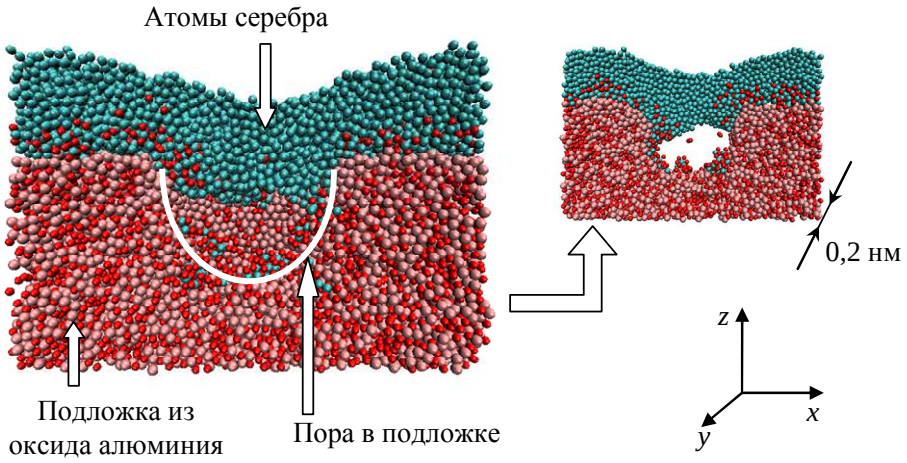


Рис. 4. Результаты осаждения атомов серебра на подложку пористого алюминия, время осаждения 0,2 нс

К моменту времени 0,2 нс этапа осаждения атомов серебра в воздушной среде над подложкой практически не остается. Наблюдается частичное вытягивание атомов кислорода из подложки и попадание их в нижние слои нанопленки на поверхности подложки. Внутри подложки на протяжении всего этапа моделирования происходит незначительная миграция атомов кислорода и алюминия, которая объясняется температурными движениями атомов системы.

Горизонтальный разрез нанопленочного покрытия вдоль поверхности подложки после осаждения атомов серебра для времени осаждения 0,2 нс представлен на рис. 5. В некоторых местах наблюдается частичное образование кристаллической структуры, сформированной атомами алюминия.

Атомы серебра, изображенные в центре подложки на рис. 5, находятся только на поверхности, внутри пора остается полой. Несимметричность картины объясняется псевдо стохастическим поведением наносистемы, созданным температурными законами начального распределения скоростей атомов.

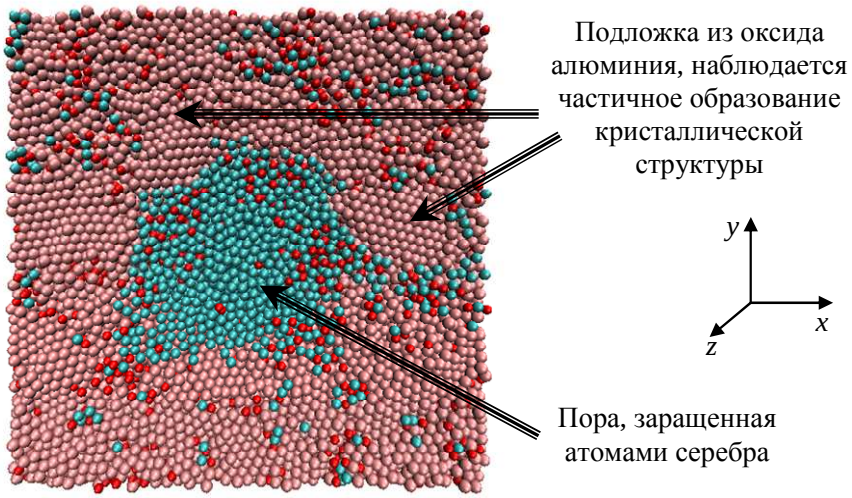


Рис. 5. Горизонтальный разрез нанопленочного покрытия после осаждения атомов серебра вдоль поверхности подложки, время осаждения 0,2 нс

Результаты осаждения атомов золота и магния на подложку пористого оксида алюминия похожи на уже описанный процесс эпитаксии атомов серебра. Покрытие подложки в данных случаях происходит достаточно ровным слоем с прогибом в месте расположения поры. Пора, при этом, полностью не зарастает, осаждающие атомы создают подобие пробки или крышки вблизи ее поверхности.

Атомы хрома, меди и железа при заращивании подложки начинают группироваться в наноструктуры еще в воздухе, не достигнув поверхности подложки. Сильного укрупнения агломератов при этом не наблюдается, они продолжают двигаться по направлению к подложке. Пример осаждения атомов железа показан на рис. 6 и 7.

На рис. 6 продемонстрировано заращивание подложки из пористого оксида алюминия атомами железа для времени осаждения 0,05 нс. Так как атомы железа начинали группироваться еще в воздушной среде над подложкой, то и заращивание подложки происходило по островному принципу. Мелкие наноструктуры железа на подложке постепенно укрупнялись и группировались в большие по размеру. Наблюдалось образование одной из наноструктур железа внутри поры, особенно хорошо ее видно на вертикальном сечении по центру поры (рис. 6, *б*). Атомы кислорода из верхних слоев подложки активно взаимодействуют с атомами железа, образуя при этом аморфные оксидные структуры.

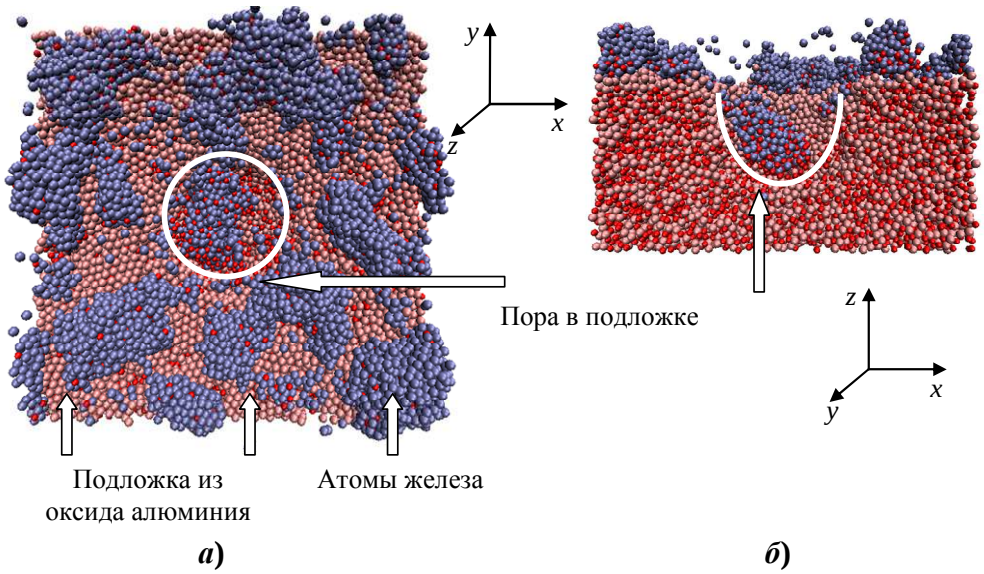


Рис. 6. Заращивание подложки из пористого оксида алюминия атомами железа: *а*) вид сверху; *б*) вертикальное сечение по центру поры, время осаждения 0,05 нс

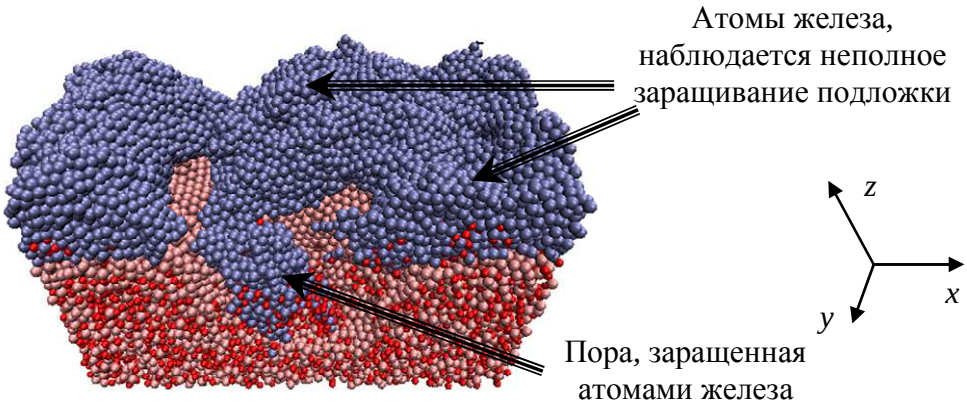


Рис. 7. Заращивание подложки из пористого оксида алюминия атомами железа: вертикальное сечение по центру поры, время осаждения 0,2 нс

Рис. 7 (ось *z* наклонена на 45 градусов в сторону наблюдателя) иллюстрирует, что поверхность сформированной нанопленки железа на подложке получается не ровной. В отличие от случая эпитаксии атомов серебра и золота, железо не полностью покрывает подложку. Кроме того, наблюдаются достаточно сильные перепады высот в нанопленке, достигающие местами нескольких нанометров. Для покрытий пористых подложек атомами хрома характерны такие же результаты, как и для атомов железа, с тем исключением, что нанопленка получается более ровная, а агломерация атомов хрома в воздушной среде происходит менее интенсивно.

Картина, наблюдаемая при осаждении атомов галлия и германия, похожа между собой по физическому процессу. Результат для времени 0,2 нс представлен на рис. 8. Пора в этих случаях также полностью не зарастает. Нанопленка на поверхности подложки формируется областями, незаращенная подложка также видна крупными регионами на рис. 8. Заметны небольшие наночастицы галлия на поверхности подложки. Вытягивание атомов кислорода из верхних слоев подложки происходит сильнее, чем в ранее рассмотренных случаях.

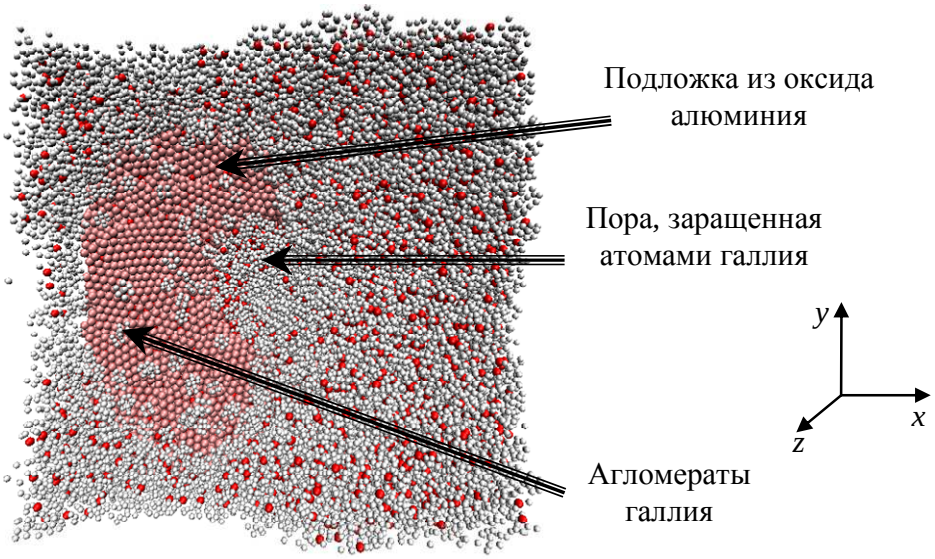
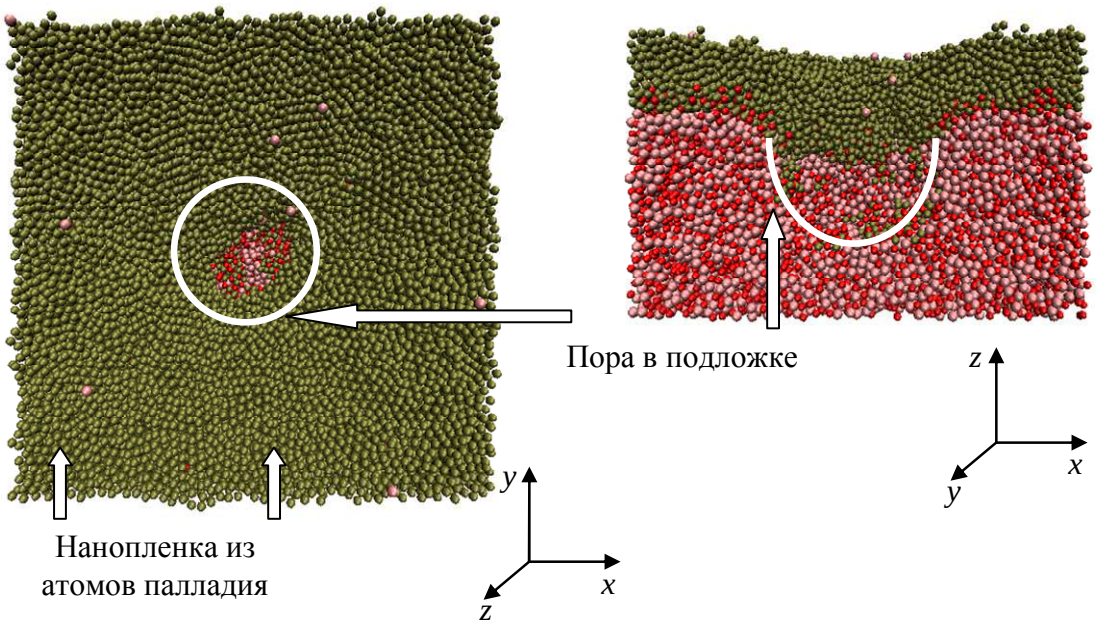


Рис. 8. Заращивание подложки из пористого оксида алюминия атомами галлия, время осаждения 0,2 нс

Атомы германия при осаждении проникали в область поры более интенсивно, но впоследствии при формировании нанопленки были вытянуты на поверхность. Профиль поверхности полученной нанопленки из атомов германия был неравномерным, с перепадами высот и крупными незаращенными областями.

Интересный эффект наблюдался при эпитаксии атомов палладия и платины на подложку из пористого оксида алюминия. Для случая атомов палладия результат осаждения в двух проекциях приведен на рис. 9. Нанопленка в данном случае формировалась равномерная, с небольшим проседанием в области поры. Однако, непосредственно над порой на протяжении всего этапа конденсации наблюдалось отверстие, которое так и не заросло. Попадание атомов палладия внутрь поры было незначительно, как это видно из вертикального сечения по центру поры, показанного на рис. 9, *б*.



***а*)** ***б*)**

Рис. 9. Заращивание подложки из пористого оксида алюминия атомами палладия: *а*) вид сверху; *б*) вертикальное сечение по центру поры, время осаждения 0,2 нс

Заращивание подложки из пористого оксида алюминия атомами титана для времени осаждения 0,2 нс продемонстрировано на рис. 10. Для данного типа атомов внешний вид сформированной нанопленки выглядел рыхлым, негладким. Внутрь поры атомы попадали незначительно и на протяжении всего этапа конденсации оставались на поверхности подложки. Для эпитаксии подложки атомами ванадия было зафиксировано ее заращивание, Большое количество атомов ванадия попало внутрь поры, но непосредственно на самой поверхности подложки остались незаращенные участки.

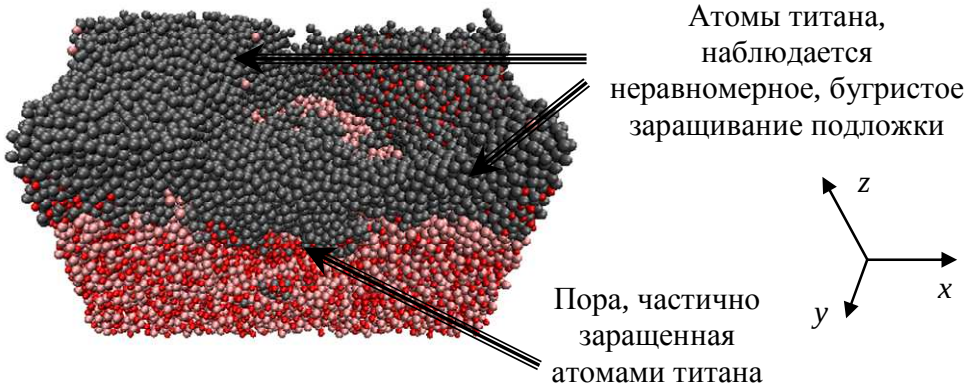


Рис. 10. Заращивание подложки из пористого оксида алюминия атомами титана: вертикальное сечение по центру поры, время осаждения 0,2 нс

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены уравнения молекулярной динамики с использованием многочастичного потенциала взаимодействия – модифицированного метода погруженного атома. Рассмотрено различие потенциала MEAM и потенциала погруженного атома и теории функционала электронной плотности.

Представлена постановка задачи для изучения процессов осаждения наноразмерных пленок на подложки пористого оксида алюминия. Методики осаждения наноразмерных пленок используются для конкретных технологических процессов и применяются для прогнозирования и проектирования нанопленочных материалов.

Проиллюстрированы варианты эпитаксиального заращивания пористых подложек на основе оксида алюминия различными типами атомов. Для разных типов осаждаемых атомов были зафиксированы разные процессы взаимодействия наноструктур и механизмы заращивания подложек и пор:

1. Для случаев заращивания атомами серебра, золота и магния наблюдалось равномерное покрытие поры нанопленкой без проникновения этих атомов внутрь. В области поры происходило незначительное проседание нанопленки.

2. Атомы хрома и железа демонстрировали образование наноструктур еще в воздушной среде над подложкой, заращивание подложки происходило по островному принципу. Мелкие наноструктуры железа на подложке постепенно укрупнялись и группировались в большие по размеру, наблюдалось образование наноструктуры железа внутри поры.

3. При осаждении атомов галлия и германия пора также полностью не зарастает, нанопленка на поверхности подложки формируется областями. Заметны небольшие наночастицы галлия на поверхности подложки. Атомы германия при осаждении проникали в область поры более интенсивно, но впоследствии при формировании нанопленки были вытянуты на поверхность.

4. Нанопленка при эпитаксии атомов палладия формировалась равномерная, с небольшим проседанием в области поры, но непосредственно над порой на протяжении всего этапа конденсации наблюдалось отверстие, которое так и не заросло.

5. Заращивание подложки из пористого оксида алюминия атомами титана характеризовалось рыхлым, негладким внешним видом сформированной нанопленки. Внутрь поры атомы попадали незначительно и оставались на поверхности подложки.

6. Для эпитаксии подложки атомами ванадия было зафиксировано ее заращивание, Большое количество атомов ванадия попало внутрь поры, но непосредственно на самой поверхности подложки остались незаращенные участки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 15-19-10002) и РФФИ (проект № 13-08-01072 а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film // Electrochimica Acta. 2003. № 48. P. 3155-3170.

2. Лазарук С.К., Кацуба П.С., Лешок А.А., Высоцкий В.Б. Влияние локальной напряженности электрического поля на формирование упорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия // Журнал технической физики. 2015. Т. 8, Вып. 9. С. 86-90.

3. Войтович И.Д., Лебедева Т.С., Шпилевой П.Б., Беднов Н.В. Покрытия из нанопористого анодного оксида алюминия для сенсорных применений // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2014. Т. 12, № 1. С. 169-180.

4. Vasiliev A.A., Pavelko R.G., Gogish-Klushin S.Yu., Kharitonov D.Yu. et al. Alumina MEMS platform for impulse semiconductor and IR optic gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 132, Is. 1. P 216-223.

5. Филяк М.М., Каныгина О.Н. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах // Вестник ОГУ. 2013. № 1. С. 154-159.

6. Голицына О.М., Дрождин С.Н., Нечаев В.Н., Висковатых А.В. и др. Диэлектрические свойства пористых оксидов алюминия и кремния с включениями триглицинсульфата и его модифицированных аналогов // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, Вып. 3. С. 479-484.

7. Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н. Синтез наноразмерных структур на основе германия в матрице пористого оксида алюминия // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия. 2011. Вып. 2. С. 3-7.

8. Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Сурнин Д.В., Закирова Р.М., Ветошкин В.М. Люминесценция наноструктур Ge в пористом Al2O3 // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 1. С. 115-118.

9. Валеев Р.Г., Романов Э.А., Хохряков С.В. Люминесценция наноструктур ZnS и ZnSe в пористых матрицах анодного оксида алюминия // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75, № 11. С. 1573-1574.

10. Медведева С.Ю. Получение оптически активных структур на основе гидроокиси и оксида алюминия с добавлением ионов металлов // Труды МФТИ. 2010. Т. 2, № 1(5). С. 37-42.

11. Vakhrushev A.V., Fedotov A.Y., Vakhrushev A.A., Golubchikov V.B., Givotkov A.V. Multilevel simulation of the processes of nanoaerosol formation. Part 1. Theory foundations // International Journal of Nanomechanics Science and Technology. 2011. T. 2, № 2. C. 105-132.

12. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. Исследование процессов формирования композиционных наночастиц из газовой фазы методом математического моделирования // Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9, № 4. С. 333-347.

13. Вахрушев А.А., Федотов А.Ю., Шушков А.А., Шушков А.В. Моделирование формирования наночастиц металлов, исследование структурных, физико-механических свойств наночастиц и нанокомпозитов // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2011. № 2. С. 241-253.

14. Vakhrushev A.V., Fedotov A.Y., Vakhrushev A.A., Golubchikov V.B., Givotkov A.V. Multilevel simulation of the processes of nanoaerosol formation. Part 2. Numerical investigation of the processes of nanoaerosol formation for suppression of fires // International Journal of Nanomechanics Science and Technology. 2011. T. 2, № 3. C. 205-216.

15. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. Исследование вероятностных законов распределения структурных характеристик наночастиц, моделируемых методом молекулярной динамики // Вычислительная механика сплошных сред. 2009. Т. 2, № 2. С. 14-21.

16. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. № 3. P. 864-871.

17. Baskes M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 5. P. 2727-2742.

18. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. Моделирование формирования композиционных наночастиц из газовой фазы // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 10. С. 22-26.

19. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю., Северюхин А.В., Суворов С.В. Моделирование процессов получения специальных наноструктурных слоев в эпитаксиальных структурах для утонченных фотоэлектрических преобразователей // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 3. С. 364-380.

20. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. Многоуровневое математическое моделирование процессов конденсации в аэрозольных наносистемах // Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 8. С. 8-21.

SIMULATION OF THE DEPOSITION PROCESS ON A SUBSTRATE NANOFILMS OF POROUS ALUMINA

[1]Vakhrushev A.V., [1]Fedotov A.Y., [1]Severyukhin A.V., [2]Valeev R.G.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia
[2] Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

SUMMARY. In the paper formulation of the problem and describe the study of deposition of nanofilms on porous alumina substrate are shown. The equations of the modified embedded atom method are considered. These equations are the basis of many-particle interaction potential of atoms. Various elements of the Mendeleev periodic system are used as deposition materials. Various mechanisms overgrowth of a porous substrate of alumina are obtained. Recommendations for obtaining of nanofilms materials of different structures are formulated.

KEYWORDS: porous alumina, modified embedded atom, epitaxy, nanofilms, simulation, molecular dynamics.

Вахрушев Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории информационно-измерительных систем ИМ УрО РАН, заведующий кафедрой «Нанотехнологии и микросистемная техника» ИжГТУ имени М.Т. Калашникова,
тел. (3412) 21-45-83, e-mail: vakhrushev-a@yandex.ru

Федотов Алексей Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории информационно-измерительных систем ИМ УрО РАН, e-mail: alezfed@gmail.com

Северюхин Александр Валерьевич, кандидат физико-математических наук, ученый секретарь ИМ УрО РАН, e-mail: severfam@mail.ru

Валеев Ришат Галеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории атомной структуры и анализа поверхности ФТИ УрО РАН, тел. (3412) 43-01-63, e-mail: rishatvaleev@mail.ru

УДК 519.63+532+531.3

КВАЗИНЬЮТОНОВСКИЙ МЕТОД ДЛЯ НЕЯВНОГО СВЯЗЫВАНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ЗАДАЧ FSI

КОПЫСОВ С.П., КУЗЬМИН И.М., НЕДОЖОГИН Н.С., НОВИКОВ А.К., РЫЧКОВ В.Н., ТОНКОВ Л.Е.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Рассматривается разделенный подход при решении жесткосвязанных задач взаимодействия гидро/газодинамических потоков и деформируемых тел на нестыкующихся сетках. Предложен алгоритм для решения нелинейной интерфейсной системы уравнений на границе взаимодействия. Представлены результаты моделирования в рамках жесткосвязанного разделенного подхода некоторых тестовых задач.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: связанные задачи, нелинейные системы уравнений, метод Бройдена, ускорение сходимости, моделирование взаимодействие деформируемых тел с потоками.

ВВЕДЕНИЕ

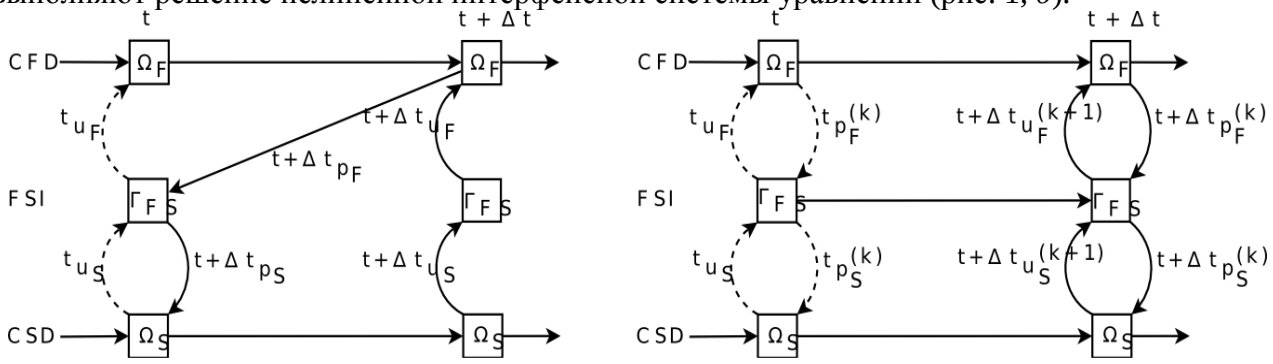
Выделяют два основных подхода связывания задач взаимодействия потоков жидкости (газа) и деформируемых тел (FSI – Fluid and Structure Interaction): монолитный и последовательный [1].

Монолитный подход подразумевает применение таких численных схем, результатом которых является формирование и последующее решение совместной системы алгебраических уравнений для жидкости и деформируемого тела, а последовательный основан на раздельном решении систем уравнений для каждой подзадачи, что приводит к необходимости реализации сопряжения решений и обменов данными вычислений через заданный интервал времени. Соответственно алгоритмическим подходам связывания, выделяются две модели программной реализации: параллельная однокомпонентная и распределенная/параллельная многокомпонентная. Однокомпонентная реализации предполагает решение задачи в рамках одной программы, распределенная модель позволяет разбить задачу на отдельные подзадачи и каждую из них решать независимо, используя наиболее эффективное программное обеспечение [2].

Монолитный подход лучше соответствует физической природе моделируемого явления, поскольку позволяет непосредственно получить согласованное решение для газа/жидкости и конструкции, однако, обладает и рядом существенных недостатков. Во-первых, одновременное решение всех уравнений достаточно громоздко и требует больших вычислительных затрат. Во-вторых, такой метод по определению требует использования общего математического аппарата для решения всех уравнений, что не позволяет, в частности, учесть специфику подзадач для эффективной организации вычислений. Например, на сегодняшний день, для решения задач газовой динамики широко применяется метод конечного объема, а для моделирования деформирования конструкции метод конечных элементов. Использование любого из этих методов в задачах, в которых их эффективность не велика, неизбежно приводит к снижению, как точности получаемого решения, так и производительности вычислений. Поэтому применимость монолитного подхода для решения задач взаимодействия потока с деформируемым телом весьма ограничена. Разделенный подход решения сопряженных задач позволяет очевидным образом учитывать их специфику. Однако, как все явные методы разделения, он проявляет неустойчивость, так как на каждом временном шаге численные решения физических подзадач, строго говоря, не согласованы между собой. Для большинства типов схем разделения обеспечивается согласование положения границ расчетных областей, но при этом

нагрузки на эти границы получаются разными со стороны конструкции и газа. Алгоритмы, обеспечивающие сопряжение между связанными задачами, например, гидродинамической задачей (CFD) и задачей деформирования конструкции (CSD), подразделяют по степени сопряжения на слабосвязанные/явные (wFSI) и жесткосвязанные/неявные (sFSI). В первом случае обмен данными между задачами выполняется явно, нагрузка для задачи деформирования на шаге t зависит от давления жидкости на шаге $t+\Delta t$. То есть, в слабосвязанном подходе, в пределах одного временного шага, обмен граничными значениями происходит единожды, и нет никаких приближений выполняемых отдельными задачами (рис. 1, *а*). Таким образом, реализуется так называемое «шахматное связывание», при котором программы обоих приложений не обязательно должны одновременно выполняться на вычислительном кластере.

В жесткосвязанном подходе выполняется несколько обменов на каждом временном шаге и, тем самым, реализуется неявное сопряжение, обеспечивающее более сильную связь между приближенными решениями рассматриваемых задач. Такие алгоритмы связывания выполняют решение нелинейной интерфейсной системы уравнений (рис. 1, *б*).



***а*)** ***б*)**

Рис. 1. Алгоритмы связывания: *а*) явный, *б*) неявный

Для этого используются, как правило, классические итерационные методы: метод простых итераций с ускорением, метод Гаусса-Зейделя, методы ньютоновского или квазиньютоновского типа и др. [3]. Если придерживаться принятых ограничений, связанных с независимостью от структур данных и методов решения задач в различных физических подобластях, тогда возможно рассмотрение, в основном, только двух методов, которые удовлетворяют этим требованиям, а именно метода Гаусса-Зейделя и квазиньютоновские методы с различными алгоритмами ускорения сходимости.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И УСКОРЕНИЕ СХОДИМОСТИ

Для определенности представления схемы связывания разделенной задачи, будем считать, что на границе-интерфейсе определены нагрузки p_Γ и перемещения u_Γ. Тогда задачу деформирования можно представить через нелинейную функцию S, которая на временном шаге $t+\Delta t$, связывает интерфейсные нагрузки ${}^{t+\Delta t}p_\Gamma$ с перемещениями на интерфейсе ${}^{t+\Delta t}u_\Gamma$: ${}^{t+\Delta t}u_\Gamma = \mathrm{S}\left({}^{t+\Delta t}p_\Gamma\right)$. Соответственно, газодинамическая задача может быть представлена в виде нелинейной функции F перемещений границы ${}^{t+\Delta t}u_\Gamma$ для вычисления нагрузок ${}^{t+\Delta t}p_\Gamma = \mathrm{F}\left({}^{t+\Delta t}u_\Gamma\right)$.

Используя введенные обозначения, связанную задачу можно записать как систему нелинейных уравнений вида

$$ {}^{t+\Delta t}u_\Gamma = \mathrm{S}\left[\mathrm{F}\left({}^{t+\Delta t}u_\Gamma\right)\right] = \mathrm{S}\circ\mathrm{F}\left({}^{t+\Delta t}u_\Gamma\right). \quad (1) $$

Для решения нелинейной системы (1) необходимо решить задачи: гидро/газодинамики CFD и динамики деформирования CSD; сопряжения FSI (обеспечение связи между модулями решения обеих задач, интерполирование давления и деформирование сетки (CMD), реализации семейства итерационных процедур при связывании (рис. 1)).

В предыдущей работе авторов [4] использовался метод Гаусса-Зейделя, который является одним из широко используемых итерационных алгоритмов.

Итак, будем рассматривать решение нелинейной системы для шага по времени $t+\Delta t$ (в дальнейшем временной шаг будет опущен) вида

$$^{t+\Delta t}u_{\Gamma} = \mathrm{S}\left[\mathrm{F}\left(^{t+\Delta t}u_{\Gamma}{}^{(k+1)}\right)\right] = \mathrm{S}\circ\mathrm{F}\left(^{t+\Delta t}u_{\Gamma}{}^{(k+1)}\right). \qquad (2)$$

Вариант метода Гаусса-Зейделя для решения интерфейсной системы уравнений (1) представлен в виде алгоритма 1. Для ряда рассматриваемых задач наблюдалась быстрая сходимость блочного метода Гаусса-Зейделя на относительно больших временных шагах, а для малых существенно снижалась. Относительно эффекта ускорения сходимости при использовании метода Эйткена можно говорить с большой осторожностью. Кроме того, применение процесса Эйткена считается целесообразным через два шага на третий, так как оно должно применяться к трем последовательным членам линейно сходящейся последовательности.

Алгоритм 1. Метод Гаусса-Зейделя с ускорением Эйткена для интерфейсной системы (GS)

$k = 0$
$\tilde{u}^{(0)} = \mathrm{S}\circ\mathrm{F}\quad u^{(0)}$
$R^{(0)} = \tilde{u}^{(0)} - u^{(0)}$
while $||R^{(k)}||_2 > \varepsilon$ do
  if $k = 0$ then
    $\omega^{(0)} = \omega_0$
  else
    $\omega^{(k)} = -\omega^{(k-1)} \times \frac{(R^{(k-1)})^{\mathrm{T}}(R^{(k)} - R^{(k-1)})}{(R^{(k)} - R^{(k-1)})^{\mathrm{T}}(R^{(k)} - R^{(k-1)})}$
  end if
  $u^{(k+1)} = u^{(k)} + \omega^{(k)} R^{(k)}$
  $\tilde{u}^{(k+1)} = \mathrm{S}\circ\mathrm{F}\quad u^{(k+1)}$
  $R^{(k+1)} = \tilde{u}^{(k+1)} - u^{(k)}$
  k=k+1
end while

В обзоре [5] авторы показали, что метод Гаусса-Зейделя может и не сходиться для жесткосвязанных задач FSI, например, при рассмотрении гибких конструкций.

Одним из наиболее устойчивых методов нахождения решения жесткосвязанных нелинейных задач является метод Ньютона. Однако необходимое в этом случае вычисление якобиана неизбежно требует модификаций связываемых программных приложений. Возможность избежать какого-либо переписывания пользовательских приложений и сохранить теоретически высокую скорость сходимости при решении сильносвязанных задач остается у семейства квазиньютоновских методов.

В рамках развития подхода на сокращение структурно независимых компонент при разделенном решении связанных задач FSI предполагается построить новые неявные алгоритмы связывания. Для существенного ускорения итерационного решения возникающих интерфейсных систем будут рассматриваться варианты метода Бройдена.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД БРОЙДЕНА

В настоящее время известно несколько вариантов оригинального метода Бройдена [6]. В дальнейшем рассмотрим комбинацию двух вариантов, сокращающих вычислительные затраты и требуемый объем оперативной памяти. Первый вариант предложен в работе [7]

для задач с ограничением по памяти и использованием перезапуска процесса через задаваемое пользователем максимальное число итераций. Второй – в работе [8], он требует на итерации $O(N^2)$ арифметических операций, а построение аппроксимации якобиана основано на формуле Шермана-Моррисона-Вудбери.

Предлагаемый алгоритм гибридного варианта алгоритма метода Бройдена для решения интерфейсной задачи (2) имеет вид алгоритма 2.

Алгоритм 2. Метод Бройдена с ускорением (BR)

$k = -1$
$u^{(-1)} = u_0$
$s^{(0)} = -\ u^{(-1)} - S \circ F\ \ u^{(-1)}$
while $it < 150$ do
  Вычислить релаксационный параметр $\omega^{(k+1)}$
  $u^{(k+1)} = u^{(k)} + \omega^{(k+1)} s^{(k+1)}$
  $it = it + 1$
  $k = k + 1$
  $R^{(k)} = u^{(k)} - S \circ F\ \ u^{(k)}$
  if $||R^{(k)}||_2 < \varepsilon$ then
    ВЫХОД
  end if
  if $k < k_{max}$ then
    $z = -R^{(k)}$
    for $i = 0, 1, \ldots, k-1$ do
      $a = \omega^{(i)} / \omega^{(i+1)}$, $b = \omega^{(i-1)}$
      $z = z + (as^{(i+1)} + bs^{(i)})(s^{(i)}, z) / ||s^{(i)}||_2^2$
    end for
    $s^{(k+1)} = (z - (1 - \omega^{(k)}) s^{(k)}) / (1 - \omega^{k} (s^{(k)}, z) / ||s^{(k)}||_2^2)$
  end if
  if $(k = k_{max})$ then
    $k = -1$
    $s^{(k+1)} = -S \circ F\ \ u^{(k+1)}$
  end if
end while

Рациональным выбором релаксационных параметров ω^k можно добиться существенного ускорения сходимости вычислительного процесса. Способы определения этих параметров основаны на линейной интерполяции, нижней релаксации и использовании асимптотических свойств линейно сходящихся последовательностей [9, 10].

АРХИТЕКТУРА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СВЯЗЫВАЕМЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Существующее алгоритмическое и программное обеспечение для решения жесткосвязанных задач [2] не в полной мере обеспечивает возможности его эффективного использования на гибридных компьютерах с массовым параллелизмом, так как современные вычислительные системы характеризуются совместным использованием мультиядерных CPU и многоядерных GPU процессоров, иерархической структурой, гетерогенными ресурсами.

Разрабатываемое коллективом авторов программное обеспечение позволит осуществить решение поставленных сопряженных задач в рамках структурно независимых компонент и с минимальными изменениями исходного кода имеющихся приложений [11]. Предлагаемый подход к моделированию задач взаимодействия потока жидкости и деформируемой конструкции/тела основывается на выделении этапа согласования и взаимодействий в отдельную программную подсистему, не зависящую от используемых

алгоритмов расчета гидродинамических полей и напряженно-деформированного состояния. Таким образом, может быть обеспечено взаимодействие для произвольных комбинаций алгоритмов, структур данных и программных реализаций решения задач гидродинамики и механики деформирования.

Программная реализация решения сопряженной задачи основывается на максимально полном использовании существующего кода, предназначенного для решения отдельных физических задач. Каждая из частей сопряженной задачи решается независимо с использованием гибридных вычислительных узлов. Гидро/газодинамические задачи решаются на основе классов библиотеки OpenFOAM. Динамическая задача деформирования решается методом конечных элементов, реализованном в пакете FEStudio [11].

С точки зрения программной реализации переход от слабосвязанного алгоритма сопряжения к жесткосвязанному не требует перепрограммирования связываемых приложений. Решение задач и вычисление переменных на границе осуществляется на основе тех же методов и классов, что и при слабосвязанном сопряжении, меняется только порядок их вызовов. Для жесткосвязанного сопряжения добавляется алгоритм решения нелинейной системы уравнений, в рамках которого, кроме решения каждой из сопрягаемых задач и обмена данными, дополнительно осуществляется вычисление переменных, участвующих в решении нелинейной системы. Также осуществляется проверка решения на интерфейсной границе по условиям сходимости. Дополнительные затраты памяти связаны, прежде всего, с хранением решений на нескольких предыдущих шагах интегрирования.

ЗАДАЧА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА И ДЕФОРМИРУЕМОЙ ПАНЕЛИ

Рассматривается постановка и алгоритм решения сопряженной задачи взаимодействия сверхзвукового потока и деформируемой панели [1]. Математическая модель взаимодействия сверхзвукового потока газа и деформируемой панели в ударной трубе построена с учетом максимального соответствия условиям проведения эксперимента [12].

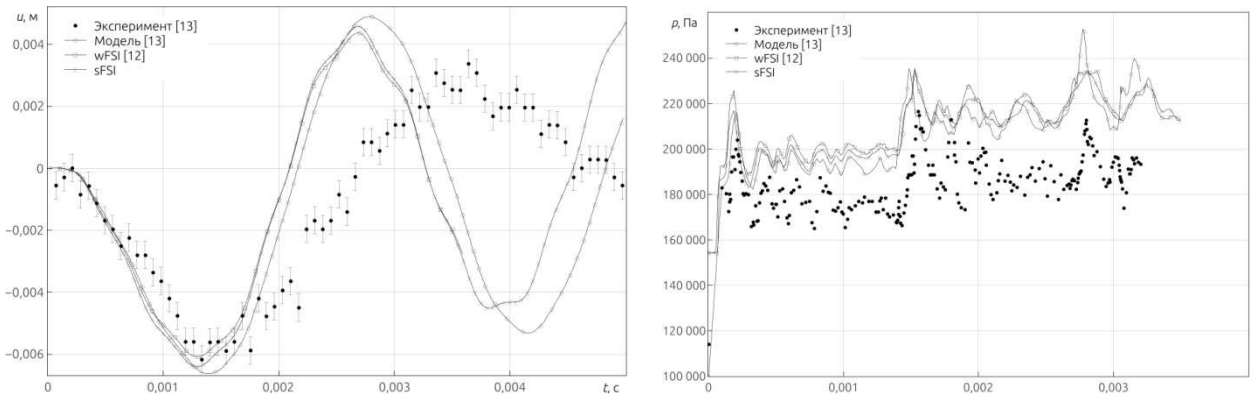
Малая продолжительность испытания позволяет пренебречь влиянием турбулентности, а также процессов теплообмена между газом, корпусом установки и деформируемой панели. В рассматриваемом диапазоне температур и давлений рабочее тело (воздух) можно считать совершенным газом с показателем адиабаты $\gamma = 1,41$.

Деформируемая панель, изготовленная из стали плотностью $\rho_s = 7600$ кг/м^3 и модулем Юнга $E = 220$ ГПа, полагается изотропной и однородной.

Рассмотрены два варианта взаимодействия нестационарной ударной волны с деформируемой панелью в рамках слабосвязанного (wFSI) и жесткосвязанного (sFSI) подходов, что дало возможность выполнить непосредственное качественное и количественное сравнение полученных результатов с данными, представленными [13].

На рис. 2 представлены результаты изменения во времени отклонения верхней кромки панели и значений давления в точке «А», в которой регистрировались значения в эксперименте.

Как и в работе [13], смещению кромки против потока соответствуют положительные значения на графиках. Прежде всего, следует отметить хорошее соответствие рассчитанного по представленной модели отклонения панели (рис. 2, *а*), с экспериментальными данными, так как именно определение деформации конструкции под воздействием потока газа и представляет основной практический интерес в подобного рода задачах. Рассчитанные колебания давления (рис. 2, *б*), также удовлетворительно согласуются с физической картиной течения, что следует из совпадения положений максимумов, соответствующих прохождению отраженной от панели ударной волны ($t = 0{,}0002$ с) и затем волны, отраженной от правой стенки камеры ($t = 0{,}0017$ с).



а*)** **б*)

Рис. 2. Графики зависимостей перемещения края панели (*а*) и давления (*б*) от времени: эксперимент [13], расчет wFSI [13], расчет [12], расчет sFSI (алгоритм 1)

Численные результаты в [13] выполнялись в рамках физически и геометрически линейной постановки при решении задачи деформирования и слабосвязанного взаимодействия. В работах авторов использовалась постановка задачи деформирования с учетом физической и геометрической нелинейности, как при явном, так и неявном связывании задач.

Интересно отметить, что учет деформаций панели в рассматриваемой задаче незначительно меняет газодинамическую картину течения, кривые, соответствующие wFSI и sFSI на рис. 2, *б*, практически совпадают. В то же время поток газа существенно определяет характер колебаний панели, что следует из графиков wFSI и sFSI на рис. 2, *а*.

ТЕЧЕНИЕ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ В КАВЕРНЕ С ГИБКИМ ОСНОВАНИЕМ

Хорошо известная тестовая задача вычислительной гидродинамики была модифицирована для анализа сильносвязанной постановки и тестирования предлагаемого алгоритма Бройдена. Геометрические параметры каверны были следующими: $l_1 = 1$ м, $l_2 = 0{,}875$ м, $l_3 = 0{,}125$ м. Постоянная величина горизонтальной скорости набегающего потока была заменена на периодически изменяемую скорость, вычисляемую по соотношению вида $\bar{u}_F = 1 - \cos(2\pi t/5)$. Граничные условия на вертикальных стенках заданы как показано на рис. 3.

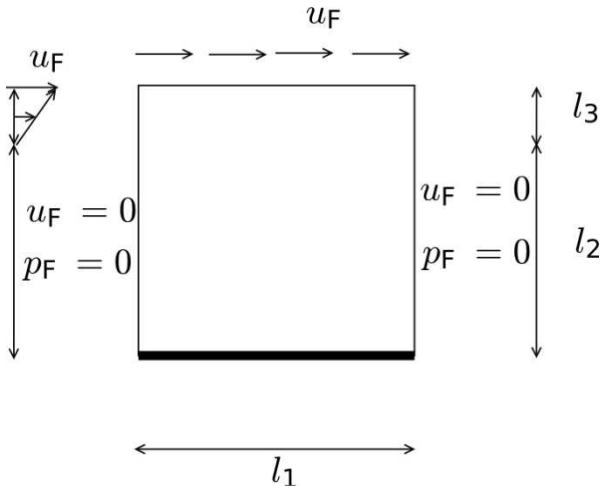


Рис. 3. Расчетная область в задаче о течении в каверне с эластичным дном

Нижнее основание каверны вычислялось в рамках физически и геометрически нелинейной теории упругости. Свойства жидкости принимались следующими: плотность $\rho_F = 1$ кг/м^3 и вязкость $\upsilon_F = 0{,}01$ м^2/с, а для гибкой мембраны: модуль Юнга $E_S = 250$ Н/м^2, коэффициент Пуассона $\upsilon_S = 0{,}0$. В расчетах изменялось соотношение плотностей жидкости и деформируемого тела ρ_F / ρ_S с различными шагами интегрирования по времени, которые как из известно определяют устойчивость решения связанной задачи.

Каждый вариант соотношения плотностей считался для промежутка времени $t = 0 \ldots 50$ с. Максимально допустимое число внутренних итераций на каждом временном шаге устанавливалось равным 150. Условия сходимости выбирались следующие: $\left\| {}^{t+\Delta t}R^{(k+1)} \right\|_2 / N_\Gamma < \varepsilon$ или $\left\| {}^{t+\Delta t}R^{(k+1)} \right\|_2 / \left\| {}^{t+\Delta t}\tilde{u}^{(k+1)} - {}^{t}\tilde{u} \right\|_2 < \varepsilon$. Результаты расчетов двух алгоритмов решения нелинейной системы вида (1) для рассматриваемой задачи методом Гаусса-Зейделя и методом Бройдена с различными стратегиями ускорения сходимости сведены в таблицу.

Таблица

Сравнение вычислительных затрат

	ρ_F / ρ_S	0,005	0,01	0,033		0,005	
	Δt		0,1		0,1	0,05	0,01
GS	UR	66	67	67	66	67	66
	AT	6	10	> 150	6	6	5
BR	BR	4	6	–	4	4	4
	UR	9	–	–	9	9	10

Рассматривались три варианта соотношения плотностей жидкости и эластичной мембраны при трех различных временных шагах интегрирования. В методе Гаусса-Зейделя наряду с ускорением Айткена (см. алгоритм 1) рассматривалось ускорение по методу нижней релаксации UR. Также метод нижней релаксации использовался в методе Бройдена (см. алгоритм 2) наряду с вариантом без ускорения (BR). В таблице для некоторых расчетных параметров не удалось получить решение (помечено как «–») в связи с вырождением некоторых ячеек вычислительной сетки, что требует дополнительных исследований и пересмотра некоторых алгоритмов ее деформирования.

Отметим, что с увеличением отношения плотностей сред в эксперименте число внутренних итераций в методах возрастает, а при уменьшении шага интегрирования по времени практически не изменяется. Для оценки и выбора тех или иных алгоритмов ускорения итерационных процессов необходимо проведение дополнительных исследований при рассмотрении конкретных постановок рассматриваемых задач. Применение метода Бройдена для решения интерфейсной задачи позволило сократить число вызовов каждого приложения.

Особенности постановок рассмотренных задач, вычислительных алгоритмов используемого промежуточного и прикладного программного обеспечения можно найти в работах авторов из списка цитируемой литературы. Дальнейшее развитие разделенного подхода при решении жесткосвязанных задач будет, прежде всего, связано с сокращением вычислительных затрат при использовании неявных схем на основе модификаций квазиньютоновских итерационных процессов, увеличением параллельной эффективности вычислений для трехмерных задач гидро/газодинамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-01-00055-а, 14-08-00064-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копысов С.П., Тонков Л.Е., Чернова А.А. Двухстороннее связывание при моделировании взаимодействия сверхзвукового потока и деформируемой пластины. Сравнение численных схем и результатов эксперимента // Вычислительная механика сплошных сред. 2013. Т. 6, № 1. С. 78-85.
2. Копысов С.П., Кузьмин И.М., Тонков Л.Е. Алгоритмическое и программное обеспечение решения задач взаимодействия конструкции с жидкостью/газом на гибридных вычислительных системах // Компьютерные исследования и моделирование. 2013. Т. 5, № 2. С. 153-164.
3. Hou G., Wang J., Layton A. Numerical Methods for Fluid-Structure Interaction - A Review // Commun. Comput. Phys. 2012. V. 12, № 2, P. 337-377.
4. Караваев А.С., Копысов С.П., Кузьмин И.М., Недожогин Н.С., Новиков А.К., Рычков В.Н., Сармакеева А.С., Тонков Л.Е., Чернова А.А. Связанные задачи взаимодействия потоков жидкости/газа и деформируемых тел на нестыкующихся сетках // В сб. «Механика и физико-химия гетерогенных сред, наносистем и новых материалов». Ижевск : Изд-во ИМ УрО РАН, 2015. С. 18-41.
5. Degroote J., Bruggeman P., Haelterman R., Vierendeels J. Stability of a coupling technique for partitioned solvers in FSI applications // Computers and Structures. 2008. V. 86. P. 2224-2234.
6. Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. М. : Мир, 1988. 440 с.
7. Kelley C.T. Iterative methods for linear and nonlinear equations. Philadelphia : SIAM, 1995. 166 p.
8. Kelley C.T. Solving nonlinear equations with Newton's method. Philadelphia : SIAM, 2003. 105 p.
9. Трауб Д.Ф., Вожьняковский Х. Общая теория оптимальных алгоритмов. М. : Мир, 1983. 382 с.
10. Вержбицкий В.М. Основы численных методов. М. : Высшая школа, 2002. 840 с.
11. Копысов С.П., Кузьмин И.М., Недожогин Н.С., Новиков А.К., Рычков В.Н., Сагдеева Ю.А., Тонков Л.Е. Параллельная реализация конечно-элементных алгоритмов на графических ускорителях в программном комплексе FEStudio // Компьютерные исследования и моделирование. 2014. Т. 6, № 1. С. 79-97.
12. Копысов С.П., Кузьмин И.М., Тонков Л.Е. Моделирование взаимодействия сверхзвукового потока и деформируемой панели в ударной трубе // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. 2012. № 2. С. 156-165.
13. Giordano J., Jourdan G., Burtschell Y., Medale M., Zeitoun D.E., Houas L. Shock wave impacts on deforming panel, an application of fluid-structure interaction // Shock Waves. 2005. V. 14. P. 103-110.

QUASI-NEWTON METHOD FOR IMPLICIT COUPLING IN FSI PROBLEM

Kopysov S.P., Kuzmin I.M., Nedozhogin N.S., Novikov A.K., Rychkov V.N., Tonkov L.E.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. We consider split approach for solving strong coupling fluid-structure interaction problem on the non-matching meshes. We offer algorithm for solve nonlinear equations system on the interaction border. We present modeling results within strong coupling split approach of the some test problem.

KEYWORDS: coupling problems, nonlinear system of equation, Broiden method, convergence acceleration, fluid-structure interaction problem.

Копысов Сергей Петрович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН, e-mail: s.kopysov@gmail.com

Кузьмин Игорь Михайлович, младший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: imkuzmin@gmail.com

Недожогин Никита Сергеевич, научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: nedozhogin@inbox.ru

Новиков Александр Константинович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: sc_work@mail.ru

Рычков Владимир Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: bob.r@mail.ru

Тонков Леонид Евгеньевич кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: tnk@@udman.ru

УДК 519.63+65:533+539.3

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ГАЗА С ДЕФОРМИРУЕМЫМ СОПЛОМ

КУЗЬМИН И.М., ТОНКОВ Л.Е., ЧЕРНОВА А.А.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Рассматриваются численные методы, алгоритмы и схемы, применяемые для решения задачи взаимодействия образованной в момент запуска ракетного двигателя ударной волны и упругого деформируемого корпуса сопла. В статье сопоставляются результаты, полученные с использованием различных численных схем. Проводится анализ различных факторов, влияющих на картину течения и деформирования корпуса сопла.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: численное моделирование, сопряженная задача, газовая динамика, упругое деформирование, ударная волна, сопло.

ВВЕДЕНИЕ

Сопло в силу своего конструктивного предназначения является одним из наиболее нагруженных узлов ракетных двигателей, что связано, прежде всего, с высокими температурами, уносом материала, эрозионным воздействием, напряжениями в околокритических областях. Кроме того, на начальном этапе работы большинству конструкций ракетных двигателей первой ступени присуща проблема нарушения осесимметричности течения и возникновения боковых нагрузок [1], что обусловлено, прежде всего, высокой геометрической степенью расширения сопла.

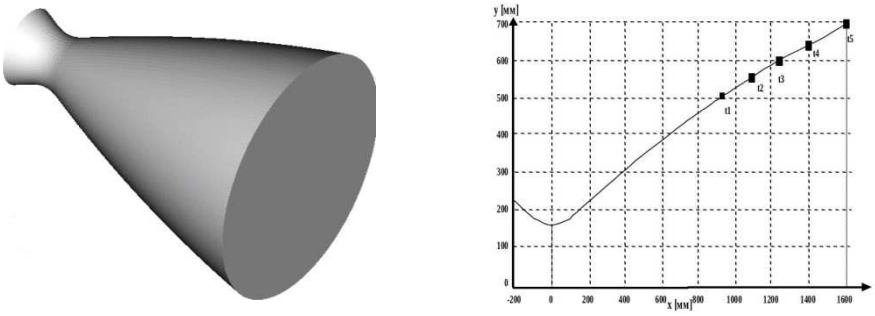
При рассмотрении процессов, протекающих в начальный момент работы сверхзвукового сопла ракетного двигателя можно выделить несколько характерных особенностей, присущих достаточно широкому классу конструкций. Прежде всего, это формирование системы скачков уплотнения в сверхзвуковой части сопла, обусловленное перерасширенным режимом течения. При значительной величине градиента давления вблизи стенки сопла возникает характерная λ-конфигурация скачков уплотнения и отрыв потока. Неизбежно существующая в любой реальной газодинамической системе неоднородность параметров потока приводит к тому, что на некоторых режимах реализуется особый тип отрыва, имеющий существенно трехмерный и нестационарный характер, что и приводит к возникновению динамических высокочастотных боковых нагрузок при возрастании давления в камере сгорания на этапе запуска двигателя. Данные боковые нагрузки, в свою очередь, приводят не только к колебаниям конструкции, но и к изменению формы сопла, нарушению его осесимметричности.

Общая длительность процесса запуска сопла на порядок больше по отношению к промежутку времени, в течение которого развивается и достигает максимума боковая составляющая тяги. В работе [2] запуск смоделирован полностью с учетом процесса подачи компонентов топлива в камеру и кинетики горения топлива. Здесь авторами для сокращения объема вычислений сделана попытка смоделировать процесс распространения скачка уплотнения и его взаимодействия с корпусом сопла при помощи задания разрывных начальных условий. При этом поверхность разрыва совпадает с критическим сечением сопла, значения параметров приведены в таблице.

Существующие подходы к решению комплексных сопряженных задач и особенности их реализации описаны в [3, 4]. С целью учета специфики подзадач газодинамики и механики деформирования твердых тел используется последовательный метод решения. Рассмотренные в статье алгоритмы и численные схемы верифицированы [5] на примере одной из немногих известных экспериментальных работ в данной области.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим нестационарную задачу о взаимодействии сверхзвукового потока газа с корпусом сопла [6]. Схема сопла с основными размерами приведена на рис. 1.



***а*)** ***б*)**

Рис. 1. Расчетная область: *а*) схема сопла; *б*) расположение контрольных точек

Таблица

Свойства рабочего тела

Параметры	p, МПа	T, К	ρ, кг/м^3
В сопле ($x > -0{,}2$ м)	0,101253	288	1,225
В камере сгорания ($x \le -0{,}2$ м)	26	299	306,25

В рассматриваемом диапазоне температур и плотностей целесообразно использовать уравнения состояния, полученные для реальных газов, но в данной работе, как и в [6], сделано допущение о свойствах рабочего тела – воздух считается совершенным газом с показателем адиабаты $\gamma = 1{,}41$ и газовой постоянной $\mathrm{R} = 287$ Дж/(кг·К), учет вязкости не производится. Корпус сопла, изготовленный из стали плотностью $\rho = 8400$ кг/м^3 с модулем Юнга $\mathrm{E} = 20{,}7$ ГПа, полагался изотропным и однородным.

В задачах взаимодействия газа с деформируемым телом на контактных поверхностях необходимо сформулировать дополнительные кинематические и динамические граничные условия. Полная формулировка условий совместимости приведена в [3, 4]. Рассматриваемое течение газа с учетом сделанных допущений может быть описано следующей системой уравнений сохранения

$$\begin{aligned} &\partial\rho/\partial t + \nabla\cdot\left(\rho_g \mathbf{U}_g\right) = 0, \\ &\partial\rho_g U_g/\partial t + \nabla\cdot\left(\rho_g \mathbf{U}_g \mathbf{U}_g\right) = -\nabla p_g - \nabla\cdot\sigma_g, \\ &\partial\rho E_g/\partial t + \nabla\cdot\left(\rho_g E_g \mathbf{U}_g\right) = -p_g\left(\nabla\cdot\mathbf{U}_g\right) - \nabla\cdot\mathbf{q} - \nabla\cdot\left(\sigma_g\cdot\nabla\mathbf{U}_g\right), \end{aligned} \tag{1}$$

где ρ_g – плотность газа, p_g – давление, $\mathbf{U}_g$ – вектор скорости, $E_g = \frac{1}{2}U_g^2 + c_v T$ – полная энергия, $\sigma_g = -\mu\cdot\left(\nabla\mathbf{U}_g + \left(\nabla\mathbf{U}_g\right)^T\right) + \frac{2}{3}\mu\cdot\left(\nabla\mathbf{U}_g\right)\cdot I$ – тензор вязких напряжений, T – температура, $\mathbf{q}$ – тепловой поток. Система (1) замыкается уравнением состояния идеального газа $p_g = \rho_g RT$.

Расчетная область представляет собой внутреннее пространство сопла (рис. 1, *а*). Граничные условия определяются обычным образом для непроницаемой твердой теплоизолированной стенки: $\mathbf{U}_g = 0$ на Γ_g, $\partial\mathbf{q}/\partial\mathbf{n} = 0$ на Γ. На границе Γ_g скорость газа совпадает со скоростью движения границы $\mathbf{U}_g = \mathbf{U}_{\Gamma_g}$. Начальные данные соответствуют условиям запуска двигателя, принятым в [6].

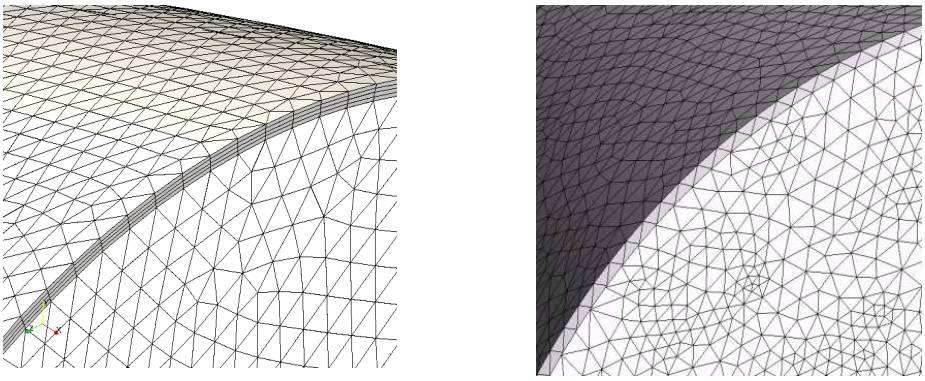
Динамика напряженно-деформированного состояния корпуса сопла описывалась системой уравнений: $\mathrm{div}\sigma_s + \rho_s \mathbf{b} = \rho_s \ddot{\mathbf{u}}_s$, где $\sigma_s = \lambda \mathrm{tr}\varepsilon(\mathbf{u}_s) I + 2\mu\varepsilon(\mathbf{u}_s)$ – тензор напряжений Коши; $\varepsilon(\mathbf{u}_s) = 1/2\left(\nabla \mathbf{u}_s + \nabla \mathbf{u}_s^T\right)$ – тензор малых деформаций; ρ_s – плотность тела. Более подробные сведения о постановках физических подзадач и методах их решения можно найти в [7].

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА

Рассматриваются разделенные подходы для учета взаимодействия потока газа и деформируемого корпуса сопла, использующие различные методы дискретизации уравнений газодинамики (метод конечных объемов, метод Эйлера со стабилизацией по методу Петрова-Галеркина и методом сквозного счета) и механики деформируемого твердого тела (методом конечных элементов) по пространству.

В работе [6] задачи газовой динамики и деформирования решались последовательно, с помощью исследовательского ПО, основанного на решении уравнений Эйлера методом сквозного счета со стабилизацией по противопоточному методу Петрова-Галеркина (SUPG), и модуля программы PETSc-FEM соответственно, использовались согласованные расчетные сетки (рис. 2, *а*), а двухсторонний обмен данными на границе сопряжения был реализован в рамках постановки слабого связывания.

В данной работе решение задачи деформирования реализуется методом конечных элементов в программном модуле FEStudio [7], решение газодинамической задачи основано на решении уравнений Навье-Стокса методом конечных объемов с применением TVD-схемы второго порядка точности в программе OpenFOAM [4], использовались несогласованные на границе раздела сетки (рис. 2, *б*), двухсторонний обмен данными обеспечивался исследовательскими алгоритмами в рамках постановки слабого связывания.



***а*)** ***б*)**

Рис. 2. Расчетные сетки: *а*) согласованные [6]; *б*) несогласованные

Согласованные расчетные сетки [6] содержат 334700 тетраэдров для разрешения области газа и 59600 призм – для стенок сопла. Используемые несогласованные неструктурированные расчетные сетки содержат 443573 тетраэдров для разрешения области газа и 35483 тетраэдров – для стенок сопла.

При решении задачи интерполяции значений нагрузок и перемещений на границе сопряжения применялись методы на основе использования функций радиального базиса [8]. Основной идеей рассматриваемого подхода является поиск необходимого интерполянта $\omega(x_j)$ в виде линейной комбинации, образованной функциями радиального базиса. В общем случае, для задачи интерполяции данных и деформирования сетки Ω_F, интерполянт запишется следующим образом:

$$\omega_j(x) = \sum_{j=1}^{N_S} \lambda_i \phi\left(\left\| x - x_{S_i} \right\|\right) + v(x), \quad \omega_j(x) = \{\mathbf{u}, p\mathbf{n}\} \tag{2}$$

здесь x_{S_j} – координаты узлов, в которых заданы величины на сетке для задачи деформирования, коэффициенты полинома v и λ_j определяются из условия $\omega_i(x_{S_j}) = W_{S_j}^i$ и требования $\sum_{j=1}^{N_S} \lambda_j b\left(x_{S_j}\right) = 0$ для всех полиномов b степени меньше или равной степени полинома v. Введение дополнительного полинома v не является необходимым и применяется только в случае использования радиальных базисных функций определенного вида.

Пусть для определенности $\dot{\mathbf{u}}_S$ – известные перемещения узлов границы Γ_S. Тогда система уравнений в матричной форме для неизвестных коэффициентов λ и μ:

$$\begin{bmatrix} \Phi_{SS} & B_S \\ B_S^T & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda \\ \mu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{\mathbf{u}}_S \\ 0 \end{bmatrix}, \tag{3}$$

где $\Phi_{SS} = \phi\left(\left\| x_{S_i} - x_{S_j} \right\|\right)$ – матрица размерности $N_S \times N_S$, B_S – матрица размерности $N_S \times 4$ с j-й строкой вида $\left[1 x_{S_j}\, y_{S_j}\, z_{S_j}\right]$. Новое положение узлов в области Ω_F найдем как

$$W_F = \left[\Phi_{FS} B_F\right] \begin{bmatrix} \lambda \\ \mu \end{bmatrix}, \tag{4}$$

где W_F – приращения координат узлов сетки Ω_F. Алгоритм может использовать интерполирующие функции радиального базиса (РБФ), то есть функции, значение которых зависит только от нормы аргумента и имеющие различные классы гладкости, что в свою очередь позволяет управлять в широких пределах свойствами интерполянта (2). Полностью аналогичным способом осуществляется интерполяция значений давления (нагрузки).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как показано в [3] при использовании достаточно подробной вычислительной сетки, аппроксимаций пространственных производных второго порядка даже в ламинарном приближении осевая симметрия течения нарушается.

Взаимодействие системы скачков уплотнения и отрывных зон приводит к существенным колебаниям давления, что, в свою очередь, наиболее наглядно проявляется в картине деформаций корпуса сопла (рис. 3). Однако, основной целью данной работы, помимо предварительного тестирования реализованных алгоритмов связывания, является оценка влияния на решение газодинамической задачи особенностей моделируемого процесса обусловленных деформацией области интегрирования.

Рис. 3. Фронт ударной волны и деформация корпуса сопла

По результатам расчетов в контрольных точках 1-5 (рис. 1) построены зависимости изменения давления от времени, как без учета газоупругого взаимодействия (рис. 4), и с учетом деформирования сопла (рис. 5).

Здесь необходимо отметить, что в работе [6] не указано для каких именно точек на стенке сопла построены рассматриваемые зависимости. Точки 1-5 на рис. 1, что очевидно, определяют окружности на стенке сопла. Поэтому авторами при построении графиков давления использовалось то меридиональное сечение, в котором на окружности, соответствующей контрольной точке 1, достигался абсолютный максимум давления.

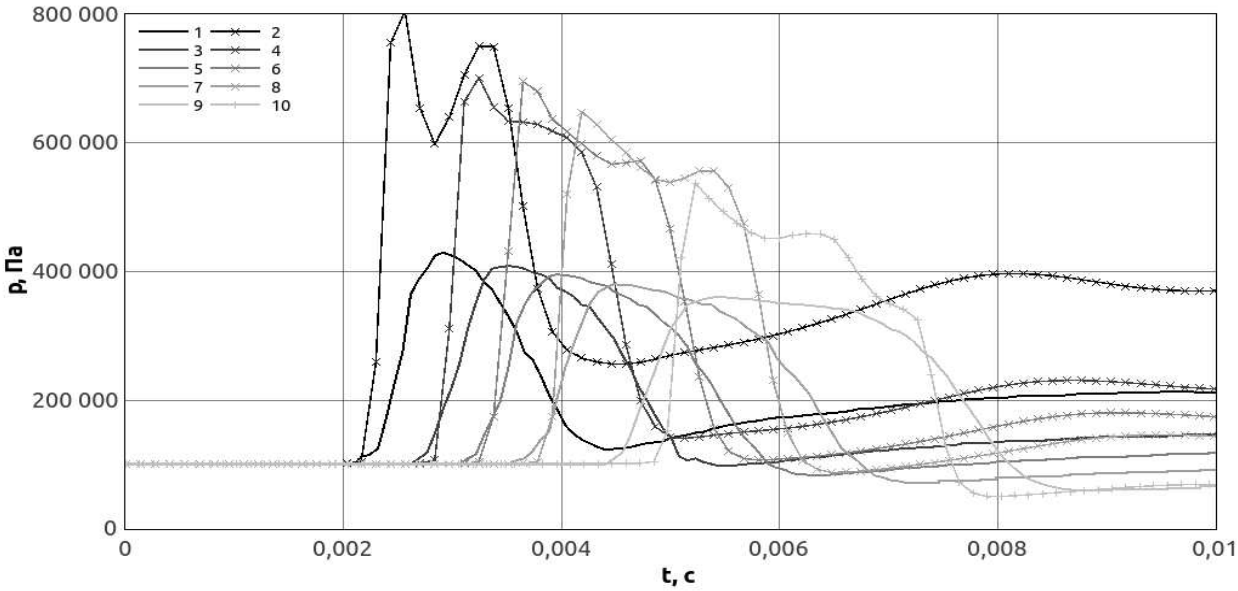


Рис. 4. Графики зависимости давления от времени без учета газоупругого взаимодействия: точка 1: 1 - [6], 2 - расчет; точка 2: 3 - [6], 4 - расчет; точка 3: 5 - [6], 6 - расчет; точка 4: 7 - [6], 8 - расчет; точка 5: 9 - [6], 10 - расчет

Из рис. 4 видно, что рассчитанное время достижения максимума давления хорошо согласуется с результатами [6], однако, полученные в рамках данной работы зависимости характеризуются как большей интенсивностью нагрузок (локальные максимумы давлений в 1,5 раза превышают аналогичные величины, полученные в [6]), так и более резким ростом. Повышение интенсивности ударной волны и, как следствие, повышение интенсивности нагрузок на стенки сопла, может быть связано как со способом задания начальных условий, так и с размерами и качеством используемых расчетных сеток. Отметим общее снижение интенсивности ударной волны при ее движении к срезу сопла. Снижение значений нагрузок, полученных с использованием второго подхода, имеет, как и в [6], практически линейный характер, но характеризуется большей скоростью, вследствие чего в точке 5 (рис. 1, *б*) локальные максимумы давлений, полученные с использованием обоих подходов, совпадают (рис. 4, кривые 9,10).

Как видно из рис. 5, учет газоупругого взаимодействия приводит к незначительному уменьшению максимальных значений давления, относительно рассчитанных без учета деформирования сопла. Также отмечается появление второго локального максимума (рис. 5, кривые 2, 4, 6, 8, 10), что, вероятнее всего, непосредственно связано с переходом свободного отрыва в присоединенный в результате взаимодействия скачка уплотнения с деформированной стенкой сопла. Так же как и в предыдущем расчетном случае отмечается превышение интенсивности скачка давления на стенке, относительно данных [6], но величины максимумов давлений отличаются не более чем в 1,2 раза для первой и второй контрольных точек и соответствуют максимальным значениям давлений, полученным в [6], для 3 и 4 точек. В контрольной точке 5 (рис. 5, кривые 9, 10) локальные максимумы кривой давления 10, как и средние значения давления, меньше соответствующих значений [6] на 8 %.

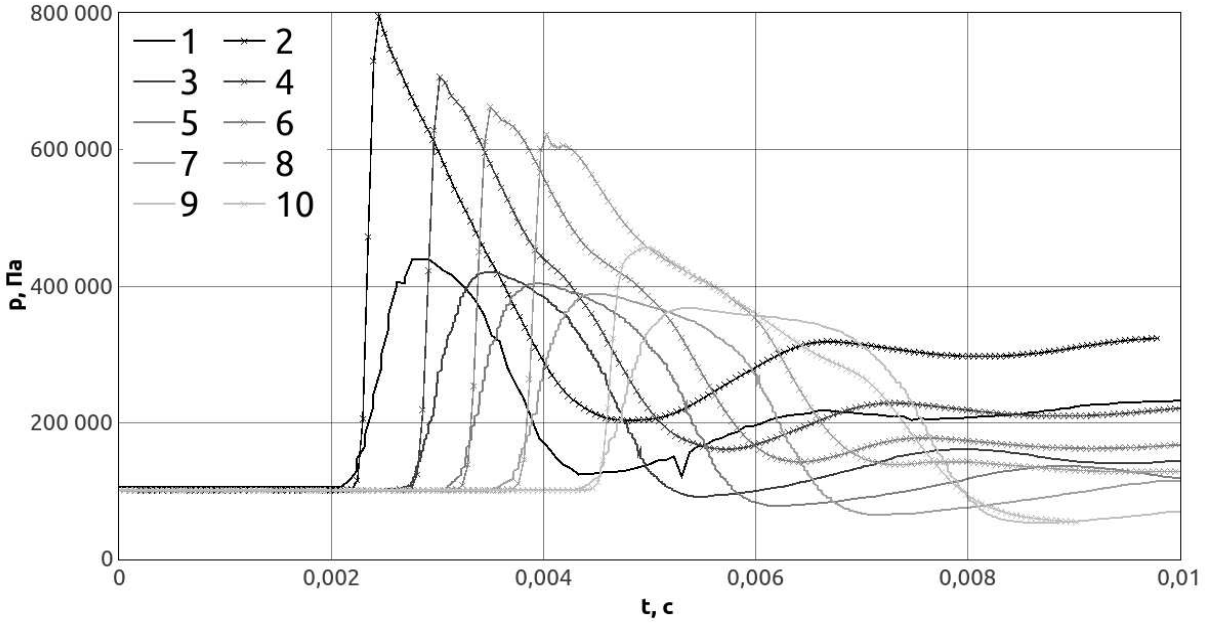


Рис. 5. Графики зависимости давления от времени с учетом деформирования сопла: точка 1: 1 - [6], 2 - расчет; точка 2: 3 - [6], 4 - расчет; точка 3: 5 - [6], 6 - расчет; точка 4: 7 - [6], 8- расчет; точка 5: 9 - [6], 10 – расчет

Из рис. 5 видно, что полученные в рамках данной работы кривые давления схожи с кривыми [6]. Однако, учет деформирования сопла, предложенный в данной работе, позволяет оценить изменение характера нагрузок при деформации корпуса сопла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного численного эксперимента показано, что учет существенно нестационарных деформаций корпуса, несмотря на малость их абсолютных величин, оказывает заметное и воспроизводимое от расчета к расчету влияние на газодинамическую картину течения, что обнаруживается хотя бы по изменению кривых давления на стенке сопла. Реализованные методы и алгоритмы решения сопряженных задач позволяют получить качественно согласующиеся результаты, однако, говорить о точности вычислений как газодинамических параметров, так и деформаций корпуса сопла на данный момент не представляется возможным. Несмотря на выполненное ранее авторами решение тестовых задач для верификации моделей, методов и алгоритмов как слабого, так и сильного связывания, остается актуальным сравнение получаемых результатов с экспериментальными данными и результатами аналогичных вычислительных экспериментов именно для рассматриваемой задачи о воздействии на сверхзвуковое сопло нестационарного несимметричного потока газа.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-01-00055-а, 14-08-00064-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomita T., Sakamoto H., Onodera T., Sasaki M., Takahashi M., Tamura H. Experimental Evaluation of Side Load Characteristics on TP, CTP, and TO Nozzles // AIAA Paper. 2004. № 04-3678. P. 1-9.

2. Wang T.S. Transient three-dimensional startup side load analysis of a regeneratively cooled nozzle // Shock Waves. 2009. V. 19. P. 251-264.

3. Тонков Л.Е., Чернова А.А. Моделирование возникновения боковой составляющей тяги сверхзвукового сопла // Десятая Междунар. конф. «Сеточные методы для краевых задач и приложения». Казань : Изд-во Казанского ун-та, 2014. С. 598-602.

4. Копысов С.П., Тонков Л.Е., Чернова А.А. Сравнение слабо- и жесткосвязных постановок при моделировании взаимодействия сверхзвукового потока и деформируемой панели // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 4. С. 545-552.

5. Копысов С.П., Тонков Л.Е., Чернова А.А. Двухстороннее связывание при моделировании взаимодействия сверхзвукового потока и деформируемой пластины. Сравнение численных схем и результатов эксперимента // Вычислительная механика сплошных сред. 2013. Т. 6, № 1. С. 78-85.

6. Luciano Garellia, Rodrigo R. Paza, Mario A. Storti Fluid-Structure interaction study of the start-up of a rocket engine nozzle // Coumputers and Fluids. 2009. V. 39. P. 1208-1218.

7. Караваев А.С., Копысов С.П., Кузьмин И.М., Недожогин Н.С., Новиков А.К., Рычков В.Н., Сагдеева Ю.А., Сармакеева А.С., Тонков Л.Е., Чернова А.А. Конечно-элементные вычисления в программном комплексе FEStudio на кластерах гибридной архитектуры // В сб. «Механика и физико-химия гетерогенных сред, наносистем и новых материалов». Ижевск : Изд-во ИМ УрО РАН, 2015. С. 105-129.

8. Караваев А. С., Копысов С. П., Кузьмин И. М. Метод консервативной интерполяции на нестыкующихся поверхностных сетках // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. 2014. № 4. С. 64-75.

NUMERICAL MODELING OF INTERACTION OF A SUPERSONIC GAS FLOW WITH THE NOZZLE CASE

Kuzmin I.M., Tonkov L.E., Chernova A.A.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The numerical methods, algorithms and schemes used for solution of a problem of interaction of the shock wave formed at launch of a rocket engine and the elastic deformable nozzle are considered. The article given a discussion of the revealed delay of a shock wave, in relation to the analytically calculated. The numerical results received with use of various numerical schemes are compared. The analysis of the various factors affecting the pattern of the flow and deformation of the case of a nozzle is carried out.

KEYWORDS: the mathematical modeling, the interfaced task, gas dynamics, elastic deformation, shock wave, nozzle.

Кузьмин Игорь Михайлович, младший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: imkuzmin@gmail.com

Тонков Леонид Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: tnk@udman.ru

Чернова Алена Алексеевна, кандидат технических наук, научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: alicaaa@gmail.com

УДК 51-72:531.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С КОНДЕНСАЦИЕЙ В СВЕРХЗВУКОВОМ КОНИЧЕСКОМ СОПЛЕ

[1]КОРЕПАНОВ М.А., [2]ГРУЗДЬ С.А.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

АННОТАЦИЯ. Приведены значения термодинамических функций энтальпии и энтропии для систем газ-жидкость и газ-твердое тело, показано, что учет агломератов частиц позволяет получить хорошее совпадение давлений паров углекислоты с экспериментальными значениями. Рассмотрено течение паров углекислого газа в коническом сопле при разных углах полураствора. Полученные результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: агломераты, пересыщенный пар, гомогенная конденсация, сверхзвуковое сопло.

В предыдущих работах авторов [1, 2] рассматривался процесс гомогенной конденсации паров воды при течении в коническом сопле в одномерной стационарной постановке. Однако, процесс конденсации паров углекислоты имеет некоторые особенности в отличие от конденсации паров воды, и связано это, в первую очередь, с тем, что если в большинстве случаев в процессе конденсации воды образуется жидкая фаза, то при охлаждении углекислоты в сверхзвуковом сопле образуется твердая фаза. Это можно наблюдать, например, при работе углекислотного огнетушителя.

Таким образом, основной проблемой для моделирования процесса конденсации углекислоты является необходимость нахождения термодинамических данных по свойствам твердой, жидкой и газовой фаз, причем для последней в идеальногазовом состоянии. При известных термодинамических свойствах конденсированной и газовой фаз давление насыщенного пара может быть определено по зависимости:

$$\ln p_S = \frac{S_g^0 - S_z^0}{R_0} - \frac{I_g^0 - I_z^0}{R_0 T}, \qquad (1)$$

где S^0, I^0 – стандартные энтропия и энтальпия, R_0 – универсальная газовая постоянная, T – температура, индексы g, z относятся к газовой и конденсированной фазам соответственно.

Следует отметить, что полученное по формуле (1) значение давления насыщенного пара существенно отличается от экспериментальных значений особенно в области высоких температур, т.к. не учитывает наличие агломератов частиц в насыщенных парах.

Данные по термодинамическим свойствам углекислого газа в твердом, жидком и газообразном состоянии были получены на основании данных [3, 4], где собраны и обобщены данные по свойствам углекислоты, в том числе вдоль линий насыщения и свойства газа в идеальногазовом состоянии. Данные, использованные в дальнейших расчетах, приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Стандартная энтальпия и энтропия CO_2 для газовой и твердой фазы

T, K	I^0_z, кДж/кг	S^0_z, кДж/(кг·K)	I^0_g, кДж/кг	S^0_g, кДж/(кг·K)
180	134,1	1,476	712,60	4,444
190	146,35	1,541	719,75	4,484
194,65	152,1	1,571	723,10	4,502
200	159,2	1,606	727,00	4,522
210	172,5	1,670	734,39	4,5578
216,59	181,4	1,712	739,33	4,581

Таблица 2

Стандартная энтальпия и энтропия CO_2 для газовой и жидкой фазы [NIST]

T, K	I^0_z, кДж/моль	S^0_z, кДж/(моль·K)	I^0_g, кДж/моль	S^0_g, кДж/(моль·K)
216,59	3519,0	23,002	19192	108,24
221,59	3955,6	24,888	19345	109,04
231,59	4831,2	28,701	19689	110,59
241,59	5726,6	32,400	20037	112,10
251,59	6649,1	36,056	20387	113,55
261,59	7594,1	39,607	20742	114,96
271,59	8565,8	43,195	21102	116,33
281,59	9778,4	46,925	21648	117,67

Адекватность используемых данных по термодинамическим свойствам подтверждается хорошим совпадением рассчитанного значения давления насыщенных паров с учетом наличия малых агломератов (P_{calc}) с экспериментальными данными (P_{exp}) [5] (рис. 1), при этом кривая P_1 отображает давление, полученное по формуле (1), и являющееся давлением моногаза CO_2.

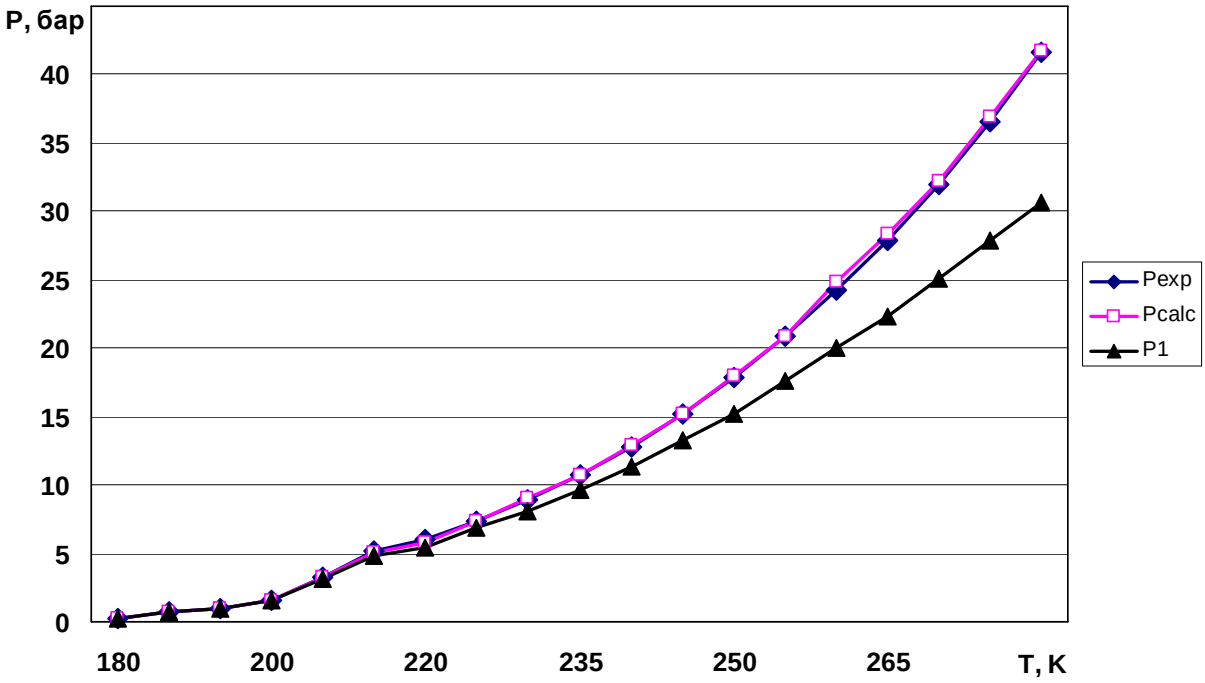


Рис. 1. Давление паров CO_2

При этом давление паров с учетом агломератов определялось по следующей математической модели [6]:

– давление паров определяется по закону Дальтона, считая агломераты, удовлетворяющими уравнению состояния идеального газа

$$P = \sum_{g=1}^{n} p_g \; ; \qquad (2)$$

– давления агломератов определяются по значениям констант равновесия образования агломератов из мономеров, парциальное давление мономеров определяется по формуле (1)

$$K(g,T)=\frac{p_1^g}{p_g}, \tag{3}$$

– константа равновесия рассчитывается через статсумму Z_C, и множитель $k_BT/101325$ служит для приведения констант равновесия к одному виду – по парциальным давлениям:

$$K(g,T)=\frac{1}{\lambda\!\!\!^{-3(g-1)}Z_C(g,T)}\left(\frac{k_BT}{101325}\right)^{g-1}, \tag{4}$$

здесь $\lambda\!\!\!^{-}=\sqrt{\frac{2\pi\cdot\hbar^2}{M\,k_BT}}$ – тепловая длина волны, $\hbar$ – приведенная постоянная Планка, M – масса молекулы;

– статсумма агломерата, рассчитывается по модели Эйнштейновского кристалла

$$Z_C(g,T)=\frac{V}{\lambda\!\!\!^{-3}}C_r(g)\left(\frac{a}{\lambda\!\!\!^{-}}\right)^3C_v(g)\left(\frac{k_BT}{\hbar\omega_0}\right)^{3g-6}\exp\left(\frac{g\cdot k(g)\cdot D_0}{k_BT}\right) \tag{5}$$

с использованием модели короткодействующего потенциала [7]

$$u(r)=\begin{cases}+\infty & r<a-r_0\\ \left(M\omega_0^2/4\right)(r-a)^2-D_0, & a-r_0\le r\le a+r_0,\\ 0 & r>a+r_0\end{cases} \tag{6}$$

где D_0 – глубина потенциальной ямы, a – межмолекулярное расстояние, соответствующее D_0, r_0 – радиус потенциальной ямы, $V=4\pi a^3/3$ – объем, занимаемый молекулой, $\omega_0=(2/r_0)\sqrt{D_0/M}$ – частота колебаний димера, $k(g)$ – среднее число связей частиц в кластере [6], $C_r(g)$ и $C_v(g)$ – коэффициенты формы, определяемые структурой плотной упаковки согласно модели Эйнштейновского кристалла $C_r(3)=C_r(4)=2\pi^2/3$, $C_v(3)=4/3\sqrt{2/3}$, $C_v(4)=\sqrt{2}$. При определении короткодействующего потенциала (6) считается, что параметры длины a и r_0 удовлетворяют условию $a/r_0>>1$ [7].

В [6] показано, что для параметров короткодействующего потенциала a и D_0 могут быть взяты значения потенциала Леннард-Джонса: $a\approx\sigma$, $D_0\approx\varepsilon$, например, из [8]. В данном случае использовались следующие значения параметров короткодействующего потенциала: D_0/k_B = 195,2 K, a = 3,941 Å, а r_0 = 0,016a, что удовлетворяет условию $a/r_0>>1$ [7].

С использованием полученных данных было проведено моделирование одномерного стационарного течения углекислого газа в коническом сопле в переменных плотность-температура при использовании следующих допущений:

– до появления достаточного числа сверхкритических кластеров их ростом пренебрегается, а после их образования процесс нуклеации считается прекратившимся и рассматривается только рост сверхкритических зародышей (допущение считается общепринятым [9]);

– используется модель однотемпературного и односкоростного потока в связи с малым размером зарождающейся фазы.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений для определения параметров смеси подробно описана в [2]. При этом в соответствии с полученными в [2] результатами порогового значения концентрации сверхкритических кластеров было принято равным 10^{13} частиц/м^3.

Моделирование производилось для сопла с радиусом критического сечения 0,01 м и углом полураствора конуса 14 и 16,7 градуса. На входе в сверхзвуковую часть сопла задавались следующие параметры: ρ = 64 кг/м^3, T = 260 K, u = 253,7 м/с. Термодинамические параметры на входе в сопло были выбраны таким образом, чтобы при повышении температуры при конденсации паров ее максимальное значение не превысило точку плавления, т.е. чтобы конденсированная фаза оставалась твердой и исключить тем самым необходимость учета фазового перехода твердое тело – жидкость в конденсированной фазе. На рис. 2 приведена зависимость температуры потока при конденсации по приведенной длине сопла.

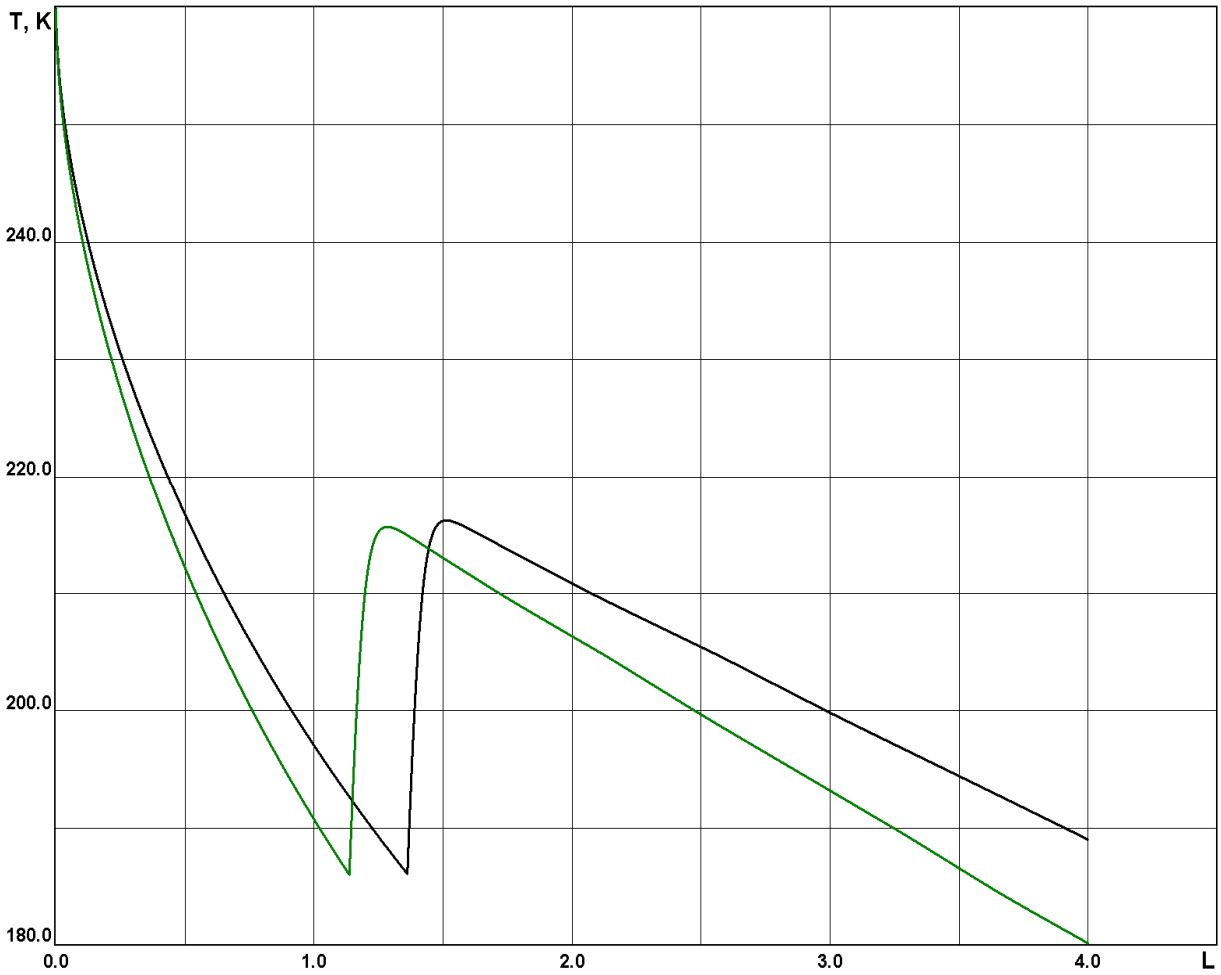


Рис. 2. Температура при конденсации паров воды в сопле

При этом вследствие того, что при большем угле раствора температура понижается быстрее, точка конденсации появляется раньше и конечная температура на выходе из сопла оказывается ниже. Из графиков видно, что конденсация наступает при температуре около 186 K в обоих случаях или $\overline{T} = T_{конд} / T_{кр} = 186/304{,}2 = 0{,}61$, что хорошо согласуется с известными данными [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корепанов М.А., Груздь С.А. Моделирование гомогенной конденсации с учетом квазиравновесной концентрации малых агломератов // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 1. С. 63-67.
2. Корепанов М.А., Груздь С.А. Математическое моделирование течений с гомогенной конденсацией // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 1. С. 55-63.
3. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М. : Издательство стандартов, 1975. 546 с.
4. Carbon dioxide.
URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=CO2&NoIon=on&__Units=SI&cTG=on&cTC=on&cTP=on (дата обращения 10.10.2012).
5. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М. : Наука, 1972. 721 с.
6. Корепанов М.А., Груздь С.А. Расчет давления насыщенного пара с учетом малых агломератов // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 2. С. 223-230.
7. Zhukhovitskii D.I. Hot clusters in supersaturated vapor // Progress in Physics of Clusters, eds. G.N. Chuev, V.D. Lakhno and A.P. Nefedov, World Scientific Publ., Singapore, 1998. P. 71-101.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей : Справочное пособие / пер. с англ. / под ред. Б.И. Соколова. Л. : Химия, 1982. 592 с.
9. Гидаспов В.Ю., Пирумов У.Г., Иванов И.Э., Северина Н.С. Модели образования наночастиц в потоках газа : Учебно-методический комплекс. Калуга, М. : Изд-во «Эйдос», 2011. 214 с.

MODELING OF FLOW OF CARBON DIOXIDE CONDENSATION IN SUPERSONIC CONICAL NOZZLE

[1]Korepanov M.A., [2]Gruzd' S.A.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia
[2]Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The values of the thermodynamic functions of the enthalpy and entropy for systems of gas-liquid and gas-solid are given. It shows that the inclusion of agglomerates of particles allows to get good agreement between the vapor pressure of carbon dioxide with the experimental values. Modeled vapor flow of carbon dioxide in a conical nozzle at different angles of the cone nozzle. The results are in good agreement with known experimental data.

KEYWORDS: agglomerates, saturated vapor, homogeneous condensation, supersonic nozzle.

Корепанов Михаил Александрович, доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: kma@udman.ru

Груздь Светлана Анатольевна, старший преподаватель ИжГТУ

УДК 544.232+544.273

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЯ В ЖИДКОМ И ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

[1]МУРИН А.В., [1,2]ШАБАНОВА И.Н.

[1]Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова 132
[2]Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. В работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования алюминия в жидком и переохлажденном жидком состояниях. Выполнен анализ локальной кластерной структуры при помощи параметра ориентационного порядка. В отличие от предыдущих работ, в которых рассматривались d-металлы, в работе проведено исследование эволюции локальной кластерной структуры p-металла (Al). Показано наличие локального икосаэдрического упорядочения в жидком состоянии и его усиление при переохлаждении. Обсуждается гипотеза формирования икосаэдрических квазикристаллов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: жидкие металлы, кластерная структура, квазикристаллы, метод молекулярной динамики.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование кластерной структуры металлических расплавов является предметом постоянного внимания уже в течение нескольких десятилетий. С одной стороны, интерес обусловлен сложностью прямого изучения как экспериментальными, так и теоретическими методами. С другой стороны, понимание сути данных процессов и факторов на них влияющих, чрезвычайно важно для практики и является ключом для создания новых материалов с уникальными свойствами. Так в 1984 г. [1] были открыты квазикристаллы, которые образуются при быстрой закалке расплава. Квазикристаллы имеют икосаэдрическую симметрию в обратном пространстве, не совместимую с периодичностью.

Атомная структура жидких металлов эволюционирует при быстром охлаждении материала и наследуется в твердом состоянии при кристаллизации или аморфизации. Многие ключевые свойства получаемого материала определяются сочетанием дальнего трансляционного порядка и локального ориентационного порядка. В свою очередь, эволюция атомной структуры при переохлаждении определяется характером межатомного взаимодействия и способностью образовывать атомные группировки с устойчивыми связями (наноразмерные кластеры). Одна из гипотез, описывающих строение квазикристаллов, оперирует упаковкой больших икосаэдрических кластеров в 3d структуру [2].

Франк [3] был первым, кто предположил, что структура жидких металлов может быть описана на основе икосаэдрической упаковки. Позднее [4] данное предположение было подтверждено молекулярно-динамическим (МД) моделированием переохлажденного модельного расплава в рамках потенциалов Леннарда-Джонса. Результатом расчетов являлся факт увеличения икосаэдрического упорядочения при увеличении переохлаждения расплава.

Присутствие икосаэдра в качестве первого координационного многогранника в жидких ГЦК-металлах обусловлено рядом обстоятельств [5]. Прежде всего, сохранение высокого координационного числа, близкого к 12, после разрушения ГЦК-решетки в процессе плавления, соответствует 12 вершинам икосаэдра. Деформация кубооктаэдра, образующего ближайшее окружение атома в ГЦК-структуре, в икосаэдр невелика, и атомные смещения составляют доли кратчайшего межатомного расстояния.

В работе [6] на основе анализа ФРРА жидких Cu, Ag, Au, Fe, Ni и косвенных геометрических соображений был сделан вывод о появлении в структуре расплавов ГЦК-металлов элементов ОЦК-структуры. Упаковка атомов типа ОЦК при большем по

сравнению с ГЦК-решеткой свободном объеме обладает минимальными размерами пустот и сочетает металлические и направленные связи. Кроме того, в данной работе, также сделан вывод о наличии в структуре расплава некоторых упорядоченных областей, состоящих из 1000 – 2000 атомов.

В последнее время появился всплеск публикаций по изучению локальной атомной структуры в жидком и переохлажденном жидком состоянии [7 – 10]. В работе [7] проведена интерпретация XAS-экспериментов на жидкой и переохлажденной Cu методом обратного Монте-Карло. Анализ полученных кластерных структур свидетельствует о наличии икосаэдрического упорядочения. В работах [8, 9] проведено моделирование атомной структуры жидкого Ni и Cu методами первопринципной молекулярной динамики (МД). Анализ кластерной структуры показал наличие как икосаэдрического, так и полиэдрического упорядочения. В работе [10] проведено МД-моделирование структуры жидкой меди и процессов быстрого переохлаждения. Сообщается о наличии икосаэдрического упорядочения, а также делается вывод о наличии в структуре расплава некоторых упорядоченных областей с большей плотностью и менее плотных областей со случайной упаковкой атомов. В работе [11] на основе МД-моделирования с полуэмпирическими потенциалами выполнено сравнительное исследование локальной атомной структуры Cu, Ni и Au в жидком и переохлажденном состоянии. Установлено, что локальное икосаэдрическое упорядочение и его усиление при переохлаждении является универсальной для d-металлов с плотноупакованной предструктурой плавления. Таким образом, данные работы свидетельствуют, что есть признаки икосаэдрического ближнего упорядочения даже в “простых” однокомпонентных расплавах металлов.

Целью данной работы является дальнейшее изучение локальной кластерной структуры однокомпонентных жидких металлов на примере p-металла (Al). Отметим, что хотя в системах на основе алюминия было обнаружено большое число квазикристаллов, расчеты структуры жидкого Al с точки зрения икосаэдрического упорядочения в литературе отсутствуют.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования атомной структуры и процессов переохлаждения в работе был использован метод классической МД в сочетании с полуэмпирическими потенциалами межатомного взаимодействия в рамках метода погруженного атома (МПА) [12]. С одной стороны, МПА-подход хорошо себя зарекомендовал при моделировании атомной структуры металлов в кристаллическом и жидком состояниях. С другой стороны, использованный подход представляет собой разумный компромисс между вычислительной сложностью и физической достоверностью, что позволяет провести моделирование системы, состоящей из большего числа атомов, чем в работах [7 – 10].

Для описания межатомного взаимодействия был использован хорошо апробированный ранее МПА-потенциал [13]. Данный МПА-потенциал является однородными в широком диапазоне температуры и плотности, обеспечивает адекватные упругие и энергетические характеристики модели алюминия как в кристаллическом, там и жидком состоянии, разумное тепловое расширение и температуру плавления.

Для расчетов использовался кубический кристаллит, состоящий из 864 атомов, изначально упорядоченных в ГЦК решетку. Число 864 было выбрано исходя из баланса физической точности модели и необходимого вычислительного времени. Моделирование проводилось при периодических граничных условиях в термодинамическом NPT-ансамбле. Для получения модельного расплава исходный ГЦК-кристаллит подвергали поэтапному повышению температуры на 150 K при $P = 0$. После каждого изменения температуры систему релаксировали к равновесному состоянию в течение 50000 шагов (0,5 fs per step). Переход в жидкое состояние фиксировали по нескольким критериям. Во-первых, зависимость потенциальной энергии от температуры имеет резкий скачок в точке плавления.

Во-вторых, визуальный контроль за расположением атомов свидетельствовал о разрушении кристаллического порядка. Наконец, функция радиального распределения атомов (ФРРА) размывалась и приобретала характер, типичный для жидкости.

Далее, полученные модели жидкого алюминия подвергали релаксации при выделенных температурах с поэтапным понижением, имитируя тем самым процесс быстрого охлаждения и переход в переохлажденное состояние. МД-моделирование проводилось при температурах T = 1323, 1023, 943, 900, 850, 800, 750 K. При каждой температуре проводилась релаксация системы на протяжении 100000 МД-шагов (0,5 fs per step). Точка плавления алюминия равна Tm = 933,47 K, таким образом образцы при T = 1323, 1023, 943 K находились в жидком состоянии, а при T = 900, 850, 800, 750 K – в переохлажденном. При каждой температуре проводился расчет осредненных по времени термодинамических и структурных характеристик.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Функция радиального распределения атомов, g(r), пропорциональна плотности атомов на расстоянии r от некоторого атома, принятого за центральный. ФРРА непосредственно сравнима со структурным фактором, получаемым из экспериментов по рассеянию рентгеновского излучения, но дает лишь информацию по межатомным расстояниям. На рис. 1, *а* приведены расчетные ФРРА алюминия в жидком состоянии в сравнении с экспериментальными данными Васеды [14]. Можно отметить отличное совпадение, что позволяет говорить об адекватности дальнейшего анализа кластерной структуры.

На рис. 1, *б* показана эволюция ФРРА модельной структуры жидкого алюминия при переохлаждении расплава. Увеличение интенсивности первого пика ФРРА при уменьшении температуры свидетельствует об усилении некоторого ближнего порядка. Однако, данный порядок не связан с равновесной ГЦК-фазой, как будет показано далее.

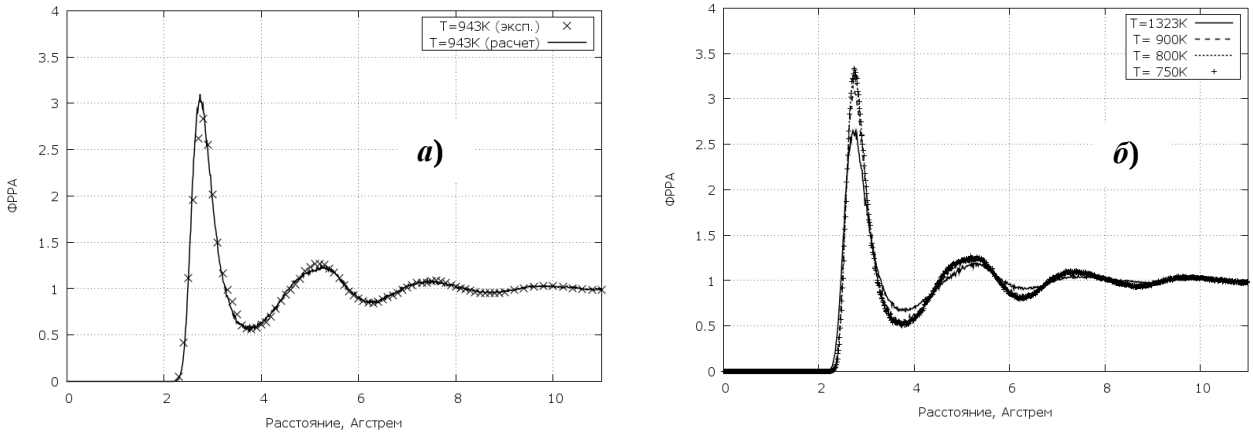


Рис. 1. ФРРА жидкого алюминия:
***а*) сравнение расчетных и экспериментальных [14] данных в районе точки плавления;**
***б*) эволюция расчетной ФРРА при переохлаждении**

Был проведен расчет средних координационных чисел N_c путем интегрирования первого пика ФРРА. Для расчета N_c было выбрано значение радиуса обрезания R_{cut} = 3,75 A, соответствующее первому минимуму ФРРА. Были получены значения N_c от 11,4 при температуре расплава 1323 K до 12,1 в переохлажденном состоянии при температуре 750 K. Для сравнения, значение N_c для кристаллической равновесной ГЦК-фазы равно 12. Значения N_c показывают общую тенденцию: увеличение степени некоторого упорядочения при переохлаждении расплава.

Для идентификации кластерной структуры в работе был использован метод Штейнхарда [4], который позволяет провести сравнительное исследование различных кластерных структур на основе четкого количественного показателя – параметра ориентационного порядка W_l. Для расчета параметра W_l производится проекция направлений всех связей выделенного атома к его ближним соседям. Параметр W_l это вращательный инвариант из коэффициентов разложения по базису из сферических гармоник.

Для каждого атома в неупорядоченной системе можно рассчитать значение параметра W_l и сформировать функцию распределения. Функция распределения параметра W_l может использоваться как количественная мера локальной кластерной структуры. Для идеальных икосаэдрических кластеров, $l = 6$ это минимальное значение, для которого параметр W_6 не равен 0. В таблице приведены характерные значения параметра W_6 для различных идеальных атомных кластеров. Хорошо видно, что значение W_6 для икосаэдрического кластера находится далеко от значений, характерных для других кластеров так, что данный параметр является отличным индикатором наличия икосаэдрического упорядочения.

Таблица

Характерные значения параметра W_6 для различных атомных кластеров

Кластер	ГПУ	ГЦК	Икосаэдр	ОЦК
Число атомов	12	12	12	14
W_6	-0,012	-0,013	-0,169	+0,013

На рис. 2 приведены результаты расчетов параметра W_6 при различных температурах. Полученные функции распределения демонстрируют сильную асимметрию, выраженную в сторону отрицательных значений и простираются до значений, характерных для идеального икосаэдрического окружения (см. табл.). При значении $W_6 = -0{,}169$ гистограмма вырождается, что свидетельствует об отсутствии в атомной структуре совершенных недеформированных икосаэдров. Тем не менее, можно констатировать значительную долю кластеров, имеющих значение W_6, близкое к икосаэдрическому. Кроме того, следует отметить наличие заметной доли ОЦК-подобных кластеров, что хорошо согласуется с гипотезой [6].

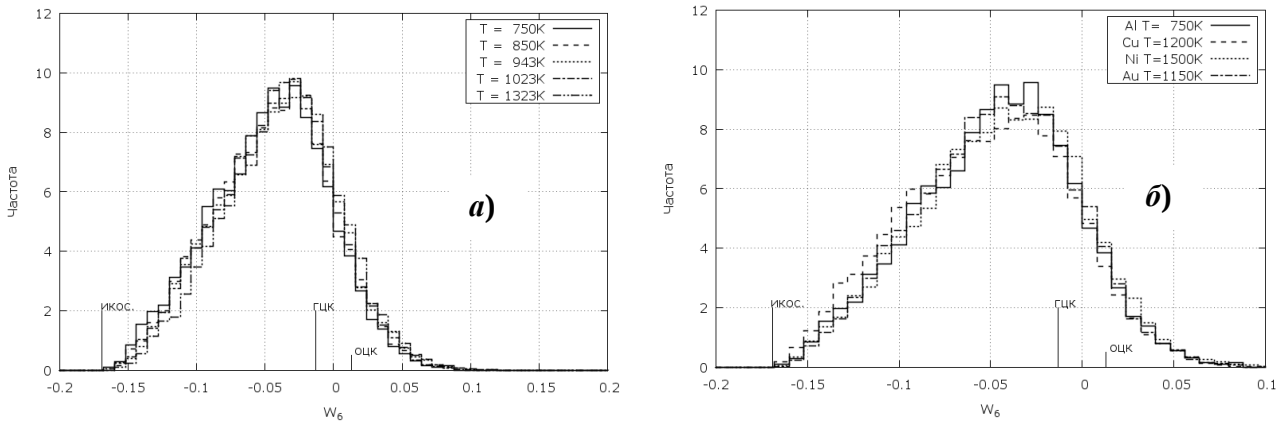


Рис. 2. Функции распределения параметра ориентационного порядка W_6:
а) эволюция функции распределения при переохлаждении алюминия;
б) сравнение кластерной структуры различных металлов (Al, Cu, Ni, Au) в переохлажденном состоянии (на основе результатов из работы [11]). Отмечены характерные значения для икосаэдрических, ГЦК и ОЦК-подобных кластеров

При понижении температуры, среднее значение W_6 снижается и максимум распределения параметра W_6 сдвигается влево. Тем не менее, максимум никогда не сдвигается ниже W_6 = -0,05 и сама функция распределения слабо зависит от температуры. Следует выделить увеличение функции распределения в области отрицательных значений и соответственно уменьшением в области положительных значений, что свидетельствует об увеличении доли кластеров с икосаэдрическим и полиэдрическим упорядочением и снижением доли кластеров с ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-подобным упорядочением.

Полученные функции распределения очень хорошо согласуются с результатами работ [8 – 11, 15], в которых использовались различные методы моделирования структуры и модели межатомного взаимодействия. Кроме того, можно отметить слабую зависимость полученных результатов от моделируемого металла (Al, Fe, Ni, Cu, Au).

ВЫВОДЫ

В работе показано наличие локального икосаэдрического упорядочения и его усиление при увеличении степени переохлаждения жидкого алюминия. Полученные результаты позволяет сделать вывод о том, что локальная кластерная структура однокомпонентных жидких металлов в высокой степени определяется короткодействующими отталкивающими центральными силами и является универсальной для металлов с плотноупакованной предструктурой плавления.

Более высокая стабильность икосаэдрических кластеров по отношению к ГЦК/ОЦК-подобным кластерам может предотвращать образование больших областей с ГЦК/ОЦК-упорядочением, которое может начать кристаллизацию. Кластеризация икосаэдрических областей, будет приводить к росту икосаэдрических зерен, что будет систематически увеличивать их размеры с несколько десятков, до нескольких сотен атомов и формировать квазикристаллическую фазу с локальной симметрией, несовместимой с дальним трансляционным порядком.

Введение в систему второго химического компонента, отличающегося атомным радиусом, должно приводить к уменьшению степени деформации икосаэдров путем помещения атома с меньшим атомным радиусом в центре и усилением икосаэдрического упорядочения, т.е. увеличением в системе числа устойчивых наноразмерных кластеров. Кроме того, дополнительным стабилизирующим фактором наноразмерных кластеров должно являться появление прочных направленных связей за счет гибридизации электронных оболочек. Данная гипотеза объясняет наличие в атомной структуре расплавов алюминия [16] наноразмерных кластеров даже при высоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53, № 20. P. 1951-1953.
2. Mihalkovic M., Zhu W.-J., Henley C.L., Oxborrow M. Icosahedral Qquasicrystal Decoration Models: I. Geometrical Principles // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 9002-9020.
3. Frank F.C. Supercooling of Liquids // Proc. R. Soc. London. Ser. A. 1952. V. 215, № 1120. P. 43-46.
4. Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. Bond-Orientationsl Order in Liquids and Glasses // Phys. Rev. 1983. V. 28, № 2. P. 784-805.
5. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах. Екатеринбург : УГТУ, 1997. 382 с.
6. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л., Денисов В.М., Качин С.В. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. Екатеринбург : УрО РАН, 2003. 353 с.
7. Cicco A.Di., Trapananti A., Fraggioni S., Filipponi A. Is the Icosahedral Ordering in Liquid and Supercooled Metals // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91, № 13. P. 135505-1 – 135505-4.
8. Jakse N., Pasturel A. Ab initio Molecular Dynamics Simulations of Local Structure of Supercooled Ni // J. of Chem. Phys. 2004. V. 120, № 13. P. 6124-6127.
9. Ganesh P., Widom M. Signature of Nearly Icosahedral Structures in Liquid and Supercooled Liquid Copper // Phys. Rev. B. 2006. V. 74, № 134205. P. 134205-1 – 134205-7.

10. Xue-Hua Y., Rang-Su L., Ze-An T., Zhao-Yang H., Xiao-Yang L., Qun-Yi Z. Formation and Evolution Properties of Clusters in Liquid Metal Copper During Rapid Cooling Processes // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008. № 18. P. 33-39.

11. Murin A., Shabanova I. Comparative Study of Local Atomic Structure of Liquid and Supercooled Cu, Ni and Au // Surface and Interface Analysis. 2014. V. 46, № 10-11. P. 869-872.

12. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals // Phys. Rev. B. 1984. V. 29, № 12. P. 6443-6453.

13. Sheng H.W., Kramer M.J., Cadien A., Fujita T. and Chen M.W. Highly-Optimized EAM Potentials for 14 fcc Metals // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 134118.

14. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. McGraw-Hill. New York, 1980. 326 p.

15. Ganesh P., Widom M. Ab initio Simulations of Geometrical Frustration in Supercooled Liquid Fe and Fe-Based Metallic Glass // Phys. Rev. B. 2008. V. 77, №1. P. 014205.

16. Murin A.V., Shabanova I.N, Kholzakov A.V. Cluster Structure of the Al86Mn14 System in the Liquid State // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2007. V. 156-158. P. 372-374.

MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATION OF LOCAL CLUSTER STRUCTURE OF ALUMINIUM IN LIQUID AND SUPERCOOLED STATES

[1]Murin A.V., [1,2]Shabanova I.N.

[1]Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. In the present paper, the results of the molecular-dynamics simulation of aluminum in liquid and supercooled liquid states displayed. The analysis of the local cluster structure has been conducted with the use of the bond orientational order parameter. In contrast with previous findings, wich dealt with d-metals, we take into the account p-metal (Al). It is shown that the local icosahedral order is present, and it enhances at supercooling. The hypothesis of the formation of icosahedral quasicrystals discussed.

KEYWORDS: liquid metals, cluster structure, quasicrystals, the method of molecular dynamics.

Мурин Алексей Валерьевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории рентгено-электронной спектроскопии ФТИ УрО РАН, тел. 8-912-751-39-36, e-mail: aleksey.v.muin@gmail.com

Шабанова Ирина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории рентгено-электронной спектроскопии ФТИ УрО РАН, тел. (3412) 43-25-39, e-mail: xps@ftiudm.ru

УДК 621.785.53

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ И НУЛЬМЕРНОГО ДЕФЕКТА В СИСТЕМЕ FE-H

НАГОРНЫХ И.Л., БУРНЫШЕВ И.Н.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В работе приводятся разработанные методика и результаты вычислительных экспериментов по исследованию поведения краевой дислокации $\frac{a}{2}$<111>{110} в ОЦК-железе при температурах 0,1 К и 300 К. Рассмотрено поведение краевой дислокации, содержащей атмосферу Коттрелла из водорода, вблизи нульмерного кристаллического дефекта. Показано, что водород может в два раза снижать напряжение, необходимое для преодоления дислокацией поля, создаваемого таким дефектом.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: молекулярно-динамическая модель, краевая дислокация, взаимодействие краевых дислокаций с атомами водорода, HELP-модель водородной хрупкости.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимодействия краевых дислокаций в металле и растворенного водорода представляет актуальную задачу современного металловедения, поскольку её решение позволит объяснить наблюдаемое экспериментально увеличение подвижности краевых дислокаций в присутствии водорода (увеличение локальной пластичности металла) [1 – 4].

Такое увеличение подвижности дислокаций при наличии водорода нашло свое отражение в HELP-модели (hydrogen enhanced localized plastification) водородной хрупкости металлов. Ключевая идея HELP-модели – локализованные на дислокациях облака Коттрелла не блокируют дислокации, а, наоборот, увеличивают их подвижность. Если рассматривать механизм разрушения металла, при котором зарождение и распространение трещин осуществляется посредством подвижных дислокаций, то, предположительно, локализация пластической деформации приведет к более легкому разрушению образца.

Для объяснения влияния водорода на подвижность дислокаций в литературе [4] предложен механизм, в котором водород формирует атмосферы вокруг ядер дислокаций и других концентраторов упругих напряжений. Формируя атмосферы, водород экранирует упругие напряжения между дислокациями и препятствиями для их движения. Как следствие, дислокации могут передвигаться при меньших уровнях приложенных напряжений.

Ранее в работе [5] методом молекулярной динамики показано, что водород, закрепленный в ловушке, притягивает дислокацию, снижая тем самым напряжение Пайерлса-Набарро на порядок. Такое поведение системы дислокация-водород согласуется с общепринятыми представлениями о взаимном притяжении атомов внедрения и дислокаций. В этом отношении качественная картина увеличения подвижности дислокаций вследствие их притяжения к атомам водорода не позволяет выделить особенности, присущие только атомам водорода. Действительно, атомы внедрения любого другого элемента (в том числе и собственные атомы металла) также оказывают притягивающее воздействие на дислокации, не вызывая при этом проявления хрупкости.

Целью настоящей работы является выявление качественных особенностей, присущих только атомам растворенного водорода в части их взаимодействия с краевыми дислокациями.

Полные дислокации в ОЦК решетке с вектором Бюргерса $\frac{a}{2}$<111> (a – параметр решетки) обладают наименьшей энергией и встречаются чаще остальных. Скольжение в этом случае может осуществляться по плоскостям {110}, {211}. В качестве модельной выбрана дислокация $\frac{a}{2}$<111>{110}, движущаяся в кристалле ОЦК-железа, содержащем собственные межузельные атомы и внедренные атомы водорода.

ПОСТАНОВКА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

При формировании модели за основу взята молекулярно-динамическая модель, схематично изображенная на рис. 1. Данная модель представляет собой кристалл, ориентированный по кристаллографическим направлениям [111], [0-11], [-211], содержащий краевую дислокацию. Периодические граничные условия накладываются вдоль линии дислокации ([-211], OZ) и по направлению вектора Бюргерса ([111], OX).

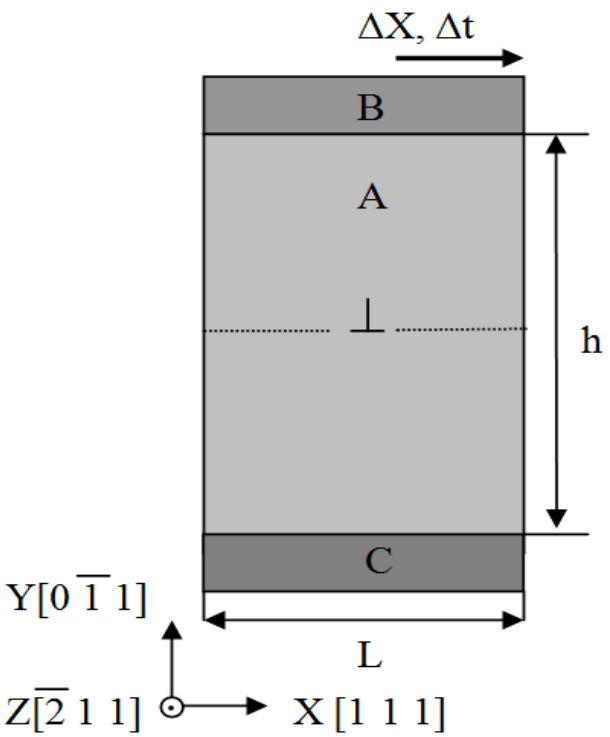


Рис. 1. Структура модели кристалла, содержащего краевую дислокацию

На начальном этапе вычислительного эксперимента в кристалле формировалась дислокация. В качестве базовой системы применялся кристалл, ориентированный по кристаллографическим направлениям [111], [0-11], [-211]. Для формирования краевой дислокации $\frac{a}{2}$<111>{110} в идеальном кристалле ОЦК железа, удалялись три полуплоскости, образуя тем самым три экстраплоскости будущей краевой дислокации (рис. 2). Релаксация такого кристалла под действием внутренних напряжений приводит к образованию полной краевой дислокации типа $\frac{a}{2}$<111>{110}. На втором этапе производили присвоение нулевых значений скоростям атомов областей B и C, приведенных на рис. 1.

В дальнейшем значения скоростей атомов области С остаются нулевыми за все время расчета. Затем осуществляли мгновенное смещение атомов области В на величину ΔX вдоль оси OX с последующей релаксацией системы в течение времени Δt. Во время релаксации скорости атомов области В остаются нулевыми.

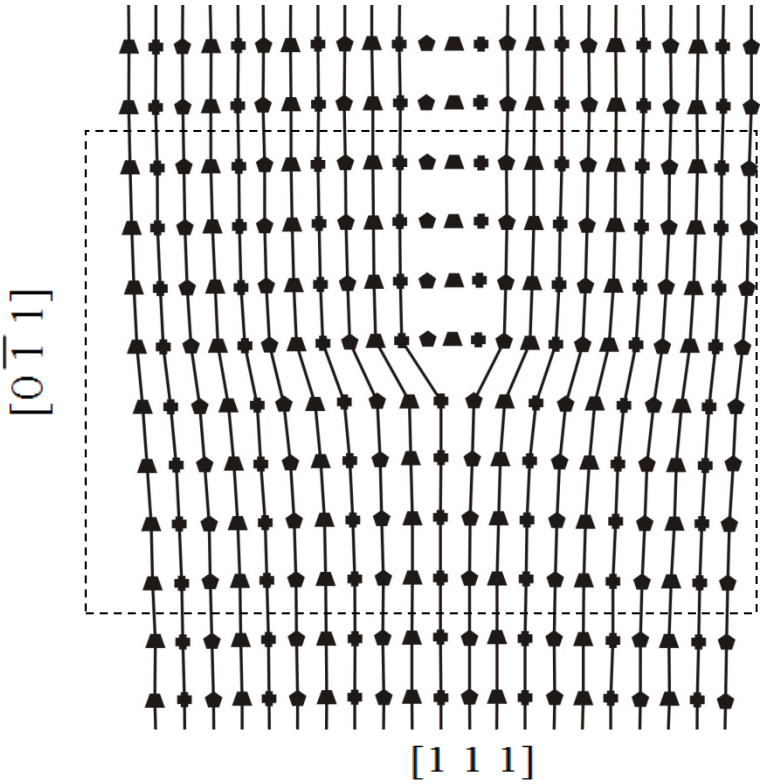


Рис. 2. Проекция координат атомов в области ядра краевой дислокации после релаксации

Расчеты проводились по схеме Верле с шагом по времени 10^{-3} пс для температуры ~ 0,1 К. Для расчета сил межатомного взаимодействия применялся EAM-потенциал [6]. В процессе расчета проводилось измерение сдвигового напряжения δ_{xy} в области, обозначенной пунктиром на рис. 2, по классической теореме вириала и фиксировалось положение дислокации. Положение дислокации определялось по координатам атома области А, обладающего наибольшей потенциальной энергией.

У рассматриваемой модели имеются два недостатка. Первым недостатком является наличие в системе взаимодействий между дислокацией и её образами по направлению вектора Бюргерса. Такое взаимодействие может привести к ошибочным значениям напряжения Пайерлса-Набарро. Другим недостатком рассматриваемой модели является наличие в системе свободных поверхностей, искажающих поведение дислокации. Оба этих недостатка могут быть устранены выбором минимально необходимых размеров кристалла вдоль направления вектора Бюргерса ([111], OX) и вдоль направления вектора OY [0-11].

Результаты расчета для системы с параметрами L = 10 нм, h = 40 нм (система содержит ~ 50000 атомов), ΔX = 0,001 нм, Δt = 5 пс представлены на рис. 3. Скачки напряжения сдвига σ_{xy} возникают из-за релаксации напряженного состояния, связанного с движением дислокации. На графиках рис. 3 можно определить напряжение Пайерлса-Набарро $\sigma_{п\text{-}н}$ как максимальное напряжение сдвига, возникающее в системе, в данном случае оно составляет 75 МПа. Увеличение каждого из линейных размеров системы в 2 раза не приводит к качественному изменению кривых, представленных на рис. 3, а напряжение Пайерлса-Набарро $\sigma_{П\text{-}Н}$ изменяется не более чем на 1 МПа, что позволяет предположить о наличии достаточных условий для пренебрежения взаимодействием между дислокацией и ее периодическими образами.

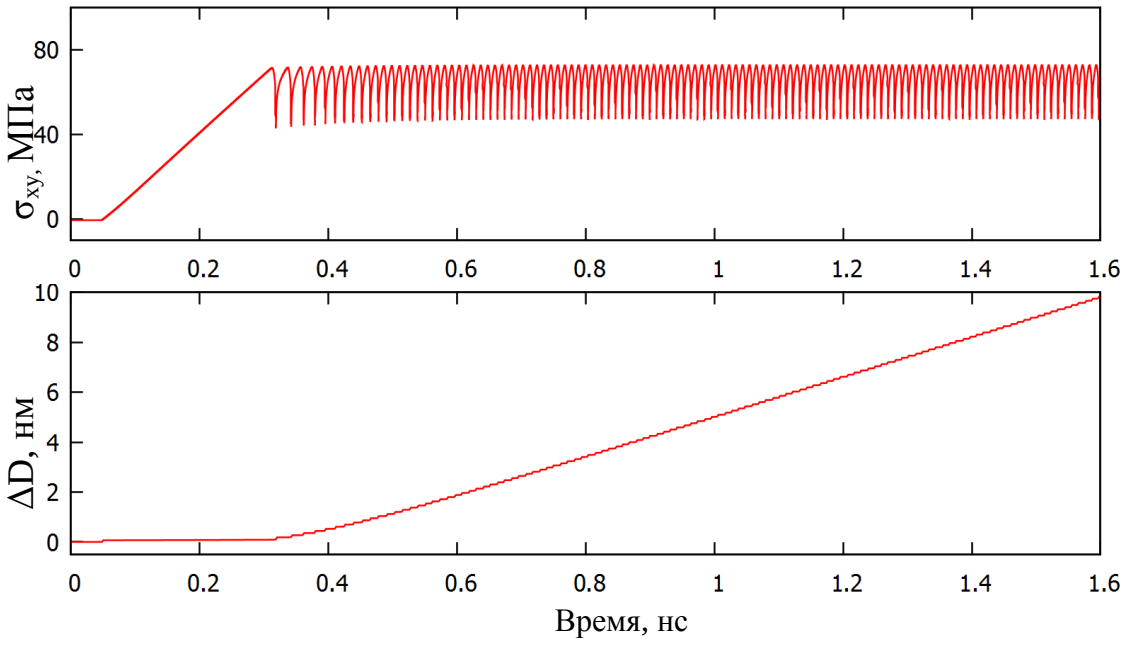


Рис. 3. Сдвиговое напряжение и соответствующее ему по времени положение дислокации для оптимизированной модели с параметрами: L = 10 нм, h = 40 нм, ΔX = 0,001 нм, Δt = 5 пс

Величина напряжения Пайерлса-Набарро, полученная в данной работе $\sigma_{П\text{-}Н}$ = 75 МПа хорошо согласуется с расчетами Hideki Mori и др. [7], где расчетными методами (DFT – density functional theory и EAM) получены значения 80 и 98 МПа. Более подробное обоснование параметров приведенной модели можно найти в [8].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТРЫВА КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ ОТ БЛОКИРУЮЩЕГО ЕЕ ТОЧЕЧНОГО ДЕФЕКТА ПРИ Т = 300 К

Усложним вышеприведенную модель (рис. 1) внесением точечного дефекта в виде собственного межузельного атома (рис. 4) и увеличением температуры системы до Т = 300 К. Внедрение атома железа вблизи дислокации обусловлено несколькими причинами. Во-первых, для придания устойчивости дислокации, поскольку такой точечный дефект повышает напряжение, необходимое для перемещения дислокации, что позволяет проводить измерения напряжения сдвига в системе на фоне «шума», вызванного тепловыми колебаниями. Наличие равновесного количества точечных дефектов в реальных металлических системах не подвергается сомнению, при этом точечные дефекты преимущественно располагаются вблизи ядер дислокаций [9]. Наличие такого точечного дефекта вблизи дислокации приближает рассматриваемую модель к реальному металлическому кристаллу. Во-вторых, межузельный атом играет роль кристаллического дефекта, блокирующего дислокацию, а исследование процесса отрыва дислокации от блокирующего ее дефекта является одной из основных задач данной работы. Вопрос отнесения такого дефекта к нульмерному или одномерному остается открытым, поскольку при внедрении одного атома Fe вследствие периодических граничных условий получаем цепочку атомов с периодом повторения ~ 5a (a – параметр решетки). Так как в рамках рассматриваемой модели необходимо оценить лишь локальное взаимодействие между дислокацией и дефектом, то далее для определенности будем считать такой дефект нульмерным.

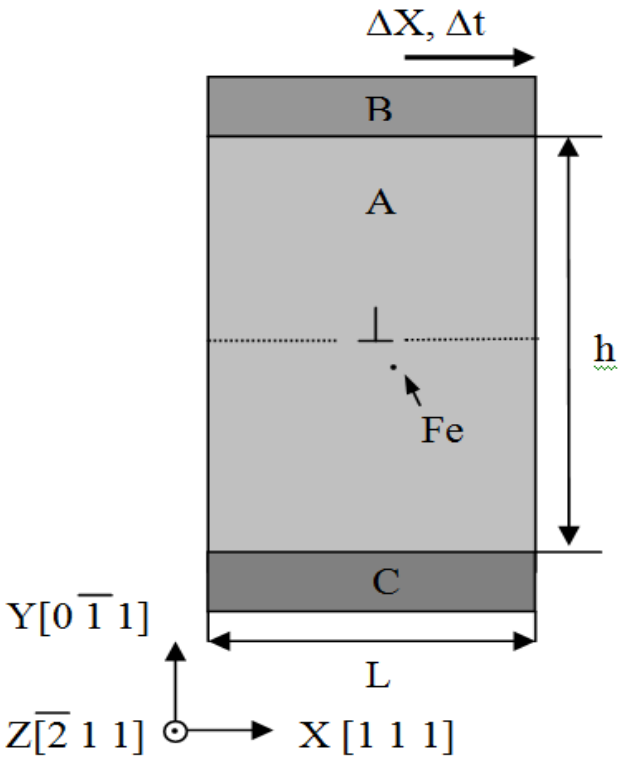


Рис. 4. Структура модели кристалла, содержащего краевую дислокацию и одномерный дефект

Результаты моделирования такой системы по вышеприведенному алгоритму приведены на рис. 5, из которого видно, что в течение времени от 0 до 0,5 нс происходит накопление напряжения в слое, содержащем плоскость скольжения дислокации. В течение времени от 0,5 до 1 нс наблюдается волнообразное изменение напряжения, обусловленное диффузионными процессами в системе. В момент времени, соответствующий 1 нс, начинается резкое уменьшение накопленных напряжений (релаксация), возникающее из-за отрыва дислокации от дефекта. Таким образом, напряжение, при котором происходит отрыв дислокации от блокирующего ее дефекта, происходит при напряжении $\sigma^{отрыв}_{xy}$ = 1200 – 1500 МПа. В остальное время точечный дефект почти не оказывает влияния на передвижение дислокации в кристалле. Стоит отметить, что введение еще одного атома Fe в область, непосредственно прилегающую к ядру дислокации, увеличивает напряжение отрыва до $\sigma^{отрыв}_{xy}$ = 2,5 ГПа.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА НАПРЯЖЕНИЕ ОТРЫВА КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ ОТ БЛОКИРУЮЩЕГО ЕЕ ТОЧЕЧНОГО ДЕФЕКТА

Дальнейшая работа была направлена на изучение влияния водородной атмосферы Коттрелла на напряжение отрыва $\sigma^{отрыв}_{xy}$ краевой дислокации от блокирующего дефекта. Для этого в области ядра дислокации добавлялось различное количество атомов водорода (рис. 6). В остальном модель не отличалась от модели, описанной в предыдущем разделе.

На рис. 7 приведены результаты моделирования. Из анализа результатов определены напряжения отрыва дислокации $\sigma^{отрыв}_{xy}$ при различной концентрации водорода. При отсутствии в системе атомов водорода напряжение отрыва дислокации составляет $\sigma^{отрыв}_{xy}$ = 1200 – 1500 МПа, при добавлении в систему одного атома водорода $\sigma^{отрыв}_{xy}$ снижается до 1000 МПа, при добавлении в систему еще семи атомов водорода $\sigma^{отрыв}_{xy}$ снижается до 500 – 600 МПа. Зависимость $\sigma^{отрыв}_{xy}$ от концентрации водорода сведена в график на рис. 8.

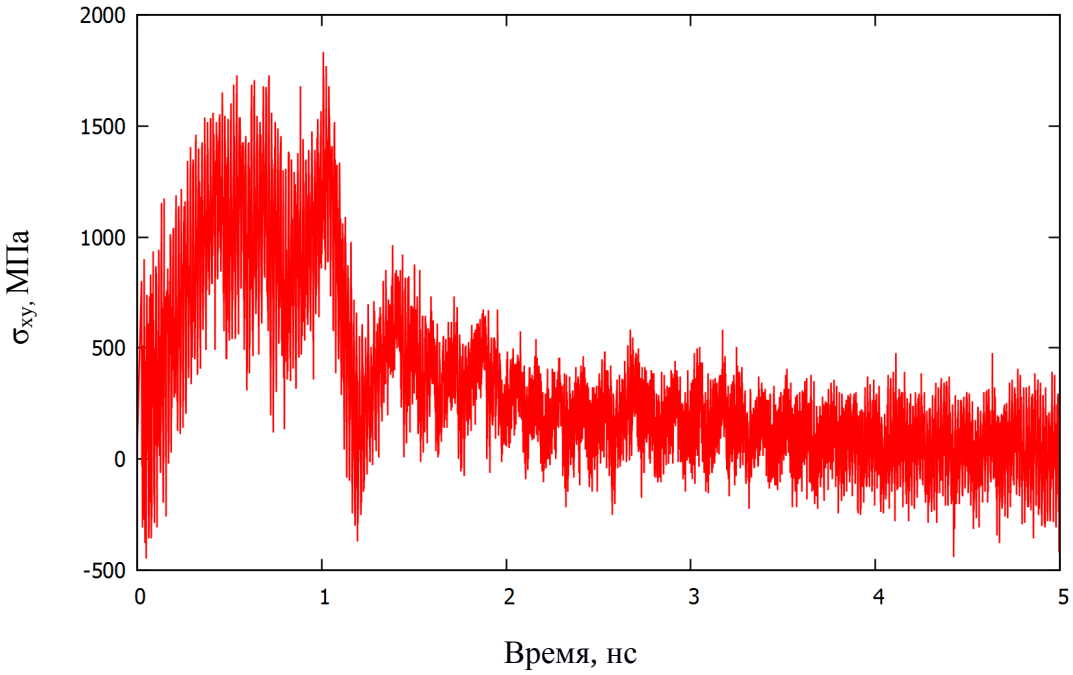


Рис. 5. Сдвиговое напряжение, возникающее в кристалле, содержащем краевую дислокацию и внедренный собственный атом

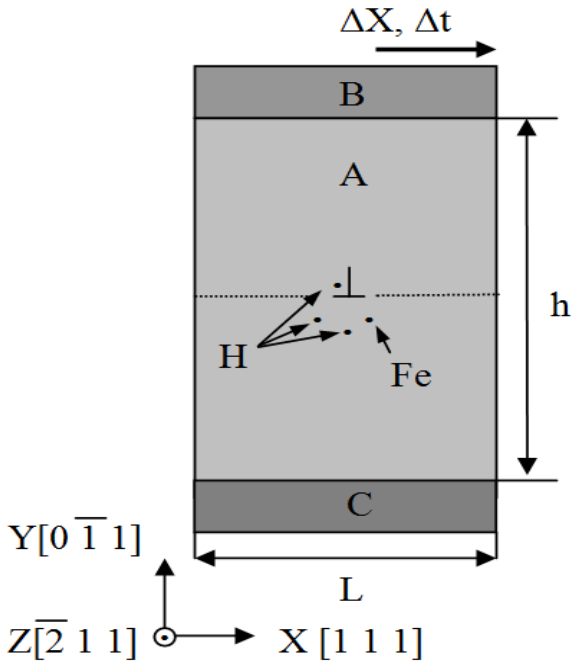


Рис. 6. Схема модели системы Fe-H

Полученные результаты, приведенные на рис. 8, свидетельствуют о том, что водород влияет на поведение дислокаций принципиально по-иному, нежели другие химические элементы. Действительно, общепринято, что атмосферы Коттрелла препятствуют движению дислокаций, в том время как полученные результаты свидетельствуют об обратном для атмосфер Коттрелла, состоящих из атомов водорода. Стоит отметить, что и идея HELP-модели базируется на принципиально ином характере влияния водорода на движение дислокаций (по сравнению с другими элементами), а именно, локализованные на дислокациях облака Коттрелла не блокируют дислокации, а, наоборот, увеличивают их подвижность.

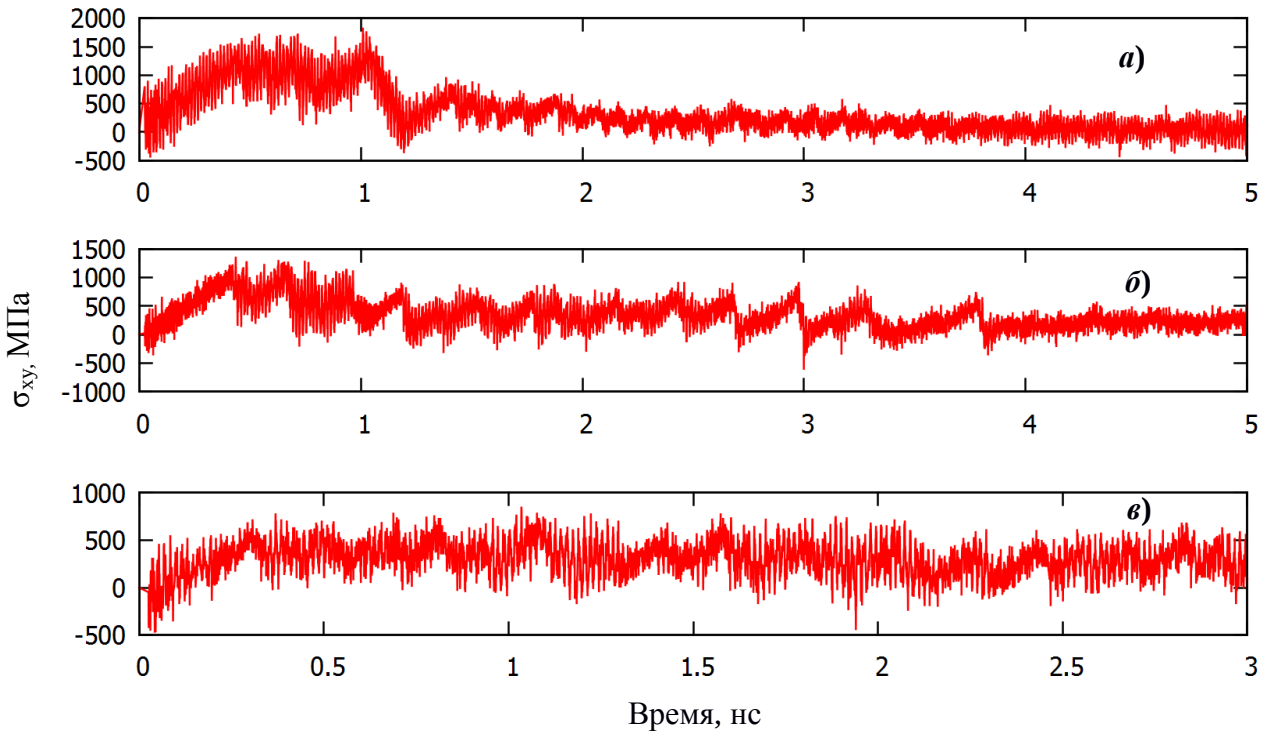


Рис. 7. Сдвиговое напряжение, возникающее в кристаллах, содержащих краевую дислокацию и различное количество атомов водорода: *а*) – чистое железо, *б*) – 20 ат. ppm H, *в*) – 160 ат. ppm H

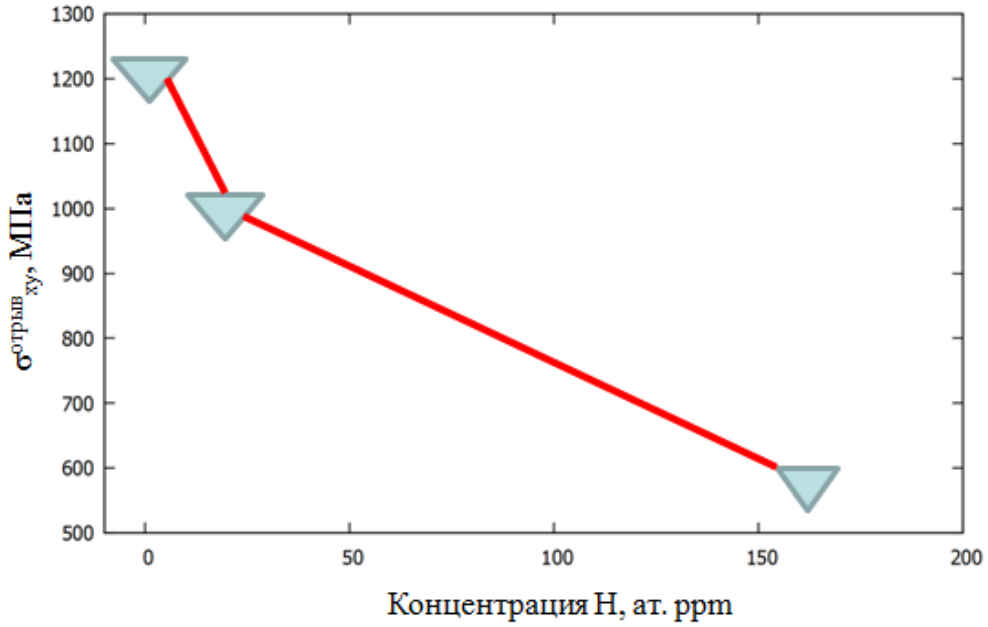


Рис. 8. Напряжение отрыва краевой дислокации от блокирующего ее точечного дефекта при различном содержании водорода в системе

Авторы полагают, что приведенная на рис. 8 зависимость напряжения отрыва краевой дислокации $\sigma^{отрыв}_{xy}$ от концентрации водорода в системе позволит в дальнейшем точнее сформулировать HELP-модель водородной хрупкости металлов. Действительно, водород, снижая напряжения отрыва дислокаций от блокирующих дефектов, облегчает локальную пластическую деформацию в вершине трещины, облегчает ее рост, вызывая тем самым вязкое «ямочное» разрушение. В случае хрупкого металла водород облегчает рост трещины до её критических размеров, и дальнейшее разрушение может происходить уже независимо от влияния водорода на свойства металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярно-динамического моделирования системы железо-водород показано, что атомы водорода, образующие атмосферы Коттрелла, снижают напряжение отрыва дислокации от точечных дефектов то время, как атмосферы Коттрелла, образованные атомами других химических элементов, повышают это напряжение. Согласно выполненным расчетам повышение локальной концентрации водорода до 150 ppm снижает в 2 раза напряжение отрыва дислокации от дефекта.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 13-01-96051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferreira P.J., Robertson I.M., Birnbaum H.K. Hydrogen effects on the interaction between dislocations // Acta mater. 1998. V. 46, № 5. P. 1749-1757.
2. Abraham D.P., Altstetter C.J. Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel // Metallurgical and Materials Transaction: A. 1995. V. 26, № 11. P. 2859-2871.
3. Birnbaum H.K. Hydrogen effects on deformation - Relation between dislocation behavior and the macroscopic stress-strain behavior // Scripta Metallurgica and Materialia. 1994. V. 31, № 2. P. 149-153.
4. Birnbaum H.K. and Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture // Mater. Sci. Eng. 1993. A176. P. 191-202.
5. Нагорных И.Л., Бурнышев И.Н. Молекулярно-динамическое моделирование поведения полной краевой дислокации в системе «железо-водород» // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 2. С. 263-268.
6. Wen M., Xu X-J., Fukuyama S, Yokogawa K. Embedded-atom-method functions for the body-centered-cubic iron and hydrogen // J. Mater. Res. 2001. V. 16. P. 3496-3502.
7. Mori H, Kimizuka H., Ogata Sh. Dislocation properties and Peierls stress of bcc iron based on generalized stacking fault energy surface by using first principles calculations // J. Japan Inst. Metals. 2009. V. 73, № 8. P. 595-600.
8. Нагорных И.Л., Бурнышев И.Н. О моделировании движения краевых дислокаций в ОЦК-железе // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 1. С. 135-139.
9. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций / пер. с англ. / под ред. Э.М. Надгорного, Ю.А. Осипьяна. М. : Атомиздат, 1972. 600 с.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF INTERACTION OF AN EDGE DISLOCATION AND A ZERO-DIMENSIONAL CRYCTAL DEFECTS IN THE SYSTEM OF FE-H

Nagornykh I.L., Burnyshev I.N.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. In the present work the developed technique and the results of numerical calculations of researching edge dislocation $\frac{a}{2}$<111>{110} in bcc-iron under temperatures 0.1 K and 300 K behavior are presented. The edge dislocation, containing hydrogen Cottrell atmosphere, behavior near a zero-dimensional crystal defect has been considered. It has been shown that hydrogen may reduce the mechanical stress required to the dislocation overcome the field, made by that defect, by two times.

KEYWORDS: molecular dynamic model, edge dislocation, edge dislocation interaction with hydrogen atoms, HELP-model hydrogen embrittlement.

Нагорных Иван Леонидович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИМ УрО РАН

Бурнышев Иван Николаевич, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН,
e-mail: inburn@mail.ru

УДК 544.72:538.9

ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИСПЕРСНЫЙ АЛЮМИНИЙ

ТАРАБАН В.В., СЫРКОВ А.Г., СИЛИВАНОВ М.О., НАЗАРОВА Е.А.

Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, 2

АННОТАЦИЯ. Осуществлены приоритетные измерения коэффициента (f) и силы трения ($F_{тр}$) для гетерогенных систем в виде масла И-20 с твердыми добавками дисперсного алюминия, поверхностно-модифицированного триамоном (Т), алкамоном и этилгидридсилоксаном по различным программам. Выявлено, что при прочих равных условиях, введение подслоев триамона в Al-добавку с внешним хемосорбированным слоем этилгидридсилоксана приводит к снижению $F_{тр}$ и f в системе по мере уменьшения числа Т-подслоев от трех до одного. Обнаружено, что использование низкомолекулярных Т-подслоев в Al-добавке является тонким инструментом регулирования величины слагаемого (от 10,8 до 13,2 Н), ответственного в уравнении граничного трения за межмолекулярное притяжение в применяемой трибологической паре.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанотрибология, нелинейные эффекты, мономолекулярные слои ПАВ, модифицирование поверхности алюминия, антифрикционный эффект, силы межмолекулярного притяжения, граничное трение.

Последовательная (совместная) хемосорбция на металлах триамона и алкамона – препаратов на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) с разноразмерными молекулами – показала себя перспективным методом регулирования водоотталкивающих, антифрикционных свойств металла и его реакционной способности при окислении [1, 2]. С точки зрения уровня перечисленных свойств и наблюдаемых синергетических эффектов, одними из наиболее интересных объектов являются адсорбционно-модифицированные образцы на основе дисперсного алюминия и соответствующие Al-содержащие смазки [1 – 3]. Учитывая благоприятное воздействие гидрофобизации металла-наполнителя на антифрикционные свойства смазки [1, 4], открытым остается вопрос о влиянии числа и расположения поверхностных наноподслоев ЧСА модифицированного металла, содержащего внешний гидрофобный слой, на его адсорбционные характеристики и на свойства смазки. Кроме того, ранее не были измерены и описаны фундаментальные трибологические характеристики – сила и коэффициент трения – для трибосистем, содержащих в составе смазки дисперсные металлы с нанесенными на поверхность многослойными (n = 1 – 4) структурами на основе ЧСА и гидрофобных органогидридсилоксанов. Настоящая работа направлена на решение перечисленных задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного исходного дисперсного металла был выбран Al-порошок марки ПАП-2 с удельной поверхностью (2,6±0,2) м^2/г (БЭТ). По данным электронной просвечивающей микроскопии, в структуре ПАП-2, в основном, присутствуют частицы размером от единиц до десятка микрон, встречаются также более мелкие частицы размером 45 – 70 нм. Использованные в работе режимы модифицирования поверхности ПАП-2 не приводят к заметному изменению формы и размера частиц. Порошок обрабатывали в парах триамона (Т), алкамона (А) и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 на основе этилгидридсилоксана (далее ГКЖ) при комнатной температуре по различным программам модифицирования, согласно методике, описанной в работах [2, 5]. Состав полученных образцов определяли методами EDX-спектроскопии (аналитическая приставка EDAX/TSL режим съемки – 6 кВ) и рентгенофлюоресцентного анализа (РФлА, прибор “Bruker S4 Explorer”). О водоотталкивающих свойствах образцов судили по величине

адсорбции паров воды (a), измеренной гравиметрически эксикаторным методом при относительном давлении паров p/p_0 = 0,98±0,02. В качестве смазки применяли масло И-20, в которое в одинаковых концентрациях вводили Al-порошки, модифицированные в парах ЧСА и/или ГКЖ. Силу трения ($F_{тр}$) и коэффициент трения (f) определяли в изотермических условиях на машине трения ДМ-29М с трибологической парой сталь Ст45 (ГОСТ 1050-88) – бронза Бр АЖ 9-4 (ГОСТ 18175-78), содержащей масло И-20 с модифицированными Al-присадками. Данные трибологических измерений сопоставляли с результатами измерений на машине трения МТУ-01, где улучшение антифрикционных свойств смазки регистрируется по уменьшению момента силы трения в трибосистеме. Кроме того, при анализе найденных трибологических характеристик гетерогенных систем смазка-дисперсный металл учитывали полученные ранее результаты измерения интегрального показателя трения D, пропорционального силе трения, методом акустической эмиссии с помощью сертифицированного прибора АРП-11 в диапазоне частот 20 – 300 кГц по ГОСТу 27655-88.

Исследовались следующие дисперсные наполнители на основе алюминия марки ПАП-2 (помимо исходного Al-порошка). Al/T – образец с хемосорбированным триамоном, Al/A – образец с хемосорбированным алкамоном, Al/(A+T) – образец обработанный смесью паров алкамона и триамона; Al/T/A – образец с последовательно хемосорбированными на алюминии триамоном и алкамоном, а также образцы вида Al/A/T (изменена последовательность нанесения A и T) и Al/T/T (с нанесенными двумя слоями триамона). Кроме того, впервые были синтезированы образцы Al/T/ГКЖ, Al/T/T/ГКЖ, Al/T/T/T/ГКЖ, чтобы изучить влияние на свойства внешнего слоя этилгидридсилоксана (ГКЖ) числа подслоев низкомолекулярного триамона. Препарат триамон отвечает следующей химической формуле $\left[\left(HOC_2H_4\right)_3 N^+CH_3\right]\left[CH_3SO_3^-\right]$. Основное отличие алкамона состоит в том, что он имеет существенно более крупные алкильные радикалы ($C_{16} – C_{18}$) в строении катиона [4]. Наличие в молекулах T и A атомов азота и серы позволяет количественно контролировать адсорбцию ЧСА по мере нанесения различного числа их нанослоев на поверхность алюминия. Исходный ПАП-2 заметных количеств N и S, по данным EDX-спектроскопии и РФлА, не содержит. После однократной обработки триамоном образец Al/T содержит 0,21 мол % N и 0,22 мол % S. Последовательная обработка алюминия T и A приводит к возрастанию содержания N и S до 0,55 и 0,43 мол % соответственно. Используемые методы анализа позволяют также определять содержание кремния, углерода и кислорода на всех стадиях синтеза [2]. Как показали опыты, адсорбционное модифицирование ПАП-2 в парах ЧСА не вызывает заметного снижения величины поверхности полученного алюминия. Удельная поверхность модифицированных образцов дисперсного алюминия составляет (2,7±0,1) м^2/г [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных рис. 1 следует, что наибольшее снижение силы трения при прочих равных условиях обеспечивает Al-порошок, обработанный в смесевом режиме A и T. Al-добавка, модифицированная парами промышленного гидрофобизатора ГКЖ [6], с самой низкой величиной адсорбции воды [5] не дает заметного антифрикционного эффекта (см. также характеристики образца Al/ГКЖ в табл. 1). Этот эффект заметно усиливается при введении 1 – 2 T-подслоев под внешний ГКЖ-слой. Подобный эффект подтвержден на машине трения ДМ-29М (рис. 1, 2) и для добавки Al/T/A с низкомолекулярным T-подслоем. Важно отметить, что добавка Al/A/T с A-подслоем уже не вызывает такого снижения $F_{тр}$, как Al/T/A (рис. 1, табл. 1).

Рис. 1, 2 наглядно иллюстрируют, что обработка алюминия смесью (A+T) дает лучший антифрикционный эффект, чем модифицирования каждым из компонентов в отдельности (A или T). Этот, по сути, синергетический эффект ещё более ярко проявляется, когда о снижении трения судят акустическим методом по уменьшению интегрального показателя трения D (рис. 3). Гистограммы, построенные по данным работы [5], показывают

что *D* (трение) в системе с добавкой Al/(A+T) в разы меньше, чем при использовании добавок Al/A или Al/T. Обеспечиваемое установкой для акустического метода нагрузочное давление P может быть почти в 3 раза выше, чем на машине трения (47 и 17 МПа соответственно). В этом, на наш взгляд, состоит причина того, что на рис. 3 можно наблюдать более резкое снижение трения в системе с добавкой Al/(A+T), чем на рис. 2.

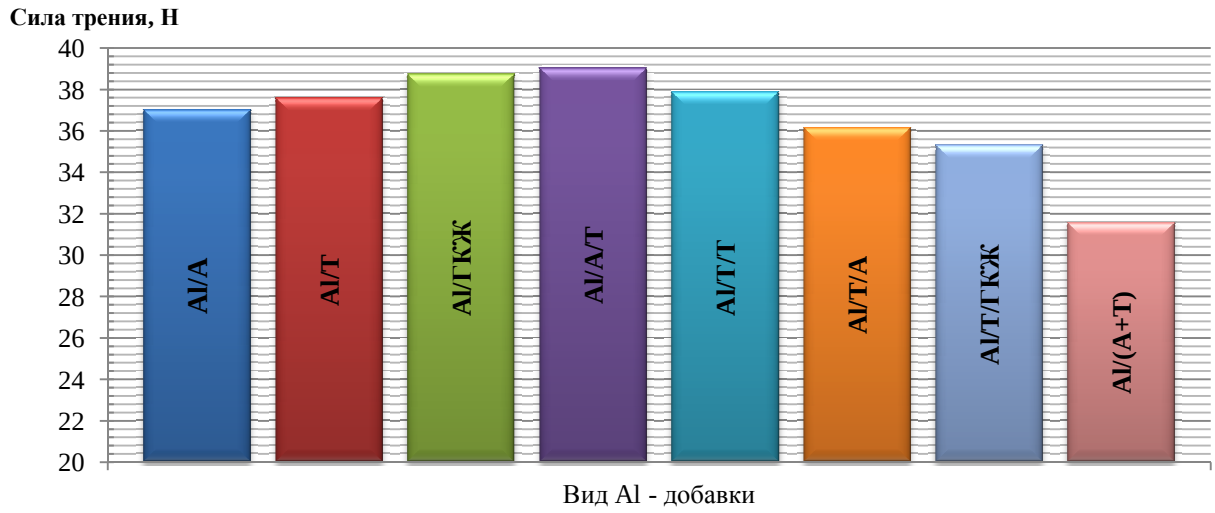


Рис. 1. Значение силы трения в трибосистеме со смазкой, содержащей дисперсный алюминий, модифицированный в различных режимах (данные получены при нагрузке *N* = 5000 Н и содержании дисперсной добавки 0,5 мас %)

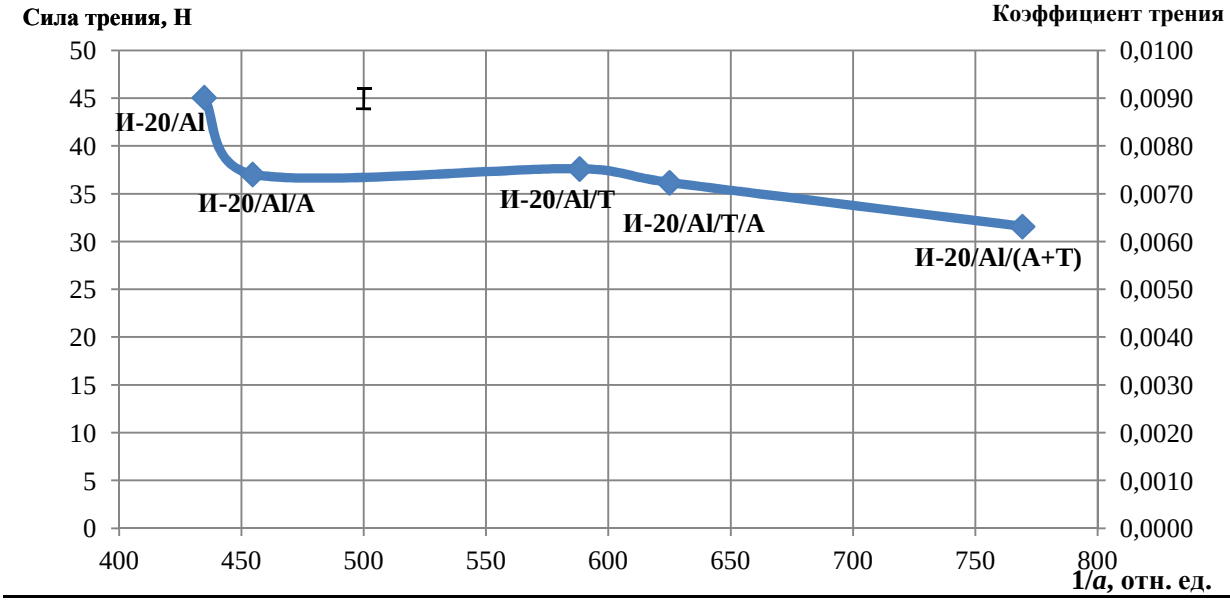


Рис. 2. Зависимость $F_{тр}$ и *f* от величины 1/*a*, где *a* – адсорбция паров воды на Al-добавке, модифицированной в парах ЧСА (*N* = 5 кН, *P* = 17 МПа)

Согласно представлениям, развиваемым в работах [1, 5, 7], при высоких нагрузочных давлениях, когда жидкая смазка (И-20) выдавливается из зоны контакта пары трения и система приближается к режиму “сухого трения”, антифрикционные свойства системы в значительной мере определяются характеристиками поверхности самой твердой добавки. Исходя из этих представлений, становится также понятным, почему в более мягких условиях трения (рис. 4) несколько смазываются эффекты, обусловленные физико-химической природой поверхности Al-добавки (табл. 1), по сравнению с данными рис. 3 и работ [1, 5].

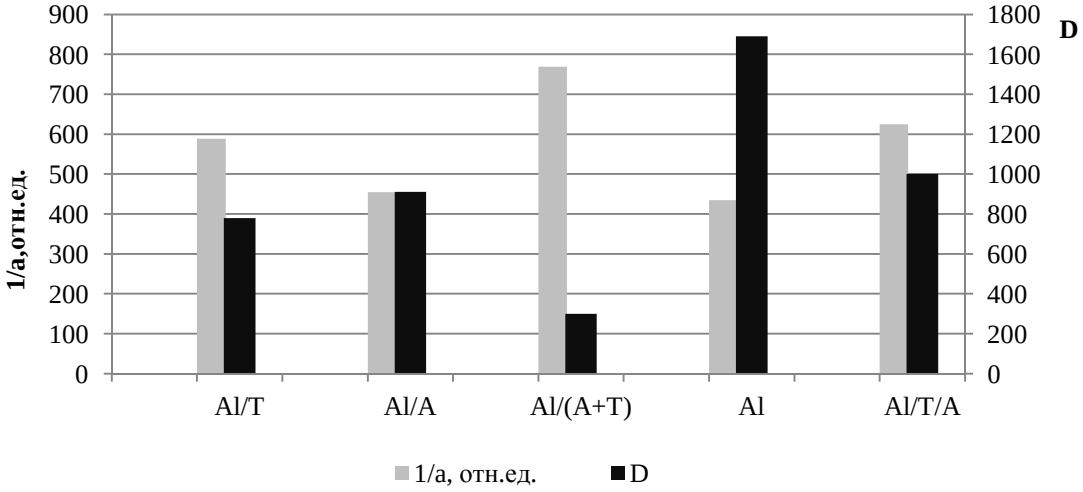


Рис. 3. Влияние программы модифицирования Al-порошка на гидрофобность добавки (~1/a) и показатель трения *D* смазки на основе масла И-20 (давление *P* = 47 МПа)

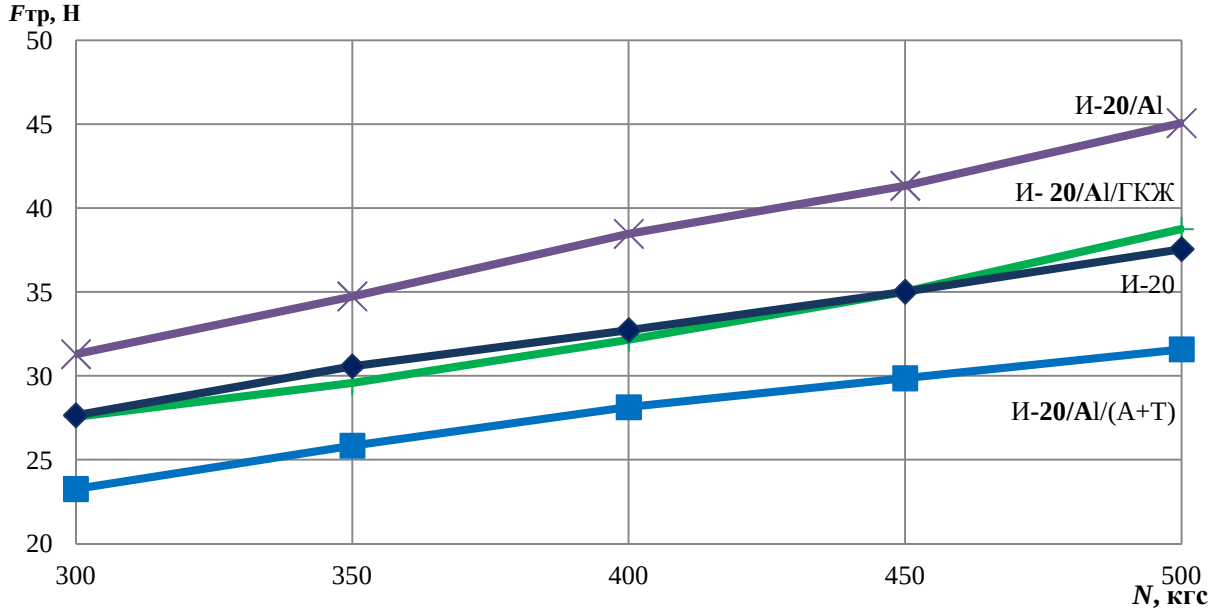


Рис. 4. Влияние нагрузки на величину силы трения для смазки с разными Al-добавками (содержание добавки – 0,5 мас %)

Зависимость между силой трения и нагрузкой для смазки с разными Al-добавками и для исходного масла И-20, как видно из табл. 1, может быть аппроксимирована линейной зависимостью со степенью достоверности R^2 в диапазоне 0,986 – 0,999. Полученные уравнения вида $y = kx + b$ совпадают с формулой закона граничного трения с учетом межмолекулярного притяжения контактирующих поверхностей [8]

$$F_{тр} = k\left(N + Sp_0\right) = kN + kSp_0,$$

где k – коэффициент трения в диапазоне изменения N; N – нагрузка (сила нормального давления); S – площадь контакта между телами; p_0 – добавочное давление, обусловленное силами межмолекулярного притяжения. Al-добавкам, которые максимально снижают $F_{тр}$ в системе (Al/(A+T), Al/T/ГКЖ), соответствуют уравнения с минимальными коэффициентами пропорциональности k и наименьшими значениями R^2 (0,991 и 0,986 соответственно). Компонента уравнения (свободный член), ответственная за межмолекулярное притяжение, минимальна для добавки Al/T/A и максимальна для добавки Al/ГКЖ (табл. 1). Смазка с Al/T/A входит в тройку лидеров по антифрикционным свойствам, смазка с Al/ГКЖ имеет максимальный коэффициент трения *f* соответственно.

Таблица 1

Влияние вида Al-добавки (0,5 мас %) на уравнение взаимосвязи $F_{тр} = \Phi(N)$, изменение $F_{тр}$ ($\Delta F_{тр}$) относительно исходного масла и на величину коэффициента трения (f)

№	Al-добавка (смазка)	Уравнение $F_{тр} = \Phi(N)$	R^2	$\Delta F_{тр}$ (ср), %	$\Delta F_{тр}$ (N = 5 кН), %	f (N = 3,5 кН)
1	Al/(А+Т)	y = 0,037x + 12,47	0,991	-11,41	-15,92	0,0075
2	Al/Т/ГКЖ	y = 0,043x + 12,15	0,986	-7,42	-5,99	0,0075
3	Al/Т/А	y = 0,048x + 10,81	0,992	-7,75	-3,69	0,0079
4	Al/А	y = 0,050x + 12,05	0,997	-1,05	-1,40	0,0089
5	И-20 (без добавки)	y = 0,050x + 12,29	0,994	0	0	0,0089
6	Al/Т	y = 0,050x + 11,86	0,999	-1,52	0,13	0,0087
7	Al/Т/Т/ГКЖ	y = 0,049x + 12,49	0,993	-0,21	0,89	0,0085
8	Al/Т/Т/Т/ГКЖ	y = 0,048x + 12,50	0,995	-0,20	0,88	0,0086
9	Al/Т/Т	y = 0,051x + 11,59	0,994	-1,59	0,89	0,0086
10	Al/ГКЖ	y = 0,048x + 13,22	0,994	2,32	3,80	0,0086
11	Al/А/Т	y = 0,050x + 12,68	0,992	1,96	3,95	0,0085
12	Al (ПАП-2)	y = 0,065x + 11,74	0,997	12,61	20	0,0101

Исходя из данных табл. 1, Al-добавки с внешним ГКЖ – слоем на поверхности по способности снижать $F_{тр}$ в трибосистеме, располагаются следующим образом:

$$\text{Al / Т / ГКЖ} > \text{Al / Т / Т / ГКЖ} > \text{Al / Т / Т / Т / ГКЖ} > \text{Al / ГКЖ}$$

$$\xleftarrow[\text{Уменьшение } F_{тр}]{}$$

Таким образом, наибольшее влияние на усиление антифрикционных свойств смазки оказывает добавка с одним Т-подслоем. Добавки вида Al/Т/Т/ГКЖ и Al/Т/Т/Т/ГКЖ мало изменяют силу трения при варьировании нагрузки от 50 до 350 кгс, а при повышенной нагрузке 500 кгс даже ухудшают свойства масла И-20 (в табл. 1 $\Delta F_{тр} > 0$).

Интересно, что в работе [9] экспериментально установлено, что увеличение числа Т-подслоев под внешним А-слоем на порошке алюминия только ухудшает водоотталкивающие свойства образца. Поэтому не исключено, что наилучшие антифрикционные свойства добавки Al/Т/ГКЖ и усиление гидрофобности образца Al/Т/А – ещё один пример эффекта монослоя по Алесковскому [10]. То, что удаление внешнего гидрофобного слоя от исходного металла, происходящее при увеличении числа Т-подслоев, приводит к снижению уровня определенных трибохимических свойств образцов, свидетельствует о влиянии силы взаимодействия между металлом и внешним адсорбционным слоем. По Алесковскому, влияние твердой подложки практически угасает при нанесении 3 – 4 монослоев вещества. По Абрамзону [4], для достижения хороших антифрикционных и защитных свойств при адсорбции ПАВ на твердой подложке благоприятны гидрофобизация поверхности и высокая адгезия нанесенной пленки ПАВ к подложке. Результаты данной работы подтверждают, что фактор адгезии из двух названных факторов является приоритетным, что ранее доказывалось с использованием акустического метода для разных металлов-наполнителей с адсорбированными ЧСА [1, 11].

Особенность изученных Al-добавок на основе ПАП-2 состоит в том, что усиление адгезии металла (M) к нанесенной пленке ЧСА за счет гетероатомного взаимодействия со смещением электронной плотности по схеме $M \leftarrow N$ [11] осложнено наличием на поверхности частиц исходного алюминия стеариновой нанопленки толщиной до двух монослоев [12]. В этом, по-видимому, основная причина того, что по данным измерений на

машине трения (см. табл. 1, 2) и акустическим методом (рис. 3), сильнее всего снижает трение добавка Al/(A+T), а не Al/T/A. Согласно выводам работы [13], смесевая обработка ПАП-2, когда молекулы T и A подходят к поверхности металла в одной связке, более благоприятна для стабилизации двухкомпонентного T – A -слоя, чем в случае последовательного нанесения препаратов T и A. Для сравнения, при введении в масло И-20 Cu-добавки с более “чистой” металлической поверхностью преимуществом обладает порошок вида Cu/T/A, в котором методом РФЭ-спектроскопии доказано взаимодействие $M \leftarrow N$ [11].

Измерения, проведенные на машине трения МТУ-01 Центра коллективного пользования высокотехнологичным оборудованием Горного университета, показали снижение момента силы трения (M_1) при введении в масло И-20 добавки Al/(A+T) в 2,6 раза (M_1 = 0,52, M_2 = 0,20 отн. ед.) при N = 2 кН. Таким образом существенный антифрикционный эффект добавки Al/(A+T) обоснован тремя независимыми методами. Анализ величины коэффициента трения для 11 различных видов смазки (табл. 2) при разных нагрузках показывает, что добавка Al/(A+T) обладает преимуществом при повышенных нагрузках. При пониженных нагрузках (до 150 кгс, то есть примерно до 1500 Н) добавки вида Al/T/ГКЖ и Al/T/A демонстрируют сопоставимый с Al/(A+T) антифрикционный эффект.

Как видно из рис. 2, сила трения в трибосистеме снижается по мере уменьшения адсорбции паров воды на металле-наполнителе, то есть с возрастанием гидрофобности Al-добавки, обработанной по разной программе в парах ЧСА.

Таблица 2

Влияние нагрузки в диапазоне 50 – 500 кгс на величину коэффициента трения

№	Al-добавка (смазка)	Коэффициент трения f				
		50 кгс	100 кгс	150 кгс	250 кгс	500 кгс
1	Al/(A+T)	0,0299	0,0173	0,0125	0,0086	0,0064
2	Al/T/ГКЖ	0,0293	0,0170	0,0129	0,0094	0,0072
3	Al/T/A	0,0275	0,0164	0,0127	0,0091	0,0074
4	Al/A	0,0299	0,0173	0,0133	0,0101	0,0076
5	И-20	0,0308	0,0185	0,0134	0,0098	0,0077
6	Al/T	0,0299	0,0173	0,0131	0,0101	0,0077
7	Al/T/T/ГКЖ	0,0316	0,0182	0,0137	0,0097	0,0077
8	Al/T/T/T/ГКЖ	0,0313	0,0183	0,0135	0,0099	0,0077
9	Al/T/T	0,0305	0,0176	0,0133	0,0096	0,0077
10	Al/ГКЖ	0,0322	0,0185	0,0141	0,0105	0,0079
11	Al/A/T	0,0322	0,0185	0,0139	0,0102	0,0080
12	Al (ПАП-2)	0,0316	0,0193	0,0146	0,0112	0,0092

Созвучный вывод был получен ранее [7]. Интегральный показатель трения D в аналогичных трибосистемах уменьшается симбатно с понижением адсорбции воды на Al-добавке, коэффициент линейной корреляции для зависимости $D = \Phi(a)$ составил 0,82. Тем не менее, просто нанесение гидрофобного вещества (A или ГКЖ) на алюминий не дает серьезных результатов по снижению $F_{тр}$ (см. табл. 1, образцы 4 и 10) и возрастанию водоотталкивающих свойств (~1/a) металла-наполнителя (рис. 3). Из изученных Al-добавок преимуществом обладают те, в составе поверхностного слоя которых наличествует триамон с небольшими по размеру ($C_1 – C_2$) органическими заместителями у атома азота. Это, очевидно, способствует тому, что молекулы T относительно легко проникают в “прорехи” несовершенной стеариновой нанопленки на алюминии, наносимой в заводских условиях.

Благодаря стерической доступности атомов азота в триамоне, по нашему мнению, создаются благоприятные условия для гетероатомного взаимодействия металл-азот, а также между триамоном и внешним слоем А или ГКЖ. Перечисленные факторы способствуют стабилизации поверхностного слоя Al-добавки и усилению антифрикционного эффекта смазки с этой добавкой.

Сопоставление полученных результатов с данными испытаний в составе масла И-20 нанопорошков мягких металлов (Cu, Zn, Pb, латунь), полученных электровзрывным способом [14], показывает, что синтезированные нами Al-добавки позволяют формировать смазочные композиции с улучшенными антифрикционными свойствами со значениями *f*, близкими по порядку величины к измеренным в работе [14]. Необычность этого факта состоит в том, что исходный дисперсный алюминий ПАП-2, строго говоря, нанопорошком не является, поскольку в его структуре есть частицы микронного размера [12]. Эффект снижения $F_{тр}$ и *f* достигается за счет нанесенных на металл нанопленок ЧСА и ГКЖ.

Таким образом, установлено, что в гетерогенных системах в виде масла И-20 с добавкой дисперсного алюминия с модифицированной этилгидридсилоксаном поверхностью, возрастание антифрикционного эффекта системы (снижение $F_{тр}$ и *f*) происходит по мере уменьшения числа подслоев триамона от трех до одного в условиях одинаковых концентраций и дисперсности твердой добавки, механической нагрузки, природы трибологической пары и температуры эксперимента. Обнаруженное благоприятное влияние подслоя триамона на водоотталкивающие свойства Al-добавок и свойства трибосистем с их участием связывается с небольшими размерами молекулы триамона, стерической доступностью атома азота, способствующей стабилизации структуры, адсорбционных и антифрикционных характеристик поверхностного слоя металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстров Д.С., Сырков А.Г., Пантюшин И.В., Вахренева Т.Г. Антифрикционные свойства индустриального масла с присадками наноструктурированных металлов // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, № 4. С. 462-466.
2. Сырков А.Г. Синергетическое усиление реакционной способности алюминия в присутствии четвертичных соединений аммония на поверхности // Журнал общей химии. 2013. Т. 83, № 8. С. 1392-1393.
3. Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Андрианова Е.В., Кротова Н.И. Ионные жидкости - соли пиридиния, γ- и β- пиколиния // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. Вып 3-1. С. 139-140.
4. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества : Справочник / под ред. А.А. Абрамзона, Е.Д. Щукина. Л. : Химия, 1984. 392 с.
5. Сырков А.Г., Фадеев Д.В., Тарабан В.В., Силиванов М.О.Количественная оценка нелинейных эффектов в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от водоотталкивающих свойств металла-наполнителя // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16, № 2. С. 215-219.
6. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М. : Химия, 1983. 416 с.
7. Syrkov A.G. Smart Nanoobjects. From Laboratory to Industry / ed. by K. Levine. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2013. 214 p.
8. Трофимова Т.Н. Курс физики. М. : Издательский центр “Академия”, 2010. 560 с.
9. Быстров Д.С. Наноструктурное регулирование реакционной способности и антифрикционных свойств поверхности алюминия и стали : дис. канд. хим. наук. СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2009. 182 с.
10. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб. : Изд-во СПбГУ, 1996. 256 с.
11. Сырков А.Г. Синергетическое изменение трибохимических свойств меди в присутствии четвертичных соединений аммония на поверхности // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, № 6. С. 1043-1045.
12. http://www.icp.ac.ru/conferences/old/Nanochem/Kolesnikova (дата обращения 15.11.2014).
13. Сырков А.Г., Быстров Д.С., Журенкова Л.А., Вахренева Т.Г. Водоотталкивающие свойства наноструктурированных металлических порошков на основе алюминия // Цветные металлы. 2009. № 2. С. 79-82.
14. Tarasov S., Kolubaev A., Belyaev S., Lerner M. et al. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil // Wear. 2002. V. 252, № 1-2. P. 63-69.

TRIBOCHEMICAL PROPERTIES OF THE HETEROGENEOUS SYSTEMS CONTAINING THE SURFACE-MODIFIED DISPERSE ALUMINIUM

Taraban V.V., Syrkov A.G, Silivanov M.O., Nazarova E.A.

National Mineral Resources University “Mining”, Saint-Petersburg, Russia

SUMMARY. The priority measurings of friction coefficient (f) and friction force (F_{fr}) are carried out for the heterogeneous systems as oil И-20 with Al-additives modified by triamon (T), alkamon and ethylhydridsiloxane according to various programs. It is reduced, with other things being equa, that introducing of triamon underlayers to Al-additives with the external chemisorpted layer of ethylhydridsiloxane lead to the decline of F_{fr} and f in the system as far as reduction of number of T-underlayer from three to one. It is discovered that the use of low-molecular T-underlayer in Al-additives is the thin method of regulation of value of summand (from 10.8 to 13.2 H), answerable in equation for intermolecular forces in the used tribological pair.

KEY WORDS: nanotribology, nonlinear effects, monomolecular layers surfactant, modifying of the aluminum surface, antifrictional effect, intermolecular forces, boundary friction.

Тарабан Владимир Всеволодович, кандидат физико-математических наук, доцент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Сырков Андрей Гордианович, доктор технических наук, профессор, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», e-mail: syrkovandrey@spmi.ru

Силиванов Михаил Олегович, аспирант, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Назарова Елена Александровна, аспирант, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

УДК 621.891.004

ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ФРЕТТИНГ-ИЗНАШИВАНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ3-1 И СТАЛИ 40Х

БУРНЫШЕВ И.Н., КАЛЮЖНЫЙ Д.Г., ЛЫС В.Ф., ТАРАСОВ В.В.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Проведены сравнительные испытания образцов среднеуглеродистой стали 40Х и титанового сплава ВТ3-1 на изнашивание до и после катодного наводороживания. Показано существенное влияние накопленного в образце водорода на изменение величины износа и коэффициента трения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фреттинг-изнашивание, катодное наводороживание, титановый сплав, сталь, гидриды, коэффициент трения, термообработка.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что повышенное содержание водорода в металлах приводит к изменению их физико-механических свойств. Чаще всего это проявляется в виде водородного охрупчивания, обнаруженного 150 лет тому назад, и к настоящему времени феноменология этого явления достаточно подробно описана в научно-технической литературе. Водородное изнашивание, как вид ускоренного износа поверхности трущихся материалов, обнаружено относительно недавно (научное открытие № 348 «Водородный износ металлов» с приоритетом от 7 мая 1967 г.). Это комплексное явление возникает в результате выделения водорода в процессе трения и его взаимодействия с трущимися поверхностями [1]. При трении водород выделяется как из материалов деталей пары трения, так и из окружающей среды (смазочный материал, топливо, вода и др.). Но и это далеко не все источники водорода, вызывающего повышенный, а в некоторых случаях и катастрофический износ пар трения. Всевозможные технологические процессы, например термическая обработка стали, способствуют тому, что водород диффундирует в сталь и изделия наводороживаются [2]. В отличие от водородного охрупчивания водородное изнашивание возникает только в процессе трения. Для него характерны высокие локальные концентрации водорода в приповерхностном слое материала, которые возникают в результате тепловых градиентов и деформации при трении. Водородное изнашивание напрямую связано с диффузией и накоплением водорода внутри материала, т.е. с водородной хрупкостью.

В общем случае процессы, происходящие в зоне трения и вызывающие в дальнейшем водородное изнашивание, состоят в следующем: разрушение водородосодержащих материалов в процессе трения с выделением водорода; адсорбция водорода на поверхности трения; диффузия водорода в поверхностный деформируемый слой; повышение хрупкости поверхностных слоев пар трения; разрушение поверхностей в результате появления большого числа микротрещин по всей зоне деформирования, при этом образуется мелкодисперсный порошок материала трущихся поверхностей [2, 3]. Водород, участвующий в процессе трения, изменяет не только физико-механические свойства поверхностных слоев металла, но и свойства применяемых смазочных материалов, в том числе и твердых [4].

Библиография исследований по водородному изнашиванию, выполненных до 1980 года, приведена в [5]. Обзор некоторых более поздних работ по рассматриваемой тематике сделан в [6]. В последнее время количество исследований по водородному изнашиванию резко возросло, что связано с развитием водородной энергетики, в условиях которой парам трения неизбежно придется контактировать с водородсодержащими средами.

Область проявления водородного изнашивания очень обширна и, как правило, сопровождает такие виды изнашивания, как абразивное [7], коррозионно-механическое [2], эрозионное [8], фреттинг-коррозионное и другие. Большинство исследований по

водородному изнашиванию выполнены для пар трения из железоуглеродистых сплавов (сталей и чугунов), которые являются самыми распространенными конструкционными материалами.

Водородное изнашивание характерно не только для железосодержащих материалов, но и для титана и его сплавов. Сплавы титана обладают высокой коррозионной стойкостью, коррозионно-механической прочностью, эрозионно-кавитационной стойкостью, низкой хладноломкостью, немагнитностью. На фоне перечисленных положительных свойств антифрикционные свойства титановых сплавов низкие [9 – 11]. При трении титана развиваются большие пластические деформации, что увеличивает температуру поверхностей трения и роль диффузионных процессов. Все это повышает интенсивность водородного изнашивания титана, которое сопровождается обычно прихватом поверхностей. Проникающий в поверхностные слои водород образует с титаном гидриды, которые, обладая высокой хрупкостью, резко снижают антифрикционные свойства поверхностей.

В работе [12, с. 71-80] исследовали изнашивание титанового сплава ВТ5 по схеме вал-вкладыш без смазки, в воде и в трансформаторном масле. Интенсивность изнашивания в трансформаторном масле оказалась в несколько раз выше, чем при сухом трении. В продуктах изнашивания количество водорода превышало допустимое содержание в этом сплаве, что приводило к образованию в зоне трения хрупких гидридов. Твердость гидрида титана сравнительно невелика и при трении происходило интенсивное диспергирование микровыступов, покрытых гидридом. При этом обычные смазочные материалы, содержащие поверхностно-активные вещества, не создают на поверхности титана и его сплавов прочной адсорбированной пленки. В этом случае смазочный материал является поставщиком водорода, вызывающего охрупчивание поверхностного слоя металла. Поэтому обычные смазочные материалы не снижают, а увеличивают износ титановых сплавов.

Аналогичные результаты получены при исследовании износостойкости технического титана в водороде, азоте и на воздухе при испытаниях как в сухой среде, так и во влажной [13]. При испытаниях в сухой среде наибольшая степень изнашивания зафиксирована в водороде. Она оказалась выше в 2 раза, чем в азоте и в 3 раза, чем в сухом воздухе. По мнению авторов повышенный износ в среде сухого водорода объясняется образованием в металле хрупких гидридов титана, приводящих к образованию в поверхностных слоях напряжений, которые, в свою очередь, способствуют снижению усталостной прочности поверхностных слоев титана. Во всех трех влажных средах износ оказался практически одинаковым, а по величине близким к значениям, полученным при испытаниях в среде сухого водорода.

В большинстве исследований по данной проблеме источником водорода, влияющим на износостойкость, служили окружающая газовая среда, вода, смазка или биографический водород, присутствующий изначально в металле. Для пар трения, работающих в условиях протекания электрохимических процессов, интерес представляет исследование изнашивания катодно наводороживаемых металлов. В этом случае влияние водорода не всегда однозначно. Так в работе [12, с. 24-27] показано, что катодное наводороживание стали 45 в течение 2 часов приводило к снижению интенсивности изнашивания, а при больших выдержках наблюдалось ускоренное изнашивание. После наводороживания титана ВТ1-0 работа упруго-пластической деформации поверхностных слоев уменьшилась, что привело к снижению коэффициента трения в 2 – 3 раза [14], а изнашивание происходило из-за образования трещин и последующего хрупкого разрушения поверхностных слоев. После истирания гидрированного слоя доминировала пластическая деформация микронеровностей. В работе [15] описан феномен водородного самосмазывания (self-lubrication) во фрикционных контактах, состоящего в уменьшении трения для стальных образцов после катодного наводороживания. По мнению авторов водород способствует созданию сильно связанного тонкого слоя молекул смазки на поверхности металла, который уменьшает трение.

Ресурс эксплуатации ответственных узлов машин и механизмов часто ограничивается разрушением контактирующих деталей в результате фреттинг-изнашивания, возникающего при малых колебательных относительных перемещениях. Вследствие интенсивного износа контактирующих поверхностей при фреттинг-изнашивании детали могут терять конструктивные размеры и допуски. Кроме того значительное ухудшение качества поверхности детали может привести к существенному снижению усталостной прочности. Анализ научно-технической литературы показал, что вопрос о влиянии катодного водорода на этот вид изнашивания менее изучен. Чаще всего исследуется фреттинг-усталостная прочность сталей в среде газообразного водорода (например, в [16]), лишь в работе [17] исследовали фреттинг-усталостную прочность образцов малоуглеродистой стали, предварительно наводороженных как в среде водорода, так и электрохимическим способом.

Целью настоящей работы является исследование влияния катодного водорода на фреттинг-изнашивание стали 40Х и титанового сплава ВТ3-1, изучение кинетических особенностей фреттинг-изнашивания и влияния структурного состава на трибологические свойства этих сплавов.

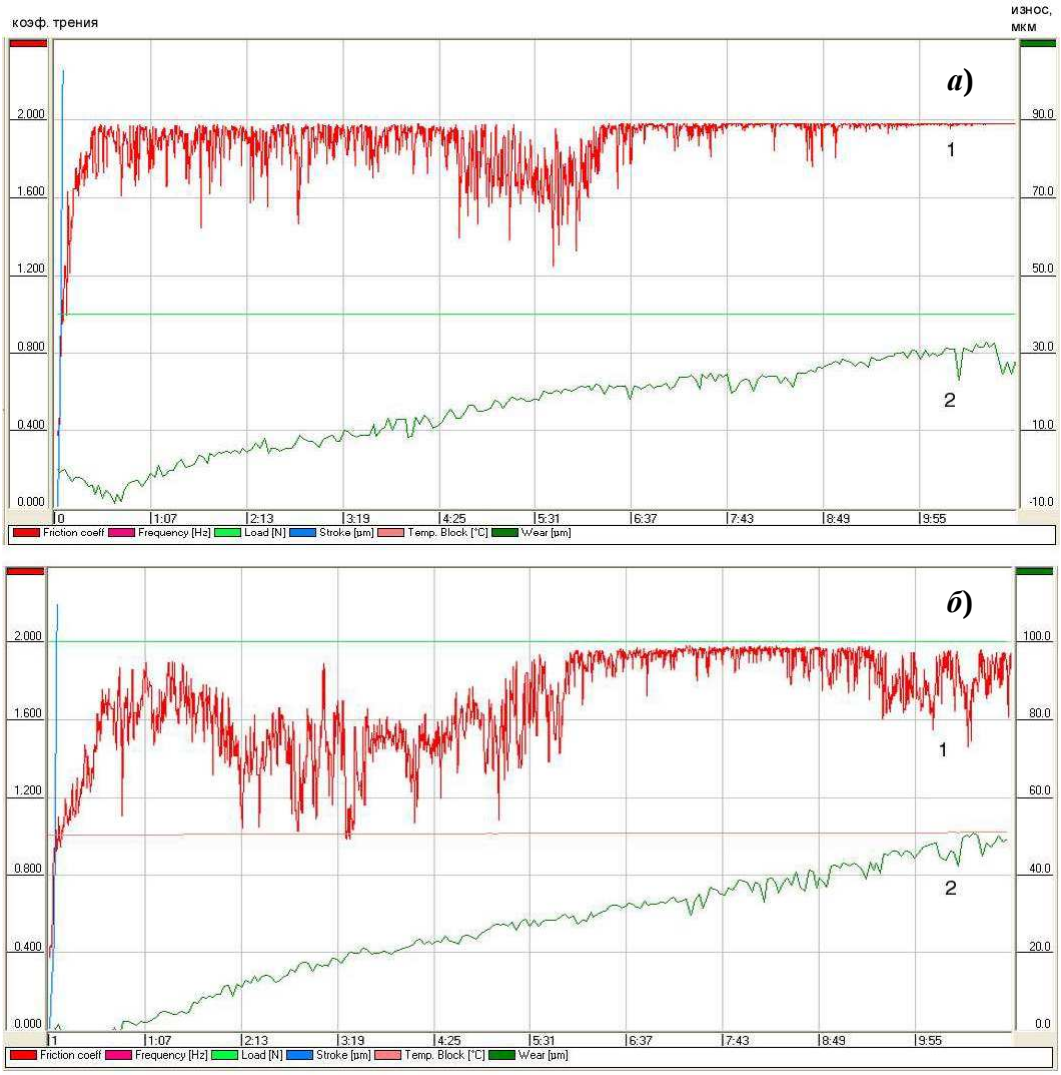
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование влияния повышенного содержания водорода в металле на износостойкость проводилось на образцах сталей и титановых сплавов. В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны среднеуглеродистая сталь 40Х (химический состав в масс. %: 97,4 Fe; 0,39 C; 0,30 Si; 0,65 Mn; 0,95 Cr; остальное примеси) и титановый сплав ВТ3-1(химический состав: 6,0 Al; 2,5 Mo; 0,25 Si; 0,5 Fe; 2,0 Cr). Выбор этих сплавов обусловлен их широким применением в качестве конструкционного материала в различных отраслях промышленности. Наводороживание осуществляли электрохимическим методом в 1N растворе серной кислоты с добавкой 1,5 г/л тиомочевины в качестве активизатора наводороживания. Разная концентрация водорода в образцах достигалась варьированием временем наводороживания и плотностью катодного тока. Содержание водорода в образцах определяли на высокочувствительном газоанализаторе G8 Galileo H методом расплавления образцов в потоке несущего газа (высокочистый аргон). Чувствительность данного прибора по водороду составляет 0,01 ppm.

Процесс водородного изнашивания исследовали на многофункциональной испытательной системе SRV Test system по схеме диск-шарик без смазки; диаметр диска составлял 22 мм, высота 8 мм; диаметр шарика равнялся 10 мм. Материалом диска (исследуемый образец) были сталь 40Х и титановый сплав ВТ3-1, а в качестве материала шарика (контртело) применяли инструментальную сталь Р6М5 после соответствующей упрочняющей термической обработки. Образцы титанового сплава ВТ3-1 для наводороживания и изнашивания предварительно не термообрабатывались, то есть находились в состоянии поставки. С целью исследования влияния структурно-фазового состава стали 40Х на ее трибологические характеристики при водородном изнашивании испытания проводили на образцах, упрочненных закалкой (без отпуска), закалкой с последующим отпуском при 300 °С, закалкой с последующим отпуском при 500 °С. Твердость образцов составляла 23 HRC (исходное состояние), 58 HRC (после закалки), 49 HRC (после закалки и отпуска при 300 °С) и 33 HRC (после закалки и отпуска при 500 °С). Испытания проводились на воздухе при комнатной температуре в условиях фреттинг-коррозии, когда процесс разрушения плотно контактирующих поверхностей пары трения происходит в результате малых колебательных относительных перемещений. В проведенных экспериментах амплитуда колебаний составляла 1,5 мм, частота колебаний 10 Гц, нагрузка 5 и 10 Н. Длительность испытаний составляла 10 и 20 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты 10-минутных испытаний сплава ВТ3-1 на фреттинг-изнашивание до и после 8-часового наводороживания при плотности тока 40 мА/см^2 и нагрузке 5 Н представлены на рис. 1. (На всех рисунках нижняя шкала показывает длительность испытаний). Содержание водорода в наводороженном и исходном образцах составляло 697 и 46 ppm соответственно. В первые 4 минуты испытаний ненаводороженного образца наблюдается равномерное увеличение величины износа, при этом коэффициент трения равнялся 1,9. В интервале испытаний от 4,5 до 6,5 мин наблюдалось незначительное снижение коэффициента трения, вероятно связанное с попаданием продуктов изнашивания в зону контактирования. Дальнейшие испытания приводили к возрастанию коэффициента трения. Общая величина износа за 10 минут испытаний ненаводороженного образца составила 30 мкм.

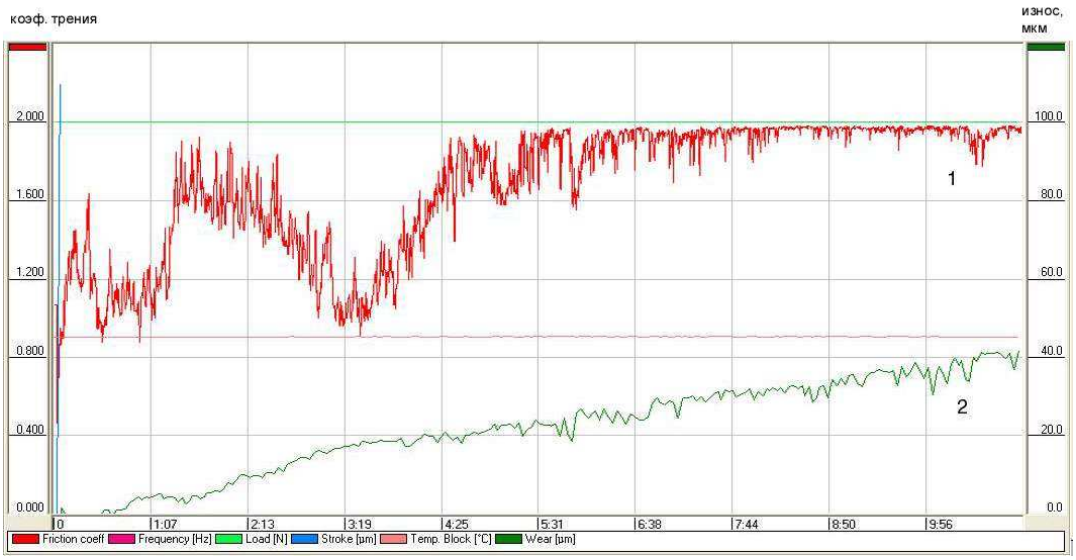


1 – изменение коэффициента трения; 2 – изменение износа

Рис. 1. Трибограммы титановых образцов с содержанием водорода 46 ppm (*а*) и 697 ppm (*б*)

Изнашивание наводороженного образца происходит более интенсивно, уже после 6 минут испытаний износ составлял 30 мкм, а общий износ за 10 минут составил 50 мкм. Интересно, что при интенсивном изнашивании в первые 6 минут коэффициент трения был ниже, чем у исходного ненаводороженного образца, при этом наблюдается большой разброс значений коэффициента трения от среднего значения. Это можно объяснить интенсивным разрушением поверхности трения, при этом мелкодисперсные продукты разрушения могут служить смазкой.

На рис. 2 приведены результаты испытаний сплава ВТ3-1 с концентрацией водорода 510 ppm при нагрузке 10 Н. При испытаниях ненаводороженного образца при такой нагрузке наблюдалось интенсивное схватывание и заедание уже в первые минуты изнашивания и дальнейшие испытания были прекращены. Как видно из трибограмм, уменьшение концентрации водорода в металле приводит к уменьшению зоны ускоренного изнашивания. При концентрации водорода 693 ppm изнашивание этой зоны происходило в течение 6 минут, а при 510 ppm в течение 4 минуты. В дальнейшем происходило изнашивание ненаводороженых внутренних слоев металла, скорость изнашивания которых оказалась несколько меньше по сравнению с наводороженными поверхностными слоями.



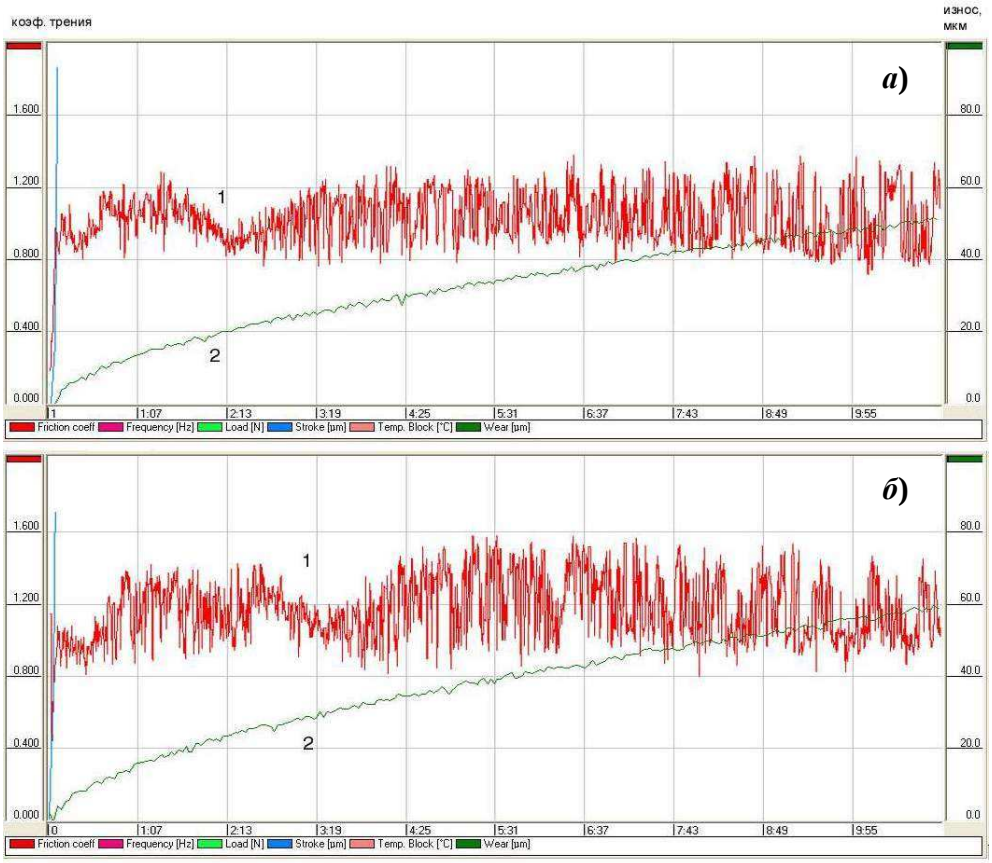
1 – изменение коэффициента трения; 2 – изменение износа

Рис. 2. Трибограмма титанового образца с содержанием водорода 510 ppm

На трибограммах наводороженных образцов четко видна граница между трибологическими характеристиками наводороженных и ненаводороженных зон титанового сплава. Данный факт можно объяснить спецификой электролитического наводороживания титана. При этом способе наводороживания на поверхности образуется пленка гидридов титана. В силу того, что коэффициент диффузии водорода в гидридах на порядки меньше, чем в титане, то образовавшаяся плотная пленка гидридов является барьером для атомов водорода и весь водород аккумулируется в основном в поверхностном слое гидрида, который и изнашивается в начальный момент испытаний. Продолжение испытаний приводит уже к изнашиванию основного металла.

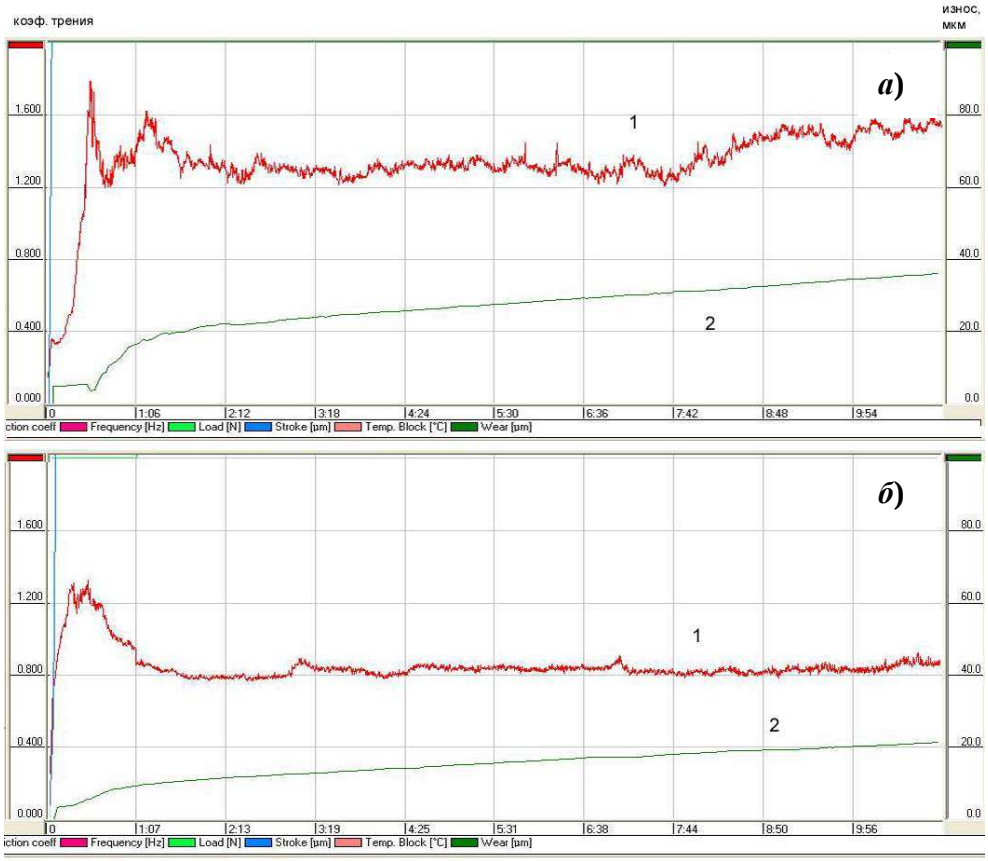
Дополнительно проведены испытания на фреттинг-изнашивание наводороженного и ненаводороженного титановых образцов со смазкой И-20А. Как видно из рис. 3, коэффициенты трения и износ в обоих случаях оказались одинаковыми, то есть смазка нивелирует различия в характере изнашивания образцов до и после наводороживания.

Образцы из стали 40Х наводороживали при плотности катодного тока 20 и 50 мА/см^2. Содержание водорода в исходных образцах было менее 1 ppm, в результате наводороживания при плотности тока 20 мА/см^2 в течение 8 часов его содержание увеличивалось до 21 ppm, в закаленных до 10 ppm, в отпущенных при 300 °С до 16 ppm, в отпущенных при 500 °С до 20 ppm. Трибограммы 10-минутного изнашивания образцов в исходном структурном состоянии (без водорода и после электролитического наводороживания) приведены на рис. 4.



1 – изменение коэффициента трения; 2 – изменение износа

Рис. 3. Трибограммы наводороженного (*а*) и ненаводороженного (*б*) титановых образцов при изнашивании со смазкой



1 – изменение коэффициента трения; 2 – изменение величины износа

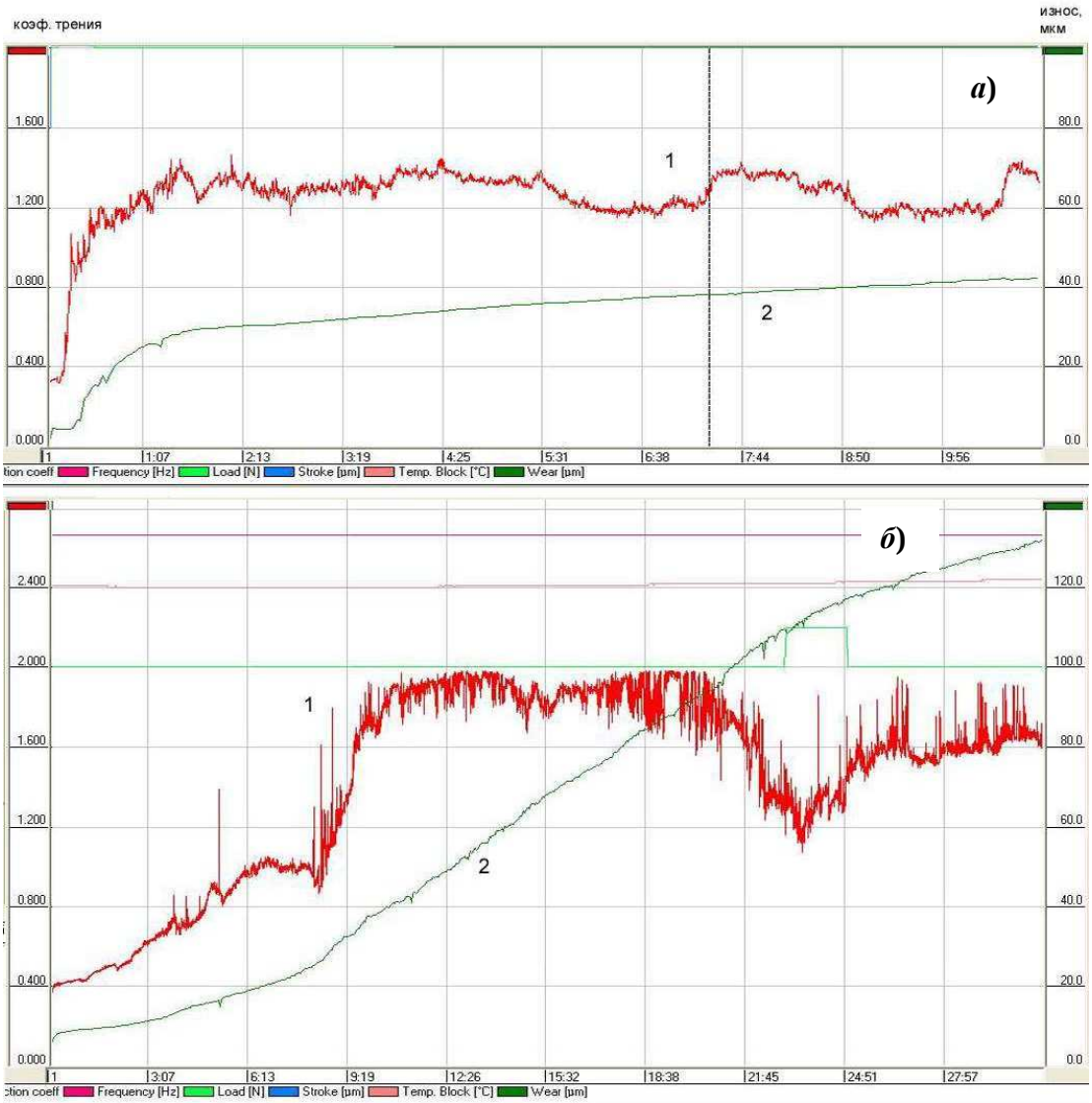
Рис. 4. Трибограммы 10-минутного изнашивания ненаводороженного (*а*) и наводороженного (*б*) образцов стали 40Х в исходном структурном состоянии

В качественном отношении характер изменения величины износа и значения коэффициента трения при изнашивании в обоих случаях практически одинаков, однако в количественном отношении эти трибологические характеристики образцов до и после наводороживания существенно различаются. Так, величина износа наводороженного образца оказалась меньше, чем у образца в исходном состоянии, и равнялась 20 мкм против 35 мкм у ненаводороженного. Заметны отличия и в величинах коэффициентов трения: у наводороженного образца он равнялся 0,8 в течение всего цикла испытаний, а у ненаводороженного образца 1,2 с тенденцией к возрастанию до значения 1,6. Увеличение длительности испытаний наводороженного образца до 30 минут показало, что после 10-минутного изнашивания скорость износа несколько возрастает, а величина коэффициента трения в конце испытаний достигала значения 1,2. Полученный результат можно объяснить тем, что водород усиливает локальную пластичность поверхностных слоев металла [18] и тем самым облегчает сминание и частичное разрушение неровностей поверхности. Срабатывание микронеровностей и сглаживание макронеровностей увеличивает несущую поверхность и снижает интенсивность изнашивания [1]. На трибограммах, полученных при изнашивании закаленных образцов (как наводороженных, так и ненаводороженных), принципиальных отличий не наблюдалось. Отличие состояло лишь в том, что при испытаниях наводороженных образцов в первые 8 часов коэффициент трения был 0,9, а затем он возрос до значения 1,2. Коэффициент трения ненаводороженного образца оставался постоянным и равным 1,2 во всем временном интервале испытаний.

Наводороживание образцов после закалки и отпуска при 300 °С проводили при плотности катодного тока в 50 мА/см^2 в течение 18 часов. При таких режимах происходило сильное растравливание поверхности образцов, которое привело при испытаниях к очень большому износу. На кривой зависимости износа наводороженного образца от времени испытаний четко различимы три практически прямолинейных участка (рис. 5). В начале испытаний наблюдается ускоренное изнашивание с одновременным ростом коэффициента трения. В период испытаний от 8 до 16 минут изнашивание происходило с меньшей скоростью. Для коэффициента трения на этом участке характерен большой разброс значений от 1,0 до 1,9. На третьем участке кривой «износ-время» установилась наименьшая скорость изнашивания, а величина коэффициента трения стабилизировалась на уровне 1,0. Общий износ за 30 минут испытаний составил 130 мкм. У ненаводороженного образца коэффициент трения оставался в пределах 1,2 – 1,4. Величина износа была сопоставима с износом наводороженного образца.

Трибограммы наводороженных и ненаводороженных образцов после закалки и отпуска при 500 °С по поведению коэффициента трения оказались практически идентичными, величина же износа оказалась несколько меньше у наводороженного образца. После 10-минутных испытаний ненаводороженного образца износ составил 40 мкм, примерно такая же величина износа получена и после 30-минутного изнашивания наводороженного образца.

Химический состав продуктов изнашивания исследовали методом рентгенофазового анализа. В продуктах изнашивания титанового сплава обнаружены частицы титана, монооксида TiO, железа и его оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4. Присутствие железа и его оксидов связано с изнашиванием стального контртела. Мелкодисперсные продукты изнашивания наводороженного сплава содержали, кроме указанных выше порошков, частицы гидрида титана. В продуктах изнашивания наводороженных образцов из стали 40Х выявлены частицы железа и его оксидов. Химический анализ осадков, выделившихся при наводороживании образца, предварительно закаленного и отпущенного при 300 °С, не проводился. На основе анализа литературных источников можно предположить, что они состоят из гидратов закиси $Fe(OH)_2$ и окиси $Fe(OH)_3$ железа.



1 – изменение коэффициента трения; 2 – изменение величины износа

Рис. 5. Трибограммы 10-минутного изнашивания ненаводороженного (*а*) и наводороженного (*б*) образцов стали 40Х после отпуска при температуре 300 °С

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние катодного водорода на трибологические характеристики титанового сплава ВТ3-1 и среднеуглеродистой стали 40Х при фреттинг-изнашивании. Установлено, что водород снижает коэффициент трения и повышает величину износа титанового сплава. Трибологические характеристики стали зависят от ее структурного состава. Наводороживание неупрочненной стали приводит к снижению коэффициента трения и величины износа. Влияние катодного водорода на трибологические характеристики стали после закалки и отпуска при 500 °С минимально. Наводороживание стали со структурой, полученной закалкой и отпуском при 300 °С, привело к возрастанию коэффициента трения и увеличению износа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-01-96051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков А.А., Крагельский И.В., Гаркунов Д.Н. О водородном износе // Доклады АН СССР. 1970. Т. 195, № 3. С. 666-668.
2. Гаркунов Д.Н., Мельников Э.Л., Гаврилюк В.С. Триботехника. М. : КНОРУС, 2013. 408 с.
3. Машков Ю.К. Трение и модифицирование материалов трибосистем. М. : Наука, 2000. 280 с.
4. Gradt T., Theiler G. Tribological behaviour of solid lubricants in hydrogen environment // Tribology Online. 2011. V. 6, № 2. P. 117-122.
5. Защита от водородного износа в узлах трения / под ред. А.А. Полякова. М. : Машиностроение, 1980. 135 с.
6. Pokhmurskyi V.I., Vasyliv Kh.B. Influence of hydrogen on the friction and wear of metals (a survey) // Materials Science. 2012. V. 48, № 2. P. 125-138.
7. Kim Ch.-H., Pyun S.-I. Effects of hydrogen on the abrasive wear of mild steel // Journal of Materials Science Letters. 1991. № 10. P. 930-931.
8. Wandke E., Möser M., Tscherny S. The influence of corrosion and hydrogen cracking on blast wear in wet media // Wear. 1988. V. 121. P. 15-26.
9. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М. : Металлургия, 1979. 511 с.
10. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М. : Машиностроение, 1990. 400 с.
11. Budinski K.G. Tribologikal properties of titanium alloys // Wear. 1991. V. 151. P. 203-217.
12. Исследование водородного износа / под ред. А.А. Полякова и Ю.С. Симакова. М. : Наука, 1977. 85 с.
13. Jones J.W., Wert J.J. The effect of gaseous environments on the wear of commercial purity titanium // Wear. 1975. V. 32, is. 3. P. 363-377.
14. Похмурський В.І., Винар В.А., Василів Х.Б. и др. Особливості мікродеформації поверхневих шарів та механізми зношування α-титану за водневого впливу // Проблеми трибології. 2013. № 2. С. 21-26.
15. Kula P., Pietrasik R. Hydrogens interaction with hardened surface layers in lubricated frictional couples // Tribology International. 2007. V. 40. P. 1613-1618.
16. Kubota M., Tanaka Y., Kondo Y. The effect of hydrogen gas environment on fretting fatigue strength of materials used for hydrogen utilization machines // Tribology International. 2009. V. 42. P. 1352-1359.
17. Kubota M., Nishimura T., Kondo Y. Effect of hydrogen concentration on fretting fatigue strength // Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering. 2010. V. 4, № 6. P. 816-828.
18. Birnbaum H.K., Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen – related fracture // Materials Science and Engineering. 1994. V. 176. P. 191-202.

INFLUENCE OF CATHODE HYDROGEN ON FRETTING f WEAR OF TITANIUM ALLOY VT3-1 AND STEEL 40Cr

Burnyshev I.N., Kaluzhny D.G., Lis V.F., Tarasov V.V.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. It is studied the effect of cathodic hydrogen on tribological properties of titanium alloy VT3-1 and medium carbon steel 40X while fretting wear. It is found that the hydrogen decrease the coefficient of friction and increase the wear of the titanium alloy. Tribological characteristics of steel depend on its structural composition. Hydrogenation unhardening steel reduces the coefficient of friction and the wear. It is found that the cathodic hydrogen has little effect on the tribological properties of the steel after tempering at 500 °C. The greatest value of the friction coefficient and wear are obtained on samples of the steel after hardening and tempering at 300 °C.

KEYWORDS: fretting wear, cathodic hydrogenation, titanium alloy, stainless steel, hydrides, coefficient of friction, heat treatment.

Бурнышев Иван Николаевич, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел.(3412)207433, e-mail: inburn@mail.ru

Калюжный Дмитрий Геннадьевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН

Лыс Василий Федорович, ведущий инженер ИМ УрО РАН

Тарасов Валерий Васильевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН

УДК 538.958

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $ZnSe/Al_2O_3$

ДЕДЮХИН А.А., ЗАКИРОВА Р.М., КОСТЕНКОВ Н.В., КРЫЛОВ П.Н., ФЕДОТОВА И.В.

Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Методом лазерного напыления с последующей термической обработкой получены нанокомпозитные пленки $ZnSe/Al_2O_3$. Показано, что пропускание и ширина запрещенной зоны нанокомпозитных систем $ZnSe/Al_2O_3$ связаны с изменением структуры ZnSe, Al_2O_3, появлением фазы $ZnSeO_4$, увеличением размеров кристаллитов и изменением шероховатости поверхности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: импульсное лазерное напыление, нанокомпозитные пленки $ZnSe/Al_2O_3$, отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время к квантовым точкам из полупроводников II-VI уделяется повышенное внимание благодаря проявлению новых свойств вследствие низкоразмерной структуры и многообещающего применения в оптоэлектронике: сине-зеленый и ИК лазеры, солнечные, фотовольтаические и фотоэлектрохимические элементы [1, 2]. Нанопленочные полупроводниковые системы ZnSe-CdTe пригодны для применения в качестве материалов селективных сенсор-датчиков на микропримеси CO [3].

Посредством контроля размеров нанокристаллов можно изменять оптические свойства полупроводника. Широко изучены полупроводниковые нанокомпозиты CdS, CdSe, ZnS, есть сообщения о нанокомпозитах $ZnSe/SiO_2$ [1, 4].

Для формирования наноразмерных включений в нанокомпозитах из неорганических материалов на основе физических методов возможно использование отжига [5]. Отжиг усиливает объемную диффузию частей, приводя к фазовой сегрегации в форме наноразмерных частиц или кластеров.

Целью настоящей работы было исследование влияния отжига на оптические свойства и структуру нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$, сформированных методом лазерного напыления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$ производили путем формирования многослойных систем $ZnSe/Al_2O_3$, которые затем были подвергнуты термической обработке. Напыление пленочных систем проводили методом импульсного лазерного напыления на сверхвысоковакуумной установке [6] при давлении $\sim 2\cdot 10^{-5}$ Па. Для распыления мишеней ZnSe и Al_2O_3 использовали эксимерный лазер CL-7100 (длина волны излучения λ = 248 нм, частота импульсов – 15 Гц, длительность импульса – 20 нс).

В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 (100), пластины плавленого кварца марки КУ-1 и сколы монокристаллов NaCl. Подложки кремния и кварца очищали в концентрированном щелочном растворе NaOH, промывали дистиллированной водой. Чистоту подложки оценивали по смачиваемости поверхности водой.

Температуру подложек при напылении составляла 20 °C. Первым слоем напыляли Al_2O_3 толщиной 50 нм. Далее чередовали ZnSe (10 слоев) и Al_2O_3 (9 слоев). Толщина слоев ZnSe составляла 4 нм, толщина слоев Al_2O_3 – 2 нм, толщина последнего верхнего слоя Al_2O_3 – 5 нм. Суммарная толщина многослойных систем составила 113 нм.

Полученные многослойные системы $ZnSe/Al_2O_3$ подвергали отжигу в вакууме ($P_{ост}$ ~$2\cdot10^{-2}$ Па) при температурах 600, 700, 800, 900 и 1000 °С в течение 60 минут.

Спектры пропускания нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$ в видимом диапазоне длин волн были получены с помощью спектрофотометра СФ-56.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и топографию поверхности снимали на исследовательском комплексе Centaur U HR. Микро-КРС регистрировали при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый лазер с длиной волны 473 нм (мощность лазера 45 мВт, время набора импульсов 100 секунд). Спектры рассеяния света в диапазоне рамановских сдвигов 100 – 1300 см$^{-1}$ с разрешением 1,7 см$^{-1}$ регистрировались охлаждаемой ПЗС-камерой. Излучение фокусировалось объективом (×100) с числовой апертурой N_A = 0,95, что обеспечивало размер фокусного пятна ~0,6 мкм при данной длине волны.

Рентгенодифракционные исследования проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0 в Fe-*Kα* излучении в диапазоне брегговских углов от 30 до 80°, с шагом 0,1°, временем съемки в точке 40 секунд. Размеры областей когерентного рассеяния оценивали по формуле Селякова-Шеррера [7]. Морфологию нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$ исследовали на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пропускание в области 400 – 1100 нм для нанокомпозитных систем $ZnSe/Al_2O_3$ в зависимости от температуры отжига составляет ~ 55 – 85 %. Пропускание пленки, отожженной при 600 °С, в области 700 – 1100 нм сопоставимо с пропусканием неотожженных многослойных пленок $ZnSe/Al_2O_3$ (55 – 65 %). Для нанокомпозитных пленок, отожженных при 700 и 800 °С, пропускание увеличивается до 85 %, с увеличением температуры отжига прозрачность пленок снова уменьшается примерно до 75 %. Отжиг приводит к смещению края поглощения в область коротких длин волн.

Важной информацией, которою можно получить по оптическим спектрам, является значение ширины запрещенной зоны. ZnSe – широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре 2,68 эВ в объемном полупроводнике [8]. По спектрам отражения и пропускания были рассчитаны коэффициенты поглощения α вблизи края поглощения, а по зависимости α^2 от $h\nu$ определено значение ширины запрещенной зоны [9]. Значение ширины запрещенной зоны для неотоженных нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$ составило 3,8 эВ. Отжиг при 600 °С увеличивает ширину запрещенной зоны. С ростом температуры отжига значение ширины запрещенной зоны уменьшается от 4,4 эВ (отжиг 600 °С) до 3,2 эВ (рис. 1).

Значение ширины запрещенной зоны нанокомпозитных систем $ZnSe/Al_2O_3$ коррелирует с литературными данными. Тонкие пленки $ZnSe/SiO_2$, полученные золь-гель методом с разным молярным отношением $ZnSe/SiO_2$, имеют энергию запрещенной зоны в интервале 2,64 – 3,59 эВ [10]. В [11] показано, что в микрокристаллических пленках SiO_2 с внедренным ZnSe, полученных ВЧ магнетронным распылением, с ростом относительной поверхностной площади мишеней $ZnSe/SiO_2$ увеличивается средний размер частиц и уменьшается ширина запрещенной зоны от 3,05 до 2,69 эВ. Уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом температуры отжига объясняется ростом размеров кристаллитов [11, 12].

На спектрах КРС свежеосажденных многослойных пленок $ZnSe/Al_2O_3$, полученных на кремниевой подложке, наблюдаются пики рассеяния на частотах около 245 и 520 см$^{-1}$. Отжиг при 800 – 1000 °С приводит к появлению пиков на частотах около 170, 340 и 405 см$^{-1}$. Пик на частоте 520 см$^{-1}$ относится к кремниевой подложке [13].

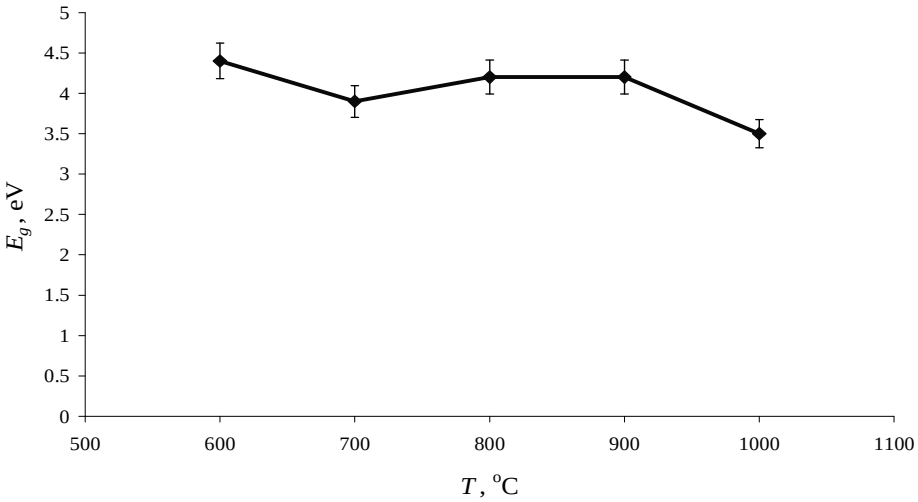


Рис. 1. Изменение ширины запрещенной зоны нанокомпозитных систем $ZnSe/Al_2O_3$ в зависимости от температуры отжига

Для свеженапыленных пленок $ZnSe/Al_2O_3$, полученных на кварцевых подложках, рассеяние происходит на частотах 210 и 253 см$^{-1}$. При отжиге 600 °C положение пика смещается до 250 см$^{-1}$. Отжиг при 700 °C приводит к появлению пика около 170 см$^{-1}$. Отжиг при 800 °C и выше вызывает появление пиков с частотами 170, 340 и 405 см$^{-1}$.

Наиболее распространенной кристаллической модификацией селенида цинка является сфалерит (пространственная группа F43m). ZnSe содержит два атома в элементарной ячейке, его спектр состоит из 6 колебательных мод – трех акустических и трех оптических. Оптические колебания представляют собой трижды вырожденное F_2, которое расщепляется на LO и TO – фононные моды [14]. Рассеяние на продольном оптическом фононе ZnSe происходит на частоте 250 см$^{-1}$, на частоте 205 см$^{-1}$ наблюдается поперечное, дважды вырожденное колебание TO. Появление TO моды противоречит правилам отбора, которые предсказывают проявление только LO-колебаний. Согласно [15], TO-мода становится активной из-за нарушения правил отбора, связанного с искажением кристаллической структуры на границе раздела пленка-подложка. В [16] появление теоретически запрещённой TO моды эпитаксиального слоя ZnSe (100) было связано с наличием двойниковых кристаллов (111) в эпитаксиальном слое, а отношение интенсивностей TO/LO-мод ZnSe – с кристаллическим качеством эпитаксиального слоя ZnSe. В [17] появление слабой TO полосы в рамановском спектре наблюдается для пленок ZnSe толщиной 1 мкм и указано, что это, скорее всего, показывает на случайно ориентированные кристаллические зёрна в плёнках.

Спектр КРС для селената цинка $ZnSeO_4$ имеет следующие полосы: 342, 394, 432, 525, 694, 733, 762, 828, 870 см$^{-1}$ [18]. α-Al_2O_3 имеет основные характерные пики при 380 и 420 см$^{-1}$ [19], а γ-Al_2O_3 – около 400 см$^{-1}$ [20].

Вполне очевидно, что изменение ширины запрещенной зоны и спектров КРС связано с изменением структуры нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$.

Электронно-микроскопические и рентгенофазные исследования показали, что в свежеосажденных многослойных системах $ZnSe/Al_2O_3$ селенид цинка присутствует в кубической модификации (JCPDS № 37-1463), оксид алюминия является аморфным.

Отжиг в вакууме нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$ приводит к образованию кристаллов селенида цинка гексагональной модификации (JCPDS № 15-105). Кубическая фаза ZnSe после отжига не наблюдается. Фазовый анализ отожженных систем показал также наличие селената цинка $ZnSeO_4$, возникновение которого возможно происходит из-за реакции между ZnSe и SiO_2. Так в [21] показано, что в нанокомпозитных пленках ZnS-SiO_2 после отжига при 800 °C и выше обнаружена фаза Zn_2SiO_4.

Кроме того, при температуре отжига 800 °С наблюдается кристаллический оксид алюминия кубической структуры, а после отжига при 900 °С – оксид алюминия со структурой корунда. Изменения структуры слоев Al_2O_3 после отжига нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$ согласуются с литературными данными по изменениям структуры пленок Al_2O_3 [22 – 26].

Отжиг приводит к полиморфным превращениям и к увеличению размеров кристаллитов. Размеры областей когерентного рассеяния, вычисленные по полуширине дифракционного отражения от плоскости (100) гексагонального селенида цинка, с ростом температуры отжига от 600 до 900 °С увеличиваются от 15 до 35 нм, для 1000 °С немного уменьшаются до 25 нм.

Исследование топографии поверхности нанокомпозитных структур $ZnSe/Al_2O_3$ показало, что поверхность свежеосажденных пленок имеет большую шероховатость 65 нм. Отжиг на порядок уменьшает шероховатость (рис. 2). Температура отжига слабо влияет на топографию поверхности: среднеарифметическая шероховатость R_a нанокомпозитных систем $ZnSe/Al_2O_3$ изменяется от 3,4 до 7,7 нм (рис. 3). Значительное уменьшение среднеквадратичной шероховатости в результате отжига синтезированных золь-гель методом пленок Al_2O_3 наблюдали в работе [27].

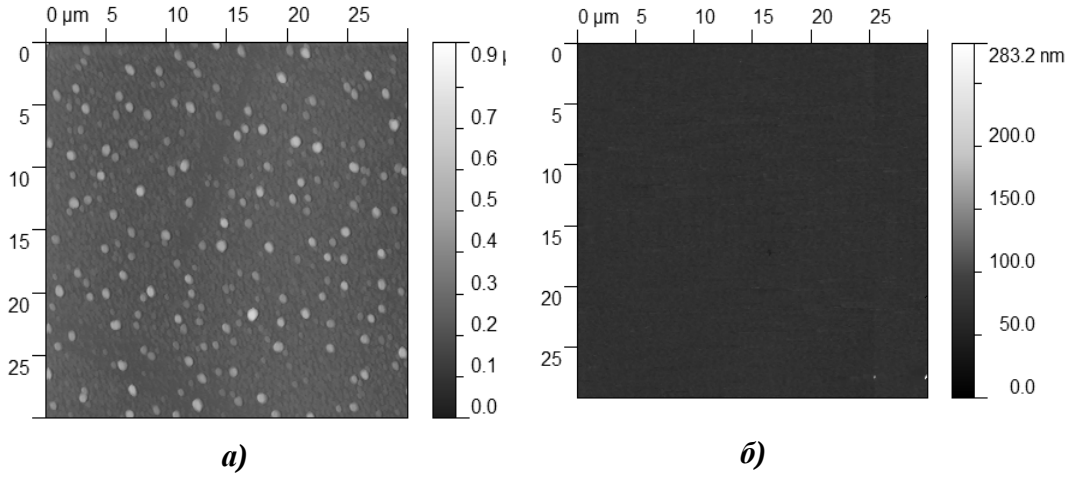


Рис. 2. Топография поверхности нанокомпозитных систем $ZnSe/Al_2O_3$:
***а*) – без отжига, *б*) – отжиг 600 °С**

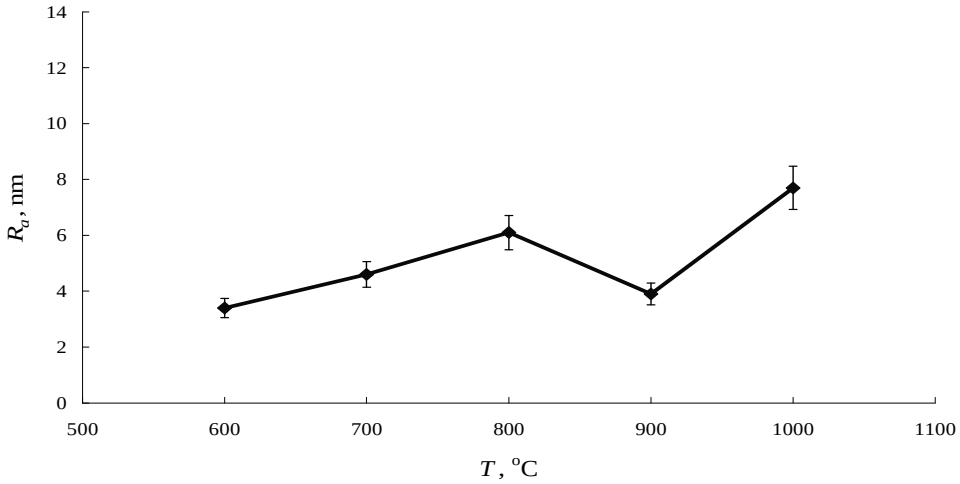


Рис. 3. Изменение среднеарифметической шероховатости нанокомпозитных систем $ZnSe/Al_2O_3$ в зависимости от температуры отжига

Изменение шероховатости, структурные превращения в пленке приводят к изменению рассеяния излучения и, соответственно, к изменению спектров пропускания.

Смещение края поглощения спектров пропускания, а соответственно, изменение ширины запрещенной зоны и появление дополнительных полос на спектрах КРС, в результате отжига многослойных систем $ZnSe/Al_2O_3$ можно связать с появлением селената цинка $ZnSeO_4$, кристаллизацией оксида алюминия.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияния отжига на оптические свойства и структуру нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$, сформированных методом лазерного напыления.

Установлено, что происходит изменение пропускания в видимой области нанокомпозитных пленок $ZnSe/Al_2O_3$. Изменения связаны с изменением структуры ZnSe, Al_2O_3, появлением фазы $ZnSeO_4$, увеличением размеров кристаллитов и изменением шероховатости поверхности.

Работа выполнена в рамках госзадания. Проект 2009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang M., Wang Y., Yao X., Kong F., Zhang L. In-situ growth and spectrum characterization of ZnSe nanocrystals in silica gel-glasses // Chinese Science Bulletin. 2004. V. 49, № 7. P. 747-750.
2. Asharafi F., Feiz S.M.H., Fallah H.R., Ypusefi M.H,. Shivaee M.H. Physical investigation of ZnSe QDs synthesized by polyol method at 200 °C // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2014. V. 25. P. 1880-1886.
3. Кировская И.А., Подгорный С.О., Юрьева А.В., Корнеев С.А., Ерёмин Е.Н., Суровикин В.Ф., Матяш Ю.И., Касатова И.Ю. Наноматериалы для сенсоров-датчиков на основе системы ZnSe-CdTe. Адсорбционные и электрофизические исследования // Омский научный вестник. 2012. № 2-110. С. 57-61.
4. Nesheva D., Šćepanović M.J., Aškrabić S., Levi Z., Bineva I., Popović Z.V. Raman Scattering from ZnSe Nanolayers // Acta physica polonica. A. 2008. V. 116, № 1. P. 75-77.
5. Taghavinia N., Yao T. ZnS nanocrystals embedded in SiO_2 matrix // Physica E. 2004. V. 21. P. 96-102.
6. Дедюхин А.А., Крылов П.Н., Федотова И.В. Сверхвысоковакуумная установка формирования наноразмерных пленочных структур методом импульсного лазерного напыления // Вакуумная техника и технология. 2010. Т. 20, № 1. С. 9-12.
7. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М. : Металлургия, 1982. 632 с.
8. Мельник Н.Н., Виноградов В.С., Кучеренко И.В., Карчевски Г., Пляшечник О.С. Каскадные процессы при неупругом рассеянии света в структурах с нанопроволоками ZnSe // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, Вып. 4. С. 787-790.
9. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М. : Наука, 1977. 366 с.
10. Hutagalung S.D., Choon L.S.. Optical Properties of ZnSe Nanodots Embedded in SiO_2 Thin Films // African Physical Review. 2008. V. 2 Special Issue (Materials): 0082. P. 159-160.
11. Hayashi M., Iwano T., Nasu H., Kamiya K., Sugimoto N., Hirao K. Quantum size effect of ZnSe microcrystal-doped SiO_2 glass thin films prepared by RF-sputtering method // J. Mater. Rec. 1997. V. 12, № 10. P. 2552-2558.
12. Chemam R., Grob J.J., Bouabellou A. Luminescence properties of ZnS:Mn nanocrystals embedded in SiO_2 by ion implantation // Materials Science and Engineering. 2008. B 150. P. 26-31.
13. Parker J.H., Feldman D.W. Raman Scattering by Silicon and Germanium // Physical Review. 1967. V. 155, Is. 3. P. 712-714.
14. Пляшечник О.С. Комбинационное рассеяние света и «горячая» люминесценция в наноструктурах на основе полупроводников A_2B_6 и алмазоподобных структурах : дис. канд. физ.-мат. наук. М., 2013.
15. Водопьянов Л.К., Мельник Н.Н., Садофьев Ю.Г. Спектроскопия комбинационного рассеяния пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$, выращенных на подложке GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33, Вып. 3. С. 282-284.
16. Wang J., Liu X.H., Li Z.S., Su R.Z., Ling Z., Cai W.Z., Hou X.Y., Wang X. Raman scattering characterization of the crystalline qualities of ZnSe films grown on S-passivated GaAs (100) substrates // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67, № 14. P. 2043-2045.
17. Nesheva D., Šćepanović M.J., Aškrabić S., Levi Z., Bineva I., Popović Z.V. Raman Scattering from ZnSe Nanolayers // Acta physica polonica A. 2008. V. 116, № 1. P. 75-77.

18. Nyquist R.A., Putzig C.L., Leugers M.A. The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: Infrared and Raman spectral atlas of inorganic compounds and organic salts. Raman spectra. Academic Press, 1997. 224 p.

19. Cava S., Tebcherani S.M., Souza I.A., Pianaro S.A., Paskocimas C.A., Longo E., Varela J.A. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method // Materials Chemistry and Physics. 2007. V. 103. P. 394-399.

20. Liu Y., Cheng B., Wang K.-K., Ling G.-P., Cai J., Song C.-L., Han G.-R.. Study of Raman spectra for γ-Al_2O_3 models by using first-principles method. Solid State // Communications. 2014. V. 178. P. 16-22.

21. Taghavinia N., Yao T. ZnS nanocrystals embedded in SiO_2 matrix // Physica E. 2004. V. 21. P. 96-102.

22. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Л. : Наука, 1970. 372 с.

23. Batra I.P. Electronic structure of α-Al_2O_3 // J. Phys. 1982. V. 15. P. 5399-5410.

24. Zatsepin D.A., Galakhov V.R., Gizhevskii B.A., Kurmaev E.Z., Fedorenko V.V., Samokhvalov A.A., Naumov S.V. Soft-x-ray-emission study of the influence of Li+ doping irradiation, and plastic deformation on CuO // Phys. Rev. B. 1999. V. 59, № 1. P. 211-214.

25. Зацепин Д.А., Черкашенко В.М., Курмаев Э.З., Шамин С.Н., Федоренко В.В., Скориков Н.А., Пластинин С.В., Гаврилов Н.В., Медведев А.И., Чолах С.О. Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического Al_2O_3 // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, Вып. 11. С. 2064-2068.

26. Середин П.В., Голощапов Д.Л., Лукин А.Н., Леньшин А.С., Бондарев А.Д., Арсентьев И.Н., Вавилова Л.С, Тарасов И.С. Структура и оптические свойства тонких пленок Al_2O_3, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления на подложках GaAs (100) // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, Вып. 11. С. 1564-1569.

27. Луговой Е.В. Разработка и исследование основ золь-гель технологий формирования диэлектрических пленок на основе оксида алюминия для органических полевых транзисторов : Автореф. дис. канд. техн. наук. Таганрог, 2013.

EFFECT OF ANNEALING ON THE OPTICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF NANOCOMPOSITE FILMS $ZnSe/Al_2O_3$

Deduhin A.A., Zakirova R.M., Kostenkov N.V., Krylov P.N., Fedotova I.V.

Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Nanocomposite films $ZnSe/Al_2O_3$ were prepared by laser ablation followed by heat treatment. It is shown that the optical transmission and the band gap of nanocomposite systems $ZnSe/Al_2O_3$ associated with changes in ZnSe, Al_2O_3, appearance $ZnSeO_4$ phase, the crystallite size increases and the change in surface roughness.

KEYWORDS: pulsed laser deposition, nanocomposite films $ZnSe/Al_2O_3$, annealing.

Дедюхин Александр Александрович, инженер, УдГУ, e-mail: ftt@udsu.ru

Закирова Раушания Мазитовна, кандидат физико-математических наук, ведущий инженер, УдГУ

Костенков Николай Викторович, заведующий лабораторией, УдГУ

Крылов Пётр Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, УдГУ

Федотова Ирина Витальевна, кандидат физико-математических наук, доцент, УдГУ

УДК 541.49

КАК МЕЗОСКОПИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ОБЪЯСНЯЕТ РЕДОКС-СИНТЕЗ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В НАНОРЕАКТОРАХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

[1,2]КОДОЛОВ В.И., [1,3]ТРИНЕЕВА В.В.

[1]Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7
[3]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Приведены условия окислительно-восстановительных реакций в нанореакторах полимерных матриц на основе полимеров, содержащих боковые функциональные группы. При этом дано обоснование применения принципов мезоскопической физики для описания процессов редокс-синтеза металл/углеродных нанокомпозитов в сформированных нанореакторах. С использованием принципов мезоскопической физики и положений нанохимии дано объяснение формирования наночастиц, на примере металл/углеродных нанокомпозитов, в нанореакторах функциональных полимеров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: мезоскопическая физика, нанохимия, редокс-синтез, металл/углеродные нанокомпозиты, нанореакторы, функциональные полимеры.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие направления синтеза наноструктур и наноструктурированных систем требует изменений в теоретическом подходе к изучению процессов с участием наночастиц. Возросшее внимание к основным положениям теории фракталов, мезоскопической физики и нанохимии объясняется более глубоким пониманием особенностей процессов на наноразмерном уровне. Несмотря на разные подходы, между принципами, сформулированными в указанных научных направлениях, есть сходство, а различия лишь дополняют картину понимания явлений в наноразмерной области.

Прежде всего, следует отметить, что в нанохимии линейный размер наноструктур, участвующих во взаимодействиях, по аналогии с определениями нанотехнологии устанавливается не более 100 нм, что, на наш взгляд, сужает область рассмотрения процессов рамками волн электронов в материалах.

В мезоскопической физике размерная область рассматриваемых объектов шире. Она охватывает линейные размеры объектов от 1000 до 0,1 нм. Причем размер в 1000 нм относят к длине волны фазовой когерентности, что нельзя упускать при изучении процессов в наноразмерных системах. Область от 100 до 0,1 нм в мезоскопической физике приписывают длине волны электрона в разных по природе материалах. Согласно мезоскопической физике, для мезоскопической частицы (наночастицы) характерны явления: интерференция, квантование спектра, квантование заряда. Эти явления возможны при соответствующих размерах наночастиц (около 10 нм) и при температурах 0,1 К, т.е. когда наночастица может совершать только колебательные движения и через нее возможен транспорт электронов. Такие условия можно создать для наночастицы (мезоскопической частицы) при фиксировании ее положения в наноразмерном пространстве (нанореакторе) с помощью системы координационных связей (или другого рода взаимодействий) со стенками нанореактора. По сути дела, речь может идти о наноразмерном электропроводнике, колеблющемся с высокой частотой и испускающем кванты энергии. Иначе можно говорить о квантовом генераторе.

Возможно ли создание таких условий при редокс-синтезе металл/углеродных нанокомпозитов в нанореакторах функциональных полимеров?

Получение металл/углеродных нанокомпозитов в нанореакторах полимерных матриц обусловлено тем, что при протекании окислительно-восстановительного синтеза в нанореакторе образование мезоскопической металлической частицы в оболочке из углеродных волокон, ассоциированных с частицей, наиболее вероятно.

В данной статье рассматриваются методы получения таких композиционных наноструктур.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕАКТОРОВ, ЗАПОЛНЕННЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗОЙ, ПРИ СМЕШЕНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В представленной работе в качестве солей металлов использованы соли таких 3d-металлов, как железо, кобальт, никель и медь, кластеры которых имеют одинаковые геометрические фрагменты (фракталы), а в качестве функциональных полимеров применялись полимеры с боковыми функциональными группами –OH, –OC(O)CH_3, –Cl (поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилхлорид). Более подробно проведено рассмотрение процесса на примере взаимодействия водного раствора поливинилового спирта (ПВС) и водных растворов хлоридов никеля и меди.

Мезоскопическая металлическая частица может образоваться в спиралевидной макромолекуле поливинилового спирта в разбавленном растворе из ионов металла раствора соли, между ламелями или фибриллами полимера из кластеров металлсодержащей фазы, а также на границе раздела фаз (в эмульсиях, в суспензиях или поверхности активированных порошков).

Из перечисленных схем образования нанокластеров металла (мезоскопической частицы) в углеродной оболочке есть опыт синтеза металл/углеродных нанокомпозитов в нанореакторах поливинилового спирта, которые формируются в виде спиралевидных макромолекул в разбавленных водных растворах. При этом имеет место образование комплексных солей, которые легко диссоциируют в воде с образованием сильных комплексных кислот. Одновременно происходит координация металлических ионов с функциональными группами макромолекулы. Поскольку функциональные группы находятся внутри макромолекул, стабилизируя их спиралевидную форму и создавая суммарный отрицательный заряд, ионы металла «втягиваются» внутрь спиралевидной макромолекулы поливинилового спирта, а комплексные анионы образуют наружную оболочку спиралевидной макромолекулы и формируют кислую среду с pH, равным 1. Макромолекула представляет собой нанореактор, насыщенный металлсодержащей фазой, сформированной из ионов металлов. При медленном испарении воды (при комнатной температуре) образуются стеклоподобные ксерогели с характерным окрашиванием в зависимости от используемого металла.

По результатам просвечивающей оптической микроскопии определены области, насыщенные металлической фазой, с четкими границами, которые являются нанореакторами, подготовленными к окислительно-восстановительному процессу на следующей термохимической стадии. При заполнении ионами металла спиралевидных макромолекул поливинилового спирта редокс-процесс уже начинается. Экспериментально этот процесс определяется по изменению окраски раствора соли металла, а теоретически объясняется с позиций мезоскопической физики. Например, при насыщении ионами металлов нанореакторов ПВС изменяются потенциалы ветвей «спирали» и возникшая разность потенциалов стимулирует транспорт электронов к металлическим ионам и их частичное восстановление. В свою очередь этот процесс «допускает» процесс частичного окисления углеводородной части макромолекулы. Поэтому на картинах просвечивающей оптической микроскопии ксерогелей, наряду с цветными рефлексами, видны темные (почти черные) границы нанореакторов (рис. 1). Примерно такие же формы заполненных металлсодержащей фазой нанореакторов наблюдаются при исследовании полученных ксерогелей методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1 – 3, p. 2-25].

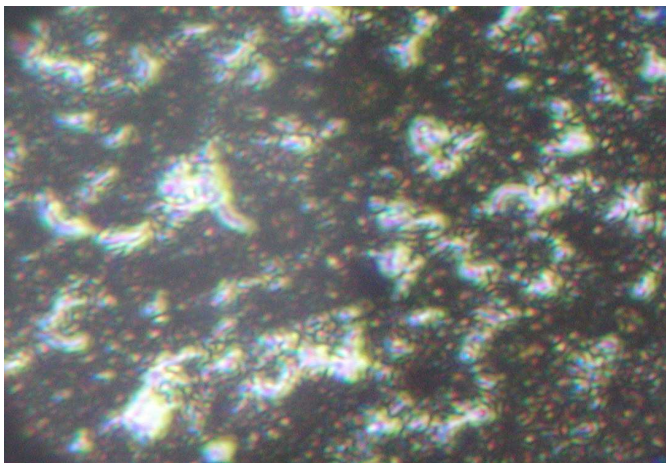


Рис. 1. Изображение нанореакторов, заполненных медьсодержащей фазой, полученное с помощью оптической просвечивающей микроскопии

Изображения распределения фазового контраста, полученные методом АСМ позволяют определить размеры нанореакторов и частиц металлсодержащей фазы, заполняющей нанореакторы. С допустимой погрешностью можно спрогнозировать форму и размеры получаемых после термохимической стадии синтеза металл/углеродных нанокомпозитов.

При использовании этого метода для медьсодержащих нанореакторов получена следующая картина: есть полосы («штрихи») и «сростки штрихов», вытянутые по оси ординат, длиной от 28 до 600 нм, по оси абсцисс эти «штрихи» имеют размер от 9 до 108 нм («сростки» до 10 наночастиц); в поле 1 мкм^2 среднее число наночастиц соответствует 70, из них примерно 80 % крупных «сростков» (средний размер по оси ординат – 200 нм, по оси абсцисс – до 10 нм).

Исследование методом АСМ никельсодержащих нанореакторов привело к следующим результатам: на АСМ картине видны «пятна» и «штрихи»; в поле 1 мкм^2 находится примерно 60 наночастиц, из которых приблизительно 70 % имеет размер от 5 до 40 нм; ориентация наночастиц в большей степени по оси y, максимальный размер «штрихов» по этой оси 200 нм, есть «сростки» («слипшиеся» 8 – 10 наночастиц).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕАКТОРОВ, ЗАПОЛНЕННЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗОЙ, ПУТЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ КЛАСТЕРОВ

Механохимические процессы изучаются давно. Одним из методов качественного анализа веществ является метод Флавитского – проведение химических процессов при совместном перетирании твердых веществ [4]. В этих случаях всегда происходит измельчение веществ и процесс сопровождается нагревом перетираемой массы смеси. Затрачиваемая работа включает (по меньшей мере) работу на измельчение (перетирание), нагрев массы и химические процессы реагентов массы. Собственно измельчение является тоже химическим процессом, поскольку связано с разрушением химических связей при нарушении целостности исходного материала. Энергия, необходимая для измельчения, зависит от мощности размольного устройства, физико-механических свойств разрушаемого твердого материала (предел прочности, модуль упругости), геометрических параметров разрушаемого куска твердого материала (объем, линейный размер), степени измельчения и способа измельчения.

В нашем случае, один из реагентов представлял собой твердый порошок оксидного соединения металла с дисперсностью не более 0,3 мкм, а другой реагент – вязкая или гелеподобная масса на основе поливинилового спирта и воды. При совместном перетирании в механической агатовой ступке в течение 3 мин температура массы повышалась

до 60 – 80 ºС, что способствует частичному испарению воды, поэтому полученный гель высушивался при комнатной температуре. Отмечено изменение цвета массы (оттенка), что свидетельствует о процессе координации. Подтвердить этот процесс можно, исследуя ИК спектр ксерогеля. АСМ позволила определить размеры металлсодержащей фазы в нанореакторах и выявила отличия в результатах получения металл/углеродных нанокомпозитов из растворов и путем механохимической интеркаляции.

Особенности формы металлсодержащей фазы, полученной двумя методами, можно объяснить тем, что в первом случае металлсодержащая фаза формируется из ионов металла, а во втором случае происходит взаимодействие кластера металлоксидной фазы кубической формы с ламелями поливинилового спирта. Схема взаимодействия ламелей с образующейся в процессе перетирания мезоскопической частицей (наночастицей) похожа на объяснение, приведенное для рассмотренного ранее метода.

При измельчении частиц оксида металла размером 0,3 мкм в массу ПВС ламеллярного строения создаются предпосылки для использования основных принципов нанохимии и мезоскопической физики для синтеза наноструктур в нанореакторах полимерной матрицы. Основные условия: уменьшение размеров частиц металлсодержащей фазы до размеров кристаллической решетки (кубической решетки) и снижение возможностей движения химических частиц за счет их координации с функциональными группами стенок нанореакторов. Объемы колебаний таких кластеров составляют: для оксида меди максимум 0,4 нм^3 при линейном размере ребра – 0,75 нм; для оксида никеля соответственно 0,35 нм^3 при линейном размере ребра – 0,7 нм. По сути, возникает классическая картина процесса: мезоскопическая частица может только колебаться и проводить через себя электроны, взаимодействуя со стенками нанореактора, т.е. готова к окислительно-восстановительному процессу. Измельчение облегчается взаимодействиями в наиболее дефектной области геля ПВС, в которой есть ацетатные группы. При этом превалирует координация металла металлсодержащей фазы с карбонилом ацетатной группы. Наличие воды стимулирует отрыв ацетатной группы от углеводородной цепочки с образованием активных центров. Эти взаимодействия приводят к существенному изменению ИК спектра по сравнению со спектром поливинилового спирта.

Во-первых, в ИК спектре ПВС с нанореакторами, заполненными металлсодержащей фазой, происходит изменение волновых чисел.

Во-вторых, изменяются интенсивности соответствующих полос в спектрах и наблюдается появление новых линий. Это можно оценить, используя уравнения Герцберга–Кондратьева, Кирквуда, формулы Горди и Слэйтера (для расчета волновых чисел), а также закон Ламберта–Бера–Бугера–Бернара (для расчета интенсивностей). Уравнение Герцберга–Кондратьева построено из двух составляющих: для колебательных волновых чисел и поправки на вращение. Согласно положениям мезоскопической физики нужно учитывать только колебательные движения. Поэтому можно рассчитать волновые числа для колебательной составляющей С=О связи, которая координируется с атомом меди, по уравнению Кирквуда –

$$\nu_{кол} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{m}},$$

где K – силовая постоянная, рассчитанная по формуле Горди, m – приведенная масса атомов, рассчитанная по формуле –

$$m = m_1 m_2/(m_1 + m_2),\ m_1 - m_C,\ \ m_2 - m_O.$$

Формула Гордии записана как – $K = Z'_C Z'_O/r^3$, где Z'_C и Z'_O – заряды атомов, рассчитанные по Слэйтеру с учетом постоянных экранирования, r – длина связи, равная 0,123 нм.

При расчете зарядов учитываются следующие постоянные экранирования:

для n слоя σ = – 0,35; для n–1 σ = – 0,85; для n–2 и d-, f-электронов σ = – 1.

При подстановке значений в уравнение Кирквуда получается величина 1760 см$^{-1}$ для колебательного волнового числа С=О связи, которое близко к табличным значениям.

Расчет не является достоверным из-за неопределенности участия электронов в образовании π-электронных состояний и корректировки постоянных экранирования. Поэтому необходимо провести ИК спектроскопическое исследование ксерогеля сразу после его образования в ходе механохимической интеркаляции. В случае процессов координации С=О связи на металл будет наблюдаться сдвиг соответствующей полосы или появление новой линии, сдвинутой в низкочастотную область при 1700 – 1750 см$^{-1}$.

Исследование ксерогеля проведено также с помощью дифрактометрии и атомно-силовой микроскопии. Дифрактометрия применяется для определения изменений в кристаллической структуре металлсодержащей фазы, установления размеров нанореакторов и кластеров металлов в них. Аналогичная задача стоит перед атомно-силовой микроскопией. С ее помощью определяются размеры нанореакторов, а также при определенных условиях энергетические характеристики металлсодержащей фазы, заполняющей нанореакторы [1 – 3, p. 2-25].

Сравнительный анализ картин фазового контраста, полученных при исследовании ксерогелей при взаимодействии растворов солей металлов с раствором ПВС и при механохимической интеркаляции тонкодисперсных порошков оксидов металлов с гелеподобным ПВС показал следующее:

На картине АСМ медьсодержащего нанореактора видны «пятна» и «штрихи», которые преимущественно ориентированы по оси абсцисс. Среднее число наночастиц в 1 мкм^2 – 90, из них с размером 15 – 20 нм приблизительно 75 %.

На АСМ картине никельсодержащего нанореактора наблюдаются ориентированные по оси y «штрихи» и «сростки» размером от 10 до 500 нм («сростки» до 2 мкм), по оси x размеры наночастиц меняются от 10 до 70 нм («сростки»). В 1 мкм^2 отмечено среднее количество наночастиц – 60, из которых примерно 60 % в пределах 10 нм (по оси x) и 100 нм (по оси y).

Таким образом, по результатам АСМ можно отметить, что нанореакторы, заполненные металлсодержащей фазой, близки по форме, ориентации и размерам, независимо от того, получены они из растворов или с помощью механохимической интеркаляции.

Энергии, затраченной при механохимической интеркаляции, вполне достаточно для протекания окислительно-восстановительной реакции.

Из предыдущего следует, что в ксерогеле после механохимической интеркаляции сформировались «заготовки» будущих нанокомпозитов. Поэтому представляет интерес для описания данного процесса использовать уравнение Аврами–Колмогорова –

$$W = 1 - \exp(-k\tau^n),$$

где W – количество образующегося продукта, k – кинетический коэффициент процесса, τ – время протекания процесса, n – фрактальная размерность, отражающая возможность протекания процесса по одномерной, двумерной или трехмерной схеме.

При этом полагаем, что в ходе интеркаляции протекает восстановление оксида меди до оксида одновалентной меди. Тогда в уравнении Аврами–Колмогорова для определения кинетического коэффициента запишем –

$$k = \exp\frac{zF\Delta\varphi}{RT},$$

где z принят равным 1, F – число Фарадея, 26,81 Ачас/моль, $\Delta\varphi$ – электродный потенциал процесса равен +0,153 В, Т – температура, равная 373 K, R – газовая постоянная, 2,31 Вт моль/час град.

При подстановке значений для k в уравнение Аврами – Колмогорова получим следующее выражение –

$$1 - W = \exp\left(-\tau^n \exp\frac{zF\Delta\varphi}{RT}\right),$$

где W – количество полученного продукта (в % от исходного металлсодержащего вещества), τ – продолжительность процесса, n – фрактальная размерность для одномерного процесса, равная 1, заменим F и R на соотношение F/R.

Если задать степень превращения, то можно определить параметры процесса: время, температуру, электродный потенциал. Для того, чтобы получить 95 % превращения двухвалентной меди в одновалентную медь, по расчету продолжительность процесса механохимической интеркаляции получилась равной 3 минутам, что соответствует экспериментальным данным.

При наличии сведений по потенциалу превращения CH_2 в С и энергии, необходимой на это превращение, при условии протекания одномерного процесса можно оценить необходимое время для его протекания и степень превращения.

Контроль процесса следует осуществлять по ИК спектрам с использованием уравнения Герцберга–Кондратьева. При этом предположительно образуются карбиновые фрагменты, стабилизированные координационными связями с атомами металлов.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЯ РЕДОКС-СИНТЕЗА МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В НАНОРЕАКТОРАХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Для получения металл/углеродных нанокомпозитов, содержащих кластеры металлов, стабилизирующих карбиновые фрагменты, необходимо обработать ксерогель при определенном температурно-временном режиме с регулированием времени выдержки в температурном интервале, когда не меняется или мало меняется масса образца при неизменном экзотермическом эффекте. Такое условие – неизменность массы при неизменном экзотермическом эффекте, характерно для процессов полимеризации, самоорганизации или структурирования. Из опыта (данных ТГ-ДТА) в области при 200 ºС формируются нанопленочные формы нанокомпозитов, т.е. наблюдается двумерный рост, а в области 350 – 400 ºС наблюдали пространственные формы наноструктур.

Поскольку процесс протекает в образованных нанореакторах, его можно представить, как процесс «рекристаллизации», который, как и в предыдущем случае, можно спрогнозировать с помощью уравнения Аврами–Колмогорова.

В данном случае протекает превращение С–С связей в С=С связи и уравнения Аврами–Колмогорова преобразуются с учетом изменения колебательных волновых чисел или длин связей. При этом волновые числа для С=С связи взяты из справочных данных и соответствуют для алленов 1060 $см^{-1}$, а для С–С связи рассчитаны как 1110 $см^{-1}$. В расчетных вариантах было принято, что простые углерод–углеродные связи превращаются в ходе синтеза в сопряженные двойные связи и карбиновые фрагменты, содержащие до шести атомов углерода. Рассчитано колебательное волновое число для результата взаимодействия атома меди с π-электронной системой такого фрагмента, состоящего из шести атомов углерода. Волновое число соответствует 740 $см^{-1}$, что соответствует экспериментальному ИК спектру медь/углеродного нанокомпозита [5].

Подобные расчеты проведены и опубликованы в статьях [6, 7]. В результате расчетов пленочные наноструктуры с кластерами меди внутри при 200 ºС должны получаться через 2,5 часа, что соответствует экспериментальным результатам.

Результаты вычислительных оценок сравнены с экспериментальными данными, полученными на термохимической стадии получения металл/углеродных нанокомпозитов.

По данным дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии определены размеры частиц и рассчитаны их удельные поверхности, а с учетом состава и частоты колебаний (по ИК спектрам) проведен расчет колебательной энергии частиц нанокомпозитов. На основании исследований методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РФЭС) рассчитаны атомные магнитные моменты металлов в соответствующих нанокомпозитах. Эти характеристики приведены для медь/углеродных нанокомпозитов ниже.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ПРИМЕРЕ МЕДЬ/УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Представляет интерес тот факт, что согласно расчету, проведенному на основании данных РФЭС, атомный магнитный момент меди в нанокомпозите, имеющим карбиновые мостики, вырос до 1,3 магнетона Бора (μ_B).

Средний размер наночастиц, содержащих кластеры меди, не превышает 20 нм. Их удельная поверхность в среднем соответствует 160 $м^2$ /г. Медь/углеродный нанокомпозит представляет собой в основном кластеры меди в оболочках, образованных углеродными волокнами, ассоциированных с кластерами меди (рис. 2).

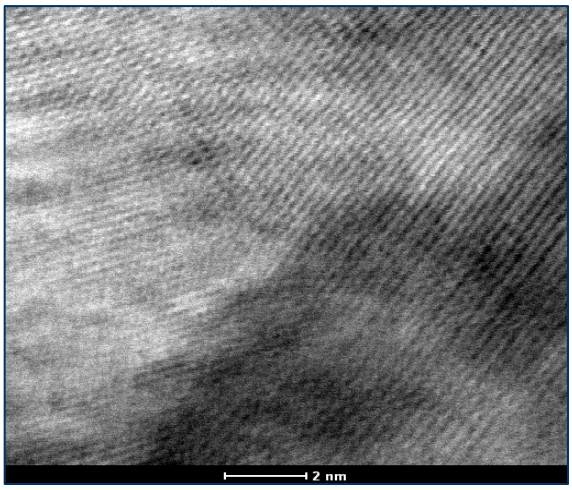


Рис. 2. Изображение структуры медь/углеродного композита, полученное ПЭМ высокого разрешения

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (в 1 см – 2 нм) была выполнена в лаборатории ООО «Системы микроскопии и анализа» (г. Москва), за что авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам лаборатории.

Согласно полученным изображениям углеродные волокна представляют собой цепочки углеродных атомов, соединенных двойными связями, включающих, по-видимому, полиацетиленовые и карбиновые фрагменты. Расстояние между волокнами соответствует сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих атомов. Нанокристаллы меди кубической формы или додекаэдры ассоциированы с трехслойным покрытием из волокон, направленных по отношению к оси нанокристаллов под углом, соответствующим углу геодезической линии ($tg\varphi = 1{,}39$: $\varphi = 54^o44'$). Этот результат относится к нанокомпозиту, полученному из оксида меди и ПВС.

Получение медь/углеродных нанокомпозитов из растворов приводит к образованию протяженных и сваренных «нанокабелей», содержащих металлическую нанопроволочку в многослойной углеродной оболочке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из предыдущего можно сделать вывод, что в металл/углеродном нанокомпозите уже заложена способность направленной передачи энергии на активные центры материала за счет наличия кластера металла и углеродной оболочки, напоминающей нетканый материал из углеродных волокон, ассоциированных с кластерами металлов. Кластеры металлов являются «источниками» неспаренных электронов, которые перемещаются и возбуждают π-электронную систему углеродной оболочки. Процесс транспорта электронов подобен квантованию заряда, который передается на поляризующиеся функциональные группы полимерной композиции, изменяя структуру и свойства материалов.

Таким образом, эффективность металл/углеродных нанокомпозитов при модификации определенных полимерных композиций зависит от активности самого нанокомпозита, которая определяется его колебательной энергией и числом неспаренных электронов на углеродной оболочке, и диэлектрическими и магнитными свойствами композиции, способностью ее структурных фрагментов к поляризации.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВПО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова» № 2014/45 проект 574.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тринеева В.В.. Ляхович А.М., Кодолов В.И. Прогнозирование процессов формирования углеродных металлсодержащих наноструктур при использовании метода атомносиловой микроскопии // Нанотехника. 2009. Т. 4, № 20. С. 87-90.
2. Шабанова И.Н., Кодолов В.И., Теребова Н.С., Тринеева В.В. Рентгеноэлектронная спектроскопия в исследовании металл/углеродных наносистем и наноструктурированных материалов. М. – Ижевск : Изд-во Удмуртский университет, 2012. 280 с.
3. Kodolov V.I., Trineeva V.V. Perspectives of Nanochemistry development for metal/carbon nanocomposites synthesis and for the materials self organizations // In Book: Nanostructures, Nanomaterials and Nanotechnologies to Nanoindustry. Toronto-New Jersey: Apple Academic Press, 2015. 400 p.
4. Основы общей химии : учеб. пособие / В.И. Кодолов, Л.А. Грозина, В.Д. Кибенко и др. / под общ. ред. проф. В.И. Кодолова. Ижевск : Изд-во ИжГТУ, 2010. 396 с.
5. Kodolov V.I., Trineeva V.V., Blagodatskikh I.I. et al. The nanostructures obtaining and the synthesis of metal/carbon nanocomposites in nanoreactors // Nanostructures, nanosystems and nanostructured materials. 2014. P. 101-145.
6. Кодолов В.И. Комментарий к статье 2008 В.И. Кодолова и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, № 1. С. 134-136.
7. Kodolov V.I., Trineeva V.V., Vasilchenko Yu.M. The calculating experiments for metal/carbon nanocomposites syntesis in polymeric matrices with the application of Avrami equations // Nanostructures, nanomaterials and nanotechnologies to nanoindustry. 2014. P. 105-118.

HOW MESOSCOPIC PHYSICS EXPLAINS THE REDOX SYNTHESIS WITHIN NANOREACTORS OF POLYFUNCTHIONAL POLYMERS

[1,2]Kodolov V.I., [1,3]Trineeva V.V.

[1]High Educational Center of Chemical Physics and Mesoskopy, Udmurt Scientific Center, UB RAS, Izhevsk, Russia
[2]Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia
[3]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The conditions of redox synthesis within nanoreactors of polymeric matrices are presented. The substantiation of mesoscopic physics principles application for the explanation of metal/carbon nanocomposites redox synthesis processes is given. The synthesis and characteristics of copper/carbon nanocomposite are detail considered.

KEYWORDS: mesoscopic physics, nanochemistry, redox synthesis, metal/carbon nanocomposites, nanoreactors, functional polymers

---

Кодолов Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: kodol@istu.ru

Тринеева Вера Владимировна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: vera_kodolova@mail.ru

УДК 541.49

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫМ НАНОКОМПОЗИТОМ

[1]КОПЫЛОВА А.А., [1,2]КОДОЛОВ В.И.

[1]Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7
[2]Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В данной работе установлена возможность процесса модификации поливинилового спирта (ПВС) металл/углеродными нанокомпозитами (Cu/C НК). Приведены результаты квантово-химического моделирования, результаты исследований процессов набухания контрольных и модифицированных металл/углеродными нанокомпозитами образцов ПВС, описаны результаты исследований методами фотоколориметрии, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; сделаны выводы о возможных областях применения наноструктурированного поливинилового спирта.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: медь/углеродный нанокомпозит, квантово-химическое моделирование, поливиниловый спирт, атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко применяются в строительстве, машиностроении, приборостроении и других отраслях промышленности и народного хозяйства. С помощью высокомолекулярных соединений изготавливают такие изделия как волокна, пластмассы, пленки, клей, лак и др. Улучшение свойств полимеров, в частности, поливинилового спирта (ПВС), за счет модификации нанокомпозитами позволит повысить эксплуатационные характеристики конечных материалов, в состав которых включен наномодифицированный ПВС. В связи с этим, было проведено исследование влияния медь/углеродного нанокомпозита на характеристики поливинилового спирта.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПВС И МЕДЬ/УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Исследование взаимодействия ПВС и медь/углеродного нанокомпозита было проведено методом квантово-химического моделирования в программном продукте HyperChem с использованием полуэмпирического метода Zindo/1. Смоделированный фрагмент молекулы ПВС выполнен из 5 звеньев. В качестве модели медь/углеродного нанокомпозита приняты кластер меди, состоящий из четырех атомов меди и графеновая плоскость, представляющая фрагмент углеродной оболочки нанокомпозита. Рассмотрена возможность нахождения двух кластеров меди в графеновой оболочке.

В процессе моделирования происходит ориентация OH-групп молекулы ПВС относительно графеновой плоскости и кластера меди. Молекула ПВС значительно изгибается относительно нанокомпозита. Длина связи O-H в составе молекулы ПВС увеличивается более чем в 3 раза, что свидетельствует о высокой вероятности разрыва данной связи.

Таким образом, установленное в результате квантово-химического моделирования изменение структуры полимера после взаимодействия с медь/углеродным нанокомпозитом свидетельствует о возможности изменения физико-химических характеристик материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

В данном исследовании применялся частично гидролизованный поливиниловый спирт марки ВР-05, в качестве наномодификатора применялись медь/углеродные нанокомпозиты (Cu/C НК). Для исследования процессов набухания ПВС были изготовлены образцы методом механоактивации сухой смеси ПВС и медь/углеродного нанокомпозита с содержанием нанокомпозитов 0,005 и 0,01 % от массы сухого ПВС. Были также получены суспензии на основе раствора ПВС и образцы-пленки с содержанием нанокомпозитов 0,001 и 0,01 % от массы сухого ПВС. Были проведены фотометрические исследования наномодифицированных суспензий на основе ПВС, образцы-пленки были исследованы с помощью методов атомно-силовой микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Исследование процессов набухания наноструктурированного поливинилового спирта

Процесс растворения поливинилового спирта в воде достаточно сложен. Переход макромолекул поливинилового спирта в раствор, как и при растворении всех высокомолекулярных веществ, происходит после стадии набухания. Как известно, процесс набухания заключается в проникновении небольших молекул растворителя между макромолекулами полимера и их раздвижении. Набухание связано с увеличением объема и веса набухающего полимера, образованием мономолекулярного слоя растворителя вокруг цепи полимера, нарушением связи между молекулами полимера и установлением новых связей между молекулами полимера и растворителя. Явления, протекающие при набухании и растворении поливинилового спирта, чаще всего, связываются с представлениями о наличии сильных водородных связей между цепями поливинилового спирта и его кристаллической структуры [2].

Степень набухания ПВС определялась весовым методом, который заключается в измерении массы ПВС в процессе набухания. Температура воды поддерживалась на уровне 60 °С, что на 15 – 20 °С ниже температуры растворения. В табл. 1 приведены численные значения изменения массы ПВС во времени с содержанием медь/углеродного нанокомпозита 0,005, 0,01 % от массы ПВС и контрольного образца.

Таблица 1

Изменение массы в процессе набухания ПВС

Время, ч	Масса, г		
	Контрольный образец ПВС	ПВС + 0,005 % Cu/C NC	ПВС + 0,01 % Cu/C НК
0	3,083	3,102	3,147
1,22	13,287	12,673	14,246
3,55	14,090	13,084	14,376
5,27	13,755	13,010	14,696
6,73	13,599	13,224	14,198
8,82	12,579	12,580	13,958
10,00	12,848	12,652	13,691

В соответствии с данными эксперимента, набухание ПВС происходит до определенного момента, после чего идет стабилизация массы образцов и начало процесса растворения. Возникающее чередование набора и потери массы может быть следствием распределения по размерам частиц порошка ПВС. В результате измельчения порошка при механоактивации образовалось некоторое количество пылеобразных частиц. Более мелкие частицы набухают быстрее и начинают растворяться, в то время как набухание крупных частиц только начинается.

Образец ПВС с более низкой концентрацией добавки (0,005 %) набухает медленнее и в меньшем объеме, чем контрольный образец, что свидетельствует о структурировании ПВС и наличии более мелких пор. Набухание образца с большим содержанием Cu/C НК (0,01 %) происходит в большей степени, в отличие от контрольного образца, что может быть результатом коагуляции наночастиц и, как следствие, потери их активности.

Фотометрические исследования наномодифицированных суспензий на основе ПВС

Были проведены измерения оптической плотности суспензий на основе ПВС (5%-ный раствор ПВС ВР-05) с содержанием медь/углеродного нанокомпозита 0,01 и 0,001 % (от массы ПВС) и контрольного образца. Измерения оптической плотности суспензий производились на фотоколориметре КФК-2. Зависимость оптической плотности D от длины волны λ отображена на рис. 1.

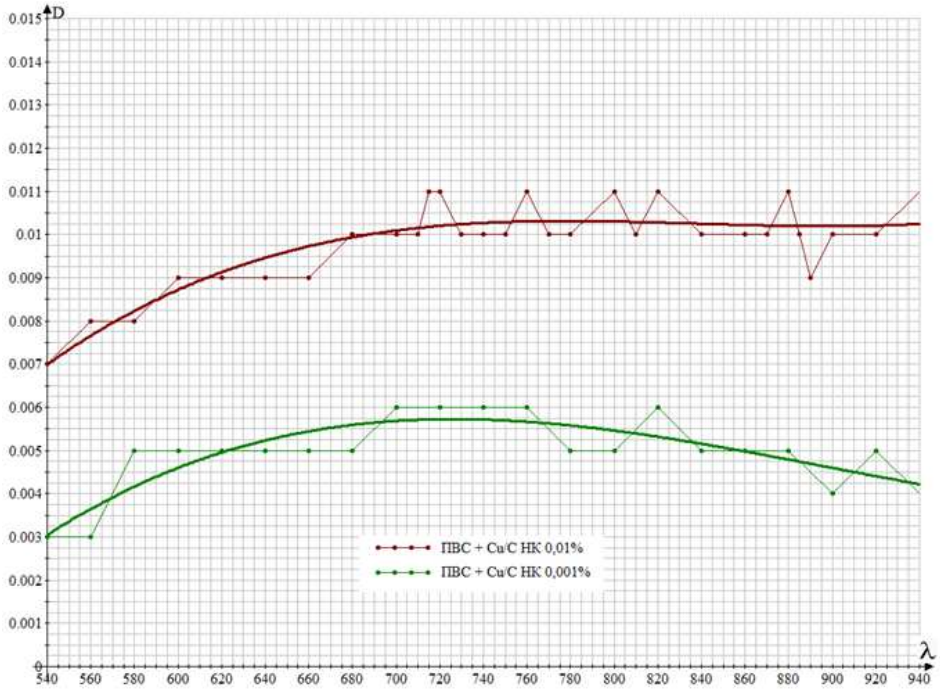


Рис. 1. Спектры сравнения (с контрольным образцом) суспензий ПВС с содержанием медь/углеродного нанокомпозита соответственно: 0,01 и 0,001 %

Результаты измерения на фотоколориметре показали увеличение оптической плотности наномодифицированных образцов суспензии по сравнению с контрольным образцом, а, следовательно, и увеличение поглощения излучения исследуемым веществом в видимой и инфракрасной областях длин волн спектра.

Инфракрасная спектроскопия образцов-пленок

Для оценки влияния нанокомпозита на ПВС были проведены исследования образцов-пленок ПВС с содержанием медь/углеродного нанокомпозита 0,01 и 0,001 % на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 (в режиме пропускания) относительно контрольного образца.

В спектре контрольного (немодифицированного) образца ПВС отмечены полосы, находящиеся в областях волновых чисел, соответствующих основным связям молекулы ПВС. В спектрах образцов ПВС с содержанием медь/углеродного нанокомпозита 0,01 и 0,001 % отмечено появление новых полос. Численные характеристики полос спектров представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сводная таблица полос ИК-спектров пропускания контрольного образца ПВС и с содержанием медь/углеродного нанокомпозита 0,001 и 0,01 %

№ полосы	Спектр образца	Характеристики полосы в волновых числах, $см^{-1}$			Соответствие
		Начало	Конец	Площадь	
1	-	-	-	-	Новая полоса: С-Н б (производные бензольного кольца)
	ПВС + Cu/C НК 0,001 %	823,8	873,9	0,369	
	ПВС + Cu/C НК 0,01 %	824,1	874,0	0,371	
2	-	-	-	-	Новая полоса: С-С st
	ПВС + Cu/C НК 0,001 %	873,9	958,3	0,381	
	ПВС + Cu/C НК 0,01 %	874,3	958,5	0,382	
3	КО	1537,3	1568,6	0,765	С=О st, С-О-Н б
	ПВС + Cu/C НК 0,001 %	1537,3	1569,2	1,688	
	ПВС + Cu/C НК 0,01 %	1537,3	1602,9	1,781	
4	КО	1614,5	1680,0	0,535	С=О st,
	ПВС + Cu/C НК 0,001 %	1614,5	1678,1	0,959	
	ПВС + Cu/C НК 0,01 %	1608,7	1682	1,178	
5	-	-	-	-	Новая полоса: С=О st
	ПВС + Cu/C НК 0,001 %	1680,0	1726,6	0,340	
	ПВС + Cu/C НК 0,01 %	1682,0	1716,7	0,250	
6	КО	2079,3	2171,4	0,415	О-Н st
	ПВС + Cu/C НК 0,001 %	2081,3	2170,0	2,642	
	ПВС + Cu/C НК 0,01 %	2085,1	2227,8	2,590	
7	КО	2235,6	2313,6	12,722	О-Н st
	ПВС + Cu/C НК 0,001 %	2239,4	2313,6	0,517	
	ПВС + Cu/C НК 0,01 %	2239,4	2332,0	0,482	

st – валентное колебание; б – деформационное колебание.

В спектрах наноструктурированных образцов появилась новая полоса в области валентных колебаний С=О, что может свидетельствовать об образовании связей между нанокомпозитом и функциональными группами полимера.

При изменении концентрации нанокомпозита в образце, меняется колебательная составляющая энергии частиц, возникают процессы координации, происходит изменение электронной составляющая энергии, что должно оказать влияние на спектры наномодифицированного ПВС, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия образцов-пленок

Исследования изменения структуры ПВС, модифицированного Cu/C НК, проводились также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Были проведены исследования контрольного образца поливинилового спирта и образца ПВС с содержанием 0,001 % медь/углеродного нанокомпозита (рис. 2). Исследования проводились при комнатной температуре, при более высоких температурах модифицирование отсутствует, так как начинается разложение полимера.

Поскольку в структуре ПВС преобладает связь С-Н и в малой степени С-О, структура C1s-спектра преимущественно состоит из одной компоненты (рис. 2, *б* – эталон ПВС).

На рис. 2, *а* приведен C1s-спектр медь/углеродных наноструктур, состоящий из трех составляющих C-C (sp^2), C-H и C-C(sp^3). Наличие C-C (sp^2) и C-C(sp^3) в соотношении 2:1 характерно для наноструктур, присутствие небольшого количества C-H составляющей указывает на неполный синтез наноструктур из компонентов, включающих антрацен и медь, и отсутствия очистки от остатков полимера.

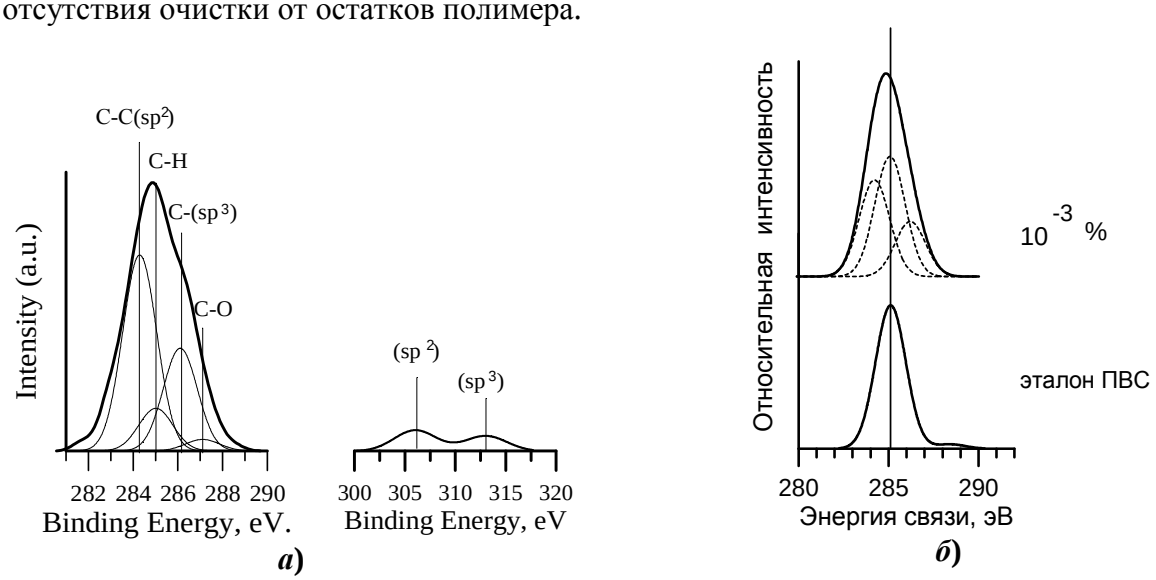


Рис. 2. Рентгеноэлектронные C1s-спектры: *а*) медь/углеродного нанокомпозита; *b*) поливинилового спирта (ПВС) и образца-пленки ПВС с содержанием медь/углеродного нанокомпозита 0,001 %

По полученному спектру (рис. 2, *b*) можно определить, что при концентрации в ПВС медь/углеродных наноструктур 0,001 % структура C1s-спектра изменяется, C-H компонента уменьшается и появляются C-C (sp^2) и C-C (sp^3) компоненты. Изменение электронной структуры молекулы влечет за собой изменение надмолекулярной структуры вещества. В связи с этим, были проведены исследования образцов методом атомно-силовой микроскопии.

Атомно-силовая микроскопия образцов-пленок

Исследования топографии образцов-пленок из водного раствора ПВС с содержанием Cu/C нанокомпозита 0,001 и 0,01 % от массы сухого ПВС, а также контрольного образца проведены методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе SOLVER 47 PRO в полуконтактном режиме. Средняя арифметическая шероховатость поверхности рассчитывалась для каждого образца по АСМ изображениям десяти участков поверхности размером 1×1 мкм с помощью программы обработки данных для зондового микроскопа. Проведен расчет погрешности измерений шероховатости – среднеквадратического отклонения (табл. 3).

Таблица 3

Шероховатость исследуемых образцов

№ образца	Характеристика исследуемого образца	Шероховатость Ra, нм	Среднеквадратическое отклонение, нм
1	ПВС контрольный	1,60	0,2
2	ПВС + 0,001 %Cu/C НК	2,13	0,5
3	ПВС + 0,01 % Cu/C НК	1,40	0,2

Для каждого образца получены изображения топографии и фазового контраста поверхности с размерами 5×5 мкм, по которым были вычислены гистограммы распределения по размерам особенностей рельефа поверхности исследуемых образцов (рис. 3).

При введении в ПВС модифицирующей добавки (Cu/C нанокомпозита) в количестве 0,001 % происходит увеличение шероховатости поверхности образца (табл. 3) и изменение вида гистограммы распределения по размерам особенностей рельефа поверхности (рис. 3, *b*, *c*). Изменения наиболее заметны для образца с меньшей концентрацией добавки (0,001 %). Данный результат может быть обоснован преобразованием надмолекулярной структуры ПВС под действием добавки, что подтверждает результаты рентгеноэлектронных исследований.

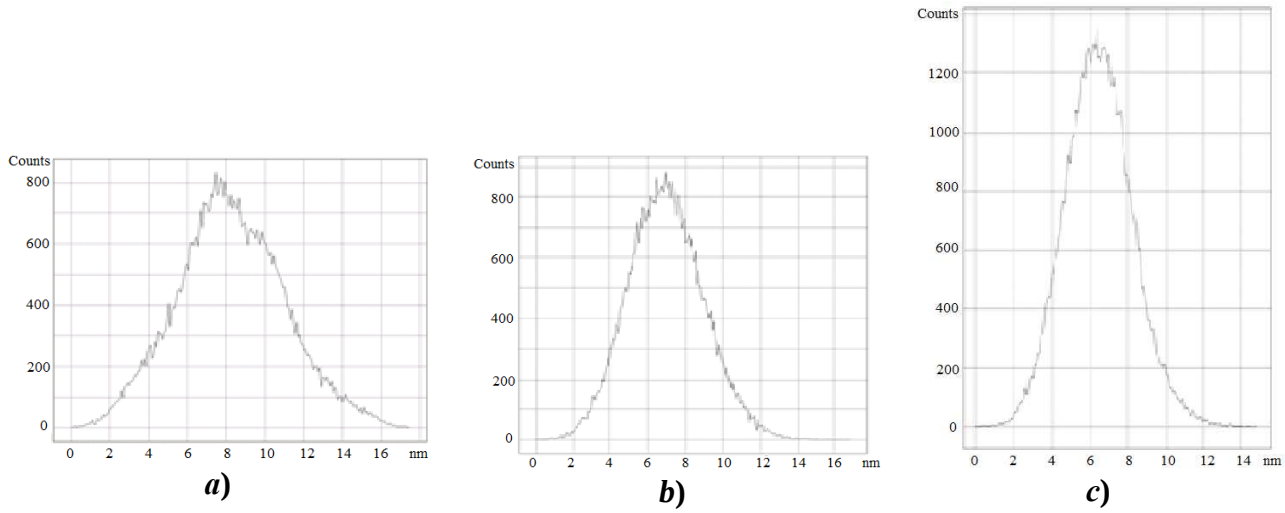


Рис. 3. Гистограммы распределения по размерам особенностей рельефа поверхности исследуемых образцов-пленок: *a*) поливинилового спирта; *b*) ПВС с содержанием медь/углеродного нанокомпозита 0,001 %; *c*) ПВС с содержанием медь/углеродного нанокомпозита 0,01 %

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты фотометрических исследований суспензий на основе ПВС показали увеличение оптической плотности наномодифицированных образцов суспензии по сравнению с контрольным образцом, а, следовательно, и увеличение поглощения излучения исследуемым веществом.

По результатам исследований ИК-спектроскопии было зафиксировано увеличение интенсивности поглощения в области деформационных колебаний C-O-H, валентных колебаний O-H после введения Cu/C НК и появление новой полосы в области C=O, что является следствием ориентации функциональных OH-групп полимера на нанокомпозит и образования связей между нанокомпозитом и данными функциональными группами полимера. Появление новых полос в области валентных колебаний C-C и деформационных колебаний C-H (производных бензольного кольца) является отображением в спектре графеновой плоскости нанокомпозита.

В результате проведенных исследований было установлено, что введение медь/углеродного нанокомпозита (0,001 %) приводит к изменению надмолекулярной структуры ПВС, что способствует изменению топографии образцов и может обеспечить рост адгезионных характеристик материалов, в состав которых включен данный наномодифицированный поливиниловый спирт. Повышение адгезионных характеристик поливинилового спирта позволит расширить возможности его применения в качестве составляющего различных защитных покрытий и клеев.

Исследования процесса набухания ПВС показали, что при модификации ПВС концентрацией Cu/C НК 0,005 % происходит структурирование полимера с образованием более мелких пор, что подтверждает возможность использования модифицированного ПВС в качестве полимерной матрицы для получения нанокомпозитов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках научного проекта № 574 базовой части государственного задания №2014/45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тринеева В.В., Вахрушина М.А., Кодолов В.И. Получение металл/углеродных нанокомпозитов и возможности применения // Вестник Удмуртского университета. 2012. Вып. 1. С. 39-42.
2. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л. ; Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1-2.
3. Фролова А.А., Быстров С.Г., Кодолов В.И. Исследование топографии пленок поливинилового спирта, модифицированных металл/углеродными нанокомпозитами // Сборник научных трудов «Молодые ученые – ускорению научно-технического прогресса в XXI веке». Ижевск : Изд-во ИжГТУ, 2013. С. 1177-1181.
4. Фролова А.А., Быстров С.Г., Шабанова И.Н., Кодолов В.И. Модификация медь/углеродными нанокомпозитами поливинилового спирта и исследование его морфологии и электронной структуры // Тезисы докладов «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». Ижевск : Изд-во ИжГТУ, 2013. С. 119.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : ИЛ, 1963. 590 с.
6. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М. : Изд-во МГУ, 1979. 240 с.
7. Шабанова И.Н., Теребова Н.С., Кодолов В.И., Тринеева В.В. Рентгеноэлектронная спектроскопия в исследовании металл/углеродных наносистем и наноструктурированных материалов. Ижевск : Изд-во Удмуртский университет, 2012. 250 с.
8. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Варганов Д.В. и др. Новые автоматизированные магнитные спектрометры: спектрометры с технологическими приставками и манипуляторами и спектрометр для исследования расплавов // Известия АН СССР. Серия физическая. 1986. Т. 50, № 9. С. 1677-1682.
9. Makarova L.G., Shabanova I.N., Terebova N.S. Application of X-Ray Electron Spectroscopy for Carbon Nanostructure Chemical Composition study // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 5. С. 26-28.

MODIFICATION OF POLYVINYL ALCOHOL BY COPPER/CARBON NANOCOMPOSITE

[1]Kopylova A.A., [1,2]Kodolov V.I.

[1]Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia
[2]Basic Research - High Educational Center of Chemical Physics and Mesoscopy, Izhevsk, Russia

SUMMARY. In this paper the possibility of polyvinyl alcohol (PVA) modification by metal/carbon nanocomposite is accomplished. The results of quantum-chemical modeling are described, the results of the researches of the swelling processes of samples (control PVA sample and modified by metal/carbon nanocomposite) are reported, the results of researches by photocolorimetry methods, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy are described. The conclusions about the possible applications of nanostructured PVA are accomplished.

KEYWORDS: copper/carbon nanocomposite, quantum-chemical modeling, polyvinyl alcohol, swelling process, photocolorimetry, atomic force microscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy.

Копылова Анна Андреевна, аспирант ИжГТУ имени М.Т. Калашникова,
e-mail: annafrolova08@gmail.com

Кодолов Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор, директор НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, заведующий кафедрой «Химия и химическая технология» ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: kodol@istu.ru

УДК 538.971+620.179.1

ДЕФОРМАЦИОННЫЙ РЕЛЬЕФ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУСФЕРЫ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ

СИСАНБАЕВ А.В., КРУГЛОВ А.А., ЛУТФУЛЛИН Р.Я.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001, г. Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39

АННОТАЦИЯ. Методом лазерной сканирующей микроскопии исследован деформационный рельеф внешней и внутренней поверхности полусферы, полученной сверхпластической формовкой из листового проката титанового сплава ВТ6 (6Al4V) с ультрамелкозернистой структурой. Проведен сравнительный анализ параметров деформационного рельефа при разном напряженно-деформируемом состоянии. С использованием результатов компьютерного моделирования установлена взаимосвязь между степенью деформации и параметрами рельефа полусферы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: титановый сплав, сверхпластическая формовка, полусфера, деформационный рельеф, лазерная сканирующая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе сверхпластической формовки (СПФ) на поверхности изделий образуется деформационный рельеф (ДР), обусловленный действием основного механизма сверхпластической деформации – зернограничного проскальзывания [1]. Исходная шероховатость поверхности листовых заготовок при СПФ с увеличением степени деформации трансформируется и заметно возрастает. Формирование ДР может сопровождаться растрескиванием оксидных пленок и приводить к изменению морфологии поверхности [2]. В результате, повышается вероятность возникновения зародышей микротрещин на поверхности изделий. Поверхности с концентраторами напряжений являются опасными и требуют дополнительной обработки в конструкциях, работающих в условиях знакопеременных нагрузок. Внешние поверхности можно обработать известными технологическими методами. Проблемы возникают при обработке внутренних поверхностей изделий. Например, полых лопаток авиационного двигателя, имеющих замкнутые полости [3]. Современные микроскопы позволяют сканировать протяженные области с различным разрешением и исследовать морфологию ДР внешней поверхности [4]. Вместе с тем, оценка ДР внутренней поверхности требует новых подходов к разработке методик неразрушающего контроля.

Цель работы состояла в установлении методом лазерной сканирующей микроскопии зависимостей 3D-параметров ДР внешней и внутренней поверхности полусферы после СПФ от типа напряженно-деформированного состояния (НДС) и степени деформации.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Удобным объектом для исследования ДР поверхности с разным НДС является полусфера. При СПФ полусферы на внешней поверхности действуют растягивающие напряжения, а на внутренней – сжимающие. Для получения полусфер использовали ультрамелкозернистый лист толщиной 1,0 мм из титанового сплава 6Al4V (ВСМПО-АВИСМА, г. Верхняя Салда). Средний размер зерен в листах не превышал 1,1 мкм [5].

Круглые листовые заготовки формовали аргоном в цилиндрическую матрицу диаметром 70 мм и высотой 35 мм в вакуумной камере электропечи ОКБ-8086 при T = (750±5) °C. Методика СПФ подробно описана в работе [6].

Бесконтактную съемку ДР поверхности исходного листа и полусферы проводили на лазерном сканирующем микроскопе LSM-5-Exciter (Carl Zeiss, Germany) [2, 7, 8]. С помощью программы 3D-анализа изображений ZEN определяли интегральные параметры морфологии ДР: среднее арифметическое отклонение (**RS_a**), усредненный пик долины или экстремум (**RS_z**) и эксцесс (**RS_{ku}**). Эксцесс (резкость) является мерой остроты пиков рельефа.

Области сканирования выбирали согласно эпюрам распределения эквивалентных деформаций по профилю полусферы. Эпюры получали путем компьютерного моделирования в программном комплексе ANSYS. Математическая модель процесса СПФ была построена на основе постановки и решения соответствующей краевой задачи теории ползучести с использованием степенного соотношения сверхпластичности [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования СПФ показали, что при разном НДС внешней и внутренней поверхности полусферы распределение эквивалентных деформаций (**e**) по толщине одинаково (рис. 1).

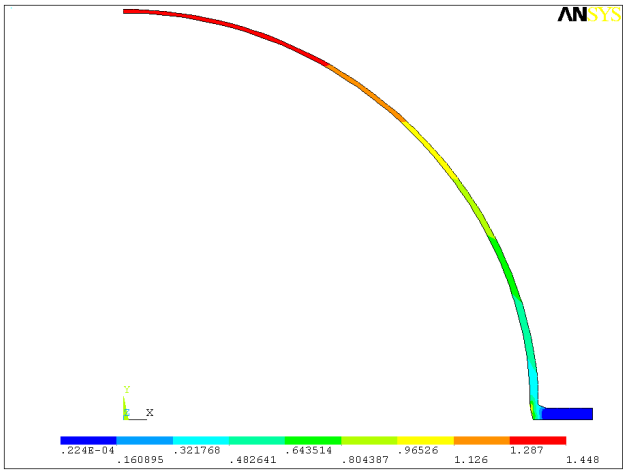


Рис. 1. Распределение e по профилю полусферы при СПФ

В нашем случае это связано с тем, что радиус полусферы больше ее толщины в ~ 35 раз. Чем больше эта разница, тем точнее выполняется предположение о постоянстве напряжений по толщине. Деформация по профилю полусферы неоднородна и достигает максимума в полюсе. Поэтому, измерения параметров ДР на внешней и внутренней поверхности проводили в трех характерных областях с разной величиной деформации: **e_{min}, e_{cp}** и **e_{max}**.

В таблице приведены параметры ДР полусферы для разных НДС по знаку и по величине **e**. На рис. 2 видно, что зависимости **RS_a** от **e** носят линейный характер. Линия тренда для НДС растяжения соответствует **RS_a~2,4e+4**, а для сжатия **RS_a~3,2e+4**.

Таблица

Параметры ДР для разных НДС

Поверхность сканирования	Параметры ДР			
	e	**RS_a, мкм**	**RS_z, мкм**	**RS_{ku}**
Исходный лист	0	4,0	19,8	3,0
Внешняя (растяжение)	1,1	6,2	60,0	3,4
	1,4	7,5	39,9	5,5
Внутренняя (сжатие)	1,1	8,1	82,6	3,5
	1,4	8,3	75,3	3,0

Таким образом, развитие зернограничного проскальзывания при СПФ и однородность эквивалентных деформаций по толщине полусферы приводят к количественной взаимосвязи между ДР внешней и внутренней поверхности. Значениями $\mathbf{RS_a}$ для растяжения и сжатия отличаются в **~ 1,3 раз.** Вместе с тем в области $\mathbf{e_{max}}$, зависимости $\mathbf{RS_z}$ и $\mathbf{RS_{ku}}$ от **e** носят нелинейный характер (рис. 3). Согласно результатам моделирования в этой области нарушаются условия сверхпластичности [7].

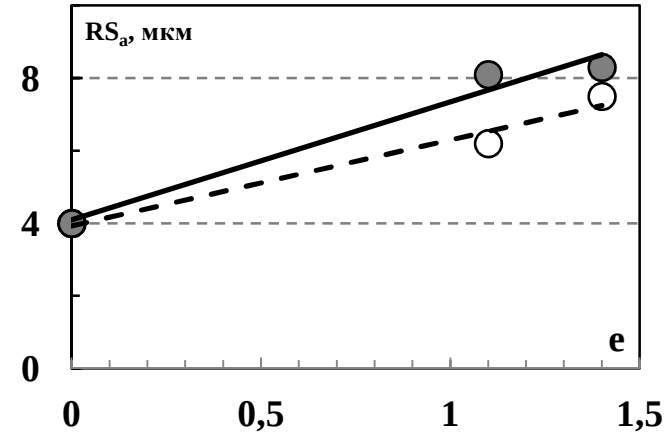


Рис. 2. Зависимости RS_a от e при разных НДС: ● – сжатие и ○ **– растяжение**

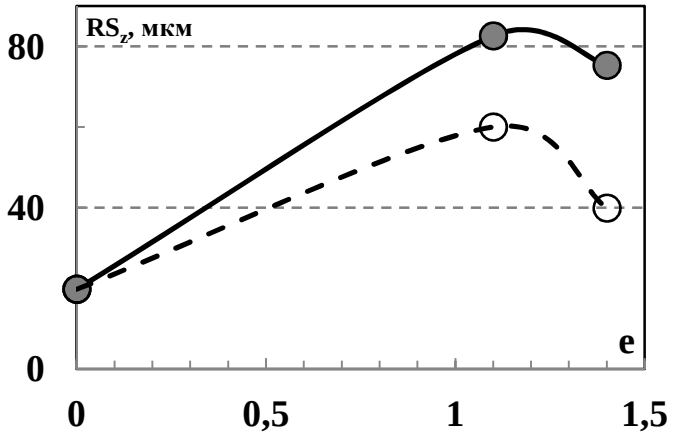


Рис. 3. Зависимости RS_z от e при разных НДС: ● – сжатие и ○ **– растяжение**

Меньшие значения $\mathbf{RS_a}$ и $\mathbf{RS_z}$ в случае НДС растяжения обусловлены эквивалентностью деформируемого объема. Большей площади области растяжения соответствует меньшая высота сдвига. Более высокие значения $\mathbf{RS_{ku}}$ для случая НДС растяжения (рис. 4) связаны с развитием дополнительных механизмов аккомодации деформации в области $\mathbf{e_{max}}$, когда наряду с зернограничным проскальзыванием происходит растрескивание поверхностного слоя.

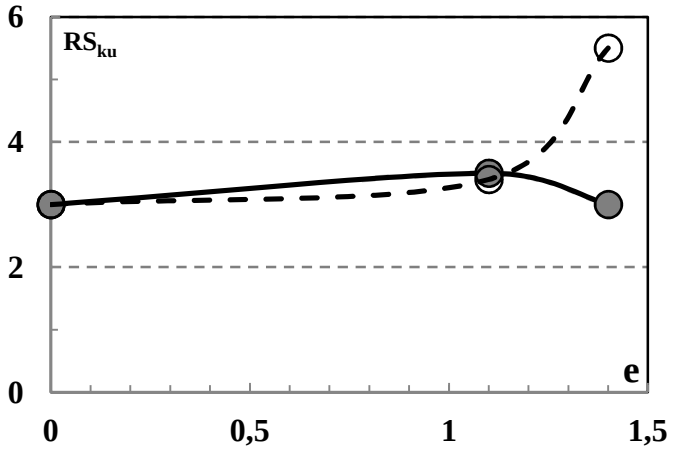


Рис. 4. Зависимости RS_{ku} от e при разных НДС: ● – сжатие и ○ **– растяжение**

ВЫВОДЫ

Показана методическая возможность анализа динамики изменения морфологии ДР поверхности от степени деформации путем измерения после СПФ параметров рельефа в разных областях полусферы. Выявлена количественная взаимосвязь между параметрами ДР внешней и внутренней поверхности полусферы. Повышенная резкость рельефа области растяжения предопределяет внешнюю поверхность полусферы в качестве приоритетного объекта контроля. Таким образом, бесконтактная лазерная сканирующая микроскопия может быть рекомендована, как эффективный способ 3D-контроля ДР изделий, полученных по технологии СПФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaibyshev O.A., Lutfullin R.Ya. and Safiullin R.V. The Nature of Solid State Joint Formation Under Superplasticity and Some Practical Application of This Phenomenon // Proc. of Confer. Superplasticity and Superplastic Forming / edited by A.K. Ghosh and T.R. Bieler. Las Vegas, USA, 1995. P. 241-249.
2. Сисанбаев А.В., Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х. 3D-контроль рельефа поверхности в полых гофрированных конструкциях из титановых сплавов после сверхпластической формовки // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 1. С. 117-120.
3. Лутфуллин Р.Я., Круглов А.А., Мухаметрахимов М.Х., Руденко О.А. Низкотемпературная сверхпластичность и изготовление полых конструкций из титанового сплава ВТ6 // Письма о материалах. 2015. Т. 5(2). С. 185-188.
4. Зиновьева О.С. Механические аспекты формирования мезоскопического деформационного рельефа на поверхности нагруженных поликристаллов : дис. канд. физ.-мат. наук. Томск, 2015. 156 с.
5. Kashaev R.M., Lutfullin R.Ya., Nagimov M.I. Low-temperature superplasticity of commercial sheets of the titanium alloy Ti-6Al-4V // Letters on materials. 2014. V. 4(4). P. 261-264.
6. Круглов А.А. Контроль формообразования листовых заготовок в процессах сверхпластической формовки // Кузнечно-штамповочное производство. 1993. № 2. С. 22-23.
7. Круглов А.А., Руденко О.А., Сисанбаев А.В. Температурная зависимость деформационного рельефа наноструктурного титанового сплава после сверхпластической формовки // Перспективные материалы. 2011. № 12 (спец. вып.). С. 258-261.
8. Круглов А.А., Сисанбаев А.В., Руденко О.А., Лутфуллин Р.Я. Деформационный рельеф поверхности титанового сплава после низкотемпературной сверхпластической формовки // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 3. С. 425-430.
9. Самойлова А.Ю., Ганиева В.Р., Еникеев Ф.У., Круглов А.А. Анализ напряженно-деформированного состояния в очаге деформации при сверхпластической формовке круглой мембраны Часть II. Моделирование процесса сверхпластической формовки // Письма о материалах. 2013. Т. 3(3). С. 252-256.

DEFORMATION RELIEF OUTER AND INNER SURFACE OF A HEMISPHERE OF TITANIUM ALLOYS AFTER SUPERPLASTIC FORMING

Sisanbaev A.V., Kruglov A.A., Lutfullin R.Ya.

Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

SUMMARY. By laser scanning microscopy study of the deformation relief on the outer and inner surface of a hemisphere obtained by superplastic forming of sheet metal titanium alloy VT6 (6Al4V) with ultrafine structure. A comparative analysis of the parameters of the deformation relief with different stress-deformed state was accomplished. Using the results of computer simulation the interrelation between the degree of deformation relief and the parameters of the hemisphere has been established.

KEYWORDS: titanium alloy, superplastic forming, hemisphere, deformation relief, laser scanning microscopy.

Сисанбаев Альберт Василович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИПСМ РАН, тел. (347)282-37-10, e-mail: sisan-av@yandex.ru

Круглов Алексей Анатольевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИПСМ РАН, e-mail: alweld@go.ru

Лутфуллин Рамиль Яватович, доктор технических наук, заведующий лабораторией ИПСМ РАН, e-mail: lutram@anrb.ru

УДК 538.913+544.222.3

РОЛЬ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА В ФОРМИРОВАНИИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ СЛОЁВ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ

[1]ТРАПЕЗНИКОВ В.А., [1,2]ЧАУСОВ Ф.Ф., [3]СОМОВ Н.В., [2]НАЙМУШИНА Е.А., [1]ШАБАНОВА И.Н., [1]УЛЬЯНОВ А.Л., [2]ЗАКИРОВА Р.М., [2]ФЕДОТОВА И.В., [4]ШУМИЛОВА М.А., [4]АЛЕКСАНДРОВ В.А., [4]ПЕТРОВ В.Г.

[1]Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132
[2]Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
[3]Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23
[4]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Выделены в индивидуальном виде и исследованы вещества, слагающие противокоррозионные защитные слои нитрилотрисметиленфосфонатов на поверхности сталей: нитрилотрисметиленфосфонатотриаквакомплексы хрома(II) и железа(II). Исследованы их молекулярная и электронная структура и кристаллическая упаковка. Отмечена необычная стойкость комплекса Cr(II) к воздействию воздуха и воды, насыщенной кислородом. Оказалось, что комплексы Cr и Fe практически нерастворимы в воде, в отличие от ранее изученных изоструктурных соединений цинка и меди. Именно этим объясняется их способность образовывать защитные слои на поверхности стали. Отличие свойств комплексов Cr и Fe от свойств изоструктурных им комплексов Cu и Zn объясняется различным характером Ян-Теллеровского искажения координационных октаэдров этих металлов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: хелатные металлокомплексы, поверхностное комплексообразование, эффект Яна-Теллера, ингибирование коррозии.

Способность нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты (NTP) и её комплексов с некоторыми металлами ингибировать коррозию сталей описана в литературе [1, 2]. Некоторые корреляции давали основания думать, что такое действие NTP может объясняться образованием защитного слоя нитрилотрисметиленфосфонатных комплексов железа на поверхности стали [3]. Образование донорно-акцепторных комплексов NTP с железом было подтверждено и спектроскопически [4]. Однако продукты такого взаимодействия не были выделены и исследованы, что придавало этим представлениям слишком абстрактный характер. Нитрилотрисметиленфосфонатный комплекс цинка $[Zn(H_2O)_3\mu\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_4]$ **(I)** был впервые выделен и изучен греком Demadis'ом [5]; его структура представлена в Кембриджской коллекции (CCDC 257224). Соединение $[Cu(H_2O)_3\mu\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_4]$ **(II)** было выделено и изучено в России Сомовым и Чаусовым [6]; оно оказалось изоструктурным комплексу Demadis'a (CCDC 919565).

В настоящей работе описано получение нитрилотрисметиленфосфонатотриаква-комплексов железа(II) и хрома(II), их строение и причины их противокоррозионной эффективности.

Использовали металлический хром (>99,5 %), соляную кислоту (х.ч.) по ГОСТ 3138-77, $FeSO_4\cdot 7H_2O$ (х.ч.) по ГОСТ 4148-78 и нитрилотрисметиленфосфоновую кислоту (NTP), перекристаллизованную (PO_4^{3-} <0,3 %). Синтез вели в U-образной трубке, заполненной метасиликатным гелем, поверхность которого изолировали от воздуха слоем вазелинового масла. В одно колено трубки под слой масла при помощи шприца с длинной иглой вносили 5 см^3 раствора $CrCl_2$ (полученного растворением Cr в соляной кислоте без доступа воздуха) или раствора $FeSO_4\cdot 7H_2O$, а в другое – 5 см^3 раствора NTP. По истечении 2 месяцев в одной трубке образовались светло-голубые прозрачные моноклинные кристаллы нитрилотрисметиленфосфонатотриаквахрома(II) $[Cr(H_2O)_3\mu\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_4]$ **(III)**

размером от 0,1 до 4 мм, а в другой – бесцветные прозрачные моноклинные кристаллы нитрилотрисметиленфосфонатотриакважелеза(II) [Fe $(H_2O)_3$ μ-N$(CH_2PO_3)_3$ H_4] **(IV)** размером от 0,1 до 2 мм.

РСА проводили на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD-детектором Sapphire III при комнатной температуре в MoKα-излучении с графитовым монохроматором. Обработку результатов проводили в программе CrysAlisPro 1.171.36.21 (Agilent Technologies, USA) с учётом поглощения по алгоритму SCALE3 ABSPACK. Первичный фрагмент структуры был найден прямым методом SHELX 97-2 (Sheldrick G.M., Georg-August-Universität Göttingen, Deutschland). Координаты атомов определены в разностном синтезе электронной плотности и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в программном комплексе SHELX 97-2 с использованием программы WinGX. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджской коллекции: **(III)** – CCDC № 1045098; **(IV)** – CCDC № 1035265.

ИК-спектры поглощения веществ в интервале 450 – 5000 $см^{-1}$ получали на спектрометре ФСМ-1201 в таблетках с KBr. Спектры комбинационного рассеяния монокристаллов регистрировали в интервале 470 – 570 нм на микроскопе-микроспектрометре Centaur U-HR с возбуждением лазером с длиной волны 473 нм. Электронный спектр поглощения **(III)** регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в интервале 190 – 1100 нм в кварцевой кювете с толщиной слоя поглощения 1 см; использовали суспензию **(III)** в нуйоле. Мёссбауэровский спектр **(IV)** регистрировали при комнатной температуре на спектрометре SM2201DR в режиме постоянных ускорений с источником резонансного γ-излучения 57Co в матрице Rh. Математическую обработку спектра проводили методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта. Изомерный сдвиг рассчитывали относительно α-Fe. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Shimadzu DTG-60H в интервале 30 – 500 °C при скорости нагрева 3 °C/мин.

Рентгеноэлектронную спектроскопию проводили на рентгеноэлектронном спектрометре с двойной фокусировкой магнитным полем [7] с возбуждением AlKα-излучением (1486,6 эВ), регистрируя спектры *in situ* при температурах образца 50 – 300 °C.

Вновь полученные соединения **(III)** и **(IV)** оказались изоструктурными ранее изученным комплексам **(I)** и **(II)**. Это полимерные цепи из групп PO_3 и атомов металла, октаэдрически окружённых атомами кислорода (рис. 1). При этом три атома кислорода в соседних вершинах октаэдра принадлежат двум PO_3-группам одной молекулы NTP и одной PO_3-группе следующей молекулы NTP, входящей в главную полимерную цепь. Остальные три атома кислорода принадлежат молекулам воды. Таким образом, из шести связей атома металла три соединяют его с молекулами NTP и именно они отвечают за прочность координационного полимера.

При этом физические свойства комплексов Cr(II) и Fe(II), в первую очередь растворимость в воде, резко отличаются от свойств изоструктурных комплексов Zn и Cu(II). Комплексы железа и хрома практически нерастворимы в воде. Именно это приводит при взаимодействии раствора **(I)** с поверхностью стали к формированию прочного защитного слоя, предотвращающего коррозию металла.

Анализ структурных данных показал, что столь резкое различие физических свойств веществ обусловлено небольшим на первый взгляд отличием геометрических размеров координационного полиэдра (таблица). В структуре ранее изученных комплексов Cu и Zn длины связей металл–NTP близки к длинам связей металл–вода. Из-за этого прочность полимерной цепи оказывается невысокой и при взаимодействии **(I)** и **(II)** с водой происходит разрыв связей в главной полимерной цепи и растворение веществ. В структуре **(III)** и **(IV)** связи металл–NTP существенно короче, чем связи металл–вода. Это приводит к тому, что координационный полимер оказывается более прочным, а его растворимость в воде – пренебрежимо малой.

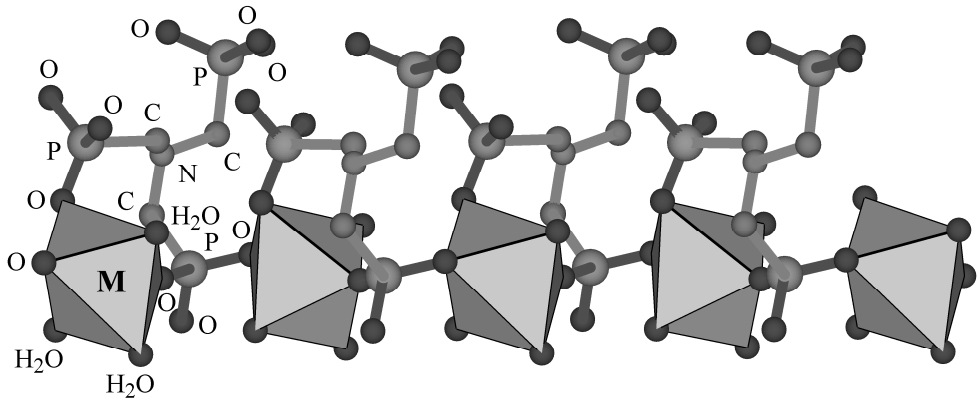


Рис. 1. Строение изоструктурных комплексов (I) (M=Zn), (II) (M=Cu), (III) (M=Cr), (IV) (M=Fe)

Таблица

Геометрические параметры координационного октаэдра атома металла

Длины связей *d*, Å	Zn **(I)**	Cu **(II)**	Cr **(III)**	Fe **(IV)**
Связи металл – NTP (d_{NTP})	2,0459(13)	1,9594(9)	2,0274(8)	2,0584(9)
	2,0491(13)	1,9484(9)	2,0504(7)	2,0810(9)
	2,1218(13)	2,2965(11)	2,1036(7)	2,1623(7)
Связи металл – вода (d_{H_2O})	2,0697(15)	2,0485(11)	2,1414(7)	2,1519(8)
	2,1441(14)	2,0180(11)	2,2743(15)	2,1271(13)
	2,1456(14)	2,3086(12)	2,4124(10)	2,2048(9)
Отношение d_{max}/d_{min}	1,049	1,185	1,190	1,050
Отношение d_{NTP}/d_{H_2O}	0,977	0,973	0,905	0,971

Электронный спектр **(III)** (рис. 2) содержит широкую полосу 11000 – 20000 см$^{-1}$, включающую *d–d* переходы между уровнями $^5E_g - {}^5T_{2g}$, расщеплёнными вследствие искажения октаэдра, и полосы переноса заряда выше 30000 см$^{-1}$. Диаграмма Танабе – Сугано [8] показывает, что атом Cr(II) находится в высокоспиновом состоянии ([Ar]$(t_{2g}\uparrow)^3(e_g\uparrow)^1$). Искажение координационного октаэдра вызвано эффектом Яна-Теллера вследствие вырождения e_g-состояний.

Мёссбауэровский спектр **(IV)** (рис. 3) содержит дублет с изомерным сдвигом (1,276±0,001) мм/с и квадрупольным расщеплением (2,613±0,002) мм/с. Эти параметры характерны для высокоспинового состояния атома Fe(II) ([Ar]$(t_{2g}\uparrow\downarrow)^1(t_{2g}\uparrow)^2(e_g\uparrow)^2$) и свидетельствуют об искажении кислородного октаэдра вследствие эффекта Яна-Теллера, обусловленного вырождением t_{2g}-состояний.

В ИК-спектрах **(III)** и **(IV)** наблюдается расщепление полос колебаний M–O в квадруплеты: **(III)** – 460, 493, 566, 599 см$^{-1}$; **(IV)** – 460, 475, 580, 595 см$^{-1}$. В спектре комбинационного рассеяния **(III)** асимметричные составляющие не проявляются, и наблюдается дублет 450 и 561 см$^{-1}$; в спектре **(IV)** присутствует квадруплет 460, 487, 575, 600 см$^{-1}$ с перераспределённой интенсивностью.

Электронные спектры P2*p* соединений **(III)** и **(IV)** в интервале температуры 50 – 150 °C включают две составляющие с энергией связи E_B = 131,2 и 132,8 эВ с соотношением интенсивностей 2:1. Составляющая с E_B = 131,2 эВ соответствует двум группам PO_3 молекулы NTP, принимающим участие в координации металла, а составляющая с E_B = 132,8 эВ – одной группе PO_3, не координирующей атом металла. При нагревании до 200 – 250 °C характер спектра изменяется: интенсивность составляющих перераспределяется и остаётся одна составляющая с энергией связи E_B = 132,8 эВ, что свидетельствует о разложении структуры, показанной на рис. 1 и об окислении фосфора.

Термогравиметрический анализ показал, что разрушение структуры **(III)** начинается с последовательного отщепления трёх молекул воды при 50 – 100, 125 – 170 и 170 – 185 °C. Разрушение молекулы NTP происходит при 225 – 275 °C. Все стадии разрушения **(III)** эндотермичны. При термическом разрушении **(IV)** отщепление воды растянуто в интервале

50 – 200 °C; отдельные стадии отщепления не разделяются, по-видимому, из-за меньшего искажения координационного октаэдра. Разрушение молекулы NTP в структуре происходит при 200 – 220 °C со слабым эндотермическим эффектом. В целом наиболее прочной из исследованных соединений является структура **(III)**, что соответствует наименьшей величине d_{NTP}/d_{H_2O}.

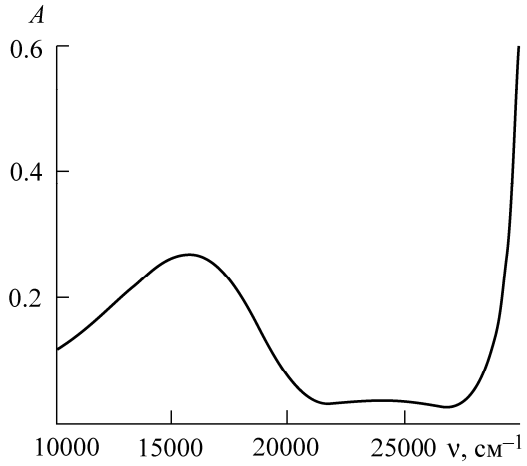


Рис. 2. Электронный спектр поглощения (III)

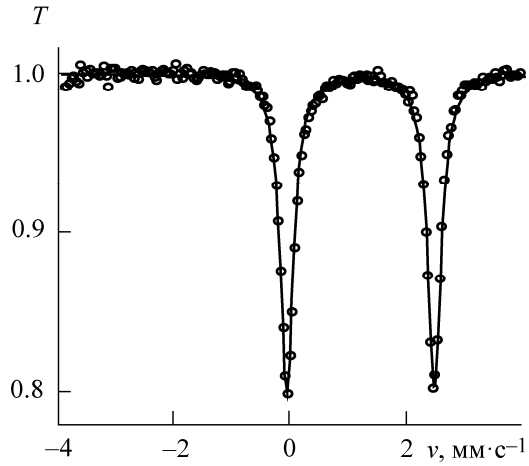


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр (IV)

Полученные результаты показывают, что способность фосфонатных комплексов Cr(II) и Fe(II) формировать прочные противокоррозионные защитные слои на поверхности стали определяется их электронной структурой, приводящей к Ян-Теллеровскому искажению координационного октаэдра металла и повышению прочности связи металл–NTP. Наибольшей прочностью обладает комплекс Cr(II), который не окисляется ни на воздухе, ни в насыщенной кислородом воде и термически стоек до 225 – 275 °C. Этот результат неожиданный, ибо все ранее исследованные комплексы Cr(II) были малоустойчивы и быстро окислялись в воде и на воздухе.

Высокая прочность комплекса, содержащего Cr(II), наряду со способностью хрома к поверхностной сегрегации в сталях, позволяет ожидать наибольшей эффективности производных NTP для защиты от коррозии сталей, легированных хромом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Удмуртской Республики (проект 13-02-96007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Ингибирование коррозии железа нитрилтриметилфосфонатными комплексами // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 2. С. 249-256.

2. Чаусов Ф.Ф. Структурно-избирательная защита стали от кислородной коррозии 1-гидроксиэтилидендифосфонатоцинкатом // Известия РАН. Серия Физическая. 2013. Т. 77, № 3. С. 358-361.

3. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 1. С. 79-91.

4. Наймушина Е.А., Чаусов Ф.Ф., Шабанова И.Н., Казанцева И.С. Формирование и строение защитного слоя ингибитора коррозии Zn*ATMP* на поверхности углеродистой стали // Известия РАН. Серия Физическая. 2014. Т. 78, № 4. С. 436-438.

5. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc–(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorganic Chemistry Communications. 2005. V. 8. P. 254-258.

6. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. Структура комплексов нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты с медью $[CuN(CH_2PO_3)_3(H_2O)_3]$ и $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3]_2 \cdot 19H_2O$ – бактерицидов и ингибиторов солеотложений и коррозии // Кристаллография. 2015. Т. 60, № 2. С. 233-239.

7. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Zhuravlev V.A. The use of the X-ray photoelectron spectroscopy for studying inverse β-decay // Journal of Electron Spectroscopy and Relation Phenomena. 2004. V. 137-140. P. 731-735.

8. Tanabe Yu., Sugano S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. II // J. Phys. Soc. Japan. 1954. V. 9, № 5. P. 766-779.

THE ROLE OF JAHN-TELLER EFFECT IN FORMATION OF ANTICORROSIVE PROTECTIVE LAYERS OF NITRILO-TRIS-METHYLENE-PHOSPHONATES ON THE STEELS SURFACE

[1]Trapeznikov V.A., [1,2]Chausov F.F., [3]Somov N.V., [2]Naimushina E.A., [1]Shabanova I.N., [1]Ulyanov A.L., [2]Zakirova R.M., [2]Fedotova I.V., [4]Shumilova M.A., [4]Aleksandrov V.A., [4]Petrov V.G.

[1]Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Udmurt State University, Izhevsk, Russia
[3]Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russia
[4]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The substances forming anticorrosive protective layers of nitrilo-tris-methylene-phosphonates on a steel surface are isolated and investigated: nitrilo-tris-methylene-phosphonate coordination complexes of chrome(II) and iron(II). Their molecular and electronic structure and crystal packing are investigated. Unusual resistance of the Cr(II) complex to influence of air and the oxygen-saturated water is noted. It appeared that the Cr and Fe complexes are almost insoluble in water, unlike earlier studied isostructural compounds of zinc and copper. Their ability to form protective layers on a steel surface is explained by it. Difference of properties of the Cr and Fe complexes from properties isostructural it the Cu and Zn complexes is explained by various nature of Jahn-Teller distortion of coordination octahedrons of these metals.

KEYWORDS: chelate metal-complexes, surface complexation, Jahn-Teller effect, corrosion inhibition.

Трапезников Виктор Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, консультант лаборатории электронной структуры поверхности ФТИ УрО РАН

Чаусов Федор Федорович, кандидат химических наук, заведующий Инженерно-химической лабораторией УдГУ, тел. (3412)91-62-65, e-mail: chaus@udsu.ru

Сомов Николай Викторович, кандидат физико-математических наук, доцент, старший преподаватель кафедры кристаллографии и экспериментальной физики ННГУ,
тел. 8(902)309-88-99, e-mail: nik-somov@yandex.ru

Наймушина Екатерина Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент УдГУ,
тел. 8(912)768-71-57, e-mail: naimushka@mail.ru

Шабанова Ирина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор, научный советник рентгеноэлектронной спектроскопии ФТИ УрО РАН, тел. 8(3412)43-25-39, e-mail: xps@ftiudm.ru

Ульянов Александр Леонидович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики неравновесных металлических систем, тел. 8 (3412) 43-33-22, e-mail: ulyanov@ftiudm.ru

Закирова Раушания Мазитовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник УдГУ, тел. 8 (3412) 91-61-34, e mail: ies@udsu.ru

Федотова Ирина Витальевна, кандидат физико-математических наук, доцент УдГУ,
8 (912) 857-59-70, e-mail: ftt@udsu.ru

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН,
тел. 8(912)874-81-07, e-mail: mashumilova@mail.ru

Александров Владимир Алексеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел. 8(912)465-55-79, e-mail: ava@udman.ru

Петров Вадим Генрихович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН,
тел. 8(909)061-34-91, e-mail: petrov@udman.ru

УДК 541.49+547.455

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ (II) С N-ГЛИКОЗИЛАМИНАМИ

[1]ЧЕРЕПАНОВ И.С., [2]ТРУБАЧЕВ А.В., [1]СЕРГЕЕВА К.А., [1]КНЯЗЕВА В.С.

[1]Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
[2]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Изучен характер координации «металл-лиганд» в системах медь (II) - N-*п*-карбоксифенил-β-D-глюкопиранозиламин и медь (II) - N-*п*-толил-β-D-глюкопиранозиламин. Показано совместное участие вицинальных донорных групп гликона и гликозидного фрагмента в формировании структуры комплексов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: N-гликозиламины, медь (II), комплексные соединения.

Современные исследования в области химии углеводов находят растущее применение для разработки новых лекарственных препаратов и способов диагностики, в том числе с использованием методов координационной химии. Введение углеводных фрагментов в молекулы биологически активных соединений позволяет модифицировать направленность их физиологического действия, в частности, оптимизировать целенаправленную транспортировку и проникновение внутрь клетки, создавать препараты, хорошо растворимые в воде, менее токсичные, с повышенной пролонгированностью действия, что делает перспективными дальнейшие исследования в области синтеза различных модифицированных производных углеводов и изучения спектра их биологического действия [1]. Подобные структурные изменения приводят, в том числе и к изменению комплексообразующей способности, что также оптимизирует действие ряда лекарственных препаратов.

N-гликозиламины привлекают большое внимание химиков, поскольку они могут возникать в биологических условиях и являются продуктами взаимодействия углеводов с алкил- и ариламинами; фармакологи рассматривают N-гликозиламины как потенциальный источник новых лекарственных средств, т.к. как они являются ключевыми билдинг-блоками в построении молекул природных соединений. Иммобилизованные на синтетических полимерах или при помощи агарозного геля синтетические углеводные производные, содержащие *N*-гликозидные связи, могут применяться для разделения различных белков или природных гликопротеинов [1].

Комплексы металлов с углеводами и их производными участвуют в биологических процессах, используются в конформационном анализе моно- и полисахаридов, в методах идентификации и хроматографическом определении сахаров. При этом современная координационная химия углеводов остается малоизученной областью биоорганической и бионеорганической химии по причине сложности объектов изучения, что связано с особенностями углеводов как комплексонов, наличием у них циклических и ациклических форм, полидентантностью, определяющей возможность существования региоизомеров, кроме того хиральность углеводов предполагает образование неодинаковых количеств диастереомеров по хелатному узлу [2].

Особое место занимают комплексные соединения биогенных металлов с биолигандами. В обзоре [2] приводятся данные о структуре координационных соединений металлов со свободными углеводами, авторы [3] обсуждают строение комплексов d-металлов с *бис*-(гликозиламино)углеводородами. Сведения о систематическом изучении комплексообразования металлов с N-алкил(арил)гликозиламинами в публикациях последних десятилетий отсутствуют. Имеются немногочисленные данные о составе комплексов в рассматриваемых системах, при этом отмечается образование комплексов мольного состава Cu(II) – лиганд 1:1 как в случае *бис*-(гликозиламино)углеводородов с бидентантной координацией обоих аминоуглеводных фрагментов, так и в случае моно-N-гликозилдиаминов, содержащих объемные агликоны [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействием моносахаридов и азотсодержащих производных синтезированы, выделены и идентифицированы целевые N-гликозиды заданной структуры, использованные для получения медьсодержащих комплексных соединений.

Для синтеза целевых продуктов использовались реактивы марок «ч.д.а» и «х.ч.»; фильтрование и удаление избытка растворителей проводилось в вакууме водоструйного насоса. Электронные спектры регистрировались на спектрофотометре СФ-2000, инфракрасные спектры конъюгатов и комплексов снимались в таблетках KBr на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201, измерение температур плавления проводилось в открытых капиллярах на установке Кьельдаля.

Синтезы углеводных конъюгатов были реализованы кислотно-каталитической конденсацией альдогексоз с ароматическими аминами при нагревании в этанольной среде:

$$Glc{\sim}OH + H_2N\text{-}Ar\text{-}X \xrightarrow{EtOH,\Delta,0.5-1\,ч.} \beta\text{-}Glc\text{-}NH\text{-}Ar\text{-}X + H_2O,$$

где *Glc*, *Ar-X* – фрагменты гликона (*D*-глюкозы) и агликона (*X* – *n*-карбоксил и *n*-метил) соответственно. Идентификация продуктов проводилась методом определения температур плавления и спектроскопически.

Методики синтеза

а) N-*n*-карбоксифенил-β-D-глюкопиранозиламин (КФГПА).

К раствору, содержащему 1,8 г (0,01 моль) D-глюкозы и 1,5 г (0,01 моль) *n*-аминобензойной кислоты в 20 мл этанола, добавляли 2 капли ледяной уксусной кислоты, затем раствор нагревали, периодически перемешивая, в течение 1 ч при 80 °С. Раствор концентрировали до 1/2 объема, при охлаждении в течение часа выпадал кристаллический осадок, который отфильтровали и перекристаллизовывали из 96%-ного этанола. Выход: 80 %; $t_{пл}$ = 125 – 127 °С; λ_{max} = 310 нм (0,005М EtOH). ИК-спектр (таблетка KBr, $см^{-1}$): 3300 – 3600 (OH, NH); 1650, 1520 (C=C); 1600 (NH); 1400 (OH); 1320 (CO, OH); 1075, 1050, 1030, 1010, 980 (C–O–C, C–OH); 890 (C_1-H); 710 (CH_{ar}).

б) N-*n*-толил-β-D-глюкопиранозиламин (ТГПА).

К раствору, содержащему 1,8 г (0,01 моль) D-глюкозы и 1,1 г (0,01 моль) *n*-толуидина, добавляли 10 мл этанола и 0,5 мл воды, после чего раствор нагревали, периодически перемешивая, в течение 0,5 ч при 70 °С. Смесь концентрировали, при охлаждении и добавлении диэтилового эфира выпадал кристаллический осадок, который отфильтровали и перекристаллизовывали из спиртово-эфирной смеси. Выход: 75 %; $t_{пл}$ = 118 – 120 °С, λ_{max} = 280 нм (0,005М EtOH). ИК-спектр (таблетка KBr, $см^{-1}$): 3300-3600 (OH, NH); 1650, 1520 (C=C); 1605 (NH); 1435 (OH); 1075, 1050, 1030, 1010, 980 (C–O–C, C–OH); 890 (C_1-H); 710 (CH_{ar}).

Оба гликозиламина умеренно растворимы в воде, незначительно растворимы в этаноле, практически нерастворимы в эфире.

Образование комплексных соединений с ионами Cu^{2+} достигалось их взаимодействием с конъюгатами при нагревании с выделением в виде твердой фазы:

$$Cu^{2+} + Glc{\sim}NH\text{-}Ar\text{-}X \xrightarrow{EtOH,\Delta,0.5-1\,ч.} [Cu{:}\{Glc\text{-}NH\text{-}Ar\text{-}X\}]_{solv} \xrightarrow{EtOH,\Delta,0.5-1\,ч.} [Cu{:}\{Glc\text{-}NH\text{-}Ar\text{-}X\}]_{solid}.$$

Основной проблемой реализации взаимодействия ионов комплексоообразователя с конъюгатами является повышенная склонность N-гликозидов к гидролизу в водных растворах, поэтому синтез соединений меди с гликозиламинами проводили в неабсолютированном этаноле.

Методика синтеза

К 30 мл этанольного раствора (0,004 моль/л) N-гликозиламина при интенсивном перемешивании небольшими порциями приливали спиртовой раствор $CuCl_2$ из расчета на эквимольное количество комплексообразователя, реакционную смесь нагревали при 40 °С в колбе с обратным холодильником в течение 0,5 – 1,0 часа до выпадения осадка, который отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали до постоянной массы [4]. Выход: 75 % (Cu(II)-КФГПА) и 60 % (Cu(II)-ТГПА).

ИК-спектр Cu(II)-КФГПА (KBr, $см^{-1}$): 3300-3600 (OH, NH); 1650, 1520 (C=C); 1560 (NH); 1360 (OH); 1320 (CO, OH); 1070, 1050, 1030, 1005, 980 (C–O–C, C–OH); 890 (C_1-H); 710 (CH_{ar}); 550 (Cu-O); 500 (Cu-N).

ИК-спектр Cu(II)-ТГПА (KBr, $см^{-1}$): 3300-3600 (OH, NH); 1650, 1520 (C=C); 1560 (NH); 1360 (OH); 1070, 1050, 1030, 1005, 980 (C–O–C, C–OH); 890 (C_1-H); 710 (CH_{ar}); 560 (Cu-O); 500 (Cu-N).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указывалось выше, N-гликозиламины, являясь синтетически доступными биолигандами, характеризуются повышенной по сравнению с другими гликозидами реакционной способностью, что проявляется в склонности к мутаротации в растворах, а также отчасти обуславливающих ее гидролитическим расщеплением и перегруппировкой Амадори [5]. Степень протекания указанных процессов зависит от структуры гликозиламина и в определенных условиях может быть увеличена либо снижена. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о формировании β-аномерной структуры конъюгата (полоса поглощения в области 890 $см^{-1}$) в пиранозной форме (группа полос в интервале 1100 – 1000 $см^{-1}$), что удовлетворительно согласуется с [5, 6], аналогичная конформация предполагается сохраненной и в структуре комплексов.

Более сложным представляется вопрос о характере взаимодействия донорных атомов конъюгатов при комплексообразовании с ионами меди. Для свободных углеводов данная проблема начала изучаться достаточно давно [7], но на первых этапах были сформулированы лишь общие выводы. Авторы новых работ [8, 9] обсуждают дополнительные стереохимические особенности при координации ионов металла с донорными атомами циклических и ациклических форм моносахаридов.

В общем случае можно утверждать [7], что ведущую роль в комплексообразовании играет расположение донорных групп друг относительно друга, а также конформации цикла: устойчивая бидентантная координация реализуется в случае расположения вицинальных групп под углом 60°, при этом участие в связывании могут принимать несколько пар функций, как показано на рисунке для C^1-C^2 (-NH –OH) и C^3-C^4 (-OH –OH; аналогично для C^2-C^3).

Практически структура описываемых координационных узлов такова, что кресло-конформация пиранозного цикла искажается с соответствующим уменьшением двугранного угла, а геометрия хелатного цикла представляется в виде искаженного тетраэдра [10].

На основании данных капиллярного электрофореза в системах Cu^{2+}-NH_3-моносахарид, автор работы [9] доказывает координацию ионов меди (II) с гидроксилами C^1-C^2-атомов, подтверждая свои выводы на примере пары эпимеров по C^4-атому - α-D-глюкозе и α-D-галактозе. На основании полученных ИК-спектров синтезированных комплексов можно придти к аналогичному выводу. Полосы поглощения в ИК-спектрах комплексов в интервале 500 – 600 $см^{-1}$, отсутствующие в спектрах конъюгатов, могут быть отнесены к колебаниям связей Cu-O и Cu-N [11]. Кроме того, достаточно интенсивная полоса деформационных колебаний NH-фрагмента δ(NH) = 1600 – 1605 $см^{-1}$ в спектрах N-гликозиламинов становится менее интенсивной и смещается в более длинноволновую область на 40 $см^{-1}$ в спектрах комплексов, что может являться дополнительным свидетельством в пользу координации ионов меди с атомами азота гликозидного фрагмента конъюгата.

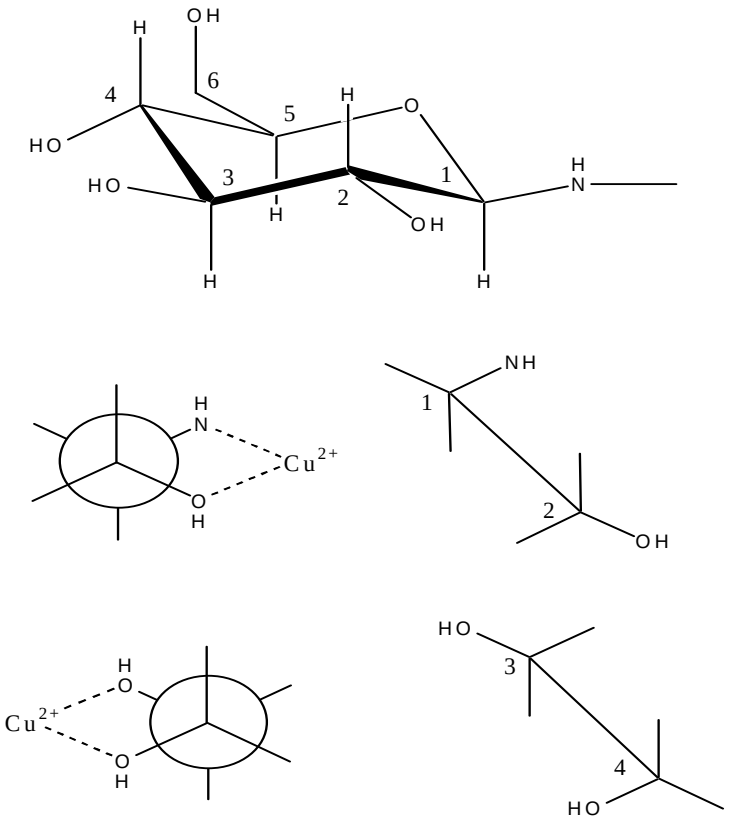


Рис. Взаимодействие ионов Cu^{2+} с донорными группами N-гликозиламинов

Таким образом, результаты настоящего исследования достоверно указывают на бидентантную координацию ионов меди (II) с вицинальными OH и NH-группами гликозида, оставшиеся координационные вакансии иона Cu^{2+} могут быть заняты низкомолекулярными лигандами [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курьянов В.О., Чупахина Т.А., Шаповалова А.А., Дуваджиева Н.Н. Углевод-аминокислотные конъюгаты: синтез и биологическая активность // Ученые записки ТавНУ им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». 2010. Т. 23, № 2. С. 238-243.
2. Алексеев Ю.Е., Гарновский А.Д., Жданов Ю.А. Комплексы природных углеводов с катионами металлов // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 8. С. 723-744.
3. Жданов Ю.А., Алексеев Ю.Е. Основные достижения координационной химии модифицированных моносахаридов // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 11. С. 1090-1102.
4. Погосян Л.Е., Авакян С.Н., Аракелян А.М., Авагян С.С. Синтез и исследование комплексных соединений меди (II), цинка (II) и марганца (II) с 3-карбоэтоксикумарином // Армянский химический журнал. 1989. Т. 42, № 7. С. 467-470.
5. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов. Моносахара. М. : Химия, 1977. 224 с.
6. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск : Наука и техника, 1972. 456 с.
7. Жданов Ю.А. Теория строения органических соединений. М. : Высшая школа, 1971. 288 с.
8. Вешняков В.А. Изучение взаимодействия моносахаридов с катионами ртути (2) и меди (2) и разработка методов определения углеводов в технологических средах переработки древесины : Автореф. дис. канд. хим. наук. Архангельск, 2010. 20 с.
9. Алексеева А.В. Аналитические возможности лигандообменного капиллярного электрофореза при определении биологически активных веществ : Автореф. дис. канд. хим. наук. СПб., 2009. 20 с.
10. Комова Е.П. Координационные взаимодействия глюкозамина, хитозана и их гидрохлоридов с ионами d-металлов в водных растворах : Автореф. дис. канд. хим. наук. Н. Новгород, 2008. 26 с.
11. Самусь Н. М., Цапков В. И. Координационные соединения меди (II) и никеля (II) с основаниями Шиффа, полученными на основе фурфурола или 5-нитрофурфурола и моноэтаноламина // Известия АН МССР. Серия биологических и химических наук. 1987. № 2. С. 65-68.

STUDY OF THE INTERACTION OF COPPER (II) WITH N-GLYCOSYLAMINES

[1]Cherepanov I.S., [2]Trubachev A.V., [1]Sergeeva K.A., [1]Knyazeva V.S.

[1]Udmurt State University, Izhevsk, Russia
[2]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Type of the metal-ligand coordination in the copper (II) - N-*n*-carboxyphenyl-β-D-glucopyranosylamine and copper (II) - N-*n*-tolyl-β-D-glucopyranosylamine systems has been studied. Joint participation of the vicinal donor-groups of the glycone and glycoside fragment in formation of structure of complexes is shown.

KEYWORDS: N-glicosylamines, copper (II), complexes.

Черепанов Игорь Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры Фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. 8(3412)916-434, e-mail: cherchem@mail.ru

Трубачев Алексей Владиславович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел. 8(3412)508-810, e-mail: ipm@udman.ru

Сергеева Кристина Александровна, магистрант УдГУ, e-mail: sca20@mail.ru

Князева Валентина Сергеевна, магистрант УдГУ, e-mail: vsk2510@mail.ru

УДК 669.017

ЭФФЕКТИВНАЯ ДЛИНА НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ И СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ (НАНОВОЛОКНА)

[1]АЙГУБОВА А.Ч., [2]КОЗЛОВ Г.В., [1]МАГОМЕДОВ Г.М., [3]ЗАИКОВ Г.Е.

[1]Дагестанский государственный педагогический университет,
367003, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 57
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
[3]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4

АННОТАЦИЯ. Показано, что снижение реальной анизотропии углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах по мере роста содержания нанонаполнителя обусловлено структурным фактором, а именно, формированием кольцеобразных структур указанных нанонаполнителей. Снижение степени анизотропии приводит к уменьшению степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанокомпозит, углеродные нанотрубки (нановолокна), анизотропия, кольцеобразные структуры, степень усиления.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время предполагается [1], что углеродные нанотрубки (нановолокна) являются наиболее перспективными нанонаполнителями для полимеров. Эти ожидания связаны с двумя факторами: очень большим отношением длины к диаметру и высоким продольным модулем указанных нанонаполнителей. Однако, на практике эти ожидания не оправдываются, во всяком случае, без применения специальных технологий приготовления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки [2, 3]. Это обстоятельство определяется формированием кольцевых структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерном нанокомпозите, которое является специфическим видом агрегации для указанных нанонаполнителей [4, 5] и по своей сути аналогично формированию полимерных макромолекулярных клубков [3, 6]. В результате происходит снижение как реального (эффективного) отношения длина/диаметр, так и резкое (до трех порядков) уменьшение модуля упругости агрегатов углеродных нанотрубок (нановолокон) по сравнению с отдельными единицами нанонаполнителя [6]. Целью настоящей работы является определение эффективного отношения длина/диаметр для углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерном нанокомпозите независимым способом и выяснение влияния указанного отношения на степень усиления полимерных нанокомпозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» промышленного производства марки 01 030 с показателем текучести расплава 2,3 – 3,6 г/10 мин, средневесовой молекулярной массой $\sim (2 – 3)\cdot 10^5$ и индексом полидисперсности 4,5.

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20 – 70 нм, внутренний диаметр 5 – 10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокомпозитах ПП/УНТ содержание УНТ варьировалось в пределах 0,25 – 3,0 масс. %. Кроме того, использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с числом слоев 20 – 30 и диаметром 20 – 30 нм с длиной порядка 2 мкм. Содержание УНВ в нанокомпозитах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0,15 – 3,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/УНТ и ПП/УНВ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake, модель Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463 – 503 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации ~ $2\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [3] предложили следующее уравнение для определения степени усиления $E_н/E_м$ нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 2\alpha C_a \varphi_н , \qquad (1)$$

где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно; α – отношение длина/диаметр углеродных нанотрубок (нановолокон); C_a – их фактор ориентации; $\varphi_н$ – объемное содержание нанонаполнителя.

Для отдельной нанотрубки, имеющей форму прямолинейного отрезка, величина α дается очевидной формулой [3]:

$$\alpha = \frac{L_{УНТ}}{D_{УНТ}} , \qquad (2)$$

где $L_{УНТ}$ и $D_{УНТ}$ – длина и наружный диаметр отдельной нанотрубки, соответственно.

Однако, при сворачивании углеродных нанотрубок в кольцевые структуры ситуация изменяется. Можно предположить, что в этом случае эффективная длина нанотрубки $L^{эф}_{УНТ}$ будет равна длине ее проекции на плоскость, т.е. диаметру кольцевых структур $2R_{УНТ}$, где $R_{УНТ}$ – радиус указанных структур. Далее величину α для таких кольцеобразных структур можно определить следующим образом:

$$\alpha = \frac{L^{эф}_{УНТ}}{D_{УНТ}} = \frac{2R_{УНТ}}{D_{УНТ}} . \qquad (3)$$

Величину $R_{УНТ}$ можно оценить с помощью следующего перколяционного соотношения [7]:

$$\varphi_н = \frac{\pi L_{УНТ} r^2_{УНТ}}{(2R_{УНТ})^3} , \qquad (4)$$

где $r_{УНТ}$ – радиус углеродной нанотрубки ($r_{УНТ}=D_{УНТ}/2$), а величина $\varphi_н$ определяется согласно хорошо известному уравнению [8]:

$$\varphi_н = \frac{W_н}{\rho_н} , \qquad (5)$$

где $W_н$ – массовое содержание нанонаполнителя; $\rho_н$ – его плотность, которая для наночастиц определяется следующим образом [8]:

$$\rho_н = 188(D_{УНТ})^{1/3} , \quad кг/м^3. \qquad (6)$$

Фактор ориентации нанотрубок (нановолокон) C_a в уравнении (1) может быть оценен согласно уравнению [8]:

$$C_a = \frac{\varphi_{мф}}{1{,}09} , \qquad (7)$$

где $\varphi_{мф}$ – относительная доля межфазных областей в полимерном нанокомпозите, оцениваемая следующим образом [8]:

$$\varphi_{мф} = 0{,}61(d_n - 2), \tag{8}$$

где d_n – фрактальная размерность поверхности кольцеобразных агрегатов нанотрубок, которая рассчитывается с помощью уравнения [8]:

$$S_u = 415 R_{\text{УНТ}}^{d_n - d}, \tag{9}$$

где S_u – удельная поверхность кольцеобразных структур нанотрубок, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d=3).

Величину S_u можно определить согласно уравнению [9]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_н D_{\text{УНТ}}}. \tag{10}$$

На рис. 1 приведено сравнение зависимостей степени усиления $E_н/E_м$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$, полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (1), для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 5,5 %). Отметим, что полученный согласно приведенной выше методике (уравнения (7) – (10)) интервал C_a = 0,220 – 0,303 достаточно хорошо согласуется с аналогичной величиной, полученной для коротких волокон, а именно, C_a = 0,20 [3]. С учетом определенных для рассматриваемых нанокомпозитов величин C_a и α уравнение (1) можно переписать следующим образом:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + (4{,}59 \div 51{,}40)\varphi_н. \tag{11}$$

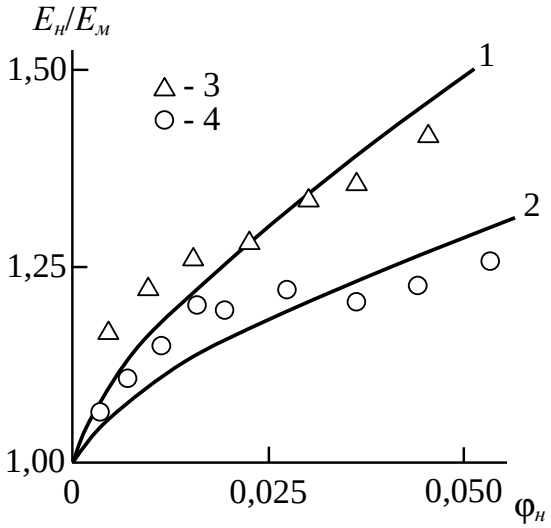


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (1) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления $E_н/E_м$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1, 3) и ПП/УНВ (2, 4)

Коэффициент в скобках для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ хорошо согласуется с интервалом литературных данных указанного коэффициента – 1,8 – 109 [3]. Кроме того, аналогичное соответствие получено для эффективных значений α: для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ α = 9,12 – 47,20, тогда как литературные данные предполагают интервал α = 4,4 – 270 [3]. Следовательно, приведенные выше данные предполагают, что рассматриваемые нанокомпозиты близки к пределу коротких волокон, который характеризуется условием $2\alpha << E_{\text{УНТ}}/E_м$, где $E_{\text{УНТ}}$ – модуль упругости углеродных нанотрубок (нановолокон), равный ~ 1000 ГПа [1], а $E_м$ = 0,98 ГПа для ПП.

И в заключение выполним оценку величины $E_н/E_м$ рассматриваемых нанокомпозитов в предположении прямолинейности углеродных нанотрубок (нановолокон) согласно

уравнению (1). В этом случае $\alpha = 44{,}5$ для нанокомпозитов ПП/УНТ и $\alpha = 80$ для ПП/УНВ. На рис. 2 приведены зависимости полученной указанным образом степени усиления $E_н/E_м$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$. Как можно видеть, получено значительное увеличение $E_н/E_м$ при сравнении с данными рис. 1, особенно для нанокомпозитов ПП/УНВ, при подавлении их специфического способа агрегации – формирования кольцеобразных структур. Такое подавление на практике может быть реализовано рядом методов: применением сверхмалых концентраций нанотрубок [6], обработкой ультразвуком, функционализацией [2, 3] и т.д.

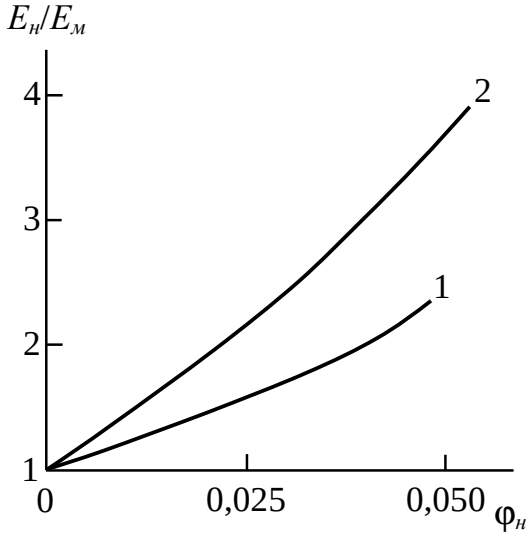


Рис. 2. Зависимости степени усиления $E_н/E_м$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$, рассчитанные согласно уравнению (1) в предположении прямолинейности углеродных нанотрубок (нановолокон), для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что реальное (эффективное) отношение длина/диаметр для углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах может быть оценено независимым теоретическим методом с использованием размеров формирующихся кольцеобразных структур. Сравнение теоретических и экспериментальных значений степени усиления показало их хорошее соответствие. Подавление специфического для углеродных нанотрубок (нановолокон) типа агрегации (формирования кольцеобразных структур) позволяет существенно повысить степень усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна). Этот эффект выражен тем сильнее, чем меньше диаметр исходных нанотрубок (нановолокон).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 3. С. 223-274.
2. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // Macromolecules. 2006. V. 39, № 16. P. 5194-5205.
3. Shaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, № 24. P. 8501-8517.
4. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Жирикова З.М., Алоев В.З., Карнет Ю.Н. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц // Механика композиционных материалов и конструкций. 2012. Т. 18, № 1. С. 131-153.
5. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // Nanomechanics Science and Technology. 2012. V. 3, № 2. P. 99-124.
6. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксиаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолекулярные соединения А. 2011. Т. 53, № 6. С. 897-905.

7. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8, № 2. P. 102-103.
8. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М. : Наука, 2009. 278 с.
9. Бобрышев В.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк : НПО ОРИУС, 1994. 154 с.

THE NANOFILLER EFFECTIVE LENGTH AND REINFORCEMENT DEGREE OF NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES (NANOFILAMENTS)

[1]Aygubova A.Ch., [2]Kozlov G.V., [1]Magomedov G.M., [3]Zaikov G.E.

[1]Daghestan State Pedagogical University, Makhachkala, RD, Russia
[2]Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, KBR, Russia
[3]N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

SUMMARY. It has been shown that carbon nanotubes (nanofilaments) real anisotropy reduction in polymer nanocomposites at nanofiller contents growth is due to structural factor, namely, the indicated nanofillers ring-like structures formation. The anisotropy degree reduction results in nanocomposites polymer/carbon nanotubes (nanofilaments) reinforcement degree decreasing.

KEYWORDS: nanocomposite, carbon nanotubes (nanofilaments), anisotropy, ring-like structure, reinforcement degree.

Айгубова Ажа Чупановна, аспирант кафедры общей, экспериментальной физики и методики ее преподавания ДГПУ, e-mail: azha05@mail.ru

Козлов Георгий Владимирович, старший научный сотрудник УНИИД КБГУ, тел. (8662) 42-41-44, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Магомедов Гасан Мусаевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей, экспериментальной физики и методики ее преподавания ДГПУ, тел. (906) 481-00-33, e-mail: gasan_mag@mail.ru

Заиков Геннадий Ефремович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИБХФ РАН, тел. (495) 939-73-20, e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

УДК 535.33-541.12

О КОНФОРМАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛ ДНК И В ПОЛИПЕПТИДНЫХ ЦЕПЯХ

[1]КОРАБЛЕВ Г.А., [2]КОДОЛОВ В.И., [1]ВАСИЛЬЕВ Ю.Г., [3]ЗАИКОВ Г.Е.

[1]Ижевская государственная сельскохозяйственная академия,
426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 11
[2]Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[3]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4

АННОТАЦИЯ. Для оценки энергетических критериев конформационных взаимодействий в биоструктурах используется представление о пространственно-энергетическом параметре, который является комплексной энергетической характеристикой важнейших атомных величин, ответственных за межатомные взаимодействия. Показана рациональность применения такой методологии при исследовании процессов конформации полипептидных цепей и фрагментов молекул ДНК. Приведенные принципы формирования и стабилизации биосистем имеют определенную аналогию с условиями протекания волновых процессов. Полученные результаты не противоречат экспериментальным данным.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пространственно-энергетический параметр, полипептидная цепь, конформация, молекулы ДНК.

ВВЕДЕНИЕ

Получение зависимости между энергетическими параметрами свободных атомов и динамикой структурных формирований в простых и сложных системах является одной из стратегических задач физико-химии. Классическая физика и квантовая механика широко используют с этой целью кулоновские взаимодействия и их разновидности.

Так в [1] к электронно-конформационным взаимодействиям в биосистемах относят взаимодействия Ван-дер-ваальса, ориентационные и заряд-дипольные взаимодействия, и как частный случай – обменно-резонансный перенос энергии. Но биологические и многие кластерные системы в структурной основе электронейтральные. И основное значение у них имеют равновесно-обменные пространственно-энергетические взаимодействия не кулоновского типа, то есть не зарядные электростатические процессы.

Идут структурные взаимодействия суммарных электронных плотностей валентных орбиталей соответствующих конформационных центров – процессы равновесного перетекания электронных плотностей за счет перекрывания их волновых функций.

Еще Гайзенберг и Дирак [2] предложили обменный гамильтониан, выведенный в предположении о прямом перекрывании волновых функций взаимодействующих центров. В такой модели электростатические взаимодействия моделируются эффективным обменным гамильтонианом, действующим в пространстве спиновых функций.

В данной работе аналогичные равновесно-обменные процессы структур оцениваются через представление о пространственно-энергетическом параметре – P-параметре [3]. В табл. 1 приведены результаты расчетов по этой методике для ряда свободных атомов, в которой: W – энергия связи электронов по Fisher C.F.; r_i – орбитальный радиус по Waber J.T.; q – эффективный заряд по Clementi E., R – размерная характеристика атома.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИПЕПТИДНОЙ ЦЕПИ

Главные компоненты органических соединений, составляющие 98 % элементного состава клетки, это: углерод, кислород, водород и азот. Связующую основу белковых биополимеров клетки составляет полипептидная связь, образованная группой COOH и группой NH_2 аминокислоты CONH. При этом в узлах полипептидной цепи находятся чаще атомы углерода, а иногда атомы азота.

Фрагменты узлов полипептидной цепи составлены из групп атомов CH, OH, CO, NH, NH_2, CO-OH и некоторых радикалов. В соответствии с энергетическими критериями исходной методологии [4, 5] при конформации такой цепи должно соблюдаться примерное равенство P-параметров, как для всех фрагментов в отдельности, так и атомных узлов цепи. Вероятность такого процесса оценивается через относительную разность P-параметров (коэффициента α). Расчеты возможных вариантов таких значений приведены в табл. 2, анализ которой приводит к выводу о возможности существования трех серий этих соотношений. Их обобщенные данные приведены в табл. 3. Такая цикличность функциональных соотношений может оцениваться с позиции квантово-волновых свойств P-параметра [4].

Таблица 1

P-параметры атомов, рассчитанные через энергию связи электронов

Атом	Валентные электроны	W (эВ)	r_i (Å)	q^2_0 (эВÅ)	P_0 (эВÅ)	R (Å)	$P_э = P_0/R$ (эВ)
H	$1S^1$	13,595	0,5292	14,394	4,7969	0,5292 0,375 0,28	9,0644 12,792 17,132
C	$2P^1$	11,792	0,596	35,395	5,8680	0,77 0,67 0,60	7,6208 8,7582 9,780
	$2P^2$	11,792	0,596	35,395	10,061	0,77 0,67 0,60	13,066 15,016 16,769
	$2P^3_г$				13,213	0,77	17,160
	$2S^1$	19,201	0,620	37,240	9,0209	0,77	11,715
	$2S^2$				14,524	0,77	18,862
	$2S^1+2P^3_г$				22,234	0,77	28,875
	$2S^1+2P^1_г$				13,425	0,77	17,435
	$2S^2+2P^2$				24,585	0,77	31,929
					24,585	0,67 0,60	36,694 40,975
N	$2P^1$	15,445	0,4875	52,912	6,5916	0,70 0,55	9,4166 11,985
	$2P^2$				11,723	0,70 0,63	16,747 18,608
	$2P^3$				15,830	0,70 0,55	22,614 28,782
	$2S^2$	25,724	0,521	53,283	17,833	0,70	25,476
	$2S^2+2P^3$				33,663	0,70	48,090
O	$2P^1$	17,195	0,4135	71,383	6,4663	0,66	9,7979
	$2P^1$					0,55	11,757
	$2P^2$	17,195	0,4135	71,383	11,858	0,66 0,59	17,967 20,048
	$2P^4$	17,195	0,4135	71,383	20,338	0,66 0,59	30,815 34,471
	$2S^2$	33,859	0,450	72,620	21,466	0,66	32,524
	$2S^2+2P^4$				41,804	0,66 0,59	63,339 70,854

<u>Минимум интерференции</u>, ослабление колебаний (в противофазе) происходит, если разность хода волн (Δ) равна нечетному числу полуволн:

$$\Delta = (2n+1)\frac{\lambda}{2} = \lambda(n+\frac{1}{2}), \qquad \text{где } n = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad (1)$$

Это означает, что минимум взаимодействия происходит, если P-параметры взаимодействующих структур тоже находятся "в противофазе" – идет взаимодействие или разноименно-заряженных систем или разнородных атомов (например, при образовании валентно-активных радикалов CH, CH_2, OH, NO_2 … и других).

Суммирование Р-параметров в этом случае идет по принципу сложения обратных величин Р-параметров (табл. 1, 2).

Таблица 2

Структурные P_C-параметры, рассчитанные через энергию связи электронов

Радикалы, фрагменты молекул	$P_э^{/}$ (эВ)	$P_э^{//}$ (эВ)	P_C (эВ)	Орбитали
1	2	3	4	5
OH	9,7979 30,815 17,967	9,0644 17,132 17,132	4,7084 11,011 8,7710	O ($2P^1$) O ($2P^4$) O ($2P^2$)
H_2O	2·9,0644 2·17,132	17,967 17,967	9,0237 11,786	O ($2P^2$) O ($2P^2$)
CH_2	17,160 31,929 36,694	2·9,0644 2·17,132 2·9,0644	8,8156 16,528 12,134	C ($2S^12P^3_г$) C ($2S^22P^2$) C ($2S^12P^3_г$)
CH_3	31,929 15,016	3·17,132 3·9,0644	19,694 9,6740	C ($2S^22P^2$) C ($2P^2$)
CH	36,694 17,435	17,132 17,132	11,679 8,6423	C ($2S^22P^2$) C ($2S^22P^2$)
NH	16,747 48,090	17,132 17,132	8,4687 12,632	N($2P^2$) N($2S^22P^3$)
NH_2	18,608 16,747 28,782	2·9,0644 2·17,132 2·17,132	9,1827 12,631 18,450	N($2P^2$) N($2P^2$) N($2P^3$)
C_2H_5	2·31,929	5·17,132	36,585	C ($2S^22P^2$)
NO	18,608 28,782	17,967 20,048	9,1410 11,817	N($2P^2$) N($2P^3$)
CH_2	31,929	2·9,0644	11,563	C ($2S^22P^2$)
CH_3	16,769	3·17,132	12,640	C ($2P^2$)
CH_3	17,160	3·17,132	12,865	C ($2P^3_г$)
CO–OH	8,4405	8,7710	4,3013	C ($2P^2$)
CO	31,929	20,048	12,315	C ($2S^22P^2$)
C=O	15,016	20,048	8,4405	C ($2P^2$)
C=O	31,929	34,471	16,576	O ($2P^4$)
CO=O	36,694	34,471	17,775	O ($2P^4$)
C–CH_3	31,929	19,694	12,181	C ($2S^22P^2$)
C–CH_3	17,435	19,694	9,2479	C ($2S^12P^1$)
C–NH_2	31,929	18,450	11,693	C ($2S^22P^2$)
C–NH_2	17,435	18,450	8,8844	C ($2S^12P^1$)
C–OH	8,7572	8,7710	4,3821	

Разность хода волн (Δ) для Р-параметров может оцениваться через их относительную величину ($\gamma=\frac{P_2}{P_1}$) или через относительную разность Р-параметров (коэффициент α), которые при минимуме взаимодействий дают нечётное число:

$$\gamma=\frac{P_2}{P_1}=\left(n+\frac{1}{2}\right)=\frac{3}{2};\frac{5}{2}\ldots\ldots \quad \text{При } n=0 \text{ (основное состояние)} \quad \frac{P_2}{P_1}=\frac{1}{2} \qquad (2)$$

Максимум интерференции, усиление колебаний (в фазе) происходит, если разность хода волн равна чётному числу полуволн:

$$\Delta=2n\frac{\lambda}{2}=\lambda n \qquad \text{или} \qquad \Delta=\lambda(n+1). \qquad (3)$$

Применительно к Р-параметрам максимальное усиление взаимодействия в фазе соответствует взаимодействиям одноименно-заряженных систем или систем однородных по своим свойствам и функциям (например, между фрагментами или блоками сложных органических структур, таких как CH_2 и HNO_2). И тогда

$$\gamma=\frac{P_2}{P_1}=(n+1). \qquad (4)$$

По данной модели максимуму взаимодействий соответствует принцип алгебраического сложения Р-параметров. При n=0 (основное состояние) получаем $P_2=P_1$, или: максимум взаимодействия структур происходит при условии равенства их Р-параметров подсистем. Это положение и уравнение (4) были использованы как основные условия формирования стабильных структур [5] и процессов конформации фрагментов сложных систем.

Атом водорода, элемент №1 с орбиталью $1S^1$ определяет основные энергетические критерии структурных взаимодействий (их «праотец»). В табл. 1 приведены три его значения его $P_э$-параметров, соответствующие трём различным характеристикам атома.

R_1 = 0,5292 Å – это орбитальный радиус (квантово-механическая характеристика) даёт первичное основное значение $P_э$-параметра, равное 9,0644 эВ;

R_2 = 0,375 Å – расстояние, равное половине длины связи в молекуле H_2. Но, если атом водорода связан с другими атомами, то его ковалентный радиус становится $R_3 \approx$ 0,28 Å.

В соответствии с уравнением (4) $P_2 = P_1\,(n+1)$, и поэтому

$$P_1 \approx 9{,}0644 \text{ эВ}, \quad P_3 \approx 18{,}129 \text{ эВ}.$$

Это значения возможных энергетических критериев стабильных (стационарных) структур. Им не удовлетворяет размерная характеристика 0,375 Å, поэтому идёт переход на ковалентный радиус $R_3 \approx$ 0,28 Å, который дает значение Р-параметра примерно равное P_2.

В табл. 3 приведены три серии с примерно одинаковыми значениями Р-параметров атомов или радикалов при α < 7,5 %.

Первая серия для $P_э$ = 9,0644 эВ – основная, первичная, где атомы H, C, O, N имеют $P_э$-параметры только первого электрона и взаимодействия идут в фазе.

Вторая серия для $P''_э$ = 12,792 эВ является не рациональной, возможно патологической, так как более соответствует взаимодействиям в противофазе: по уравнению (2) $P''_э$ = 13,596 эВ.

Третья серия – для $P''''_э$ = 17,132 эВ – стационарная, так как взаимодействия идут в фазе: по уравнению (3) $P'''_э$ = 18,129 эВ (α = 5,5 %).

При специфических локальных энергетических воздействиях (электромагнитные поля, радиоактивное излучение и т.д.), структурные процессы формирования могут с нарастанием идти по патологической серии II, что может привести к деструкции основной конформационной цепи [4].

Поэтому при трансплантации и использовании стволовых клеток должно соблюдаться условие примерного равенства Р-параметров соответствующих структур (и не по II серии). В частности, эта общность выражается в аналогичной организации гликопротеиновых

рецепторно-мембранных комплексов гликокаликсов трансплантируемых клеточных популяций и в структурной близости активных и сигнальных поверхностных зон образующих их белков [6, 7]. Это позволяет донорским клеткам с высокой степенью вероятности сформировать адгезивные межклеточные коммуникационные взаимодействия, как между собой, так и с клеточными популяциями реципиента, что служит основой для общеизвестной в практической деятельности рекомендации к введению тканей и клеток реципиента в зоны аналогичные к местам локализации этих клеток.

Таблица 3

Биоструктурные пространственно-энергетические параметры (эВ)

	Серия		
	I	II	III
H	9,0644 ($1S^1$)	12,792 ($1S^1$)	17,132 ($1S^1$)
C	8,7582 ($2P^1$) 9,780 ($2P^1$)	13,066 ($2P^2$) 11,715 ($1S^1$)	16,769 ($2P^2$) 17,435 ($2S^12P^1$)
N	9,4166 ($2P^1$)	11,985 ($2P^1$)	16,747 ($2P^2$)
O	9,7979 ($2P^1$)	11,757 ($2P^1$)	17,967 ($2P^2$)
CH	8,6423 ($2S^22P^2$–$1S^1$)	11,679 ($2S^22P^2$–$1S^1$) 12,081 ($2S^22P^2$–$1S^1$)	Блоки C и H
CO	8,4405 ($2P^2$–$2P^2$)	12,315 ($2S^22P^2$–$2P^2$)	16,576 ($2S^22P^2$–$2P^4$)
NH	8,4687 ($2P^2$–$1S^1$)	12,632 ($2S^22P^3$–$1S^1$)	Блоки N и H
NH_2	9,1827	12,631	18,450
OH	8,7710	11,011	Блоки CO и OH
C–NH_2	8,8844 $2S^12P^1_г$– ($2P^3$–$1S^1$)	11,693 $2S^22P^2$–($2P^3$–$1S^1$)	Блоки C и NH_2
C–CH_3	9,2479 $2S^12P^1_г$–($2S^2$ $2P^2$–$1S^1$)	12,181 $2S^22P^2$–($2S^22P^2$–$1S^1$)	Блоки C и NH_2
$<P_э>$	8,9905	12,138	17,104
$<\alpha>$	0,82	5,25	0,16–4,92

Примечание: В скобках указаны наименования взаимодействующих орбиталей.

В частности, немаловажно данное обстоятельство при пересадке клеток нейробластического ряда в мозг реципиента. Ранее считалось, что одним из важных факторов выживания нейронов при пересадке является отсутствие в условиях физиологической нормы способности нейронов к формированию МНС I-комплексов на гликокаликсе. Тем не менее, способность к образованию МНС I-комплексов нейронов, даже в условиях возможного развития иммунного ответа, служит основой для их синтеза с учетом важной роли сродства этих факторов для усиления взаимодействий с ближайшим клеточным окружением и направления последующей дифференцировки [8].

В свою очередь, интегральные адгезивные белки цитоплазмы связаны со спектриновыми комплексами на внутренней поверхности плазмолеммы, которые способны формировать сложные интегральные комплексы преимущественно гексагональной формы. Отсутствие способности к синтезу МНС - I комплексов у диффицитарных по нему крыс, сопровождаясь сниженной вероятностью иммунного ответа, ведет к резкому понижению способности нейронов к формированию отростков и к восстановлению поврежденных тканей. Таким образом, риск иммунного конфликта перекрывается важностью формирования межклеточных коммуникаций.

Еще одним примером формирования гексагонально организованных линий натяжения в межклеточных коммуникациях являются апикальные конструкции промежуточных контактов в ходе морфогенеза. В частности, – это явление обнаруживается в зоне первичной полоски, на второй стадии гаструляции позвоночных [9]. Важным в этом процессе могут являться особенности распределения Е-кадгеринов и возможные направления линий натяжения от правильно-гексагональных, до неправильно пентаэдрических в зависимости от функционального состояния эпителиальных клеток [10].

Известна правильная гексагональная конструкция белков конексинов в ходе формирования комплексов коннексинов щелевидных контактах. Показано, что возможный

вариант изменения их организации со значительным нарушением гексагональности при мутациях или при патологии с длительным нарушением внутриклеточного ионного гомеостаза, блокирует возможные прямые информационные межклеточные коммуникации и, таким образом, дезорганизует синхронизирующие влияния в родственных клеточных популяциях [11]. Такое явление типично для проблем интеграции в зонах плохо приживающихся трансплантатов и проявлениях злокачественного опухолевого роста.

О КОНФОРМАЦИИ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛ ДНК

Каноническими основаниями в молекуле ДНК являются пиримидины – цитозин (Ц) и тимин (Т) а также пурины – аденин (А) и гуанин (Г). В их состав входят атомы азота и углерода, а также молекулярные группы CH, OH, NH, NH_2, CH_3. Основное свойство пиримидинов и пуринов – атомы азота могут присоединять к себе протоны [12]. Значения Р-параметров всех этих составляющих фрагментов приведены в табл. 1 – 3.

Такие данные то же систематизируются в рабочие серии, численные значения которых квантуются от исходного значения атома водорода (9,0644 эВ) примерно в 2 раза больше. Очевидно, возможно также серия структур со значением параметра в 2 раза меньше от исходного (около 4,533 эВ). Если взять величину 9,0644 эВ за единицу энергетического содержания (X=1) тогда в первой серии почти для всех структур X=1 с отклонениями коэффициента α до ±0,82 %. И для радикала OH значение X могут быть как 0,5 так и 1. В табл. 4 приведен количественный состав пуринов и пиримидинов, а также значения их энергетических содержаний. Из двух значений X для группы OH одно (X=1) соответствует возможности формирования фрагментов ДНК. Другое (X=0,5), полученное с учетом взаимодействия наиболее валентно-активных орбиталей атомов водорода и кислорода, по-видимому характеризует возможность структурных взаимодействий в уже образовавшихся формациях, что и учтено в табл. 4.

Таблица 4

Количественный и энергетический состав фрагментов ДНК

	x	А	Т	Ц	Г	$X_А+X_Т$	$X_Ц+X_Г$
C	1	3	3	2	4		
N	1	3	2	2	3		
CH	1	2	1	2	1		
NH	1	1	-	-	1		
NH_2	1	1	-	1	1		
CH_3	1	-	1	-	-		
OH	0,5	-	2	1	1		
Σ <x>		10	8	7,5	10,5	18	18

Несмотря на весьма упрощенный подход в данной модели полученные результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными. Так из табл. 4 следует $X_А+X_Т$ равно сумме $X_Ц+X_Г$, что свидетельствует о вертикальной стабильности ветвей ДНК. Известно также, что горизонтальная стабильность такой структуры определяется в частности тем, что молекулы А и Т соединены двумя водородными связями, а Г и Ц –тремя.

Такое соотношение определяет равенство их энергетических содержаний. Из табл. 4 получаем $X_Т + 2 = X_А$ (добавляются две водородные связи), а также $X_Ц + 3 = X_Г$ (добавляются три водородные связи).

Согласно правилу Чаргаффа [12] в целом для молекулы ДНК число фрагментов А равно Т и число фрагментов Ц равно Г, что так же соответствует принципу равенства суммарных Р-параметров для всех фрагментов структуры ДНК.

ОБЩИЙ ВЫВОД

Применение методики пространственно-энергетического параметра позволяет оценивать вероятность протекания процессов конформации различных биосистем исходя из энергетических характеристик свободных атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рубин А.Б. Биофизика. Кн.1. Теоретическая биофизика. М. : Высшая школа, 1987, 319 с.
2. Dirac P.A. Quantum Mechanics. London, Oxford Univ., Press, 1935.
3. Korablev G.A. Spatial-Energy Principles of Complex Structures Formation. Netherlands, Brill Academic Publishers and VSP, 2005. 426 p.
4. Кораблев Г.А., Заиков Г.Е. Биоструктурные энергетические критерии функциональных состояний в норме и патологии // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2012, №1(2). С. 118-124.
5. Кораблев Г.А., Заиков Г.Е. Формирование углеродных наноструктур и пространственно-энергетический критерий стабилизации // Механика композиционных материалов и конструкций. 2009. Т. 15, № 1. С. 106-118.
6. Forrest L.R., Woolf T.B. Discrimination of native loop conformations in membrane proteins: decoy library design and evaluation of effective energy scoring functions // Proteins. 2003. V. 52, № 4. P. 492-509.
7. Karp G. Cell and Molecular Biology: Concepts and Experiments. Wiley, 2013. 864 p.
8. Joseph M.S., Bilousova T. et al. Transgenic Mice With Enhanced Neuronal Major Histocompatibility Complex Class I Expression Recover Locomotor Function Better After Spinal Cord Injury // J. Neurosci Res. 2011. V. 89, № 3. P. 365-372.
9. Martin A.C., Goldstein B. Apical constriction: themes and variations on a cellular mechanism driving morphogenesis // Development. 2014. V. 141. P. 1987-1998.
10. Lecuit T., Yap A.S. E-cadherin junctions as active mechanical integrators in tissue dynamics // Nature Cell Biology. 2015. V. 17. P. 533-539.
11. Zonta F., Buratto D. et al. Molecular dynamics simulations highlight structural and functional alterations in deafness–related M34T mutation of connexin // Front. Physiol. 2014. V. 26. P. 5-85.
12. Волькенштейн М.В. Биофизика. М. : Наука, 1988. 592 с.

ABOUT CONFORMATIONAL INTERACTIONS OF DNA FRAGMENTS AND POLYPEPTIDE CHAINS

[1]Korablev G.A., [2]Kodolov V.I., [1]Vasiliev Y.G., [3]Zaikov G.E.

[1]Izhevsk State Agricultural Academy, Izhevsk, Russia
[2]High Educational Center of Chemical Physics and Mesoskopy, Udmurt Scientific Center, UB RAS, Izhevsk, Russia
[3]Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

SUMMARU. The notion of spatial-energy parameter (P-parameter), which is a complex characteristic of important atomic values, is used to evaluate energy criteria of stable bio-structure formation. The rationality of applying such methodology when investigating the formation process of some nanosystems, conformation of polypeptide chains and fragments of DNA molecules is demonstrated. The principles of biosystem formation and stabilization have definite analogy with the conditions of wave processes. The results obtained do not contradict the experimental data.

KEYWORDS: spatial-energy parameter, polypeptide chains, conformation, biosystems, DNA molecules.

Кораблев Григорий Андреевич, доктор химических наук профессор, заведующий кафедрой физики ИжГСХА, e-mail: korablevga@mail.ru

Кодолов Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии ИжГТУ имени М.Т.Калашникова, e-mail: kodol@istu.ru

Васильев Юрий Геннадьевич, доктор медицинских наук, заведующий кафедрой физиологии и зоогигиены ИжГСХА, профессор кафедры гистологии, цитологии и эмбриологии ИГМА, e-mail: devugen@mail.ru

Заиков Геннадий Ефремович, доктор химических наук, профессор ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

УДК 519.6:532.62

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЗУЩЕГО ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. Часть 2. Алгоритмы численного решения

АЛЬЕС М.Ю.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Рассматриваются эволюционные схемы численного решения краевых задач ползущего неньютоновского течения реакционно-способных расплавов полимерных систем.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полимерные неньютоновские расплавы, реокинетика, ползущее течение, краевые задачи, метод конечных элементов, эволюционные численные схемы.

РАСЧЕТ ПОЛЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для области V, ограниченной поверхностью $S = S_T \bigcup S_q$, запишем слабую форму Галеркина для уравнения энергии (см. (15) в [1]) с естественными граничными условиями $-\lambda n^i \nabla_i T\big|_{S_q} = q + \alpha(T - T_{cp})$ на S_q

$$\int_V \lambda \nabla^i T \nabla_i \psi_m dV + \int_V \left[\rho c_p (\partial_t T + \upsilon^i \nabla_i T) - Q_\beta - Q_\tau \right] \psi_m dV + \int_V \left[q + \alpha(T - T_{cp}) \right] \psi_m dV, \qquad (1)$$

и уравнения макрокинетики реакции полимеризации (см. (16) в [1])

$$\int_V \left[\partial_t \beta + \upsilon^i \nabla_i \beta \right] \psi_m dV = \int_V K_\beta e^{-\frac{E}{RT}} \psi(\beta) \psi_m dV, \qquad (2)$$

при некотором известном распределении гидродинамических параметров $\upsilon_i, \ell_{ij}, \tau_{ij}$ (υ_i – скорость, ℓ_{ij} – тензор-градиенты скоростей, τ_{ij} – напряжения сдвига). Здесь S_T, S_q – части границы, на которых задаются соответственно температура и закон теплообмена с окружающей средой; q – плотность теплового потока; α – коэффициент теплообмена; T_{cp} – температура окружающей среды; $\partial_{(\cdot)}$ – частная производная по (•). Заметим, что, так как диффузией степени полимеризации пренебрегается (см. (16) в [1]), то перенос β осуществляется только за счёт движения жидкости. Поэтому самостоятельных граничных условий для β не выставляется. В начальный момент времени t_0 задаётся распределение температуры T_0, степени отверждения β_0, скорости υ_i^0, положение свободной поверхности (исходная область V_0). В данной постановке предполагается, что превалирующим фактором, влияющим на процесс течения, является изменение эффективной вязкости за счет: 1) реализуемых тензор-градиентов скорости течения; 2) изменения температуры и степени полимеризации. Объемные изменения в движущейся среде в связи с изменением температуры и степени полимеризации в данной постановке не учитываются.

Произведя триангуляцию $\wp$ и представив элементные распределения температуры и степени полимеризации в виде (Γ_n – множество узлов элемента n)

$$T = \psi_\ell T_\ell \ , \ \beta = \psi_\ell \beta_\ell \ , \ \ell \bar{\in} \Gamma_n, \qquad (3)$$

будем иметь две взаимосвязанные системы сеточных дифференциальных уравнений относительно неизвестных узловых значений температуры

$$\sum_{n=1}^{N}\Omega_m^{\gamma}\int_{V_n}\rho c_p\partial_t T_\ell\psi_\ell dV_n+\sum_{n=1}^{N}\Omega_m^{\gamma}\int_{V_n}T_\ell\Big[\lambda(\nabla^i\psi_\ell)(\nabla_i\psi_\gamma)+$$

$$+\rho c_p\upsilon^i(\nabla_i\psi_\ell)\psi_\gamma\Big]dV_n+\sum_{n=1}^{N}\Lambda_L^n\Omega_m^{\beta}\int_{S_{qn}}\Big[\alpha T_\ell\psi_\ell+q-\alpha T_{cp}\Big]\psi_\beta dS-$$

$$-\sum_{n=1}^{N}\Omega_m^{\gamma}\int_{V_n}\Big[Q(\psi_\ell\partial_t\beta_\ell+\beta_\ell\upsilon^i\nabla_i\psi_\ell)+Q_\tau\Big]\psi_\gamma dV_n=0, \qquad (4)$$

и степени полимеризации

$$\sum_{n=1}^{N}\Omega_m^{\gamma}\int_{V_n}\Big[\psi_\ell\partial_t\beta_\ell+\beta_\ell\upsilon^i\nabla_i\psi_\ell\Big]\psi_\gamma dV_n=\sum_{n=1}^{N}\Omega_m^{\gamma}\int_{V_n}K_\beta e^{-\frac{E}{RT}}\psi(\beta)\psi_\gamma dV_n \qquad (5)$$

$$\psi(\beta)=(1-\psi_\ell\beta_\ell)(1-c_0\psi_k\beta_k), \qquad (m=1,M;\ell,\gamma,k\bar{\in}\Gamma_n;\beta\bar{\in}B_n)\ ,$$

где N,M - число конечных элементов и узлов в триангуляции $\wp$; Γ_n - множество узлов элемента; L - множество элементов, у которых хотя бы одна грань используется при аппроксимации S_q; B_n - множество узлов элемента, находящихся на S_q; Ω_m^{γ} - логическая процедура

$$\Omega_m^{\gamma}=\begin{cases}1,\text{если узел } \gamma\in\Gamma_n \text{ конечного элемента } n\\ \text{соответствует узлу } m=1,M \text{ триангуляции } \wp\\ 0 \text{ в противоположном случае;}\end{cases} \qquad \Lambda_L^n=\begin{cases}1,\forall n\in L\\ 0,\text{в противоположном случае.}\end{cases}$$

Символ $\bar{\in}$ обозначает, что при суммировании по впереди стоящему немому индексу производится последовательный перебор элементов данного множества; индексом n отличается принадлежность n-му конечному элементу. Граничные условия на S_q являются естественными для уравнения энергии. Граничные условия на S_T : $T\big|_{S_T}=T^*$ удовлетворяются путём непосредственной замены уравнения для соответствующего узла, например m, тождеством $T_m=T_m^*$. Здесь S_T – части поверхности S, на которых задается распределение температуры T_m^*.

Запишем уравнения (4),(5) в виде

$$c_1\dot{T}+K_1T+F-G_1(\dot{\beta},\beta)=0, \qquad (6)$$

$$c_2\dot{\beta}=G_2(\beta,T), \qquad (7)$$

где точка обозначает производную по времени. Воспользовавшись неявной схемой для (6),(7) будем иметь две взаимосвязанные системы алгебраических уравнений относительно температуры $T_{t+\Delta t}$ и степени полимеризации $\beta_{t+\Delta t}$ на временном шаге $t+\Delta t$

$$(c_1+\Delta tK_1)T_{t+\Delta t}=c_1T_t+\Delta t[G_1(\beta_{t+\Delta t},\beta_{t)}-F], \qquad (8)$$

$$c_2\beta_{t+\Delta t}=c_2\beta_t+\Delta tG_2(\beta_{t+\Delta t},T_{t+\Delta t}). \qquad (9)$$

В целях сокращения записи, временная идентификационная метка $t+\Delta t$ у операторов K,G_1,F опущена.

Сеточная задача (8), (9) является нелинейной. Простейшим приемом, при помощи которого может быть решена проблема нелинейности является вычисление правой части в (9) по решению, полученному в предыдущий момент времени

$$c_2\beta_{t+\Delta t} = c_2\beta_t + \Delta t G_2(\beta_t, T_t). \tag{10}$$

Однако отметим, что такой приём эквивалентен применению явной схемы для аппроксимации уравнения макрокинетики (7), которая является лишь условно устойчивой и накладывает очень жесткие ограничения на шаг Δt [2, 3]. Воспользуемся методом простой итерации

$$(c_1 + \Delta t K_1)\overset{s+1}{T}_{t+\Delta t} = c_1 T_t + \Delta t[G_1(\overset{s+1}{\beta}_{t+\Delta t}, \beta_t) - F], \tag{11}$$

$$c_2\overset{s+1}{\beta}_{t+\Delta t} = c_2\beta_t + \Delta t G_2(\overset{s}{\beta}_{t+\Delta t}, \overset{s}{T}_{t+\Delta t}). \tag{12}$$

Из условия локальной сходимости метода для уравнения макрокинетики, обуславливающего нелинейность задачи, имеем следующую оценку допустимого шага по времени в системе (11), (12) (в "вмороженных" координатах)

$$\Delta t < \frac{\exp\left(E/RT\right)}{K_\beta[1 + c_0(1 - 2\beta_{t+\Delta t})]}. \tag{13}$$

Здесь отметим, что в рассматриваемых задачах шаг Δt во многих случаях целесообразно определять исходя из кинематического условия на свободной поверхности и выставлять в (8), (9) в качестве заданного параметра, определяемого гидродинамикой процесса, геометрией стенок. В этом случае удовлетворение условию (13), как показали расчёты, как правило, оказывается обременительным с точки зрения вычислительных затрат. Невыполнение же условия приводит к возникновению неустойчивости сначала для полей β, а затем расходится всё решение. Для преодоления указанных трудностей введём вместо сеточного аналога уравнения макрокинетики на слое $t + \Delta t$ (9) следующее эволюционное уравнение

$$\partial_{\xi_f}\beta_{t+\Delta t} + c_2\beta_{t+\Delta t} = c_2\beta_t + \Delta t G_2(\beta_{t+\Delta t}, T_{t+\Delta t}), \tag{14}$$

$$\xi_f = 0 \quad \beta_{t+\Delta t} = \beta_t,$$

где ξ_f – фиктивное безразмерное время.

Аппроксимируя (14) по явной схеме с шагом $\Delta\xi_f > 0$, запишем следующий итерационный алгоритм решения задачи (8), (9)

$$(c_1 + \Delta t K_1)\overset{s+1}{T}_{t+\Delta t} = c_1 T_t + \Delta t[G_1(\overset{s+1}{\beta}_{t+\Delta t}, \beta_t) - F], \tag{15}$$

$$\overset{s+1}{\beta}_{t+\Delta t} = \overset{s}{\beta}_{t+\Delta t} - \Delta\xi_f[c_2(\overset{s}{\beta}_{t+\Delta t} - \beta_t) - \Delta t G_2(\overset{s}{\beta}_{t+\Delta t}, \overset{s}{T}_{t+\Delta t})]. \tag{16}$$

Из условия локальной сходимости разностного аналога эволюционного уравнения для $\beta_{t+\Delta t}$ (в "вмороженных" координатах) имеем следующую оценку области допустимых значений итерационного параметра $\Delta\xi_f$, обеспечивающего сходимость процесса (15), (16)

$$\Delta\xi_f < \frac{2}{1 + \Delta t K_\beta \exp\left(-\dfrac{E}{RT_{t+\Delta t}}\right)[1 + c_0(1 - 2\beta_{t+\Delta t})]}. \tag{17}$$

Численные расчёты показали, что алгоритм (15), (16) при выполнении условия (17), которое удовлетворяется без каких-либо практических трудностей, обеспечивает всегда устойчивое сходящееся решение.

Рассмотрим теперь вопрос об аппроксимации конвективных членов. При использовании симметричных функций для аппроксимации конвективных членов в уравнении энергии и макрокинетики получаемое численное решение, как показали расчёты, часто является неустойчивым в областях, прилегающих к границам области, на которые натекает среда. Для получения устойчивого решения известно несколько способов. Самым простым (в некоторых случаях единственным) является измельчение расчётной сетки конечных элементов. Другим способом является применение схем против потока. Применительно к методу конечных элементов схема против потока может быть реализована путём представления конвективного члена производной по направлению и использования аппроксимаций типа конечно-разностных [4, 5]. В качестве направления выбирается направление, противоположное вектору скорости в данной расчётной точке области. Такой метод, однако, приводит к появлению дополнительных узлов и сложным аппроксимационным выражениям.

Другой способ реализации схемы против потока в методе конечных элементов заключается в использовании тензора коэффициента диффузии (вязкости, теплопроводности), который имеет несколько большие значения в направлении против вектора скорости [6]. Такой способ лишён эффекта появления большой схемной вязкости, присущего схемам против потока, но он достаточно сложен в реализации.

При использовании метода взвешенных невязок могут быть также использованы весовые функции, имеющие смещение в направлении против потока [4,6]. Такой способ введения схемы против потока, как и перечисленные выше, приводит к несимметричной матрице коэффициентов конечно элементных уравнений.

Воспользуемся следующей аппроксимацией [7]. При вычислении вкладов конвективных членов в систему проекционно-сеточных уравнений для узла ℓ конечно-элементной сетки вместо значений T_ℓ , β_ℓ принимаются значения $T_\upsilon, \beta_\upsilon$ в точке, расположенной на расстоянии $|\vec{\upsilon}_\ell|\Delta t$ в направлении, противоположном узловой скорости υ_ℓ . При этом, в качестве $T_\upsilon, \beta_\upsilon$ принимаются значения, полученные на предыдущем временном слое. Такой способ в совокупности с измельчением сетки конечных элементов, как показали расчёты, позволяет получать устойчивое решение. Расчёты показали также, что в областях значительных градиентов полей T и β схемы против потока сглаживают получаемое решение. В этих случаях получение удовлетворительного результата возможно только путём измельчения сетки.

РЕШЕНИЕ СВЯЗАННЫХ ЗАДАЧ ГИДРОРЕОДИНАМИКИ И ТЕПЛООБМЕНА

Решение задачи гидродинамики реакционного формования полимерных изделий сводится к решению двух взаимосвязанных систем нелинейных сеточных уравнений относительно скорости υ_i и давления p (см. (10),(11) в [8]), температуры T и степени полимеризации β (4),(5). Распределение температурно-конверсионных полей зависит от реализуемой картины течения. С другой стороны, температура и степень полимеризации существенно влияют на эффективную вязкость полимерной массы.

Решение гидродинамической части задачи при фиксированных распределениях температуры и степени полимеризации обсуждалось в [8]. Выше были рассмотрены способы получения устойчивых сходящихся решений уравнений энергии и макрокинетики реакций полимеризации при неизменном распределении скорости по области интегрирования.

Рассмотрим возможные алгоритмы совместного решения нелинейной системы гидродинамических уравнений и нелинейной системы температурно-конверсионных уравнений в момент времени $t+\Delta t$. Совместное решение систем существенно усложняется тем, что положение свободной поверхности, а, следовательно, и область интегрирования, в момент времени $t+\Delta t$ является так же неизвестным задачи. Определение положения свободной поверхности на данном временном шаге с помощью какого-либо итерационного процесса в совокупности с итерационными схемами определения других неизвестных приводит к чрезвычайно сложным и трудоёмким алгоритмам решения задачи. Реализация таких алгоритмов сопряжена с очень большими затратами счётного времени. Практически реальным, с этой точки зрения, является определение формы свободной поверхности по известному распределению скорости с предыдущего шага по времени. Тогда решение систем проекционно-сеточных уравнений будет осуществляться при известном положении свободной поверхности. Форма свободной границы аппроксимируется сторонами прилегающих к ней конечных элементов, её новое положение будет определяться следующим кинематическим соотношением

$$x_{i\ell}(t+\Delta t)=x_{i\ell}(t)+\upsilon_{i\ell}(t)\Delta t\,,\ \ell=1,S\,, \tag{18}$$

где S – число узлов, лежащих на свободной границе.

Системы гидродинамических и температурно-конверсионных уравнений являются нелинейными и для решения каждой из них используются эволюционные численные схемы, изложенные в [8] и выше (см. (14)). При совместном решении этих систем возможно объединение итераций по нелинейностям каждой системы в один итерационный процесс следующим образом. При известном начальном приближении температуры, степени полимеризации и скорости производится одна итерация для уравнений энергии и макрокинетики. По полученным распределениям температуры и степени полимеризации вычисляются реологические параметры жидкости и отыскивается приближённое распределение скорости и давления на первой итерации по нелинейности уравнения движения и удовлетворения условию несжимаемости. Затем производится следующая итерация в системе температурно-конверсионных уравнений и т.д.

Однако, нелинейность гидродинамических уравнений не связана явно с решением уравнений энергии и макрокинетики, а нелинейность последних также не связана явно с решением задачи гидродинамики. Поэтому такой алгоритм, как показали расчёты, имеет медленную сходимость при неудачном начальном приближении.

Более эффективным является следующий алгоритм. Начальное приближение температуры и степени полимеризации используется для определения значений реологических параметров и проводится цикл итераций для уравнения движения и условия несжимаемости. После удовлетворения условиям точности по скорости и давлению выполняется цикл итераций по нелинейности температурно-конверсионной системы уравнений с использованием полученного приближённого распределения скорости. Полученное поле температуры и степени полимеризации используется для поправки реологических параметров и выполняются итерационные циклы следующего приближения.

При достаточно малых шагах Δt, как показали расчёты, можно без потери в точности выполнять только по одному циклу итераций описанного выше алгоритма на данном временном слое, если для решения одной из проекционно-сеточных систем использовать решение другой системы с предыдущего шага по времени. Как правило, расчётный шаг по времени определяется гидродинамикой процесса и геометрией стенок из соотношения (18) при условии допустимого перемещения фронта свободной поверхности на величину, не превышающую минимальный по области шаг конечно-элементной сетки. Получаемые при этом значения шагов по времени являются много меньшими характерных времен тепловых τ_c и химических τ_p взаимодействий $\Delta t \ll \tau_c \sim L^2\rho c_p\lambda^{-1}$, $\Delta t \ll \tau_p \sim \exp(E/RT)(K_\beta c_0)^{-1}$.

Кроме того, на каждом шаге по времени решается стационарное уравнение движения. Поэтому без потери точности, как показали расчёты, можно построить следующую схему вычисления скорости, давления, температуры, степени полимеризации на данном временном шаге.

Сначала решается система уравнений движения и неразрывности, реологические параметры в которой вычисляются по значениям температуры и степени полимеризации, снесенным с предыдущего временного шага. После достижения требуемой точности в итерационном процессе решения нелинейного уравнения движения и выполнения условия несжимаемости, полученное распределение скорости используется для решения систем нелинейных сеточных уравнений энергии и кинетики полимеризации. После этого решение задачи на данном временном шаге считается найденным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альес М.Ю. Математическое моделирование ползущего течения расплавов полимерных систем. Часть 1. постановка задачи // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 2. С. 208-213.
2. Рихтмайер Р., Мортон К. Разностные методы решения краевых задач. М. : Мир, 1972. 420 с.
3. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М. : Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
4. Thomasset F. Implementation of Finite Element Methods for Navier-Stokes Equation. New York : Springer-Veklag, 1981. 159 p.
5. Bristeau M.O., Glowinsky R., Periaux J., Perrier P., Pironneau O. A Finite Element Approximation of Navier-Stokes Equations for Incompressible Viscous Fluids // Proceedings of IUTAM Symposium: Springer-Verlag. 1980. P. 78.
6. Leonard B.P. A Stable and Accurate Modelling Procedure Based on Quadratic Upstream Interpolation // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 1979. V. 19(1). P. 59-98.
7. Bonque J.P., Ibler B., Labadie G. A Finite Element Method for Navier-Stokes Equations // Proceedings of Int. Conf. Numer. Meth. in Non-Linear Problems. 1980. V. 1. P. 709.
8. Альес М.Ю. Эволюционные схемы численного решения нелинейных краевых задач неньютоновских ползущих течений // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 2. С. 193-200.

MATHEMATICAL MODELING CREEPING MELT FLOW POLYMER SYSTEMS.
Part 2. Algorithms for numerical solution

Alies M.Yu.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. We consider the phenomenological descriptions and differential formulation of the problem creeping non-Newtonian flow of reactive melt polymer systems.

KEYWORDS: non-Newtonian polymer melts reokinetika, creeping flow, boundary value problems, finite element method, numerical evolutionary scheme.

Альес Михаил Юрьевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел. 89128563824, e-mail: aliesmy@mail.ru

УДК 535.33, 535.34, 535-47

ИК- И КР-СПЕКТРЫ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЕВЫХ РЕЗИСТИВНЫХ ПЛЁНОК, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ЗНАКУ ЦИРКУЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА

[1]МИХЕЕВ К.Г., [2]АКСЕНОВА В.В., [1]САУШИН А.С., [1]МИХЕЕВ Г.М.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132

АННОТАЦИЯ. Представлены результаты исследования серебро-палладиевых резистивных плёнок, чувствительных к знаку циркулярной поляризации света, с помощью инфракрасной (ИК) и рамановской (КР) спектроскопии. Плёнки получены из специальной пасты при различных температурах вжигания. На КР-спектрах плёнок, полученных при температуре вжигания 878 К, обнаружена линия рассеяния, соответствующая колебательной моде B_{1g} оксида палладия. Установлено, что частотный сдвиг и ширина линии рассеяния зависят от плотности мощности возбуждающего излучения. Показано, что интенсивность обнаруженной КР-линии уменьшается при увеличении температуры вжигания плёнки. На основе анализа ИК-спектров установлено, что значительный вклад в их картину дают колебания оксидов, входящих в состав исходной пасты, при этом колебания оксида палладия в явном виде не проявляются.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: спектроскопия комбинационного рассеяния света, инфракрасная спектроскопия, серебро-палладиевая плёнка, оксид палладия, поляризация света.

ВВЕДЕНИЕ

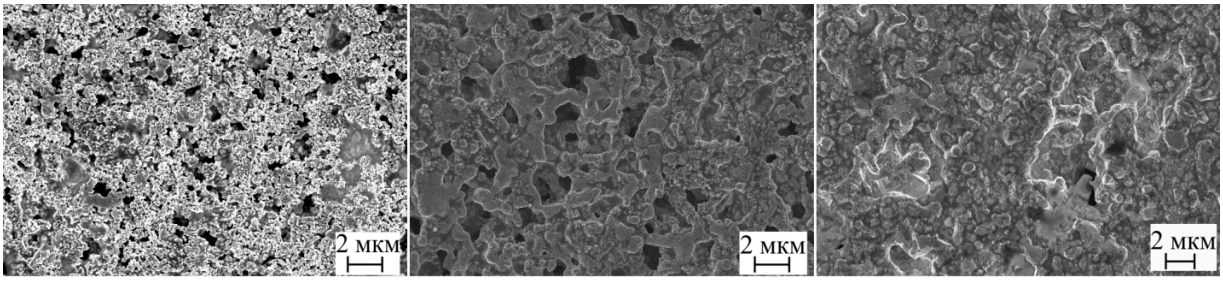
Серебро-палладиевые (Ag/Pd) резистивные плёнки имеют стабильные электрические параметры во времени и широко применяются в электронике для получения гибридных микросхем, многокристальных модулей, сборок интегральных микросхем, а также в качестве пассивных электронных компонентов, таких как резисторы, индуктивные элементы и многослойные конденсаторы [1, 2]. Нами было показано, что их можно использовать в качестве фотовольтаических преобразователей, чувствительных к изменению направления волнового вектора падающего излучения, работающих в широком спектральном диапазоне [3]. Кроме этого, недавно стало известно, что в Ag/Pd резистивных плёнках наблюдается циркулярный эффект увлечения, приводящий к генерации фотовольтаического тока, зависящего от эллиптичности и знака циркулярной поляризации [4 – 6]. Этот эффект позволяет однозначно определять знак циркулярной поляризации по полярности фототока (фото-ЭДС) в диапазоне длин волн от 529 до 2940 нм, что может быть использовано для разработки и создания быстродействующих датчиков, способных по полярности лишь одного зарегистрированного фотовольтаического импульса определять знак циркулярной поляризации падающего импульсного излучения в широком диапазоне длин волн [7, 8].

Согласно результатам исследования рентгеноструктурного анализа основными компонентами Ag/Pd плёнок являются твёрдый раствор AgPd, PdO с небольшой примесью Ag_2O и некоторые высшие оксиды [9]. Было также установлено, что фотовольтаические свойства Ag/Pd плёнок напрямую зависят от их фазового состава, который определяется температурой вжигания, а именно от количественного содержания в нём оксида палладия [9]. В связи с этим, представляет интерес идентификация оксида палладия и других компонентов, входящих в состав плёнок, полученных при различных температурах вжигания, другими методами анализа поверхности. Таким методами являются КР- и ИК-спектроскопия. Эти методы не разрушают образец и не требуют его предварительной обработки, и сам процесс получения спектров непродолжителен.

Целью данной работы является исследование ИК- и КР-спектров Ag/Pd резистивных плёнок и установление возможности применения колебательной спектроскопии для определения фазовых составляющих исследуемых плёнок, ответственных за их чувствительность к знаку циркулярной поляризации света.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Серебро-палладиевые резистивные плёнки были получены с использованием технологии [10], основанной на вжигании на поверхность диэлектрической подложки пасты ПР-50, в состав которой входят оксид серебра, палладий при трёх различных температурах 878, 1013 и 1113 К. Подробно этот метод описан в [11]. Толщина плёнок составляла около 20 мкм. Особенностью исследуемых плёнок является их сложный фазовый состав, поскольку исходная резистивная паста состоит из функциональной, конструкционной и технологической составляющих. Функциональная составляющая состоит из оксида серебра (Ag_2O) и палладия, а конструкционная составляющая представлена мелкодисперсными частицами стекла. В результате вжигания резистивной пасты в подложку образуется плёнка с квазиоднородным распределением частиц функциональной фазы. На рис. 1 представлены изображения Ag/Pd резистивных плёнок, полученных при трёх различных температурах вжигания, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ-изображения). Из этого рисунка видно, что пористость плёнок уменьшается с увеличением температуры вжигания.



***а*)** ***б*)** ***в*)**

Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности резистивных Ag/Pd плёнок, полученных при различных температурах вжигания: 878 К (*а*), 1013 К (*б*), 1113 К (*в*)

КР-спектры образцов снимались на Рамановском спектрометре Labram HR800, возбуждающем на длине волны гелий-неонового лазера 632,8 нм. Для получения спектра лазерное излучение фокусировалось на исследуемую плёнку, расположенную на координатном столике, с использованием объектива с увеличением в 100 раз (×100). Максимальная мощность возбуждающего лазерного излучения на выходе объектива составляла 8 мВт, а диаметр лазерного пятна на поверхности плёнки – 5 мкм. В результате плотность мощности в области лазерного воздействия на плёнку не превышала 50 кВт/см^2.

ИК-спектры образцов снимались на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (ООО «Мониторинг», С.-Петербург) в диапазоне длин волн 450÷4000 см$^{-1}$ с разрешением 1 см$^{-1}$ и накоплением 14 сканов. Для получения спектров отражения использовалась приставка зеркального отражения с углом падения 10°. Измерение отражающей способности плёнок проводилось относительно стандарта со 100%-ной отражающей поверхностью (зеркала с золотым покрытием). При снятии ИК-спектра образца часть потока электромагнитной энергии отражается от его поверхности, а часть проникает в образец. Относительное количество отражённого и прошедшего излучения зависит от коэффициентов преломления двух сред и угла падения. Таким образом, спектры, полученные при зеркальном отражении, представляют собой суперпозицию спектров отражения и пропускания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния света Ag/Pd плёнок, полученных из одной резистивной пасты ПР-50 [9] при разных температурах вжигания. Видно, что в спектре плёнки, полученной при температуре вжигания 878 К, в области длин волн от 450 до 800 см$^{-1}$ ярко проявляется линия рассеяния, т.е. пик с частотным сдвигом 649 см$^{-1}$. Согласно литературным данным [12, 13], линия рассеяния с частотным сдвигом 649 см$^{-1}$ соответствует колебательной моде B_{1g} оксида палладия, входящего в состав исследуемой плёнки. Этот же пик присутствует в спектре плёнки, полученной при температуре вжигания 1013 К, но меньшей интенсивности. В спектре плёнки, полученной при температуре вжигания 1113 К, в области частотных сдвигов от 450 до 800 см$^{-1}$ указанная линия рассеяния отсутствует (рис. 2, спектр *3*). Следовательно, можно сделать вывод, что с повышением температуры вжигания содержание оксида палладия в составе исследуемой плёнки снижается, так как известно, что интенсивность линии в спектре КРС отражает количество вещества, колебания молекул которого вызывают этот частотный сдвиг [14]. Таким образом, эти результаты подтверждают данные рентгеноструктурных исследований и термодинамического анализа, проведённых ранее [9], о том, что содержание оксида палладия в Ag/Pd плёнках существенно зависит от температуры вжигания исходной пасты.

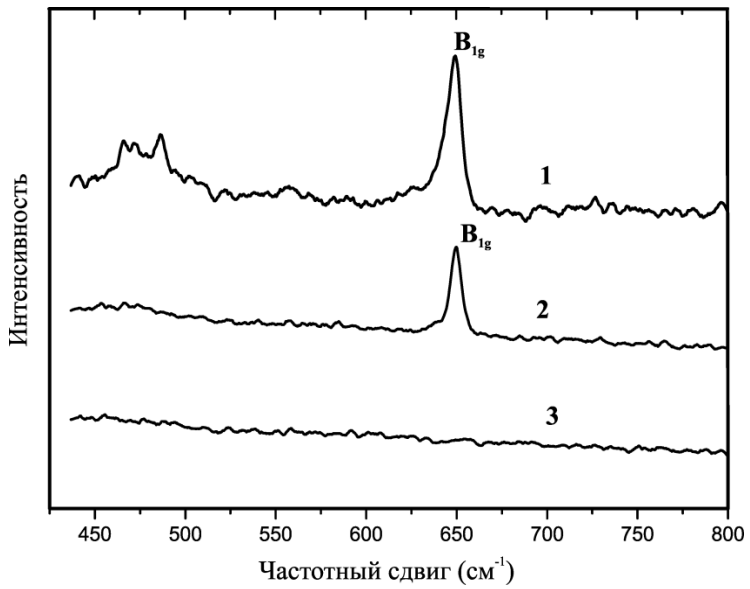


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния Ag/Pd плёнок, полученных из резистивной пасты ПР-50 при различных температурах вжигания: *1* – 878 К, *2* – 1013 К, *3* - 1113 К. Плотность мощности возбуждающего излучения 0,5 кВт/см^2

Помимо частотного сдвига, соответствующего оксиду палладия, в спектре исследуемых плёнок наблюдаются небольшие сдвиги в области длин волн от 450 до 500 см$^{-1}$, которые соответствуют оксидам, входящим в состав конструкционной составляющей плёнок (SiO_2, ZnO, Ag_2O) [15–17]. С увеличением температуры вжигания плёнок интенсивность этих пиков уменьшается, что свидетельствует об уменьшении содержания исходных оксидов, содержащихся в используемой пасте. Согласно работе [9] это объясняется появлением высших оксидов.

На рис. 3 представлены КР-спектры Ag/Pd резистивных плёнок, синтезированных при температурах 878 К (*а*) и 1013 К (*б*), снятые при различных мощностях возбуждающего лазерного излучения. Видно, что с повышением мощности возбуждающего лазерного излучения частотный сдвиг моды B_{1g} оксида палладия уменьшается до 628 см$^{-1}$, а её полуширина увеличивается для обеих плёнок (см. рис. 3, *в, г*). Этот эффект можно объяснить локальным нагревом плёнки под действием лазерного излучения. Важно отметить, что

наблюдаемое явление является обратимым, т.е. при уменьшении мощности возбуждающего лазерного излучения, мода B_{1g} оксида палладия смещается в обратную сторону, а её полуширина уменьшается до первоначального значения. Следовательно, разрушения плёнок под действием лазерного излучения при плотности мощности до 50 кВт/см^2 не происходит.

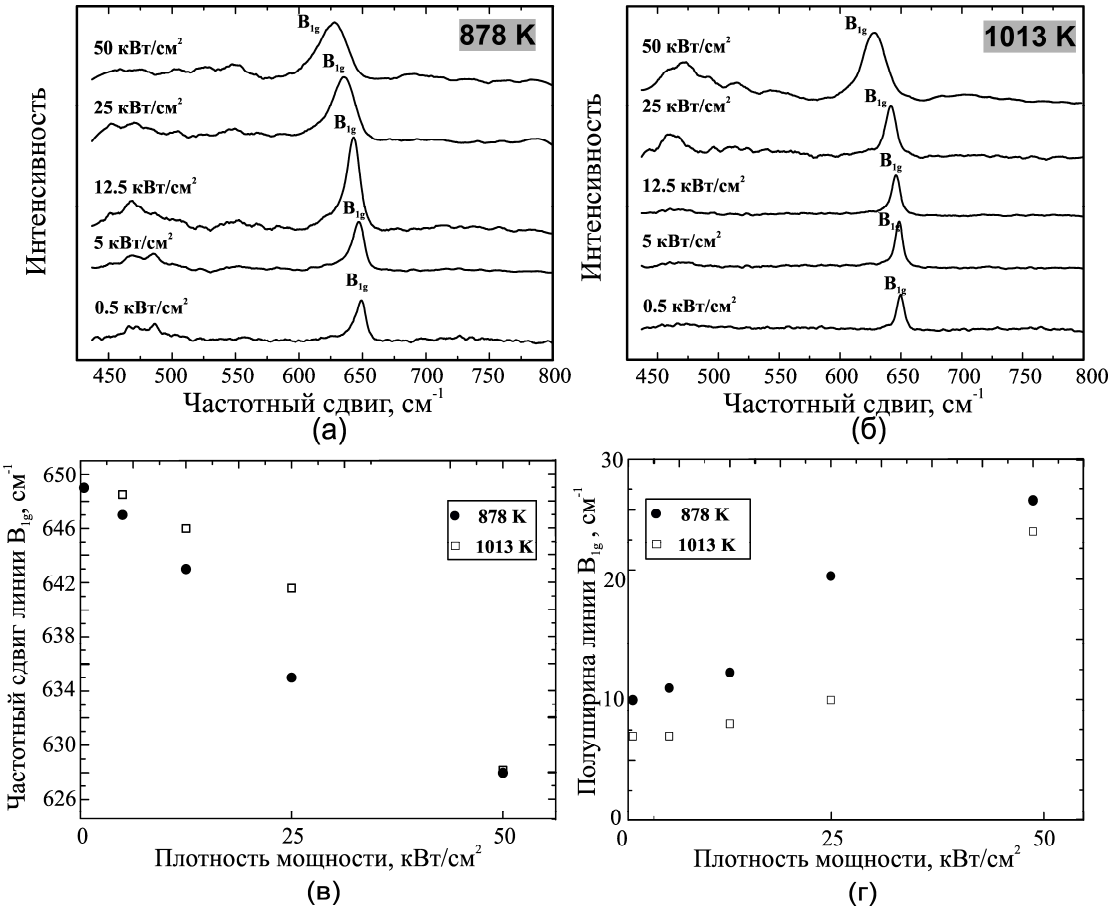


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света Ag/Pd плёнок, полученных при температурах вжигания 878 (*а*) и 1013 K (*б*), при различной плотности мощности возбуждающего лазерного излучения; (*в*) частотный сдвиг линии B_{1g} в зависимости от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения; (*г*) полуширина линии B_{1g} в зависимости от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения

На рис. 4 представлены спектры отражающей способности плёнок, полученных при различных температурах вжигания. Характерной особенностью ИК-спектров отражения Ag/Pd плёнок является присутствие широкой полосы поглощения в области длин волн 800 – 1200 см$^{-1}$, обусловленной асимметричными валентными колебаниями ν_{as}(–Si-O-) соединений, содержащих группу Si_nO_m. В низкочастотной области спектра поглощение при ~ 600 см$^{-1}$ вызвано симметричными валентными колебаниями ν_s(Si-O) в SiO_2 [18]. Слабая интенсивность отражения и широкие полосы могут быть следствием перераспределения интенсивностей зеркальной и диффузной компонент отражения, с ослаблением вклада последней. Если излучение рассеивается от внутренней части образца (оксидов серебра и палладия), как в случае наличия наполнителя в объёме образца, то наряду с отражением Френеля имеет место диффузное отражение. В нашем случае в качестве наполнителя выступает расплавленная и затвердевшая после охлаждения конструкционная составляющая резистивной пасты. Как показали исследования методом рентгеновской дифракции [9] плёнка, образующаяся при температуре вжигания 878 К, содержит аморфную фазу. При увеличении температуры вжигания на дифрактограмме появляются новые кристаллические фазы, предположительно как результат фазового перехода. Широкие и малоинтенсивные пики на ИК-спектре могут быть связаны с наличием аморфной

составляющей. После повышения температуры вжигания до 1013 К как следствие кристаллизации в спектре появляются хорошо различимые пики в области 800 – 1000 см$^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям соединений, содержащих (-Si_nO_m-), например, $ZnSiO_4$ (~ 1060 см$^{-1}$) [19]. Высокая пористость плёнок [9], при которой структура становится сильно рассеивающей, тоже вносит вклад в уширение полос и уменьшение интенсивности отражения.

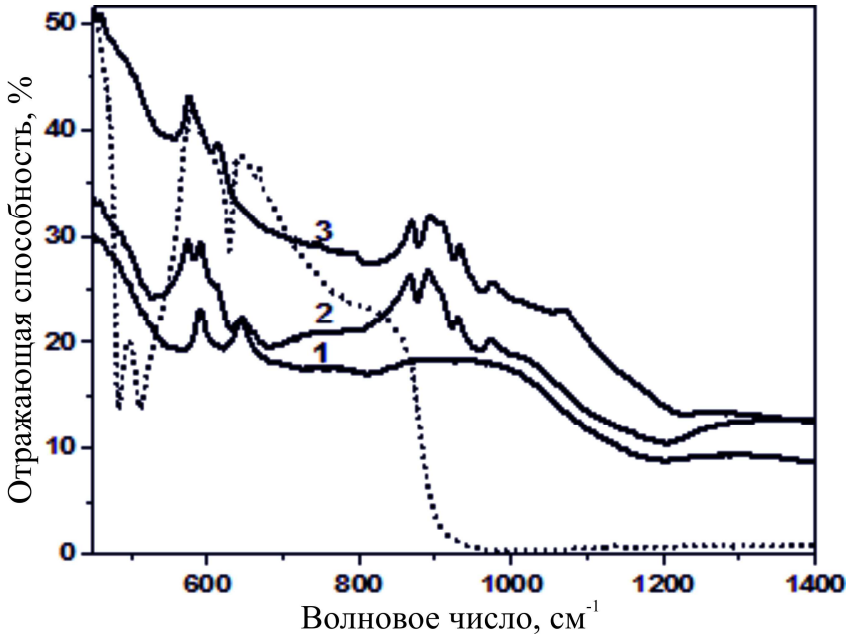


Рис. 4. Спектры отражения плёнок, полученных из резистивной пасты ПР-50 при температурах вжигания: *1* – 878 К, *2* – 1013 К, *3* – 1113 К. Пунктирной линией нанесён спектр подложки (Al_2O_3)

Поглощение в области 500 – 750 см$^{-1}$ трудно поддаётся однозначной интерпретации, поскольку может являться следствием колебаний оксидов серебра (Ag_2O – ~ 540 см$^{-1}$; Ag_2O_2 – ~ 520, 556 см$^{-1}$) или оксидов титана (TiO_2 – ~ 540, ~ 570, 660 см$^{-1}$; 500 – 750 см$^{-1}$) [18]. Поглощение в низкочастотной области спектра можно отнести колебаниям оксидов палладия: PdO (610, 670 см$^{-1}$), PdO_2 (640, 715 см$^{-1}$) и Pd_3O (535 см$^{-1}$) [20]. Поглощение при ~ 570 см$^{-1}$ приписывается к колебаниям $PbTiO_3$ [19]. Интенсивность полосы 620 – 630 см$^{-1}$, обусловленной, в том числе и присутствием оксида палладия, максимальна у образца плёнки с температурой вжигания 878 К. При температуре вжигания 1013 К интенсивность поглощения значительно уменьшается, а ИК-спектр плёнки, полученной при температуре 1113 К, в этой области не имеет полос поглощения.

При интерпретации ИК-спектров Ag/Pd резистивных плёнок следует учитывать, что обычно при внешнем отражении падающий луч проникает в образец на глубину 10 – 20 мкм. Таким образом, глубина проникновения электромагнитного излучения может составлять величину, сопоставимую с толщиной исследуемых плёнок (20 мкм). Это позволяет предположить присутствие в спектре отражения полос поглощения подложки (Al_2O_3).

Отнесения полос осложняются ещё и тем, что свойства среды (стекла), окружающей мелкодисперсные частицы оксидов, могут иметь существенное влияние на их электронные и оптические свойства, такие как коэффициенты отражения и поглощения. При увеличении температуры отжига в низкочастотной области спектров отражения так же, как и в области колебаний оксидов кремния, наблюдается увеличение интенсивности и расщепление пиков. ИК-спектры обычно чувствительны к кристалличности анализируемого материала. Интенсивность зеркального отражения увеличивается с ростом степени упорядочения материала. Изменения характера спектральной зависимости от температуры вжигания хорошо согласуются с данными рентгеновской дифракции [9].

Таким образом, в результате исследования ИК- и КР-спектров серебро-палладиевых резистивных плёнок выяснено, что ИК-спектроскопия является малоинформативной с точки зрения определения оксида палладия, ответственного за чувствительность пленок к знаку циркулярной поляризации света, в то время как КР-спектроскопия отлично справляется с этой задачей.

ВЫВОДЫ

В ходе работы было установлено, что применение ИК-спектроскопии для исследования фазового состава Ag/Pd резистивных плёнок и идентификации в нём оксида палладия осложняется присутствием в составе плёнок конструкционной составляющей, многие компоненты которой могут вызывать поглощение в области 500 – 750 $см^{-1}$ (именно в этой области находится пик поглощения PdO). Кроме этого, глубина проникновения падающего луча в образец составляет величину, сопоставимую с толщиной исследуемых плёнок, что предполагает присутствие в спектре отражения полос поглощения подложки. Применение же КР-спектроскопии, напротив, позволяет довольно чётко идентифицировать как наличие в Ag/Pd резистивных плёнках оксида палладия, так и оксидов, входящих в состав конструкционной составляющей этих плёнок. Кроме этого, в результате исследования плёнок с помощью КР-спектроскопии было установлено, что с повышением мощности возбуждающего лазерного излучения до 50 $кВт/см^2$ частотный сдвиг колебательной моды B_{1g} оксида палладия уменьшается, а соответствующая полуширина линии рассеяния увеличивается, что связано с локальным нагревом плёнки под действием лазерного излучения. При этом реверсное уменьшение мощности возбуждающего лазерного излучения приводит к восстановлению первоначальных значений частотного сдвига и ширины линии рассеяния, полученных при плотности мощности 0,5 $кВт/см^2$. Следовательно, можно сделать вывод, что воздействие на Ag/Pd плёнки лазерного излучения с плотностью мощности до 50 $кВт/см^2$ не приводит к её деградации и необратимым изменениям её свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №13-08-01031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Melan E.H. Stability of palladium oxide resistive glaze films // Microelectron. Reliab. 1967. V. 6, № 1. P. 53-65.
2. Wang S.F., Dougherty J.P. Silver-palladium thick-film conductors // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77, № 12. P. 3051–3072.
3. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Александров В.А. Светоиндуцированная эдс в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в Журнал технической физики. 2010. Т. 36, № 14. С. 79-87.
4. Михеев Г.М., Александров В.А., Саушин А.С. Наблюдение циркулярного фотогальванического эффекта в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в Журнал технической физики. 2011. Т. 37, № 12. С. 16-24.
5. Саушин А.С., Михеев Г.М. Влияние поляризации излучения на параметры фотовольтаических импульсов в наноструктурированных серебро-палладиевых резистивных плёнках // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 1. С. 127-137.
6. Михеев Г.М., Саушин А.С., Зонов Р.Г. и др. Спектральная зависимость циркулярного фототока в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в Журнал технической физики. 2014. Т. 40, № 10. С. 37-45.
7. Михеев Г.М., Саушин А.С., Ванюков В.В. Фототок в резистивных пленках Ag/Pd, зависящий от знака циркулярной поляризации ИК лазерного излучения // Квантовая электроника. 2015. Т. 45, № 7. С. 635-639.
8. Саушин А. С., Михеев К. Г., Михеев Г. М. Применение четвертьволновой пластины для исследования циркулярного фототока в наноструктурированных материалах в широком спектральном диапазоне // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 2. С. 305-312.
9. Михеев Г.М., Саушин А.С., Гончаров О.Ю. и др. Влияние температуры вжигания на фазовый состав , фотовольтаический отклик и электрические свойства резистивных Ag/Pd пленок // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, № 11. С. 2212-2218.
10. Wang S.F., Huebner W. Thermodynamic modeling of equilibrium subsolidus phase relations in the Ag-Pd-O_2 system // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74, № 6. P. 1349-1353.

11. Larry J., Rosenberg R., Uhler R. Thick-film technology: An introduction to the materials // IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol. 1980. V. 3, № 2. P. 211-225.
12. McBride J.R., Hass K.C., Weber W.H. Resonance-Raman and lattice-dynamics studies of single-crystal PdO // Phys. Rev. B. 1991. V. 44, № 10. P. 5016-5028.
13. Weber W.H., Baird R.J., Graham G.W. Raman investigation of palladium oxide, rhodium sesquioxide and palladium rhodium dioxide // J. Raman Spectrosc. 1988. V. 19, № 4. P. 239-244.
14. McCreery R.L. Raman spectroscopy for chemical analysis. New-York : A Wiley-interscience publication, 2000. 437 p.
15. Schumm M. ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping , and nanostructures. Doctoral thesis on physics. Stuttgart, 2008. 193 p.
16. Gillet P., Cleac'h A.L. High-temperature Raman spectroscopy of SiO_2 and GeO_2 polymorphs: anharmonicity and thermodynamic properties at high temperatures // J. Geophys. Res. 1990. V. 95, № B13. P. 635-655.
17. Martina I., Wiesinger R., Schreiner M. Micro-Raman characterisation of silver corrosion products : Instrumental set up and reference // e-Preservation Sci. 2012. V. 9. P. 1-8.
18 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. М. : Мир, 1991. 536 с.
19. Richard A.N., Ronald O.K. Handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts // In book Infrared spectra of inorganic compounds. V. 4. New York : Academic Press and London, 1971. P. 1-18 p.
20. Josep M. et al. XPS and IR (ATR) Analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods // Surf. Interface analysis. 1988. V. 11, № 8. P. 447-449.

IR- AND RAMAN SPECTRA OF SILVER-PALLADIUM RESISTIVE FILMS SENSITIVE TO THE LIGHT CIRCULAR POLARIZATION SIGN

[1]Mikheev K.G., [2]Aksenova V.V., [1]Saushin A.S., [1]Mikheev G.M.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The Raman and infrared studies of silver-palladium resistive films sensitive to the light circular polarization sign are presented. The films are produced from a special paste at different burning temperatures. In the Raman spectra of the films obtained at the burning temperature of 878 K the scattering line with corresponding to the oxide palladium vibrational mode B_{1g} is found. It is established that both the Raman shift and the scattering line width depend on the exciting radiation power density. It is shown that the scattering line intensity observed decreases with the increasing of the burning temperature of the film. Based on the reflection infrared spectra analysis it is established that the significant contribution to their picture yield the vibrations of the oxides containing in the initial paste, herewith the palladium oxide vibrations do not appear explicitly.

KEYWORDS: Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, silver-palladium film, palladium oxide, light polarization.

Михеев Константин Георгиевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: k.mikheev@udman.ru

Аксенова Валерия Викторовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ФТИ УрО РАН, e-mail: valeria.aksenova@yandex.ru

Саушин Александр Сергеевич, аспирант ИМ УрО РАН, e-mail: alex@udman.ru

Михеев Геннадий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией лазерных методов исследований ИМ УрО РАН, тел. (3412)21-89-55, e-mail: mikheev@udman.ru

УДК 669.054.8:628.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ОСАДКАМИ СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

ПЕТРОВ В.Г.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Определены кинетические характеристики взаимодействия растворов серной кислоты с осадками сточных вод, загрязненными примесями тяжелых металлов. Предложен механизм взаимодействия, предполагающий реакции с неорганическими и органическими соединениями осадка. Установлены различия взаимодействия кислоты с различными частями осадка. Работа посвящена изучению возможности использования растворов серной кислоты для решения проблемы утилизации загрязненных осадков.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: осадки сточных вод, тяжелые металлы, растворы серной кислоты, кинетические характеристики взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Осадки сточных вод (ОСВ) промышленных предприятий и муниципальных очистных сооружений крупных промышленных центров часто содержат повышенное количество тяжелых металлов (ТМ), в основном, из-за неэффективной защиты сточных вод предприятий от попадания в них металлов [1 – 3]. Утилизация таких осадков является сложной экологической и технической задачей, поскольку исключается использование их в качестве органических удобрений, несмотря на большое количество ценных, с этой точки зрения, веществ в них, из-за возможного загрязнения почвы и сельскохозяйственной продукции ТМ [4, 5]. Содержание в ОСВ таких макропримесей ТМ, как Zn, Ni, Cr, Cu, Mn и др., может колебаться от 0,001 – 0,01 % масс. Наиболее эффективно в этом случае для выделения этих металлов из осадка могут использоваться гидрометаллургические схемы переработки с использованием кислотных реагентов. Такие методы извлечения часто применяют при добыче цветных и редких металлов из различных руд с низким содержанием металлов [6, 7].

Работа посвящена изучению возможности использования растворов серной кислоты для решения проблемы утилизации ОСВ биологической очистки с повышенным содержанием тяжелых металлов. В работе проведен расчет кинетических характеристик такого взаимодействия для муниципальных ОСВ г. Ижевска.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Изучение выделения ТМ из ОСВ растворами серной кислоты проводили следующим образом. Навеска вещества определенной влажности помещалась в раствор серной кислоты, термостатированный при определенной температуре. Смесь перемешивалась в течение некоторого времени, после чего производилась фильтрация смеси на лабораторном вакуум-фильтре. Затем проводили анализ твердой фазы на содержание металлов по описанным ранее методикам. Анализ твердой фазы производился с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском бездифракционном анализаторе «КРАБ-ЗУМ». Анализируемый материал находился в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 100 – 105 °С, затем он растирался в фарфоровой ступке и просеивался через набор сит. Для анализа отбиралась фракция размером 200 меш. После этого проба вещества помещалась в кювету, уплотнялась и выравнивалась. Кювета помещалась в прибор и замерялась интенсивность характеристического излучения образца. Предварительно были подготовлены калибровочные зависимости, по которым определялось содержание элемента в пробе. Содержание металлов в жидкой фазе определяли по данным анализа их содержания в твердой фазе. Содержание ТМ в исходных образцах проб ОСВ приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены зависимости концентрации серной кислоты в растворе при различной температуре и времени взаимодействия и дано сравнение экспериментальных и расчетных значений. Расчетные значения для концентрации кислоты в растворе получены по результатам анализа на содержание металлов в осадке и их количества, перешедшего в раствор после взаимодействия ОСВ с раствором H_2SO_4, в соответствии с выражением:

$$2Me^{m+} + mH_2SO_4 \rightarrow Me_2(SO_4)_m + 2mH^+. \quad (1)$$

При расчете учитывались данные по металлам, приведенным в табл. 1. Содержание остальных ТМ предполагалось существенно более низким и оценивалось в интервале погрешности анализов на макропримеси металлов в ОСВ в используемых методах.

Таблица 1

Содержание металлов (мг/г сух.) и зольность (в %) проб ОСВ г. Ижевска, взятых из различных карт иловых полей

Металл	Номер пробы					
	1	2	3	4	5	6
Fe	83,84	78,55	68,65	54,02	45,68	60,72
Zn	2,03	4,41	5,41	3,77	4,52	3,24
Ni	1,85	2,83	3,08	3,57	4,27	2,62
Cr	5,36	12,35	11,36	10,22	12,56	8,51
Cu	2,07	3,55	3,92	3,53	3,24	2,25
Mn	1,09	2,83	2,36	2,36	2,74	2,23
Ca	14,10	20,74	25,63	18,65	22,18	16,90
Mg	1,63	2,11	1,74	1,03	1,55	1,32
Cd	0,16	0,23	0,09	0,21	0,09	0,17
Зольность	79,1	72,7	69,5	70,3	65,9	63,2

Как видно из табл. 2 экспериментальное значение концентрации H_2SO_4 отличается от значения, рассчитанного по содержанию металлов. В дальнейшем предполагалось, что эта разница связана с взаимодействием H_2SO_4 с органической частью осадка. В общем виде реакция такого взаимодействия может быть записана, например, следующим образом:

$$(R',R''\ldots)\text{-}H_m + mH_2SO_4 \rightarrow (R',R''\ldots)\text{-}(SO_3H)_m + mH_2O. \quad (2)$$

Из табл. 2 видно, что изменения концентрации кислоты для металлической части осадка отличаются от изменений для органической части, что, вероятно, связано с изменением структуры осадка при более высоких температурах процесса. При этих температурах также изменяется удельное сопротивление фильтрации для осадка.

Кинетические характеристики реакции взаимодействия растворов H_2SO_4 с ОСВ определяли из уравнения:

$$-\frac{d[H_2SO_4]}{d\tau} = k_p[H_2SO_4]^n, \quad (3)$$

где τ – время взаимодействия; k_p – константа скорости; n – порядок реакции; $[H_2SO_4]$ – концентрация серной кислоты в растворе. Порядок реакции определяли для одной кинетической кривой из соотношения [8, 9]:

$$n = 1 + \frac{\lg(\frac{\tau''}{\tau'} - 1)}{|\lg(1-\varphi')|}, \quad (4)$$

где φ – степень превращения серной кислоты; τ', τ'' – два разных времени взаимодействия для одной кинетической кривой. В знаменателе формулы (4) – модуль приведенного выражения.

Таблица 2

Экспериментальная и расчетные значения по металлсодержащей и органической части ОСВ концентрации серной кислоты в растворе при взаимодействии ОСВ с 0,936 М раствором H_2SO_4 для пробы осадка № 1

Температура, °С	Время взаимодействия, с	Концентрация H_2SO_4, моль/л		
		экспериментальная	расчетная по металлам	расчетная для органической части
30	0	0,936	0,936	0,936
	120	0,799	0,839	0,896
	300	0,713	0,803	0,846
	900	0,663	0,782	0,817
40	0	0,936	0,936	0,936
	120	0,780	0,825	0,891
	300	0,705	0,798	0,843
	900	0,656	0,780	0,812
50	0	0,936	0,936	0,936
	120	0,770	0,813	0,893
	300	0,694	0,791	0,839
	900	0,661	0,781	0,816
60	0	0,936	0,936	0,936
	60	0,807	0,817	0,926
	120	0,774	0,797	0,913
	300	0,750	0,784	0,902
	600	0,734	0,781	0,889
	900	0,714	0,779	0,871
70	0	0,936	0,936	0,936
	60	0,800	0,803	0,933
	120	0,782	0,784	0,934
	300	0,770	0,782	0,924
	600	0,755	0,779	0,912
	900	0,738	0,780	0,894

Частота вращения мешалки – 2,13 $с^{-1}$; объем раствора кислоты – 200 мл.; вес навески – 50 г.; влажность осадка ~ 60 %.

В табл. 3 приведены порядки реакции взаимодействия серной кислоты с ОСВ, рассчитанные по металлсодержащей и органической части осадка. Как видно из табл. 3 порядок реакции для кислотного реагента можно принять первым. В табл. 4 приведены значения констант скорости реакции, рассчитанные из выражения (3) для 1-го порядка реакции. Из табл. 4 видно, что k_p не увеличивается с увеличением температуры, а проходит через максимум. Это связано, по-видимому, с соотношением реакций (1) и (2).

Таблица 3

Порядок реакции взаимодействия ОСВ с 0,936 М раствором H_2SO_4, рассчитанные для металлсодержащей и органической части осадка для кинетических зависимостей, полученных при различной температуре

Температура, °С	Порядок реакции, n	
	по металлсодержащей части ОСВ	по органической части ОСВ
30	1,26	1,45
40	1,31	1,49
50	1,22	1,47
60	1,25	1,47
70	1,19	1,42

Таблица 4

Константы скорости реакции взаимодействия ОСВ с раствором H_2SO_4, полученные для пробы осадка № 1

Температура, °С	k_p, c^{-1}
30	$8{,}855 \cdot 10^{-4}$
40	$1{,}520 \cdot 10^{-3}$
50	$1{,}627 \cdot 10^{-3}$
60	$1{,}584 \cdot 10^{-3}$
70	$1{,}455 \cdot 10^{-3}$

Можно принять, что реакции с металлсодержащей и органической частью осадка представляют из себя параллельные реакции 1-го порядка, тогда k_p может быть записана в виде:

$$k_p = \sum_i k_i + k_{орг}, \tag{5}$$

где k_i – константа, характеризующая взаимодействие серной кислоты с частью ОСВ, содержащей конкретный металл; $k_{орг}$ – константа, характеризующая взаимодействие H_2SO_4 с органической частью осадка.

В соответствии со свойствами параллельных реакций:

$$\frac{[H_2SO_4]_i}{[H_2SO_4]_j} = \frac{k_i}{k_j}, \tag{6}$$

где $[H_2SO_4]_i$ – количество кислоты, затраченное на i-реакцию; $[H_2SO_4]_j$ – количество кислоты, затраченное на j-реакцию.

Зная количество того или иного металла в растворе, можно, в соответствии со стехиометрией процесса, рассчитать количество затраченной на его удаление из ОСВ серной кислоты. В табл. 5 приведены значения k_i/k_1 для реакции выделения металлов из пробы осадка № 1 (k_1 – константа скорости выделения железа из ОСВ). Из-за восстановительных условий железо находится в ОСВ в двухвалентном состоянии:

$$\frac{C_i A_j \alpha_i m_i}{C_j A_i \alpha_j m_j} = \frac{k_i}{k_j}, \tag{7}$$

где С – содержание металла в ОСВ (в % масс.); А – атомная масса металла; m – валентность металла. Выражение для константы скорости металлсодержащей части ОСВ можно записать:

$$\sum_i k_i = k_j \sum_i \frac{C_i A_j \alpha_i m_i}{C_j A_i \alpha_j m_j}. \tag{8}$$

Таблица 5

Значения k_i/k_1 для реакции выделения металлов из пробы осадка № 1 (k_1 - константа скорости выделения железа из ОСВ)

Металл	Температура, °С				
	30	40	50	60	70
Zn	$3{,}79 \cdot 10^{-2}$	$3{,}73 \cdot 10^{-2}$	$3{,}77 \cdot 10^{-2}$	$3{,}74 \cdot 10^{-2}$	$4{,}23 \cdot 10^{-2}$
Ni	$2{,}43 \cdot 10^{-2}$	$2{,}58 \cdot 10^{-2}$	$2{,}57 \cdot 10^{-2}$	$2{,}76 \cdot 10^{-2}$	$2{,}90 \cdot 10^{-2}$
Cr	$2{,}06 \cdot 10^{-1}$	$2{,}03 \cdot 10^{-1}$	$2{,}05 \cdot 10^{-1}$	$2{,}06 \cdot 10^{-1}$	$2{,}20 \cdot 10^{-1}$
Cu	$1{,}71 \cdot 10^{-2}$	$1{,}98 \cdot 10^{-2}$	$2{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}97 \cdot 10^{-2}$	$2{,}92 \cdot 10^{-2}$
Mn	$1{,}89 \cdot 10^{-2}$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}13 \cdot 10^{-2}$	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$	$2{,}42 \cdot 10^{-2}$
Ca	$6{,}10 \cdot 10^{-1}$	$6{,}20 \cdot 10^{-1}$	$6{,}21 \cdot 10^{-1}$	$6{,}18 \cdot 10^{-1}$	$5{,}83 \cdot 10^{-1}$
Mg	$1{,}19 \cdot 10^{-1}$	$1{,}14 \cdot 10^{-1}$	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	$1{,}16 \cdot 10^{-1}$	$1{,}12 \cdot 10^{-1}$
Cd	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	$1{,}10 \cdot 10^{-3}$	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$

Можно принять, что взаимодействие серной кислоты с органической частью осадка (2) и металлсодержащей также описывается кинетикой параллельных реакций, и для 1-го порядка может быть записано следующее соотношение:

$$\frac{[H_2SO_4]_{орг}}{[H_2SO_4]_j} = \frac{k_{орг}}{k_j} = \frac{C_{орг}\,\beta\,A_j}{C_j\,\alpha_j\,m_j}, \qquad (9)$$

где $[H_2SO_4]_{орг}$ – количество H_2SO_4, израсходованное на реакцию (2), $C_{орг}$ – содержание органического вещества (в % масс.), β – величина, характеризующая степень взаимодействия серной кислоты с органической частью ОСВ. Значение $C_{орг}$ может быть получено из выражения:

$$C_{орг} = 100 - \xi, \qquad (10)$$

где ξ – зольность ОСВ (в % масс.).

Таким образом, выражение (5) для константы скорости реакции взаимодействия серной кислоты с ОСВ может быть записано в виде:

$$k_p = k_j \sum_i \frac{C_i A_j\ \alpha_i m_i}{C_j A_i\ \alpha_j m_j} + k_j \frac{C_{орг}\,\beta\,A_j}{C_j\,\alpha_j\,m_j}. \qquad (11)$$

α_i и β в выражении (11) являются интегральными характеристиками данного типа ОСВ, которые имеют определенный фазовый состав неорганических соединений, наличие определенного состава органических соединений и органических комплексов ТМ, определенные окислительно-восстановительные условия в системе.

В табл. 6 приведены значения констант скорости реакции взаимодействия серной кислоты с металлсодержащей и органической частью осадка. Значения k_j – для реакций по выделению металлов из ОСВ для различных температур. приведены на рисунке.

Таблица 6

Значения величин k_i, $\sum_i k_i$, $k_{орг}$ при различных температурах взаимодействия для пробы осадка № 1

Значения констант скорости, c^{-1}	Температура, °C				
	30	40	50	60	70
Значения k_i,					
Fe	$2{,}819\cdot10^{-4}$	$4{,}834\cdot10^{-4}$	$5{,}883\cdot10^{-4}$	$6{,}645\cdot10^{-4}$	$7{,}104\cdot10^{-4}$
Zn	$1{,}068\cdot10^{-5}$	$1{,}803\cdot10^{-5}$	$2{,}218\cdot10^{-5}$	$2{,}485\cdot10^{-5}$	$3{,}005\cdot10^{-5}$
Ni	$6{,}850\cdot10^{-6}$	$1{,}247\cdot10^{-5}$	$1{,}512\cdot10^{-5}$	$1{,}834\cdot10^{-5}$	$2{,}060\cdot10^{-5}$
Cr	$5{,}807\cdot10^{-5}$	$9{,}813\cdot10^{-5}$	$1{,}206\cdot10^{-4}$	$1{,}369\cdot10^{-4}$	$1{,}563\cdot10^{-4}$
Cu	$4{,}820\cdot10^{-6}$	$9{,}571\cdot10^{-6}$	$1{,}259\cdot10^{-5}$	$1{,}309\cdot10^{-5}$	$2{,}074\cdot10^{-5}$
Mn	$5{,}328\cdot10^{-6}$	$9{,}765\cdot10^{-6}$	$1{,}253\cdot10^{-5}$	$1{,}329\cdot10^{-5}$	$1{,}719\cdot10^{-5}$
Ca	$1{,}720\cdot10^{-4}$	$2{,}997\cdot10^{-4}$	$3{,}653\cdot10^{-4}$	$4{,}107\cdot10^{-4}$	$4{,}142\cdot10^{-4}$
Mg	$3{,}355\cdot10^{-5}$	$5{,}511\cdot10^{-5}$	$6{,}883\cdot10^{-5}$	$7{,}708\cdot10^{-5}$	$7{,}956\cdot10^{-5}$
Cd	$2{,}988\cdot10^{-7}$	$5{,}414\cdot10^{-7}$	$6{,}471\cdot10^{-7}$	$6{,}911\cdot10^{-7}$	$9{,}590\cdot10^{-7}$
$\sum_i k_i$	$5{,}733\cdot10^{-4}$	$9{,}872\cdot10^{-4}$	$1{,}206\cdot10^{-3}$	$1{,}359\cdot10^{-3}$	$1{,}450\cdot10^{-3}$
$k_{орг}$,	$3{,}122\cdot10^{-4}$	$5{,}328\cdot10^{-4}$	$4{,}216\cdot10^{-4}$	$2{,}249\cdot10^{-4}$	$5{,}655\cdot10^{-6}$

Из табл. 6 и рисунка видно, что значения константы скорости взаимодействия органической части ОСВ – $k_{орг}$ уменьшается с увеличением температуры, что, по-видимому, связано с изменением структуры осадка при повышенных температурах, за счет этого происходит снижение скорости процесса. Для того, чтобы с помощью полученного выражения (11) оценить значения константы скорости процесса для осадка с другим количеством загрязнений, можно воспользоваться следующим приближением. Если предположить, что во всех пробах ОСВ металлы в осадке, который получен из одного типа сточных вод при одном методе обработки (например, для ОСВ г. Ижевска), содержатся в одних и тех же формах и отличается лишь их содержание, то можно показать, что для реакций первого порядка выполняются следующие соотношения констант скорости

выделения ТМ из проб с различным содержанием металлов для α, близких к 0, что наблюдается при малых временах взаимодействия:

$$\frac{k_i'}{k_i''} \approx \frac{C_i'}{C_i''}; \qquad \frac{k_{орг}'}{k_{орг}''} \approx \frac{C_{орг}'}{C_{орг}''}, \tag{13}$$

где k_i' – константа скорости выделения i-металла для пробы ОСВ с одним содержанием ТМ; k_i'' – константа скорости выделения i-металла для пробы ОСВ с другим содержанием ТМ; $k_{орг}'$ – константа скорости взаимодействия H_2SO_4 с органической частью ОСВ для одной пробы осадка; $k_{орг}''$ – константа скорости взаимодействия H_2SO_4 с органической частью для другой пробы ОСВ.

Подставив значения k_i'' и $k_{орг}''$ из соотношений (13) в выражение (11), можно оценить значения констант скорости реакции взаимодействия серной кислоты с ОСВ для другой пробы осадка:

$$k_p'' \approx k_j' \sum_i \frac{C_i'' A_j \ \alpha_i m_i}{C_j' A_i \ \alpha_j m_j} + k_j' \frac{C_{орг}'' \beta A_j}{C_j' \alpha_j m_j}. \tag{14}$$

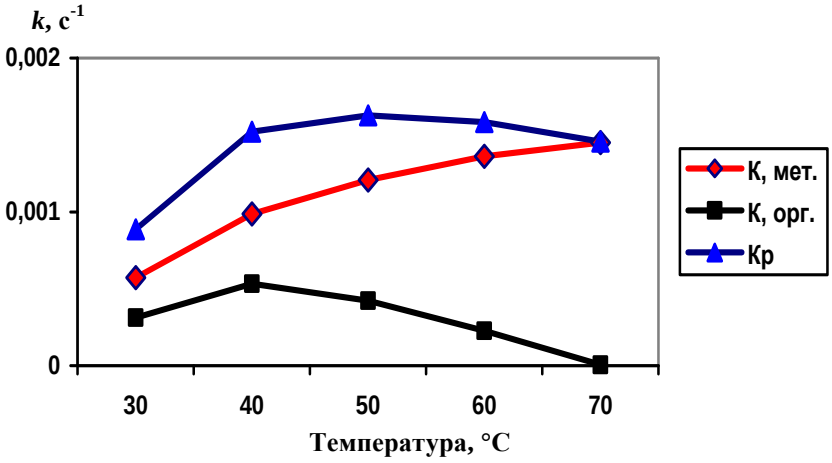


Рис. Зависимости констант скорости взаимодействия металлсодержащей и органической форм ОСВ с раствором серной кислоты для разных температур

В табл. 7 приведены значения энергии активации этих реакций – E_a, значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса – $\ln k_{o,i}$, которые получены при обработке зависимостей $\ln k_i = f(1/T)$ методом наименьших квадратов. Значения констант скорости реакций выделения металлов из ОСВ в растворе серной кислоты могут быть получены из следующих выражений:

$$\ln k_i = \ln k_{o,i} - \frac{E_{a,i}}{RT}. \tag{12}$$

Таблица 7

Значения $E_{a,i}$, $\ln k_{o,i}$ реакций выделения металлов из ОСВ раствором H_2SO_4 для пробы осадка № 1

Металлы	Кинетические характеристики	
	E_a, кДж/моль	$\ln k_o$, c^{-1}
Fe	18,969	$-4{,}857 \cdot 10^{-1}$
Zn	20,811	- 3,056
Ni	22,588	- 2,768
Cr	20,189	-1,601
Cu	28,089	$-9{,}426 \cdot 10^{-1}$
Mn	23,132	- 2,802
Ca	18,196	- 1,268
Mg	18,057	- 2,984
Cd	22,406	- 5,990

Как видно из табл. 7, значения E_a характеризуют переходный режим процесса. Это объясняется тем, что процесс является гетерогенным и зависит от кинетических и диффузионных (скоростями диффузии реагента к поверхности осадка, диффузии продуктов реакции от реакционной поверхности). Изменение условий перемешивания может привести к переходу процесса в кинетическую область. Однако исследования степени выделения ТМ из ОСВ в интервале скоростей вращения мешалки 1,7 – 5,0 об/с не выявили существенного влияния на скорость процесса. Более подробно вопрос об условиях перемешивания реакционной смеси будет обсуждаться далее.

В табл. 8 приведены экспериментальные и рассчитанные по выражению (14) значения константы скорости реакции взаимодействия ОСВ с растворами серной кислоты для других проб осадка г. Ижевска. Из табл. 8 видно, что экспериментальные и расчетные значения констант скорости для других проб осадка удовлетворительно согласуются.

Таблица 8

Расчетные и экспериментальные значения констант скорости реакции выделения ТМ из ОСВ растворами H_2SO_4 для проб осадка с различным содержанием металлов для *n* =1

Номер пробы	k_p (c^{-1})	Температура, °С		
		30	50	70
2	расч.	$1{,}158 \cdot 10^{-3}$	$2{,}132 \cdot 10^{-3}$	$1{,}923 \cdot 10^{-3}$
	эксп.	$1{,}239 \cdot 10^{-3}$	$2{,}065 \cdot 10^{-3}$	$1{,}874 \cdot 10^{-3}$
3	расч.	$1{,}218 \cdot 10^{-3}$	$2{,}225 \cdot 10^{-3}$	$1{,}950 \cdot 10^{-3}$
	эксп.	$1{,}296 \cdot 10^{-3}$	$2{,}192 \cdot 10^{-3}$	$1{,}789 \cdot 10^{-3}$
4	расч.	$1{,}038 \cdot 10^{-3}$	$1{,}854 \cdot 10^{-3}$	$1{,}531 \cdot 10^{-3}$
	эксп.	$1{,}084 \cdot 10^{-3}$	$1{,}841 \cdot 10^{-3}$	$1{,}580 \cdot 10^{-3}$
5	расч.	$1{,}162 \cdot 10^{-3}$	$2{,}067 \cdot 10^{-3}$	$1{,}680 \cdot 10^{-3}$
	эксп.	$1{,}215 \cdot 10^{-3}$	$1{,}907 \cdot 10^{-3}$	$1{,}611 \cdot 10^{-3}$
6	расч.	$1{,}122 \cdot 10^{-3}$	$1{,}950 \cdot 10^{-3}$	$1{,}469 \cdot 10^{-3}$
	эксп.	$1{,}198 \cdot 10^{-3}$	$2{,}040 \cdot 10^{-3}$	$1{,}504 \cdot 10^{-3}$

ВЫВОДЫ

Определены кинетические характеристики взаимодействия растворов серной кислоты с ОСВ, загрязненными примесями ТМ. По результатам проведенных экспериментов выделения ТМ из ОСВ растворами серной кислоты принято, что взаимодействие можно описать параллельными реакциями 1-го порядка. Предложен механизм взаимодействия растворов кислоты с ОСВ, предполагающий реакции с неорганическими и органическими соединениями осадка. Рассчитаны значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций взаимодействия неорганических соединений ТМ. Установлен эффект значительного уменьшения константы скорости взаимодействия с органической частью ОСВ при температурах 60 – 80 °С, что объясняется изменениями в структуре органической части осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров В. Г. О перспективах переработки и обезвреживания промышленных отходов в Удмуртской Республике // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия. 2013. № Вып. 2. С. 3-15.
2. Липанов А.М., Петров В.Г., Трубачёв А.В. Решения по снижению количества и обезвреживанию промышленных отходов в Удмуртской Республике // Вестник ИжГТУ. 2006. № 4. С. 9-17.
3. Петров В.Г., Трубачёв А.В., Шумилова М.А., Новикова Н.В., Александров В.А. Обезвреживание и утилизация отходов гальвано-химических производств в Удмуртской Республике // Вестник Камского института гуманитарных инженерных технологий. 2013. № 10. С. 11-25.

4. Петров В.Г., Семакин В.П., Трубачёв А.В. Использование кислотных реагентов при утилизации осадков сточных вод. Ижевск : ИПМ УрО РАН, 2005. 186 с.
5. Петров В.Г., Трубачёв А.В. Бытовые и промышленные отходы. Ижевск : ИПМ УрО РАН, 2004. 71 с.
6. Химия и технология редких и рассеянных элементов / под ред. К.А. Большакова / в трех частях. М. : Высшая школа, 1976. Ч. 3. 321 с.
7. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М. : Металлургия, 1991, 431 с.
8. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М. : Химия, 1974. 592 с.
9. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М. : Высшая школа, 1984. 463 с.

DEFINITION OF KINETIC CHARACTERISTICS OF REACTION OF SOLUTIONS OF SULFURIC ACID WITH THE SEWAGE SLUGS POLLUTED BY HEAVY METALS

Petrov V.G.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Kinetic characteristics of reaction of solutions of sulfuric acid with the sewage slugs polluted by heavy metals are defined. The mechanism of reaction assuming reactions with inorganic and organic substances of slugs is offered. Distinctions of reactions of acid with various parts of slugs are established. Work is devoted studying of possibility of use of solutions of sulfuric acid for the decision of a problem of neutralization and recycling of the polluted sewage slugs.

KEYWORDS: sewage slugs, heavy metals, solutions of sulfuric acid, kinetic characteristics of reaction.

Петров Вадим Генрихович, доктор химических наук, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН,
тел (3412) 21-89-55, e-mail: petrov@udman.ru

УДК 535-45+535-47+538.911

ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ФОТОТОК В РЕЗИСТИВНЫХ ПЛЁНКАХ Ag/Pd: ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВЖИГАНИЯ ПАСТЫ

[1]САУШИН А.С., [1]МИХЕЕВ К.Г., [1]АЛЕКСАНДРОВИЧ Е.В., [2]ПОЗДНЯКОВ В.С., [1]МИХЕЕВ Г.М.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]ОАО «Автоэлектроника», 248017, г. Калуга, ул. Азаровская, 18

АННОТАЦИЯ. Представлены результаты исследования влияния температуры и времени вжигания серебро-палладиевых (Ag/Pd) плёнок на эффективность возбуждения фототока, зависящего от поляризации и знака угла падения возбуждающего излучения. В экспериментах исследовались продольный и поперечный фототоки при различных поляризациях возбуждающего излучения наносекундной длительности на длине волны 532 нм для плёнок, полученных при разных температурных профилях вжигания. Показано, что при температуре вжигания 833 К уменьшение времени термообработки со 140 до 38 минут приводит к увеличению циркулярного фототока в плёнках примерно в 1,5 раза. Полученные данные сопоставлялись с результатами исследований плёнок с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: циркулярный фототок, циркулярная поляризация излучения, толстоплёночная технология, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская дифрактометрия, фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что облучение резистивных серебро-палладиевых (Ag/Pd) плёнок приводит к возникновению фототока, полярность которого меняется при изменении знака угла падения возбуждающего излучения [1]. Более того, было обнаружено, что возникающий в плёнках Ag/Pd фототок меняет свою полярность в зависимости от направления вращения вектора напряжённости электрического поля циркулярно-поляризованного излучения (знака циркулярной поляризации) [2]. В связи с этим такой фототок можно называть циркулярным (ЦФТ). Это свойство ставит резистивные плёнки Ag/Pd в один ряд с такими интересными с научной точки зрения материалами как периодические структуры из тонких золотых плёнок [3], квантовые колодцы на основе GaN [4], наноуглеродные плёнки [5], графен [6, 7], где наблюдались аналогичные явления. Появление фототока, зависящего от знака циркулярной поляризации, также предсказывается в топологических изоляторах [8]. Благодаря обнаруженному ЦФТ плёнки Ag/Pd могут стать основой для создания сенсоров знака циркулярной поляризации, не содержащих оптических элементов [9, 10] и работающих в широком спектральном диапазоне [11, 12].

Плёнки Ag/Pd изготавливаются из резистивной пасты по известной технологии толстоплёночных резисторов [13]. Однако плёнки, изготовленные из одной и той же резистивной пасты из-за различных температур вжигания T_{bur} = 878, 1013 и 1113 К, как было показано в нашей недавней работе [14], могут обладать разными фотовольтаическими свойствами. Наибольший коэффициент преобразования лазерной мощности в поляризационно-чувствительный фототок был получен для образцов плёнок, изготовленных при T_{bur} = 878 К. Однако промежутки между температурами получения образцов были очень велики и неизвестно, является ли температура 878 К оптимальной для получения плёнок Ag/Pd с наиболее эффективной генерацией ЦФТ. Кроме того, время вжигания у всех плёнок было одинаковым, следовательно, влияние времени вжигания на фотовольтаические свойства плёнок Ag/Pd также является неизвестным.

Целью данной работы является исследование влияния температуры и времени вжигания на ориентационно- поляризационно-чувствительный фототок в резистивных плёнках Ag/Pd.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗИСТИВНЫХ ПЛЁНОК Ag/Pd

Все исследуемые плёнки были получены по стандартной технологии толстоплёночных резисторов путём вжигания резистивной пасты ПР-50 на керамической подложке. Обычно резистивная паста состоит из функциональной, конструкционной и технологической составляющих. Функциональная составляющая определяет основные электрофизические свойства получаемых плёнок. Конструкционная составляющая представляет собой мелкие частицы стекла, температура плавления которых ниже температуры вжигания. Она придаёт плёнке механическую прочность. Технологическая составляющая необходима для придания пасте вязкости и состоит из таких органических веществ, как канифоль, ланолин. В процессе вжигания технологическая составляющая полностью удаляется. Состав резистивной пасты, использованной для получения плёнок Ag/Pd, в весовых долях представлен в таблице.

Таблица

Состав пасты ПР50

Название пасты	Состав функциональной составляющей (весовые части)	Состав конструкционной составляющей (весовые части)	Состав технологической составляющей (весовые части)
ПР-50	Ag_2O (17,78) Pd (18,05)	Стекло свинцово-боросиликатное (44,17)	Органическая связка (20)

Производство плёнки осуществляется путём сушки и последующего вжигания нанесённой на подложку резистивной пасты. Сушка необходима для удаления из пасты летучих компонентов. Вжигание происходит в специальной печи по определённому температурному профилю. На рис. 1 для примера показан профиль изменения температуры в печи с максимальной температурой вжигания $T_{bur} = 833$ К в зависимости от времени. Во время вжигания стекло расплавляется и смачивает частицы функциональной составляющей, образуя суспензию. После охлаждения и затвердевания получается механически прочная плёнка с квазиоднородным распределением частиц. В зависимости от температуры T_{bur} и времени вжигания t свойства полученных плёнок могут отличаться. Были получены плёнки размером 12,5×11 мм и толщиной 10 мкм. Все полученные плёнки имели одинаковый цвет и текстуру. Фотография плёнки представлена на рис. 2.

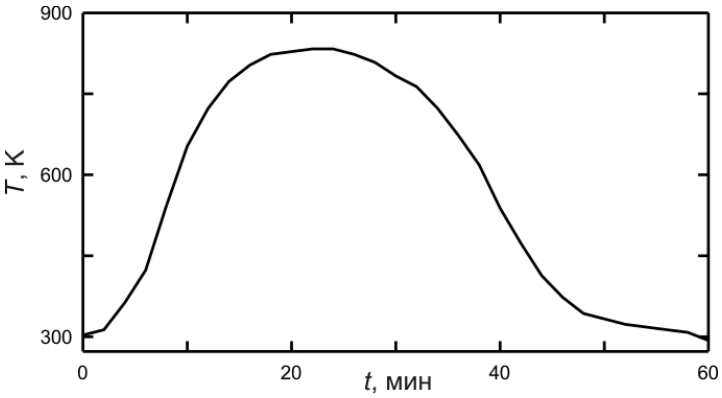


Рис. 1. Зависимость температуры печи от времени при получении плёнок Ag/Pd. Максимальная температура вжигания – 833 К. Цикл вжигания – 60 мин

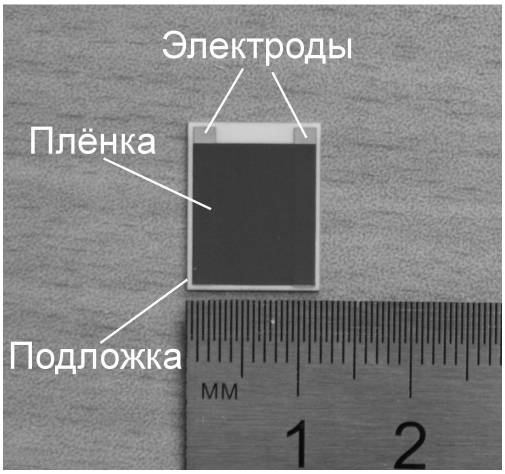


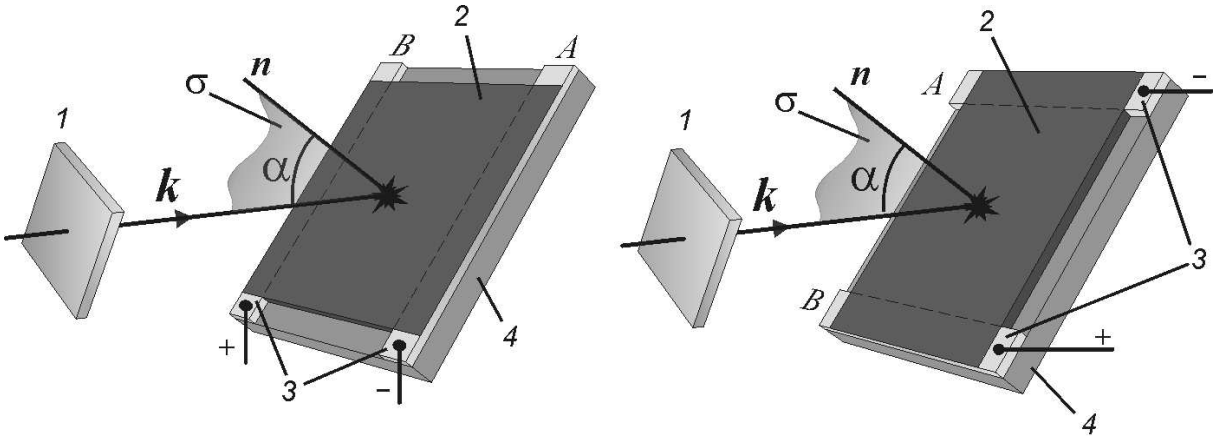
Рис. 2. Фотография одной из исследуемых плёнок

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментов представлена на рис. 3. Импульсное линейно поляризованное в вертикальной плоскости лазерное излучение с длиной волны 532 нм проходило через фазовую пластинку *1*, которая использовалась для преобразования его поляризации. Затем излучение падало на исследуемую плёнку *2* под углом 45°. Для регистрации фототока плёнки между плёнкой и подложкой предварительно были сформированы полосковые серебряные измерительные электроды *3* (рис. 2 и 3). В качестве фазовой пластинки для получения циркулярно-поляризованного излучения могла использоваться четвертьволновая пластинка. В этом случае плёнки были ориентированы так, что прямоугольные полосковые электроды были параллельны плоскости падения (рис. 3, *а*). Будем называть такую ориентацию плёнки продольной геометрией. В случае, когда в качестве фазовой пластинки использовалась полуволновая пластинка, она преобразовывала излучение либо в *s*-, либо в *p*-поляризованное. При этом плёнки располагались так, что электроды были ориентированы перпендикулярно плоскости падения излучения (рис. 3, *б*). Такую ориентацию плёнки будем называть поперечной геометрией. В результате падения излучения на плёнку на электродах возникал импульсный фототок, который регистрировался в виде импульса напряжения при помощи быстродействующего цифрового осциллографа с входным сопротивлением 50 Ом.

В работе [15] было показано, что амплитуда импульсов напряжения линейно зависит от импульсной мощности лазерного излучения, поэтому зарегистрированный фототок удобно представлять в виде коэффициента преобразования лазерной мощности в импульсное напряжение, который определяется по формуле $\eta = U\tau/E$, где U – экстремальное значение зарегистрированного импульсного напряжения, τ – длительность лазерного импульса, E – энергия лазерного импульса.

В нашей работе [14] мы связываем фотовольтаические свойства плёнок Ag/Pd с содержанием в них оксида палладия (PdO). Оптические свойства оксида палладия представлены в работах [16, 17]. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) по интенсивности характеристических пиков можно определить относительное содержание PdO в плёнках, полученных при различных условиях. Для получения КР-спектров использовался спектрометр Labram HR800 с объективом со стократным увеличением. Длина волны возбуждающего излучения составляла 632,8 нм, мощность – 0,08 мВт, а диаметр пятна – 5 мкм. Таким образом, плотность мощности возбуждающего излучения составляла около 0,4 кВт/см^2. Согласно [18, 19] частотный сдвиг, соответствующий PdO, равен 649 см$^{-1}$, поэтому КР-спектры снимались в диапазоне от 600 до 700 см$^{-1}$.



а) ***б***)

1 – фазовая пластинка, *2* – исследуемая плёнка, *3* – измерительные электроды, *4* – подложка, *k* – волновой вектор, *n* – нормаль к поверхности плёнки, α – угол падения, σ – плоскость падения, *A* и *B* – измерительные электроды

Рис. 3. Продольная (*а*) и поперечная (*б*) геометрии экспериментов

Фазовый состав исследуемых плёнок был определён методом рентгеновской дифрактометрии. Для этого образцы плёнок Ag/Pd были исследованы на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER с использованием CuK_α излучения. Дифрактограммы были получены в диапазоне углов 2θ = 20 – 90° с шагом 0,04°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований было изготовлено три партии плёнок. Плёнки первой партии были изготовлены при температурах вжигания T_{bur} = 833, 873, 903 и 923 К. При каждой температуре T_{bur} было изготовлено 7 плёнок. В результате экспериментов были получены значения коэффициента преобразования для каждой плёнки первой партии, как для продольной геометрии (использовалась циркулярная поляризация), так и для поперечной геометрии (использовалась *s*- и *p*-поляризация).

Результаты измерений показаны на рис. 4. Видно, что для T_{bur} = 923 К коэффициент преобразования при обеих геометриях достигает наименьших значений (рис. 4, *а*, *б*, *в*). При поперечной геометрии фототок для падающего *s*-поляризованного излучения несколько больше, чем для *p*-поляризованного. При этом для *s*-поляризованного излучения наибольший фототок наблюдается для T_{bur} = 833 и 873 К (рис. 4, *а*), а для *p*-поляризованного он максимален при T_{bur} = 903 К (рис. 4, *б*). При продольной геометрии для плёнок, полученных при T_{bur} = 923 К, ЦФТ отсутствует (рис. 4, *в*), в то время как для плёнок, полученных при T_{bur} = 903 К, ЦФТ присутствует, хотя он меньше, чем для температур T_{bur} = 833 и 873 К, где значения ЦФТ получились примерно одинаковыми. Эксперименты с первой партией плёнок показали, что при существенном увеличении температуры вжигания значение фототока уменьшается при всех геометриях и любой поляризации, что находится в согласии с результатами работы [14].

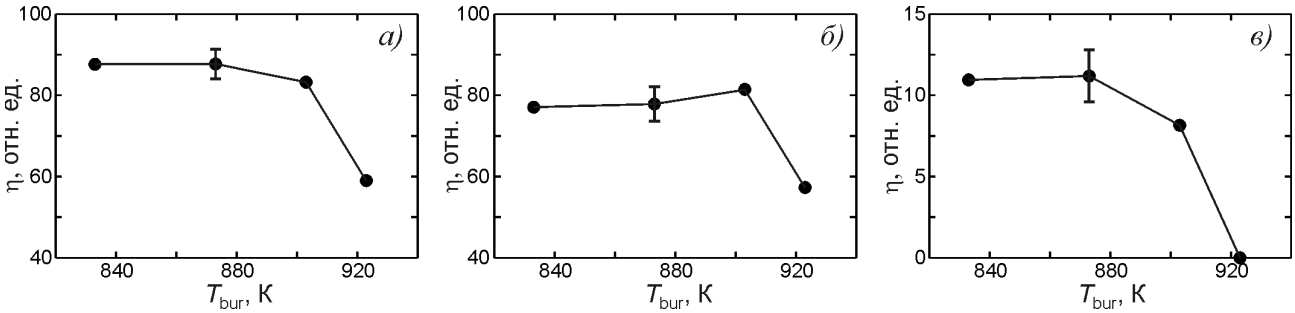


Рис. 4. Зависимости коэффициента преобразования лазерной мощности в импульсное напряжение в относительных единицах от температуры вжигания плёнок T_{bur} для поперечной (*а*, *б*) и продольной (*в*) геометрии экспериментов; *а*) s-поляризованное излучение, *б*) *p*-поляризованное излучение, (*в*) циркулярно-поляризованное излучение

Согласно [10, 12, 20] плёнки Ag/Pd перспективны для создания датчиков знака циркулярной поляризации, поэтому следует подробнее рассмотреть температурный промежуток 833 – 873 К и определить температуру изготовления плёнок, при которых фототок принимает максимальные значения. С этой целью были получены плёнки второй партии при температурах T_{bur} = 833, 853 и 868 К. Цикл вжигания при этом занимал 72 мин. Результаты измерений фототока в плёнках второй партии приведены на рис. 5. Видно, что с увеличением температуры, как для *s*-, так и для *p*-поляризованного излучения, фототок увеличивается (рис. 5 *а*, *б*). В то же время для циркулярной поляризации значения ЦФТ изменяются в пределах погрешности эксперимента (рис. 5, *в*). Однако из полученных результатов можно сделать предположение, что при уменьшении T_{bur} поперечный фототок слабо возрастает.

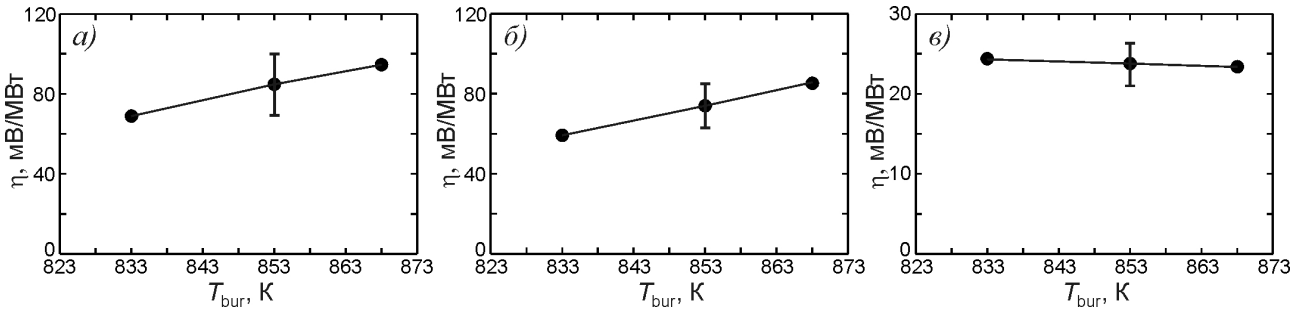


Рис. 5. Зависимости коэффициента преобразования лазерной мощности в импульсное напряжение от температуры вжигания плёнок T_{bur} для поперечной (*а*, *б*) и продольной (*в*) геометрии экспериментов; *а*) s-поляризованное излучение, *б*) *p*-поляризованное излучение, *в*) циркулярно-поляризованное излучение

Время вжигания t также может влиять на фотовольтаические свойства плёнок Ag/Pd, поэтому при температуре T_{bur} = 833 К была изготовлена третья партия плёнок Ag/Pd, время вжигания которых составляло t = 38, 44, 50, 60, 72 и 140 мин. Это позволило отслеживать влияние времени вжигания при изготовлении на чувствительность плёнок к свету. Результаты экспериментов с плёнками третьей партии представлены на рис. 6. При времени вжигания t = 72 мин фототок, как для *s*-, так и для *p*-поляризованного излучения, принимает минимальное значение (рис. 6, *а*, *б*). В то время как при циркулярной поляризации и продольной геометрии фототок увеличивается с уменьшением времени t (рис. 6, *в*).

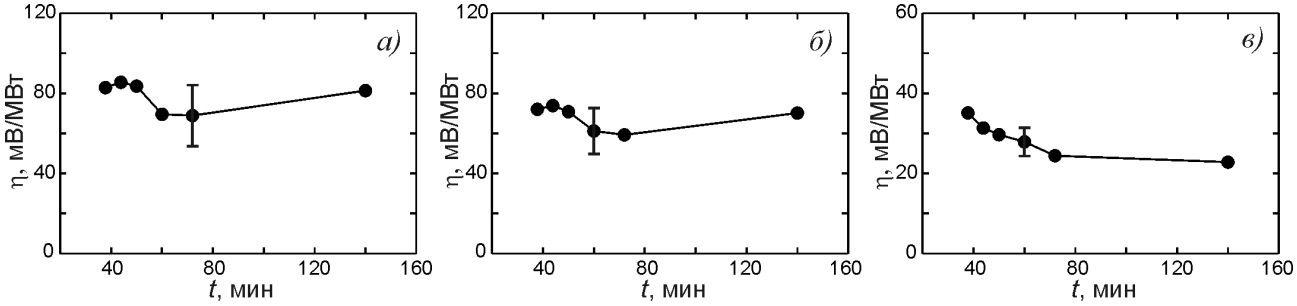


Рис. 6. Зависимости коэффициента преобразования лазерной мощности в импульсное напряжение от времени вжигания плёнок *t* для поперечной (*а*, *б*) и продольной (*в*) геометрии экспериментов; *а*) s-поляризованное излучение, *б*) *p*-поляризованное излучение, *в*) циркулярно-поляризованное излучение

Проведённые эксперименты показали, что изменение времени вжигания плёнок приводит к изменению ЦФТ почти в полтора раза, что может быть связано с различным содержанием в плёнках PdO. Оценить относительное содержание PdO в различных плёнках можно при помощи КР-спектроскопии. На рис. 7 представлены КР-спектры для плёнок, полученных при температуре T_{bur} = 833 и 868 К за время t = 72 мин, а также для плёнок, полученных при T_{bur} = 833 К и прошедших вжигание в течение времени t = 38 и 140 мин. На всех представленных КР-спектрах присутствует линия рассеяния, соответствующая частотному сдвигу 649 см$^{-1}$. Этот частотный сдвиг является характеристическим для PdO, поэтому по его интенсивности можно судить о содержании PdO в исследуемом образце. Как видно из рисунка, на всех КР-спектрах исследованных плёнок имеется линия рассеяния PdO. Интенсивность линии рассеяния практически не меняется от образца к образцу и с зарегистрированным фототоком не коррелирует. Одинаковую интенсивность КР-линий можно объяснить следующим образом. Вжигание пасты производится на воздухе; окисление палладия начинает происходить с поверхности. Следовательно, на поверхности плёнки содержание PdO достигает равновесного при заданной температуре вжигания, независимо от времени вжигания. Другими словами, процесс окисления внутри плёнки может ещё продолжаться, в то время как на поверхности он уже завершён. Поэтому содержание PdO на поверхности и внутри образца могут отличаться.

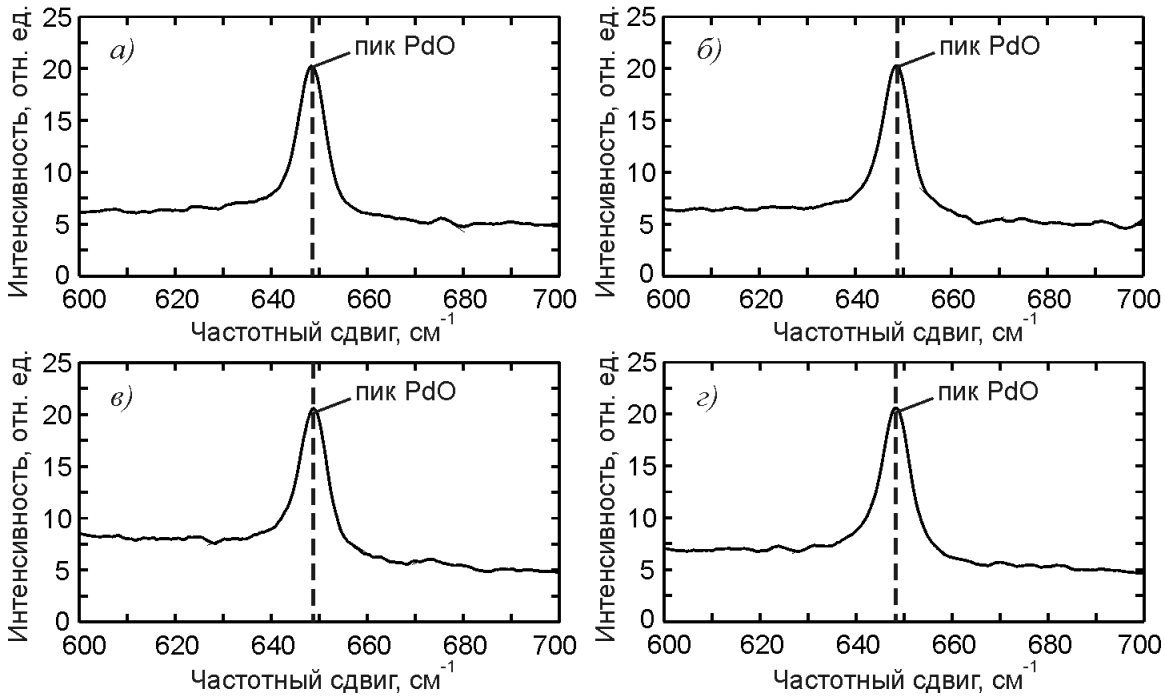


Рис. 7. КР-спектры плёнок Ag/Pd, полученных при различных условиях: *а*) T_{bur} = 833 К, *t* = 72 мин, *б*) T_{bur} = 868 К, *t* = 72 мин, *в*) T_{bur} = 833 К, *t* = 140 мин, *г*) T_{bur} = 833 К, *t* = 38 мин

Более полную информацию о составе плёнок Ag/Pd, полученных при различном времени вжигания, может дать рентгенофазовый анализ. На рис. 8 представлена дифрактограмма плёнки, полученной при температуре T_{bur} = 833 К и времени вжигания *t* = 44 мин. На дифрактограмме наиболее высокоинтенсивными являются линии, соответствующие PdO [PDF 00-043-1024] и твёрдому раствору Ag-Pd [PDF 01-072-5157]. Линии отражения от твёрдого раствора Ag-Pd немного сдвинуты относительно «реперов» твёрдого раствора Ag-Pd (50-50 ат. %) в сторону «реперов» чистого серебра [PDF 03-065-2871]. По закону Вегарда [21] это свидетельствует о повышенном содержании серебра в обнаруженном твёрдом растворе Ag-Pd.

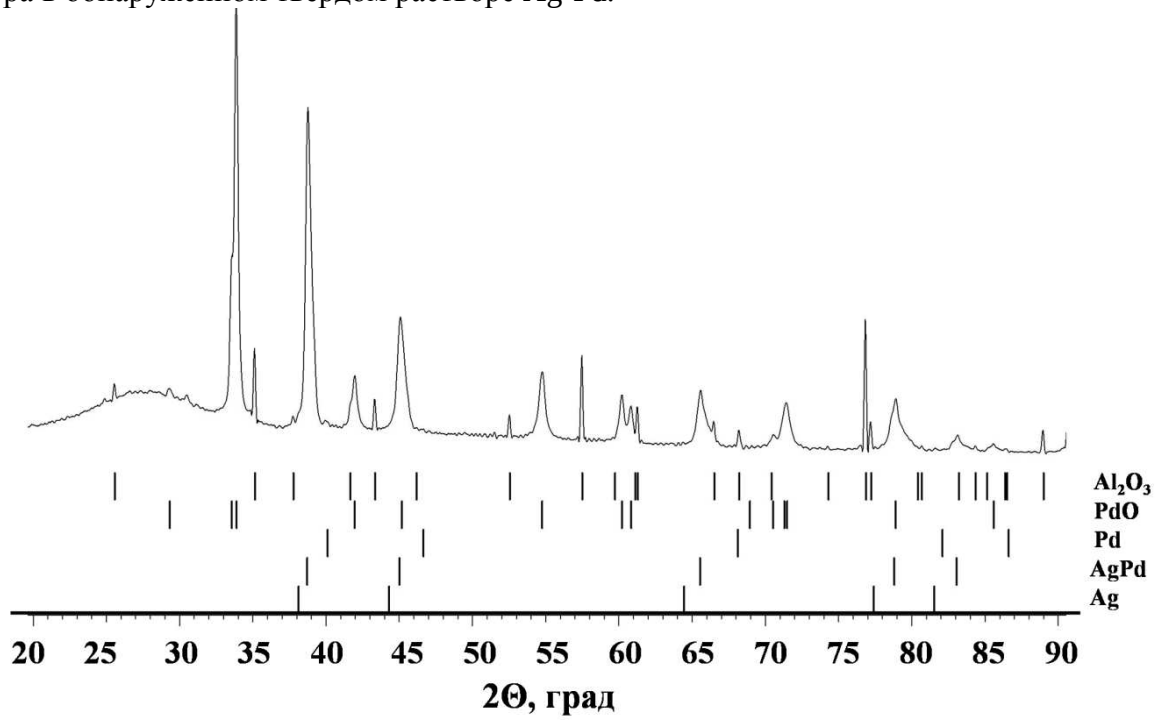


Рис. 8. Дифрактограмма плёнки, полученной при T_{bur} = 833 К, *t* = 44 мин, а также штрих-рентгенограммы обнаруженных фаз

Кроме линии отражения от PdO и твёрдого раствора Ag-Pd на дифрактограмме имеются дополнительные линии отражения от подложки Al_2O_3 [PDF 00-046-1212].

Представленная на рис. 8 дифрактограмма показывает, что полученная плёнка Ag/Pd состоит из фазовых составляющих PdO и твёрдого раствора Ag-Pd. Дифрактограммы, полученные для плёнок, прошедших вжигание в течение t = 38, 44, 50, 60 и 140 мин, имеют слабые отличия. Проводить их сравнительный анализ удобнее в диапазоне углов 2θ = 32 - 43°, где наблюдаются самые значительные пики PdO и Ag-Pd. Видно (рис. 9), что пики PdO, проявляющиеся в углах 2θ = 33,56, 33,89 и 41,95° с увеличением времени вжигания становятся более узкими, что говорит об увеличении минимального размера кристаллитов. При этом увеличение времени вжигания ведёт к росту высоты пиков Ag-Pd относительно пиков PdO, что означает увеличение массовой доли Ag-Pd. На дифрактограмме плёнки, полученной при t = 38 мин (рис. 9, кривая 1), имеются линии отражения, относящиеся к двум фазам твёрдого раствора Ag-Pd, отличающихся друг от друга различным процентным соотношением компонентов Ag и Pd. Из рис. 9 видно, что на дифрактограммах образцов, полученных при t > 38 мин, высокоинтенсивная линия от твёрдого раствора с более высоким содержанием Pd уменьшается, а с более высоким содержанием Ag, увеличивается. В результате, пик твёрдого раствора Ag-Pd сдвигается влево, в сторону Ag.

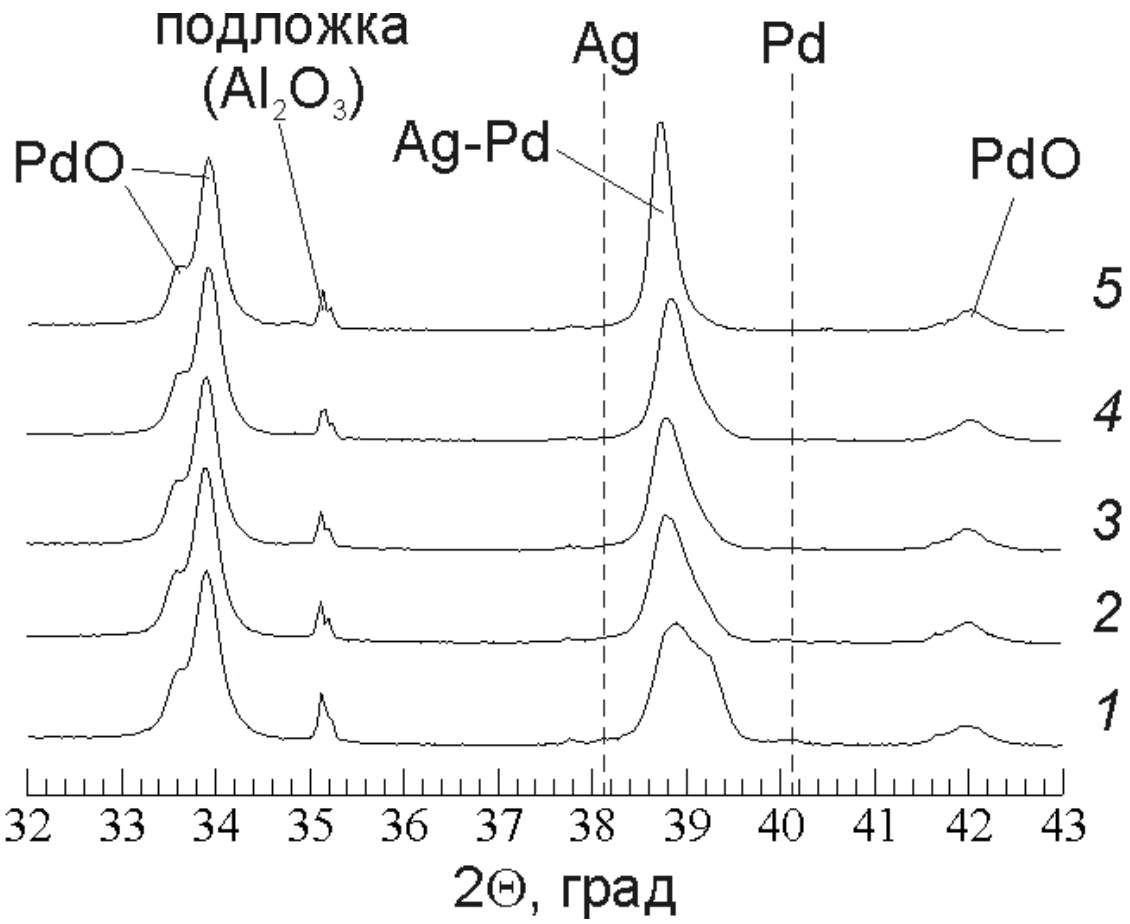


Рис. 9. Дифрактограммы пленок Ag/Pd, полученных при температуре вжигания пасты T_{bur}= 833 K в течение различного времени t = 38 (*1*), 44 (*2*), 50 (*3*), 60 (*4*), 140 (*5*) мин. (Излучение – CuK_α)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в наших экспериментах максимальный ЦФТ был зарегистрирован для плёнок, полученных при условиях $T_{bur} = 833$ К, $t = 38$ мин. Для поперечной геометрии эксперимента максимальный зависящий от знака угла падения фототок зарегистрирован для плёнок, полученных при $T_{bur} = 873$ К. Несмотря на различные температуру и время вжигания, КР-спектроскопия показала, что относительное содержание PdO на поверхности всех плёнок практически одинаковое.

Рентгенофазовый анализ плёнки, полученной при температуре $T_{bur} = 833$ К и времени $t = 38$ мин (минимальное время и минимальная температура вжигания), выявил присутствие в ней второй дополнительной фазы твёрдого раствора Ag-Pd с большей концентрацией Pd. При увеличении времени вжигания плёнок концентрация твердого раствора Ag-Pd в них увеличивается по сравнению с концентрацией фазы PdO. При этом концентрационное соотношение Ag к Pd в Ag-Pd также увеличивается. Для получения плёнок с максимальным коэффициентом преобразования лазерной мощности в ЦФТ требуется проведение дополнительных исследований.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику, д.ф.-м.н. Физико-технического института УрО РАН Дорофееву Г.А. за обсуждение полученных результатов и технологу ОАО «Автоэлектроника» Зотовой А.Н. за изготовление опытных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-01031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Александров В.А., Русских Л.М. Оптоэлектрический преобразователь // Патент РФ на изобретение № 2365027. 2009. Бюл. № 23.
2. Михеев Г.М., Александров В.А., Саушин А.С. Наблюдение циркулярного фотогальванического эффекта в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, № 12. С. 16-24.
3. Hatano T., Ishihara T., Tikhodeev S.G., Gippius N.A. Transverse photovoltage induced by circularly polarized light. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103, № 10. P. 103906-103916.
4. Weber W., Golub L.E., Danilov S.N., Karch J., Reitmaier C., Wittmann B., Bel'kov V.V., Ivchenko E.L., Kvon Z.D., Vinh N.Q., Meer A.F.G. Van Der, Murdin B.N., Ganichev S.D. Quantum ratchet effects induced by terahertz radiation in GaN-based two-dimensional structures // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245304-245312.
5. Obraztsov A.P., Mikheev G.M., Garnov S.V., Obraztsov A.N., Svirko Yu.P. Polarization-sensitive photoresponse of nanographite // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98, № 9. P. 091903-091905.
6. Karch J., Olbrich P., Schmalzbauer M., Zoth C., Brinsteiner C., Fehrenbacher M., Wurstbauer U., Glazov M.M., Tarasenko S.A., Ivchenko E.L., Weiss D., Eroms J., Yakimova R., Lara-Avila S., Kubatkin S., Ganichev S.D. Dynamic Hall Effect Driven by Circularly Polarized Light in a Graphene Layer // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105, № 22. P. 227402-227406.
7. Jiang C., Shalygin. V.A., Panevin V. Yu., Danilov S.N., Glazov M.M., Yakimova R., Lara-Avila S., Kubatkin S., Ganichev S.D. Helicity-dependent photocurrents in graphene layers excited by midinfrared radiation of a CO_2 laser // Phys. Rev. B. 2011. V. 84, № 12. P. 125429.
8. Пшеничный Д.В., Завьялов Д.В. Циркулярный фотогальванический эффект в топологических изоляторах // Известия ВолгГТУ. 2015. Т. 11, № 3(161). С. 33-38.
9. Danilov S.N., Wittmann B., Olbrich P., Eder W., Prettl W., Golub L.E., Beregulin E.V., Kvon Z.D., Mikhailov N.N., Dvoretsky S.A., Shalygin V.A., Vinh N.Q., Meer A.F.G. Van Der, Murdin B.N., Ganichev S.D. Fast detector of the ellipticity of infrared and terahertz radiation based on HgTe quantum well structures // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 013106-013113.
10. Михеев Г.М., Александров В.А., Саушин А.С. Способ определения знака циркулярной поляризации лазерного излучения // Патент РФ на изобретение № 2452924, 2012.
11. Михеев Г.М., Саушин А.С., Зонов Р.Г., Стяпшин В.М. Спектральная зависимость циркулярного фототока в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, № 10. С. 37-45.
12. Михеев Г.М., Саушин А.С., Ванюков В.В. Фототок в резистивных пленках Ag / Pd , зависящий от знака циркулярной поляризации ИК лазерного излучения // Квантовая электроника. 2015. Т. 45, № 7. С. 635-639.
13. Larry J., Rosenberg R., Uhler R. Thick-film Technology: An Introduction to the Materials // IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol. 1980. V. 3, № 2. P. 211-225.

14. Михеев Г.М., Саушин А.С., Гончаров О.Ю., Дорофеев Г.А., Гильмутдинов Ф.З., Зонов Р.Г. Влияние температуры вжигания на фазовый состав, фотовольтаический отклик и электрические свойства резистивных Ag/Pd пленок // Физика Твёрдого Тела. 2014. Т. 56, № 11. С. 2212-2218.
15. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Александров В.А. Светоиндуцированная эдс в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, № 14. С. 79-87.
16. Nilsson P.O., Shivaraman M.S. Optical properties of PdO in the range of 0.5-5.4 eV // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1979. V. 12, № 7. P. 1423-1427.
17. Sobolev V.V., Mordas D.O., Sobolev V.V. Optical Properties and Electronic Structure of PdO // Inorg. Mater. 2004. V. 40, № 2. P. 166-170.
18. Weber W.H., Baird R.J., Graham G.W. Raman investigation of palladium oxide, rhodium sesquioxide and palladium rhodium dioxide // J. Raman Spectrosc. 1988. V. 19, № 4. P. 239-244.
19. McBride J.R., Hass K.C., Weber W.H. Resonance-Raman and lattice-dynamics studies of single-crystal PdO // Phys. Rev. B. 1991. V. 44, № 10. P. 5016-5028.
20. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Саушин А.С., Дорофеев Г.А. Электрические и фотовольтаические свойства наноструктурированных серебро-палладиевых резистивных пленок // Нанотехника. 2012. № 4. С. 28-32.
21. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law // Phys. Rev. A. 1991. V. 43, № 6. P. 3161-3164.

HELICITY DEPENDENT PHOTOCURRENT IN RESISTIVE Ag/Pd FILMS: THE EFFECT OF PASTE BURNING TIME AND TEMPERATURE

[1]Saushin A.S., [1]Mikheev K.G., [1]Aleksandrovich E. V., [2]Pozdnyakov V.S. [1]Mikheev G.M.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]JSC Avtoelectronika, Kaluga, Russia

SUMMARY. The results of study of the silver-palladium (Ag/Pd) films burning temperature and heat treatment time effect on the efficiency of excitation of photocurrent depending on the sign of the polarization and sign of incidence angle of the exciting radiation are presented. In the experiments the longitudinal and transverse photocurrents at different polarizations of 532 nm nanosecond laser exciting radiation for the films obtained at different temperature burning profiles are studied. It is shown that the decreasing of the heat treatment time from 140 to 38 minutes at the burning temperature of 833 K results to the approximately 1.5 times increasing of the circular photocurrent in the films. The results obtained are compared with the results of studying the films using Raman spectroscopy and X-ray diffractometry.

KEYWORDS: circular photocurrent, circular radiation polarization, thick-film technology, Raman spectroscopy, X-ray diffractometry, phase composition.

Саушин Александр Сергеевич, младший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: alex@udman.ru

Михеев Константин Георгиевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: k.g.mikheev@gmail.com

Александрович Елена Викторовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: evalex@udman.ru

Поздняков Вячеслав Сергеевич, главный конструктор СКБ ОАО «Автоэлектроника», e-mail: pvs@ae.ru

Михеев Геннадий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН, e-mail: mikheev@udman.ru

УДК 621.385.833

МНОГОПРОХОДОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЗАИМНОГО СМЕЩЕНИЯ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНОЧАСТИЦ

ГУЛЯЕВ П.В., ШЕЛКОВНИКОВ Е.Ю., ТЮРИКОВ А.В., КИРИЛЛОВ А.И.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Работа посвящена методам выделения особых точек изображения и определения взаимного сдвига двух перекрывающихся изображений. Описан процесс применения базисных функций для перекодирования изображений в представление, определяющее степень схожести фрагмента изображения и базисной функции. Показано, что обработка изображений различными базисными функциями и последующая фильтрация результатов позволяет повысить точность определения взаимного смещения изображений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сканирующая зондовая микроскопия, коэффициент корреляции, характерные точки изображения, базисные функции, сдвиг изображений, гистограмма.

ВВЕДЕНИЕ

Определение параметров (сдвиг, поворот) взаимной ориентации перекрывающихся изображений [1] имеет большое значение для построения и анализа обобщенного (панорамного) изображения поверхности из множества пересекающихся фрагментов.

В случае применения зондовой микроскопии для контроля дисперсности [2 – 4] данная задача трансформируется в задачу формирования для последовательно полученных перекрывающихся изображений поверхности единой системы координат, позволяющей корректно установить местоположение каждой частицы и сформировать выборку размеров частиц.

Используемые для этого методы, в том числе метод статистической дифференциации изображений, требуют значительного (30 – 40 %) перекрытия фрагментов обобщенного изображения.

Это необходимо для поиска на двух изображениях Z_0 и Z, отличающихся взаимным сдвигом $\vec{\Delta}_0$ и элементами фона, достаточного количества схожих точек t_i для однозначного определения параметров сдвига $\vec{\Delta}_0$

При контроле дисперсности с целью сокращения значительных потерь времени на сканирование одних [5 – 7] и тех же участков поверхности область перекрытия последовательно получаемых изображений следовало бы ограничить участком, в котором располагались бы не более 3 – 5 частиц. Однако это может привести к снижению коэффициента перекрытия до 10 – 15 % и, при наличии фоновых помех, – к появлению ложных особых точек, которые вызывают появление нескольких локальных максимумов в матрице сдвигов и затрудняют вычисление параметров взаимной ориентации двух изображений.

В данном случае возникает задача разработки новых критериев выделения и отбора особых точек на изображениях, обеспечивающих точное определение параметров взаимной ориентации изображений при малых коэффициентах перекрытия.

МНОГОПРОХОДОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЗАИМНОГО СМЕЩЕНИЯ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНОЧАСТИЦ

В общих чертах процедура определения взаимной ориентации изображений основывается на следующих положениях.

Определение параметров преобразования $Z' \to Z_0$ должно базироваться на массовых вычислениях с использованием особых точек изображений Z_0 и Z'. Изображения Z_0 и Z' предварительно описываются (кодируются) в базисе $\vec{H}$: $Z_0(p) \overset{H}{\Rightarrow} h(p)$, $Z'(p) \overset{H}{\Rightarrow} h'(p)$, а особыми считаются точки локальных экстремумов функций $h(p)$ и $h'(p)$. Описание в базисе заключается в вычислении коэффициента корреляции между окрестностью k×k точек каждой точки растра изображения и базисной функцией $\vec{H}$ размерностью k×k (рис. 1). Выделение особых точек можно рассматривать как обнаружение «характерных фрагментов» с помощью «функции информативности» $\vec{H}$ [8]. Функция информативности в случае контроля дисперсности может представлять собой шаблонное изображение частицы (рис. 2).

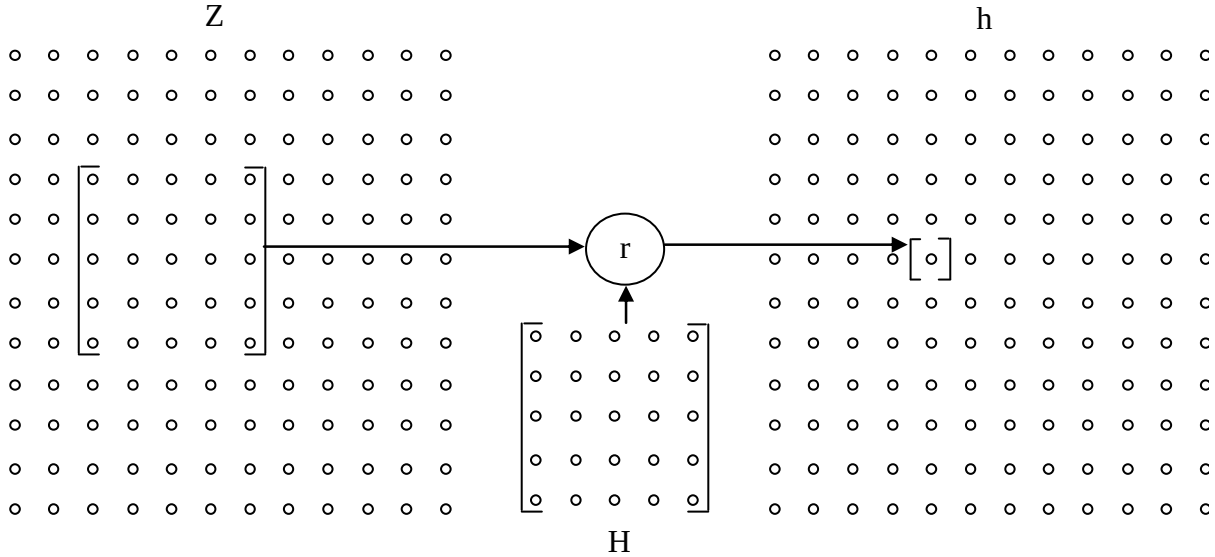
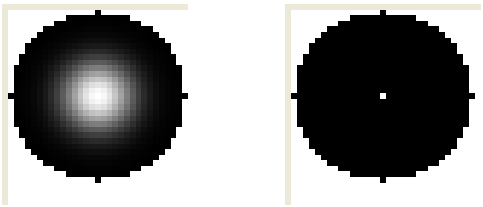


Рис. 1. Схема кодирования изображения



***а*)** ***б*)**

Рис. 2. Изображения базисной функции с неравномерной (*а*) и равномерной (*б*) заливкой

Коэффициенты корреляции записываются в массив с размерностью соответствующей размерности изображений. Особые точки соответствуют локальным максимумам массива коэффициентов корреляции. Чтобы особые точки совпадали с центрами частиц, размерность окна поиска локальных максимумов кодированного изображения должна быть близкой к размеру двумерного массива, описывающего базисную функцию H, а особой точкой должен считаться только локальный максимум, расположенный в центре окна.

При кодировании размерность массива, описывающего шаблон, должно приблизительно соответствовать размерности исследуемых частиц. Как правило, это размерность не менее 10×10 пикселей. Слишком маленькое окно приводит к выделению фоновых элементов или, при наличии шумов, к выделению нескольких особых точек даже на одной частице.

Большое окно поиска приводит к увеличению зоны нечувствительности по краям кадра, то есть элементы изображения, близкие к краям изображения, не будут учтены, так как особые точки должны совпадать с центром окна поиска.

Количество особых точек на изображениях может отличаться. Для ограничения объема вычислений особые точки следует отсортировать по убыванию абсолютной величины функции $h(p)$ (что позволяет анализировать, прежде всего, выступающие области, соответствующие частицам) и затем использовать только первые несколько десятков.

Для организации многократных вычислений параметров преобразования $Z' \to Z_0$ необходимо из множества особых точек генерировать объекты, обладающие определенной ориентацией и смещением. Такими объектами на множестве точек служат их пары. Для пар точек $p_1 = (x_1 y_1)$ и $p_2 = (x_2 y_2)$, $p_1' = (x_1' y_1')$ и $p_2' = (x_2' y_2')$, образующих отрезки равной длины, вычисляется величина сдвига $\vec{\Delta}(\Delta_x, \Delta_y)$ и поворота на угол φ. Координаты точек связаны соотношениями:

$$\begin{cases} x_1' = bx_1 - ay_1 + c \\ y_1' = ax_1 + by_1 + d \\ x_2' = bx_2 - ay_2 + c \\ y_2' = ax_2 + by_2 + d, \end{cases} \tag{1}$$

где $a = \sin\varphi$, $b = \cos\varphi$. При этом для угла φ и сдвига $\vec{\Delta}(\Delta_x, \Delta_y)$ действительны соотношения:

$$a = \frac{(x_1 - x_2)(y_1' - y_2') - (y_1 - y_2)(x_1' - x_2')}{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2};$$
$$b = \frac{(x_1 - x_2)(x_1' - x_2') - (y_1 - y_2)(y_1' - y_2')}{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}; \tag{2}$$

$$\varphi = arctg\frac{a}{b}. \tag{3}$$

Для вычисления смещения повернем точку $p_1' = (x_1' y_1')$ на угол φ вокруг точки $p_0' = (x_0', y_0')$ – центра изображения Z':

$$\begin{cases} x_1'' = b(x_1' - x_0') + a(y_1' - y_0') + x_0' \\ y_1'' = -a(x_1' - x_0') + b(y_1' - y_0') + y'_0 \end{cases} \tag{4}$$

Тогда сдвиг определяется следующим образом:

$$\Delta_x = x_1 - x_1''$$
$$\Delta_y = y_1 - y_1'', \tag{5}$$

и в гистограмме смещения (двумерный массив) ячейка с координатами Δ_x, Δ_y увеличивается на единицу.

При малом коэффициенте перекрытия изображений и малом количестве общих особых точек (частиц) величина максимума в гистограмме может составлять всего несколько единиц, а количество экстремумов превышать 1. На рис. 3 для функции H, представленной на рис. 2, *а*, максимум составляет 3 единицы. На рис. 3, *а* точки расположения положительных экстремумов отображены крестами, отрицательных – кружками. Положения экстремумов на двумерных гистограммах смещения (рис. 3, *б* – г), оси которых измеряются в пикселях, отмечены крестиками. Общие части изображений отмечены штриховой линией.

Для отбора особых точек принадлежащих только частицам можно наложить условие превышения величиной $h(p)$ определенного порога k. Как видно из рис. 3, по мере увеличения порога количество экстремумов снижается, и, как правило, только один из них (соответствующий искомой величине смещения) будет присутствовать на всех гистограммах. Если количество особых точек, используемых для построения гистограммы сдвигов, ограничено с целью сокращения объема вычислений, то количество и положение экстремумов на гистограмме сдвигов может изменяться при изменении пороговых величин. Поэтому, в первую очередь необходимо анализировать особые точки, расположенные на периферии изображения. Если найти величину смещения посредством изменения пороговой величины не удается, то процедура вычисления гистограммы сдвигов может повторяться при различных размерах и виде шаблонного изображения частиц.

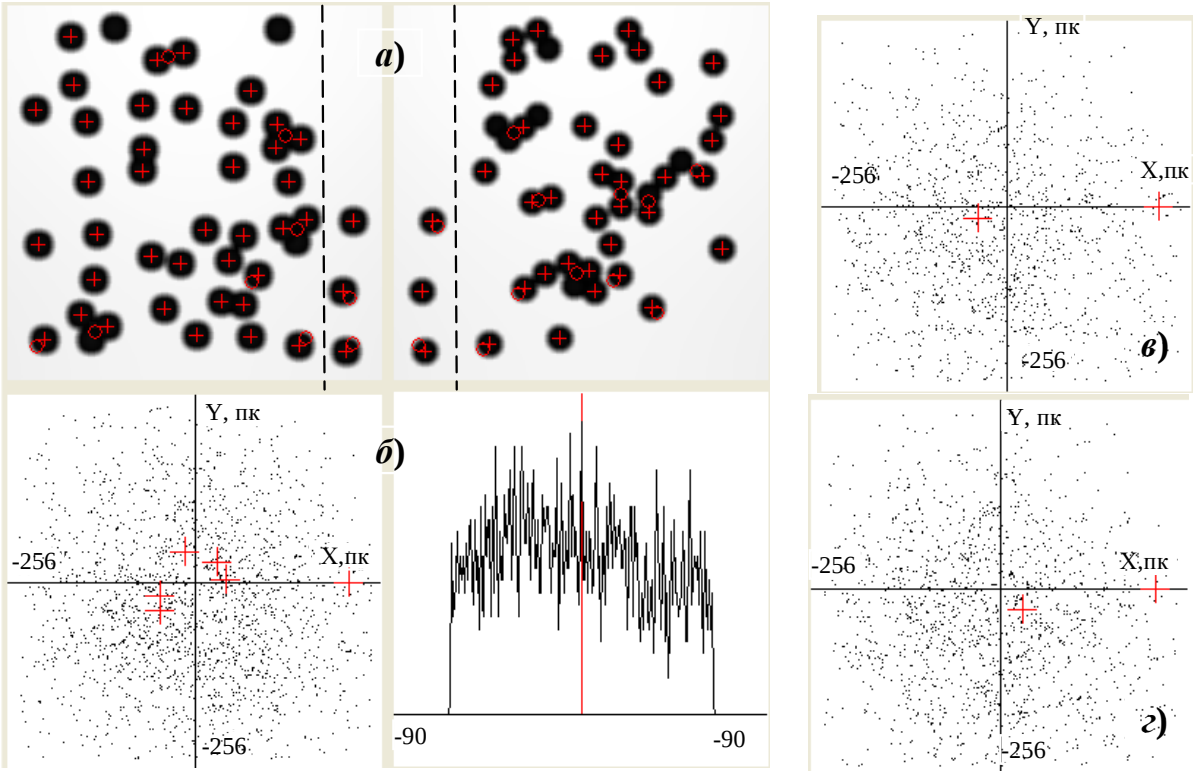


Рис. 3. Перекрывающиеся изображения частиц (*а*), исходные гистограммы смещения и поворота при k = 0,1 (*б*), гистограмма смещения при k = 0,3 (*в*); гистограмма смещения при k = 0,4 (*г*)

Например, на рис. 4 представлены результаты вычисления смещения для функции H, представленной на рис. 2, *б*. Как видно, эта функция показала большую избирательность определения особых точек и, как следствие, однозначность вычисления величины смещения.

Поскольку априорно установить оптимальные параметры алгоритма определения смещения не удается, то для однозначного определения смещения необходимо повторить алгоритм при разных параметрах, а затем из полученного множества выбрать наиболее часто встречающееся значение смещения.

Следует отметить, что в условиях, когда априорных данных о размерах частиц нет, возможно применение других методов выделения особых точек на изображениях, основанных, например, на контурном анализе [9] или многопроходовых детекторах кривизны [10]. Также возможно применение аппарата прогнозирования для получения плоских прогнозных профилограмм [4, 11, 12] и анализом их с помощью плоских детекторов частиц, например, «Хорда» [2].

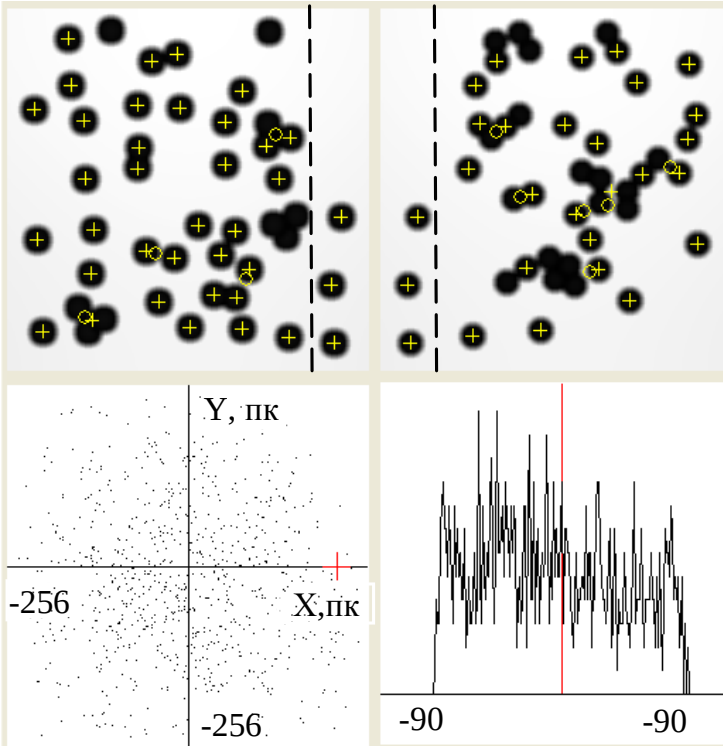


Рис. 4. Результаты работы алгоритма вычисления смещения для функции H, представленной на рис. 2, *б*

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Разработанные в настоящее время статистические критерии дифференциации плохо работают в условиях малых коэффициентов перекрытия изображений и наличия помех: малая мощность истинного пика гистограммы смещения приводит к тому, что ложные пики, вызванные помехами или фоновыми элементами, сравниваются по мощности или превосходят основной пик. При контроле дисперсности требуются методы выделения особых точек, привязанных к изображению частицы (метод кодирования с помощью функции информативности с последующим выделением и фильтрацией локальных максимумов). При этом необходимо, чтобы размер окна функции кодирования изображения и размер окна поиска локальных максимумов в кодированном изображении приближались к размеру частиц. Фильтрация может осуществляться по уровню сигнала кодированного изображения. Для повышения вероятности правильного определения смещения следует применять многопроходовый метод, в котором смещение определяется несколько раз при различных параметрах алгоритма и из полученного множества величин выбирается наиболее часто встречающаяся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелковников Ю.К., Гафаров М.Р., Гуляев П.В. и др. Построение изображений поверхности при многокадровом режиме сканирующего туннельного микроскопа // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 4. С. 514-520.

2. Гафаров М.Р., Шелковников Е.Ю., Гуляев П.В. и др. Контроль дисперсности наночастиц в СТМ-измерениях выделением структурных элементов их изображений // Ползуновский вестник. 2011. №3. С. 118-124.

3. Гуляев П.В., Гафаров П.В., Шелковников Ю.К. и др. Применение зондовой микроскопии для контроля размеров и анализа дисперсности наночастиц // Вестник ИжГТУ. 2011. № 4. С. 119-122.

4. Липанов А.М., Гуляев П.В., Шелковников Е.Ю. Адаптивная система развертки изображения и формирования измерительной информации в сканирующем туннельном микроскопе // Датчики и системы. 2004. № 7. С. 14-17.

5. Шелковников Е.Ю., Тюриков А.В., Гуляев П.В. Методы и средства контроля дисперсности наночастиц в сканирующей зондовой микроскопии // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 2. С. 314-318.

6. Шелковников Е.Ю., Гафаров М.Р., Гуляев П.В., Тюриков А.В., Суворов А.С. Сегментация и идентификация СТМ-изображений модифицируемой поверхности электрохимическим туннельным микроскопом // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 1. С. 143-146.

7. Липанов А.М., Гуляев П.В, Шелковников Е.Ю., Кизнерцев С.Р. Адаптивная дискретизация растровых изображений в туннельном микроскопе // Химическая физика и мезоскопия. 2003. Т. 5, № 2. С. 268-275.

8. Завалишин Н.В., Мучник И.Б. Модели зрительного восприятия и алгоритмы анализа изображений. М. : Наука, 1974. 344 с.

9. Бардин Б.В., Чубинский-Надеждин И.В. Обнаружение локальных объектов на цифровых микроскопических изображениях // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 4. С. 96-102.

10. Гуляев П.В., Шелковников Е.Ю., Тюриков А.В., Осипов Н.И., Кизнерцев С.Р. Особенности применения детекторов кривизны поверхности для анализа размеров наночастиц // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 1. С. 138-143.

11. Липанов А.М., Шелковников Ю.К., Гафаров М.Р., Гуляев П.В. Применение аппарата прогнозирования в сканирующих устройствах растрового типа // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2010. № 7. С. 59-64.

12. Гуляев П.В., Гафаров М.Р., Шелковников Е.Ю. и др. Метод упреждающего управления сканером в сканирующем туннельном микроскопе // Ползуновский вестник. 2010. № 2. С. 114-118.

MULTIPASS METHOD FOR NANOPARTICLES OVERLAPPING IMAGES SHIFT CALCULATION

Gulyaev P.V., Shelkovnikov E.Yu., Tyurikov A.V., Kirillov A.I.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russian

SUMMARY. The article is devoted to application of image peculiarities detection methods and calculation a relative shift of two overlapping images in scanning probe microscopy. Application of basis functions for images transcoding to representation defining a similarity of a image fragment and basis function is described. It is shown that image processing by different basis functions and the subsequent filtering allows to increase the accuracy of determination of images relative shift.

KEYWORDS: scanning probe microscopy, correlation coefficient, characteristic point of the image, basis function, image shift, histogram.

Гуляев Павел Валентинович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: lucac@e-izhevsk.ru

Шелковников Евгений Юрьевич, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН, профессор кафедры «Вычислительная техника» ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: iit@udman.ru

Тюриков Александр Валерьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: alex.tyurikov@mail.ru

Кириллов Андрей Игоревич, младший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: pattl7@mail.ru

РЕФЕРАТЫ

УДК 536.468

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЖИГАНИЯ КАПЕЛЬ ВОДОУГОЛЬНОГО И ИСКУССТВЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА В ПОТОКЕ РАЗОГРЕТОГО ВОЗДУХА. Глушков Д.О., Стрижак П.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 501-510.

Проведены экспериментальные исследования макроскопических закономерностей зажигания капель (размеры до 4 мм) водоугольного и искусственного композиционного жидкого топлива при взаимодействии с потоком разогретого воздуха в условиях конвективного и радиационного теплообмена. Основные составляющие топливных композиций: частицы каменного и бурого углей размерами 150 – 200 мкм, дистиллированная вода, пластификатор, тяжелая нефть. Выделены типичные стадии протекания индукционного процесса с использованием средств высокоскоростной (до 10^5 кадров в секунду) видеорегистрации. Установлены времена задержки зажигания капель топлив при варьировании температуры (600 – 900 К) и скорости (0,5 – 5 м/с) потока воздуха. Получены аппроксимационные выражения для прогнозирования основной характеристики процесса – времени задержки зажигания. Выполнен анализ макроскопических закономерностей зажигания капель четырех различных составов водоугольного и искусственного композиционного жидкого топлив.

УДК 539.216+539.231

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ НАНОПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю., Северюхин А.В., Валеев Р.Г. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 511-522.

В работе приведена постановка задачи и описание методики изучения процессов осаждения нанопленок на подложку пористого алюминия. Рассмотрены уравнения, составляющие основу многочастичного потенциала – модифицированного метода погруженного атома. В качестве осаждаемых материалов использовались различные элементы периодической системы Менделеева. Получены различные механизмы заращивания пористой подложки оксида алюминия. Сформулированы рекомендации для получения нанопленочных материалов различной структуры.

УДК 519.63+532+531.3

КВАЗИНЬЮТОНОВСКИЙ МЕТОД ДЛЯ НЕЯВНОГО СВЯЗЫВАНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ЗАДАЧ FSI. Копысов С.П., Кузьмин И.М., Недожогин Н.С., Новиков А.К., Рычков В.Н., Тонков Л.Е. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 523-530.

Рассматривается разделенный подход при решении жесткосвязанных задач взаимодействия гидро/газодинамических потоков и деформируемых тел на нестыкующихся сетках. Предложен алгоритм для решения нелинейной интерфейсной системы уравнений на границе взаимодействия. Представлены результаты моделирования в рамках жесткосвязанного разделенного подхода некоторых тестовых задач.

УДК 519.63+65:533+539.3

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ГАЗА С ДЕФОРМИРУЕМЫМ СОПЛОМ. Кузьмин И.М., Тонков Л.Е., Чернова А.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 531-537.

Рассматриваются численные методы, алгоритмы и схемы, применяемые для решения задачи взаимодействия образованной в момент запуска ракетного двигателя ударной волны и упругого деформируемого корпуса сопла. В статье сопоставляются результаты, полученные с использованием различных численных схем. Проводится анализ различных факторов, влияющих на картину течения и деформирования корпуса сопла.

УДК 51-72:531.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С КОНДЕНСАЦИЕЙ В СВЕРХЗВУКОВОМ КОНИЧЕСКОМ СОПЛЕ. Корепанов М.А., Груздь С.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 538-542.

Приведены значения термодинамических функций энтальпии и энтропии для систем газ-жидкость и газ-твердое тело, показано, что учет агломератов частиц позволяет получить хорошее совпадение давлений паров углекислоты с экспериментальными значениями. Рассмотрено течение паров углекислого газа в коническом сопле при разных углах полураствора. Полученные результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

УДК 544.232+544.273

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЯ В ЖИДКОМ И ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ. Мурин А.В., Шабанова И.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 543-548.

В работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования алюминия в жидком и переохлажденном жидком состояниях. Выполнен анализ локальной кластерной структуры при помощи параметра ориентационного порядка. В отличие от предыдущих работ, в которых рассматривались d-металлы, в работе проведено исследование эволюции локальной кластерной структуры p-металла (Al). Показано наличие локального икосаэдрического упорядочения в жидком состоянии и его усиление при переохлаждении. Обсуждается гипотеза формирования икосаэдрических квазикристаллов.

УДК 621.785.53

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ И НУЛЬМЕРНОГО ДЕФЕКТА В СИСТЕМЕ FE-H. Нагорных И.Л., Бурнышев И.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 549-556.

В работе приводятся разработанные методика и результаты вычислительных экспериментов по исследованию поведения краевой дислокации $\frac{a}{2}$<111>{110} в ОЦК-железе при температурах 0,1 К и 300 К. Рассмотрено поведение краевой дислокации, содержащей атмосферу Коттрелла из водорода, вблизи нульмерного кристаллического дефекта. Показано, что водород может в два раза снижать напряжение, необходимое для преодоления дислокацией поля, создаваемого таким дефектом.

УДК 544.72:538.9

ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИСПЕРСНЫЙ АЛЮМИНИЙ. Тарабан В.В., Сырков А.Г., Силиванов М.О., Назарова Е.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 557-564.

Осуществлены приоритетные измерения коэффициента (f) и силы трения ($F_{тр}$) для гетерогенных систем в виде масла И-20 с твердыми добавками дисперсного алюминия, поверхностно-модифицированного триамоном (Т), алкамоном и этилгидридсилоксаном по различным программам. Выявлено, что при прочих равных условиях, введение подслоев триамона в Al-добавку с внешним хемосорбированным слоем этилгидридсилоксана приводит к снижению $F_{тр}$ и f в системе по мере уменьшения числа Т-подслоев от трех до одного. Обнаружено, что использование низкомолекулярных Т-подслоев в Al-добавке является тонким инструментом регулирования величины слагаемого (от 10,8 до 13,2 Н), ответственного в уравнении граничного трения за межмолекулярное притяжение в применяемой трибологической паре.

РЕФЕРАТЫ

УДК 621.891.004

ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ФРЕТТИНГ-ИЗНАШИВАНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ3-1 И СТАЛИ 40Х. Бурнышев И.Н., Калюжный Д.Г., Лыс В.Ф., Тарасов В.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 565-573.

Проведены сравнительные испытания образцов среднеуглеродистой стали 40Х и титанового сплава ВТ3-1 на изнашивание до и после катодного наводороживания. Показано существенное влияние накопленного в образце водорода на изменение величины износа и коэффициента трения.

УДК 538.958

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $ZnSe/Al_2O_3$. Дедюхин А.А., Закирова Р.М., Костенков Н.В., Крылов П.Н., Федотова И.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 574-579.

Методом лазерного напыления с последующей термической обработкой получены нанокомпозитные пленки $ZnSe/Al_2O_3$. Показано, что пропускание и ширина запрещенной зоны нанокомпозитных систем $ZnSe/Al_2O_3$ связаны с изменением структуры ZnSe, Al_2O_3, появлением фазы $ZnSeO_4$, увеличением размеров кристаллитов и изменением шероховатости поверхности.

УДК 541.49

КАК МЕЗОСКОПИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ОБЪЯСНЯЕТ РЕДОКС СИНТЕЗ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В НАНОРЕАКТОРАХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ. Кодолов В.И., Тринеева В.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 580-587.

Приведены условия окислительно-восстановительных реакций в нанореакторах полимерных матриц на основе полимеров, содержащих боковые функциональные группы. При этом дано обоснование применения принципов мезоскопической физики для описания процессов редокс синтеза металл/углеродных нанокомпозитов в сформированных нанореакторах. С использованием принципов мезоскопической физики и положений нанохимии дано объяснение формирования наночастиц, на примере металл/углеродных нанокомпозитов, в нанореакторах функциональных полимеров.

УДК 541.49

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫМ НАНОКОМПОЗИТОМ. Копылова А.А., Кодолов В.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 588-594.

В данной работе установлена возможность процесса модификации поливинилового спирта (ПВС) металл/углеродными нанокомпозитами (Cu/C НК). Приведены результаты квантово-химического моделирования, результаты исследований процессов набухания контрольных и модифицированных металл/углеродными нанокомпозитами образцов ПВС, описаны результаты исследований методами фотоколориметрии, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; сделаны выводы о возможных областях применения наноструктурированного поливинилового спирта.

РЕФЕРАТЫ

УДК 538.971+620.179.1

ДЕФОРМАЦИОННЫЙ РЕЛЬЕФ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУСФЕРЫ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ. Сисанбаев А.В., Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 595-598.

Методом лазерной сканирующей микроскопии исследован деформационный рельеф внешней и внутренней поверхности полусферы, полученной сверхпластической формовкой из листового проката титанового сплава ВТ6 (6Al4V) с ультрамелкозернистой структурой. Проведен сравнительный анализ параметров деформационного рельефа при разном напряженно-деформируемом состоянии. С использованием результатов компьютерного моделирования установлена взаимосвязь между степенью деформации и параметрами рельефа полусферы.

УДК 538.913+544.222.3

РОЛЬ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА В ФОРМИРОВАНИИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ СЛОЁВ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ. Трапезников В.А., Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Наймушина Е.А., Шабанова И.Н., Ульянов А.Л., Закирова Р.М., Федотова И.В., Шумилова М.А., Александров В.А., Петров В.Г. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 599-603.

Выделены в индивидуальном виде и исследованы вещества, слагающие противокоррозионные защитные слои нитрилотрисметиленфосфонатов на поверхности сталей: нитрилотрисметиленфосфонатотриаквакомплексы хрома(II) и железа(II). Исследованы их молекулярная и электронная структура и кристаллическая упаковка. Отмечена необычная стойкость комплекса Cr(II) к воздействию воздуха и воды, насыщенной кислородом. Оказалось, что комплексы Cr и Fe практически нерастворимы в воде, в отличие от ранее изученных изоструктурных соединений цинка и меди. Именно этим объясняется их способность образовывать защитные слои на поверхности стали. Отличие свойств комплексов Cr и Fe от свойств изоструктурных им комплексов Cu и Zn объясняется различным характером Ян-Теллеровского искажения координационных октаэдров этих металлов.

УДК 541.49+547.455

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ (II) С N-ГЛИКОЗИЛАМИНАМИ. Черепанов И.С., Трубачев А.В., Сергеева К.А., Князева В.С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 604-608.

Изучен характер координации «металл-лиганд» в системах медь (II) - N-*n*-карбоксифенил-β-D-глюкопиранозиламин и медь (II) - N-*n*-толил-β-D-глюкопиранозиламин. Показано совместное участие вицинальных донорных групп гликона и гликозидного фрагмента в формировании структуры комплексов.

УДК 669.017

ЭФФЕКТИВНАЯ ДЛИНА НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ И СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ (НАНОВОЛОКНА). Айгубова А.Ч., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Заиков Г.Е. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 609-613.

Показано, что снижение реальной анизотропии углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах по мере роста содержания нанонаполнителя обусловлено структурным фактором, а именно, формированием кольцеобразных структур указанных нанонаполнителей. Снижение степени анизотропии приводит к уменьшению степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна).

РЕФЕРАТЫ

УДК 535.33-541.12

О КОНФОРМАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛ ДНК И В ПОЛИПЕПТИДНЫХ ЦЕПЯХ. Кораблев Г.А., Кодолов В.И., Васильев Ю.Г., Заиков Г.Е. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 614-620.

Для оценки энергетических критериев конформационных взаимодействий в биоструктурах используется представление о пространственно-энергетическом параметре, который является комплексной энергетической характеристикой важнейших атомных величин, ответственных за межатомные взаимодействия. Показана рациональность применения такой методологии при исследовании процессов конформации полипептидных цепей и фрагментов молекул ДНК. Приведенные принципы формирования и стабилизации биосистем имеют определенную аналогию с условиями протекания волновых процессов. Полученные результаты не противоречат экспериментальным данным.

УДК 519.6:532.62

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЗУЩЕГО ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. Часть 2. Алгоритмы численного решения. Альес М.Ю. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 621-626.

Рассматриваются эволюционные схемы численного решения краевых задач ползущего неньютоновского течения реакционно-способных расплавов полимерных систем.

УДК 535.33, 535.34, 535-47

ИК- И КР-СПЕКТРЫ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЕВЫХ РЕЗИСТИВНЫХ ПЛЁНОК, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ЗНАКУ ЦИРКУЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА. Михеев К.Г., Аксенова В.В., Саушин А.С., Михеев Г.М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 627-633.

Представлены результаты исследования серебро-палладиевых резистивных плёнок, чувствительных к знаку циркулярной поляризации света, с помощью инфракрасной (ИК) и рамановской (КР) спектроскопии. Плёнки получены из специальной пасты при различных температурах вжигания. На КР-спектрах плёнок, полученных при температуре вжигания 878 К, обнаружена линия рассеяния, соответствующая колебательной моде B_{1g} оксида палладия. Установлено, что частотный сдвиг и ширина линии рассеяния зависят от плотности мощности возбуждающего излучения. Показано, что интенсивность обнаруженной КР-линии уменьшается при увеличении температуры вжигания плёнки. На основе анализа ИК-спектров установлено, что значительный вклад в их картину дают колебания оксидов, входящих в состав исходной пасты, при этом колебания оксида палладия в явном виде не проявляются.

УДК 669.054.8:628.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ОСАДКАМИ СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ. Петров В.Г. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 634-641.

Определены кинетические характеристики взаимодействия растворов серной кислоты с осадками сточных вод, загрязненными примесями тяжелых металлов. Предложен механизм взаимодействия, предполагающий реакции с неорганическими и органическими соединениями осадка. Установлены различия взаимодействия кислоты с различными частями осадка. Работа посвящена изучению возможности использования растворов серной кислоты для решения проблемы утилизации загрязненных осадков.

РЕФЕРАТЫ

УДК 535-45+535-47+538.911

ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ФОТОТОК В РЕЗИСТИВНЫХ Ag/Pd ПЛЕНКАХ: ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВЖИГАНИЯ ПАСТЫ. Саушин А.С., Михеев К.Г., Александрович Е.В., Поздняков В.С., Михеев Г.М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 642-650.

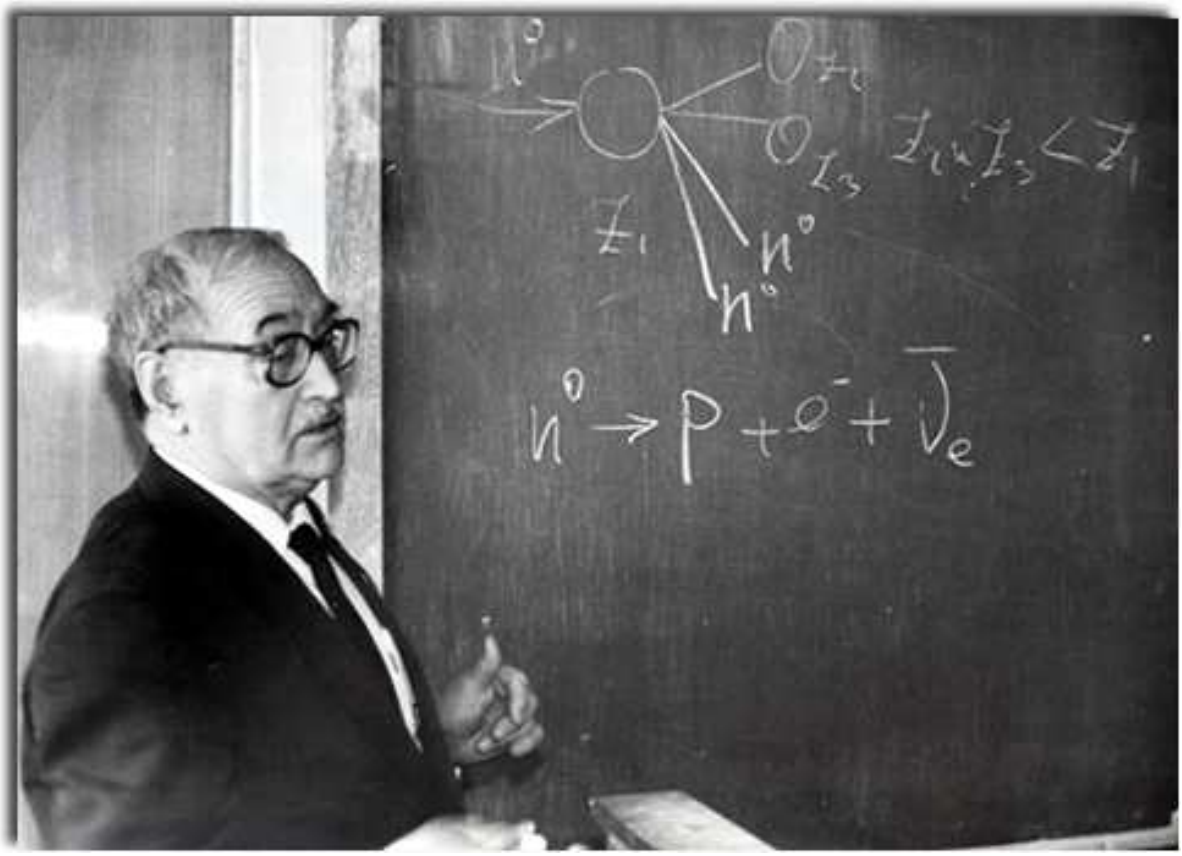
Представлены результаты исследования влияния температуры и времени вжигания серебро-палладиевых (Ag/Pd) плёнок на эффективность возбуждения фототока, зависящего от поляризации и знака угла падения возбуждающего излучения. В экспериментах исследовались продольный и поперечный фототоки при различных поляризациях возбуждающего излучения наносекундной длительности на длине волны 532 нм для плёнок, полученных при разных температурных профилях вжигания. Показано, что при температуре вжигания 833 К, уменьшение времени термообработки со 140 до 38 минут приводит к увеличению циркулярного фототока в плёнках примерно в 1,5 раза. Полученные данные сопоставлялись с результатами исследований плёнок с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии.

УДК 621.385.833

МНОГОПРОХОДОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЗАИМНОГО СМЕЩЕНИЯ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНОЧАСТИЦ. Гуляев П.В., Шелковников Е.Ю., Тюриков А.В., Кириллов А.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 4. С. 651-656.

Работа посвящена методам выделения особых точек изображения и определения взаимного сдвига двух перекрывающихся изображений. Описан процесс применения базисных функций для перекодирования изображений в представление, определяющее степень схожести фрагмента изображения и базисной функции. Показано, что обработка изображений различными базисными функциями и последующая фильтрация результатов позволяет повысить точность определения взаимного смещения изображений.

К 90-летнему юбилею Трапезникова Виктора Александровича



В.А. Трапезников в аудитории А. Эйнштейна Принстонского университета США

Трапезников В.А. — крупный ученый в области электронной и рентгеновской спектроскопии и научного приборостроения, один из пионеров разработки и применения метода рентгеноэлектронной спектроскопии в нашей стране, организатор школы электронной спектроскопии на Урале, автор и соавтор 200 научных трудов.

В 1977 г. он возглавил Ижевский Отдел ИФМ УНЦ АН СССР. Под руководством В.А. Трапезникова Ижевский Отдел стал центром научных и прикладных исследований, которые нашли применение на предприятиях Удмуртии. Отдел, который он возглавил в Ижевске, через 6 лет выделился из ИФМ в самостоятельный Физико-технический институт со специальным конструкторским бюро и опытным производством УНЦ АН СССР, где в 1983 г. он стал директором, создателем академической науки в Удмуртии.

В.А. Трапезников является основателем Уральской школы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии, создателем первых отечественных рентгеновских и электронных спектрометров с широким набором возможностей для исследования веществ в конденсированном состоянии. В составе авторского коллектива за цикл работ «Разработка метода фотоэлектронной спектроскопии и его применение в науке и технике» Трапезников В.А. удостоен Государственной премии СССР по науке и технике в 1985 году.

Являясь высококвалифицированным специалистом, крупным организатором В.А.Трапезников внес большой вклад в развитие науки и технологии во многих отраслях промышленности Удмуртии. В 1994 г. В.А. Трапезников стал Лауреатом Государственной премии Удмуртской Республики за работы с оборонными предприятиями.

Президиум Удмуртского научного центра Уральского отделения Российской академии наук искренне поздравляет Вас со славным юбилеем – 90-летием со дня рождения!

Желаем Вам, глубокоуважаемый Виктор Александрович, здоровья, благополучия, энтузиазма, реализации творческих замыслов в Вашем благородном деле служения науке!

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

Приглашаем Вас в число авторов журнала «Химическая физика и мезоскопия», издаваемого Удмуртским научным центром Уральского отделения Российской академии наук.
Тематика журнала включает в себя:

- Процессы горения и взрыва.
- Математическое моделирование физико-химических процессов.
- Кластеры, кластерные системы и материалы.
- Межфазные слои и процессы взаимодействия в них.
- Квантово-химические расчеты.
- Нелинейные кинетические явления.
- Наноэлектронные приборы и устройства.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН.
Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям « Ulrich's Periodicals Directory».
Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России» т.1 Газеты и журналы 86198.

Журнал включен в международную базу данных Chemical Abstracts и в соответствии с приказом Минобрнауки России от 25 июля 2014 г. № 793 считается входящим в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук. Периодичность: 4 номера в год. Плата за опубликование рукописей аспирантов отсутствует.

Адрес редакции: 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, Удмуртский научный центр УрО РАН, редколлегия журнала «Химическая физика и мезоскопия».
Адрес в сети Интернет: http://www.udman.ru/journal

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

1. Статья представляется в одном экземпляре отпечатанная с одной стороны листа формата А4. Шрифт – Times New Roman, кегль 12. Поля: сверху, снизу, слева и справа – 20 мм. Межстрочный интервал – 1,0.

2. К статье прилагается электронная копия.

3. Индекс УДК должен содержать не менее 7 значащих символов.

4. <u>После заглавия указываются фамилия, имя и отчество (полностью) автора(ов), ученая степень, звание, место работы, должность, тел., e-mail.</u>

Аннотация к статье должна содержать не более 700 символов.

Ключевые слова - не более 7 терминов.

5. Иллюстративные материалы представляются в следующем виде:

а) растровые изображения (фотографии) отдельными файлами в формате BMP, TIF, JPG с разрешением 300 dpi или вставленными в текст;

б) иллюстрации, созданные средствами Word, должны быть сгруппированы, векторные изображения, созданные в Corel Draw, Adobe Illustrator – в отдельных файлах.

6. Каждая строка формул набирается как отдельный элемент редактора формул Equation Editor 3.0. В формулах по возможности не применять индексы из букв русского алфавита. В десятичных дробях ставятся запятые.

7. Рисунки и таблицы необходимо пронумеровать и подписать. Если в статье один рисунок (таблица), то название рисунка (таблицы) указывается без номера. Текст обязательно должен содержать ссылки на иллюстрации (таблицы). Единицы измерений физических величин в соответствии с ГОСТом 8.417-2002.

8. Список литературы приводится в алфавитном порядке или по мере упоминания в конце статьи в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5-2008. В тексте ссылки на источники указываются в квадратных скобках.

9. В конце статьи на <u>английском языке приводятся:</u>

<u>Название статьи, Фамилия, И.О. автора(ов), место работы, аннотация и ключевые слова.</u>

10. Статья должна быть подписана автором.

Научное издание
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Главный редактор: академик РАН А.М. ЛИПАНОВ

Члены редакционной коллегии:

В.И. Кодолов - **зам. гл. редактора,** Ижевск
М.А. Корепанов - **отв. секретарь,** Ижевск
А.К. Аржников, Ижевск
А.А. Берлин, Москва
А.Л. Бучаченко, Москва
А.В. Вахрушев, Ижевск
Г.Е. Заиков, Москва
В.И. Корнев, Ижевск
А.В. Косточко, Казань
В.И. Ладьянов, Ижевск
А.А. Малыгин, С.-Петербург
В.А. Трапезников, Ижевск
А.В. Трубачев, Ижевск
Ю.В. Фролов, Москва
А.И. Холькин, Москва
С.А. Цыганов, Москва
О.Н. Чупахин, Екатеринбург
И.Н. Шабанова, Ижевск
Ю.К. Шелковников, Ижевск
V.M.M. Lobo, Portugal
S. Rakovsky, Bulgaria

Ответственный секретарь журнала: М.А. Корепанов
426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34
Тел.(3412) 20-34-76
e-mail: xfm@udman.ru

Компьютерная верстка Е.Г. Вершининой

Подписано в печать 23.11.2015. Формат 60×84 ⅛.
Бумага «Комус. Standard».
Усл. печ. л. 18,60. Уч.-изд. л. 20,28. Тираж 400 экз.

НИСО Института механики УрО РАН