РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Том 19, № 4

Ижевск-2017

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ
Журнал основан в 1999 году, выходит 4 раза в год.
Учрежден Удмуртским научным центром Уральского отделения РАН

Главный редактор
академик РАН А.М. Липанов

Редакционная коллегия:
М.Ю. Альес, д.ф.-м.н. (Россия), А.К. Аржников, д.ф.-м.н. (Россия), А.А. Берлин, академик РАН (Россия), А.А. Болкисев, к.ф.-м.н. (Россия), А.Л. Бучаченко, академик РАН (Россия), А.В. Вахрушев, д.ф.-м.н. (Россия), В.Б. Дементьев, д.т.н. (Россия), Г.Е. Заиков, д.х.н. (Россия), В.И. Кодолов, д.х.н. (Россия, зам. главного редактора), М.А. Корепанов, д.т.н. (Россия), В.И. Корнев, д.х.н. (Россия), А.В. Косточко, д.т.н. (Россия), Виктор М.М. Лобо (Victor M.M. Lobo), профессор (Португалия), А.А. Малыгин, д.х.н. (Россия), Славчо Раковски (Slavcho Rakovsky), профессор (Болгария), А.В. Трубачев, к.х.н. (Россия, отв. секретарь), Ю.В. Фролов, д.ф.-м.н. (Россия), А.И. Холькин, академик РАН (Россия), С.А. Цыганов, д.ф.-м.н. (Россия), И.Н. Шабанова, д.ф.-м.н. (Россия), Ю.К. Шелковников, д.т.н. (Россия).

Журнал «Химическая физика и мезоскопия» публикует результаты оригинальных исследований, соответствующих научному профилю журнала, по следующим направлениям:
- 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

Адрес редакции: 426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34, УдНЦ УрО РАН,
тел. (3412)-207-658, e-mail: xfm@udman.ru

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

ISSN 1727-0227
9 771727 022002

© ИМ УрО РАН, 2017
УдНЦ УрО РАН, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Карпов А. И., Шаклеин А. А., Болкисев А. А.
ОЦЕНКИ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТУРБУЛЕНТНОГО ПЛАМЕНИ ВВЕРХ ПО ПОВЕРХНОСТИ ПММА…… 499

Тарасов А. Г., Студеникин И. А., Карозина Ю. А.
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ ТИТАНА С БОРОМ В СРЕДЕ АЗОТА…….. 507

Черданцев С. В., Ли Х. У., Филатов Ю. М., Шлапаков П. А.
АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЫГОРАНИЯ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПЫЛЕГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ, ДВИЖУЩИХСЯ В ВОЗДУШНЫХ ПОТОКАХ ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК…….. 513

Чумаков Ю. А., Князева А. Г., Прибытков Г. А.
СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ…….. 524

Вахрушев А. В., Северюхин А. В., Северюхина О. Ю.
РАСЧЕТ МАКРОХАРАКТЕРИСТИК НАНОСИСТЕМ. ЧАСТЬ 2. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОСИСТЕМ……... 538

Гильмутдинов В. Ф., Тимиргазин М. А., Аржников А. К.
ЗАВИСИМОСТЬ СИММЕТРИИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕГРАЛА ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА…… 547

Макаров С. С., Липанов А. М., Карпов А. И.
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННОГО ТЕПЛООБМЕНА ПРИ НЕРЕГУЛЯРНОМ РЕЖИМЕ ОХЛАЖДЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЗАГОТОВКИ ПОТОКОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СРЕДЫ В ВЕРТИКАЛЬНОМ КОЛЬЦЕВОМ КАНАЛЕ……. 559

Кодолов В. И., Тринеева В. В., Копылова А. А., Мустакимов Р. В., Пигалев С. А., Теребова Н. С., Махнева Т. М., Шабанова И. Н.
МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ…….. 569

Александров В. А., Копысов С. П., Тонков Л. Е.
ВОЗБУЖДЕНИЕ ВИХРЕВЫХ ТЕЧЕНИЙ В МЫЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ НА ОТВЕРСТИЯХ В ПЛАСТИНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗГИБНЫХ КОЛЕБАНИЙ…… 581

Бакиева О. Р., Борисова Е. М., Воробьев В. Л., Гильмутдинов Ф. З., Картапова Т. С., Михеев Г. М., Михеев К. Г., Решетников С. М.
СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО-АЗОТНЫХ ПЛЕНОК НА АРМКО-ЖЕЛЕЗЕ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ……. 588

Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И., Корепанов А. Ю., Бельтюков И. А.
ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Al-Ni С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ…… 600

Бурнышев И. Н., Калюжный Д. Г., Фукалов В. А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ КАТОДНОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э125……. 610

Никонова Р. М., Ладьянов В. И.
СМАЧИВАЕМОСТЬ ФУЛЛЕРИТА И ГРАФИТА ЖИДКИМ ЖЕЛЕЗОМ…… 619

Решетников С. М., Алцыбеева А. И., Канунникова О. М., Аксенова В. В., Лубнин А. Н., Соловьев А. А., Мухгалин В. В., Воробьев В. Л., Ладьянов В. И., Максимова М. А.
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ВНХ-Л-407……. 626

Рыбин С. В., Пушкарев Б. Е., Михайлова С. С., Ладьянов В. И., Стрелков В. В.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ СВЕРХМАЛЫМИ ДОБАВКАМИ СКАНДИЯ…… 635

Шелковников Е. Ю., Гуляев П. В., Тюриков А. В., Сяктерев В. Н.
ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТМ-ЗОНДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНООБЪЕКТОВ ПРИ БЫСТРЫХ РЕЖИМАХ СКАНИРОВАНИЯ. ……..... 642

РЕФЕРАТЫ…….. 649

Требования к оформлению статей…… 654

УДК 544.452.2+536.2+519.6

ОЦЕНКИ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТУРБУЛЕНТНОГО ПЛАМЕНИ ВВЕРХ ПО ПОВЕРХНОСТИ ПММА

КАРПОВ А. И., ШАКЛЕИН А. А., БОЛКИСЕВ А. А.

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

АННОТАЦИЯ. Работа посвящена изучению процесса распространения пламени вверх по вертикальной поверхности горючего материала. Проведено всестороннее исследование – процесс рассмотрен как экспериментально, так и численно. С помощью экспериментальной установка удалось оценить скорость распространения пламени визуальным способом. Учитывающая основные физико-химические процессы, сформулированная математическая модель и разработанный алгоритм, ориентированный на решение задачи в сопряженной постановке «газ – твердый горючий материал», позволили провести численные расчеты с целью установления базовых закономерностей процесса распространения пламени. Так, сравнение измеренных и расчетных результатов по скорости распространения пламени с известными экспериментальными данными показало хорошее согласование.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: распространение пламени, полиметилметакрилат, сопряженная задача тепломассопереноса, скорость распространения пламени, диффузионное горение.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры получили широкое распространение на рынке строительных материалов. Данная тенденция характерна для всего мира и вполне оправдана по основным технико-экономическим показателям. Однако одним из основных недостатков полимерных материалов является их способность к возгоранию и поддержанию горения. Кроме того, продукты пиролиза и горения обладают высокой токсичностью, что может представлять серьезную угрозу для жизни даже вдали от очага возгорания. Так, в качестве одной из основных причин масштабных последствий пожаров выделяют сложность достоверного контроля и прогнозирования распространения фронта горения с учетом конвективных потоков в помещениях, лестничных маршах, этажных перекрытиях, на фасадах зданий и т.д.

Для снижения горючести полимерных материалов, а также уменьшения вредоносного влияния пожаров, в частности, за счет описания распространения фронта горения и разноса газообразных продуктов, необходимо проводить исследования, направленные на изучение и совершенствование фундаментальных основ процессов, протекающих при распространении пламени.

Отдельно следует выделить распространение пламени вверх по вертикальной поверхности, поскольку именно такая конфигурация характеризуется ускоренным развитием процесса, что определяется возрастающей скоростью распространения пламени, и, следовательно, данный случай следует рассматривать как наиболее опасный с точки зрения пожаробезопасности.

Среди опубликованных работ, ориентированных на изучение процесса распространения пламени вверх по вертикальной поверхности полиметилметакрилата, следует отметить следующие. В [1] авторы проводят экспериментальное исследование распространения пламени вверх. Положение кромки пиролиза оценивается визуально. Координаты кромки пиролиза и кончика пламени с помощью термопар определяются в работе [2]. Влияние конвекции (вынужденной) на процесс распространения турбулентного пламени по горизонтальной поверхности изучается в [3]. В работе [4] кроме спутного потока воздуха применяется газовая горелка, что создает повышенное тепловыделение в пристеночной области горения, а также играет роль турбулизатора потока за счет интенсивного вдува с поверхности.

Следует отметить, что моделирование распространения пламени вверх, заключающееся в имитации естественной конвекции искусственно создаваемыми потоками воздуха на горизонтальной поверхности, не в полной мере отражает изучаемый процесс, поскольку не в состоянии описать двухстороннюю связь между возрастающей скоростью распространения пламени и увеличением затягиваемого холодного воздуха.

В экспериментах по распространению пламени вверх [5] вместо твердого горючего материала используется газовая горелка с множеством форсунок при вертикальной ориентации установки. Интенсификацию вихревого характера течения авторы [6] в своей модели создают с помощью пульсаций расхода горючего. Следует отметить небольшое количество исследований, ориентированных на изучение распространения турбулентного пламени вверх по вертикальной поверхности горючего материала с целью развития теории распространения пламени посредством описания протекающих процессов в сопряженной постановке «газ – твердое тело» в условиях естественной конвекции.

В работе проводится экспериментальное и теоретическое исследование процесса распространения пламени вверх по вертикальной поверхности полиметилметакрилата с целью установления основной характеристики процесса – скорости распространения пламени, которая, в отличии распространения пламени вниз по вертикальной или в сторону по горизонтальной поверхности, возрастает со временем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для измерений скорости распространения пламени по поверхности полиметилметакрилата был изготовлен стенд (рис. 1), состоящий из металлической рамы, неорганического стекла, керамических опор и источника света.

Рис. 1. Экспериментальная установка, высота образца 30 см

Металлическая рама использовалась как жесткий каркас, к которому крепились остальные элементы конструкции. Образец ПММА фиксировался на раме в верхней части с помощью болтового соединения. С противоположной горящей (тыльной) поверхности образца устанавливалось стекло для видеосъемки с целью последующего анализа исследуемого процесса и определения скорости распространения пламени. В нижней части ПММА закреплялся керамическим элементом с целью обеспечения прочного прижима образца к стеклу для устранения возгорания тыльной поверхности. Для отчетливой видеофиксации движения фронта пиролиза сверху устанавливался источник света.

Исследуемые образцы вырезаны из большого листа литого полиметилметакрилата толщиной 9,6 мм и имеют ширину 5 см и высоту 30 (рис. 1) и 60 см (рис. 2). Для определения скорости распространения пламени визуальным способом на одной стороне (поверхности горения) были прочерчены риски через каждый сантиметр, при освещении хорошо идентифицируемые на видеозаписи. Оба торца были забронированы силикатным клеем с целью предотвращения возгорания этих поверхностей в ходе эксперимента.

Поджигание образцов ПММА производилось по нижней части следующим способом. Сначала материал расплавлялся паяльником мощностью 250 Вт. Затем выделяющийся в результате пиролиза газ поджигался бытовой газовой зажигалкой. Процесс горения представлен на рис. 3. Расшифровка положения кромки пиролиза осуществлялась визуально – по мере достижения пузырьками, образующимися в области расплава, очередной прочерченной на поверхности горения линии.

Рис. 2. Образец, высота 60 см

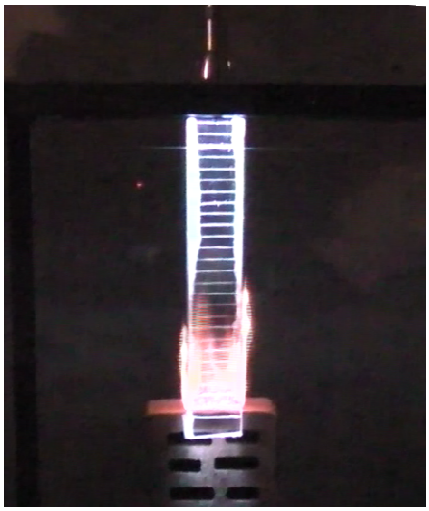


Рис. 3. Горение ПММА, высота образца 30 см, время 70 с после воспламенения

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Вихревое течение газовой среды описывается следующей системой уравнений (например, [7])

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho}\tilde{u}_i}{\partial x_i} = 0, \tag{1}$$

$$\bar{\rho}\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial t} + \bar{\rho}\tilde{u}_j\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu + \mu_{sgs}\right)\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + (\rho_a - \bar{\rho})g_i, \tag{2}$$

$$\bar{\rho}C\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} + \bar{\rho}C\tilde{u}_j\frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\lambda + C\frac{\mu_{sgs}}{\mathrm{Pr}_{sgs}}\right)\frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} + \bar{\rho}Q\tilde{W} - \frac{\partial \tilde{q}_j^r}{\partial x_j}, \tag{3}$$

$$\bar{\rho}\frac{\partial \tilde{Y}_F}{\partial t} + \bar{\rho}\tilde{u}_j\frac{\partial \tilde{Y}_F}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\bar{\rho}D + \frac{\mu_{sgs}}{\mathrm{Sc}_{sgs}}\right)\frac{\partial \tilde{Y}_F}{\partial x_j} - \nu_F\bar{\rho}\tilde{W}, \tag{4}$$

$$\bar{\rho}\frac{\partial \tilde{Y}_O}{\partial t} + \bar{\rho}\tilde{u}_j\frac{\partial \tilde{Y}_O}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\bar{\rho}D + \frac{\mu_{sgs}}{\mathrm{Sc}_{sgs}}\right)\frac{\partial \tilde{Y}_O}{\partial x_j} - \nu_O\bar{\rho}\tilde{W}, \tag{5}$$

$$\bar{\rho}\frac{\partial \tilde{Y}_P}{\partial t} + \bar{\rho}\tilde{u}_j\frac{\partial \tilde{Y}_P}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\bar{\rho}D + \frac{\mu_{sgs}}{\mathrm{Sc}_{sgs}}\right)\frac{\partial \tilde{Y}_P}{\partial x_j} + \left(\nu_F + \nu_O\right)\bar{\rho}\tilde{W} \tag{6}$$

$$\bar{p} = \bar{\rho}R\tilde{T}. \tag{7}$$

Модель турбулентности. Система уравнений (1) – (7) замыкается моделью турбулентности k-w SST DDES [8]. Модель состоит из двух уравнений

$$\bar{\rho}\frac{\partial k}{\partial t}+\bar{\rho}\tilde{u}_j\frac{\partial k}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu+\sigma_k\mu_{sgs}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}+\min\left[G,c_1\beta^*\bar{\rho}k\omega\right]-\bar{\rho}\beta^*k\omega F_{DDES}, \quad (8)$$

$$\bar{\rho}\frac{\partial \omega}{\partial t}+\bar{\rho}\tilde{u}_j\frac{\partial \omega}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu+\sigma_\omega\mu_{sgs}\right)\frac{\partial \omega}{\partial x_j}+\alpha\bar{\rho}\tilde{S}^2-\beta^*\bar{\rho}\omega^2+CD_{k\omega}\left(1-F_1\right). \quad (9)$$

Подсеточная вязкость определяется в следующем виде

$$\mu_{sgs}=\frac{a_1\bar{\rho}k}{\max\left[a_1\omega,\left|\tilde{S}\right|F_2\right]}. \quad (10)$$

Функция F_{DDES} в диссипационном слагаемом уравнения переноса кинетической энергии турбулентности имеет вид

$$F_{DDES}=\max\left[\frac{\ell_{k-\omega}}{C_{DDES}\Delta}\left(1-F_1\right),1\right]. \quad (11)$$

Модель горения. Предполагается, что в результате пиролиза образуется газообразное вещество $C_5H_8O_2$ [9]. Основную массу образовавшихся в результате сгорания газообразных продуктов пиролиза составляют вода и диоксид углерода. Так, макро-реакция горения выглядит следующим образом

$$C_5H_8O_2+6O_2\rightarrow 5CO_2+4H_2O. \quad (12)$$

При пересчете на массовые стехиометрические коэффициенты уравнение (12) запишется в виде

$$\nu_F\left[кг\right]C_5H_8O_2+\nu_O\left[кг\right]O_2\rightarrow\left(\nu_F+\nu_O\right)\left[кг\right]\left(0{,}75CO_2+0{,}25H_2O\right). \quad (13)$$

Для определения скорости реакции используется модифицированная модель турбулентного горения с учетом кинетических эффектов [10], имеющая следующий вид

$$\tilde{W}=\min\left[\tilde{W}_{kin},\tilde{W}_{sgs}\right]. \quad (14)$$

Кинетическая скорость реакции определяется в виде

$$\tilde{W}_{kin}=k_g\tilde{Y}_F\tilde{Y}_O\exp\left(-\frac{E_g}{R_0\tilde{T}}\right). \quad (15)$$

Подсеточная скорость протекания реакции горения имеет вид

$$\tilde{W}_{sgs}=k_{sgs}\bar{\rho}\frac{\varepsilon}{k}\min\left[\frac{\tilde{Y}_F}{\nu_F},\frac{\tilde{Y}_O}{\nu_O}\right]. \quad (16)$$

Модель излучения. Радиационный теплоперенос рассчитывается с помощью модели P_1 [11]. Распространение излучения считается изотропным, рассеянием пренебрегается. Уравнение модели записывается в виде

$$\frac{1}{\partial x_j}\left(\frac{1}{3\tilde{\kappa}}\frac{\partial\tilde{G}}{\partial x_j}\right)+\tilde{\kappa}\left(4\sigma\tilde{T}^4-\tilde{G}\right)=0. \quad (17)$$

Тепловой поток имеет следующий вид

$$\tilde{q}_j^r=-\frac{1}{3\tilde{\kappa}}\frac{\partial\tilde{G}}{\partial x_j}. \quad (18)$$

Эффективный коэффициент поглощения определяется по объемным долям и коэффициентам поглощения компонентов, которые зависят от температуры, в виде

$$\tilde{\kappa}=\sum_i\tilde{X}_i\tilde{\kappa}_i, \quad (19)$$

Модель твердого тела. Твердое тело описывается уравнением теплопереноса

$$\rho_s C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x_j} + \rho_s Q_s W_s . \qquad (20)$$

В твердом теле в результате нагрева протекает реакция пиролиза, скорость которой определяется в виде

$$W_s = k_s \exp\left(-\frac{E_s}{R_0 T_s} \right). \qquad (21)$$

Предполагается, что за время исследования строение образца не успевает претерпеть значительных изменений: масса и геометрия материала считается постоянной, то есть межфазная граница не перемещается с течением времени.

Линейная скорость пиролиза на поверхности твердого горючего материала определяется в виде

$$u_s = \int_{-L}^{0} W_s \mathrm{d}x . \qquad (22)$$

Краевые условия приведены в [12].

Метод решения. Программная реализация вычислительного алгоритма проведена на основе модификаций пакета OpenFOAM с открытым кодом [13] с использованием следующих деталей: неявная разностная схема для метода конечных объемов, расчет поля течения в переменных «скорость-давление» с помощью алгоритма PISO, решение системы линейных алгебраических уравнений методом сопряженных градиентов.

На основании результатов тестовых расчетов принята следующая итерационная процедура для разрешения высокой нелинейности уравнений вызванной слагаемым, описывающим химические превращения при горении в газовой фазе и пиролизе полимера. На каждом шаге по времени проводится 20 итераций и дополнительные 4 итерации внутри каждой из них для расчета поля течения. Данный алгоритм позволил получить сходящееся решение при большем шаге по времени, что, в целом, снизило вычислительные затраты.

Для расчетной области (рис. 4) выбираются следующие значения размеров. Толщина образца ПММА составляет L_s = 6 мм (60 элементов). Размер расчетной области в газовой фазе в направлении по нормали к поверхности горения составил L_x = 1 м (160 элементов), что было подтверждено отладочными расчетами, показавшими независимость процессов в лидирующей кромке пламени от величины L_x. Высота расчетной области принята h = 5 м (2000 элементов).

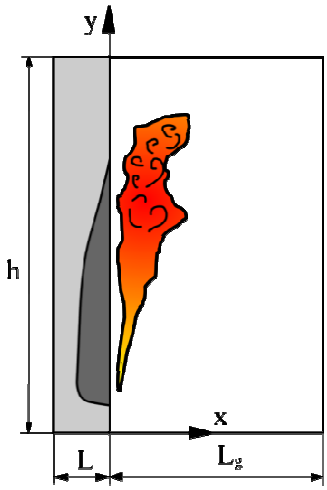


Рис. 4. Схема расчетной области

РЕЗУЛЬТАТЫ

Обработка и анализ видеозаписей эксперимента позволили установить скорость распространения пламени в различные моменты времени и при разных положениях кромки пиролиза. Результат обозначен на рис. 5 точками 6. Следует отметить, что не удалось зафиксировать момент достижения фронтом пиролиза верхней части образца ПММА из-за того, что стекло, расположенное сзади образца, лопнуло от воздействия высоких температур,

и пламя охватило ПММА со всех сторон. Скорость распространения пламени вверх находится около постоянного значения в 0,1 см/с продолжительное время, а затем начинает возрастать. Правая часть измеренных данных хорошо согласуется с известными экспериментальными результатами.

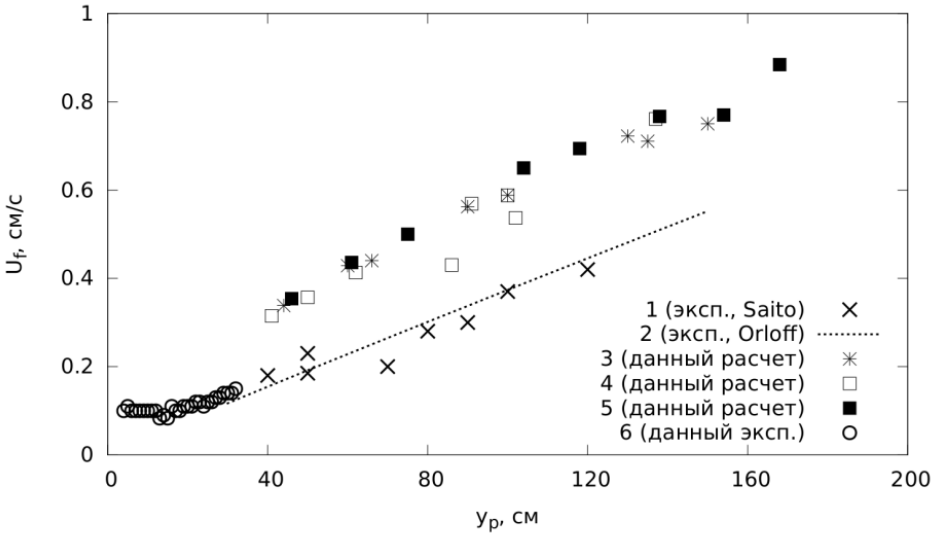


Рис. 5. Зависимость скорости распространения пламени от положения границы области пиролиза (граница оценивалась различными способами): 1 – эксп., Saito [2]; 2 – эксп., Orloff [1]; 3 – по точке перегиба Ts(y); 4 – по крайней точке пересечения Ts(y) и Tp = 630 K; 5 – по крайней точке пересечения Ts(y) и Tp = 600 K; 6 – данный эксп.

В результате численных расчетов получены поля гидродинамических и теплофизических параметров в газовой фазе и твердом теле в различные моменты времени. Фронт пиролиза определялся по температуре поверхности различными способами (рис. 5, данные 3, 4, 5). Распределения имеют качественное сходство. Завышенные расчетные значения объясняются следующим. Существенное влияние на скорость распространения может оказывать прогрев твердого горючего материала за счет процесса теплопроводности. Орлофф [1] и Саито [2] использовали образцы ПММА толщиной 4,5 и 1,3 см соответственно (в данном эксперименте – 0,96 см), материал является достаточно толстым, тепловая энергия рассеивается в глубину, и основной нагрев поверхности горючего материала происходит непосредственно за счет горячих продуктов сгорания. В данном расчете толщина материала составляет 0,6 см, в результате чего прогрев горючего материала осуществляется быстрее (за счет механизма теплопередачи в твердом теле) и, соответственно, скорость распространения пламени выше. Данное наблюдение подтверждается расчетными и экспериментальными данными [14], где исследовалось распространение пламени по поверхности ПММА с толщинами 0,82 и 1,74 см. Следует отметить тот факт, что в экспериментах (собственный и [1, 2]) исследуемый образец ПММА размещался на полу (основании). В расчетах на нижней границе устанавливалось открытое граничное условие, через которое за счет сил естественной конвекции затягивался воздух, в результате чего расчетная скорость распространения пламени получилась завышенной по сравнению с экспериментальными данными.

ВЫВОДЫ

Экспериментальная часть работы позволила установить скорость распространения пламени вверх. Однако следует модифицировать экспериментальную установку с целью выявления скорости распространения пламени при прохождении фронта пиролиза через всю поверхность образцов, а также провести измерения для образцов большей длины (метр и

более). Согласование численных результатов с известными экспериментальными данными показывает адекватность используемой модели, принятых допущений и алгоритма расчета. Выявленные различия в скорости распространения пламени между экспериментом и расчетом свидетельствует о влиянии на процесс распространения пламени вверх таких факторов, как толщина материала и наличие (отсутствие) преграды в нижней части образца.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-08-00110 а и № 16-38-00543 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orloff L., Ris J., Markstein G. H. Upward turbulent fire spread and burning of fuel surface // Fifteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1975, vol. 15, iss. 1, pp. 183-192.

2. Saito K, Quintiere J. G., Williams F. A. Upward turbulent flame spread // Fire Safety Science: Proceedings of First International Symposium, 1985, pp. 75-86. http://iafss.org/publications/fss/1/75/view/fss_1-75.pdf (дата обращения 17.07.2017).

3. Novozhilov V., Joseph P., Ishiko K., Shimada T., Wang H., Liu J. Polymer combustion as a basis for hybrid propulsion: a comprehensive review and new numerical approaches // Energies, 2011, vol. 4, iss. 10, pp. 1779-1839.

4. Wang H. Y., Chateil B. Numerical simulation of wind-aided flame spread over horizontal surface of condensed fuel in a confined channel // International Journal on Engineering Performance-Based Fire Codes, 2007, vol. 9, no. 2, pp. 65-77.
http://www.bse.polyu.edu.hk/researchCentre/Fire_Engineering/summary_of_output/journal/IJEPBFC/V9/p65-77.pdf (дата обращения 17.07.2017).

5. Ris J. L., Markstein G. H., Orloff L., Beaulieu P. A. Similarity of turbulent wall fires // Fire Safety Science, 2003, vol. 7, pp. 259-270.

6. Ren N., Wang Y., Trouve A. Large eddy simulation of vertical turbulent wall fires // The 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, 2013, pp. 443-452.

7. Шаклеин А. А., Карпов А. И., Корепанов М. А. Моделирование распространения турбулентного пламени по вертикальной поверхности горючего материала // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 3. С. 331-339.

8. Menter F. R., Kuntz M., Langtry R. Ten years of industrial experience with the SST turbulence model // Turbulence, Heat and Mass Transfer, 2003, vol. 4, pp. 625-632.

9. Zeng W. R., Li S. F., Chow W. K. Review on chemical reactions of burning poly(methylmethacrylate) PMMA // Journal of Fire Sciences, 2002, vol. 20, no. 5, pp. 401-433.

10. Fureby C., Löfström C. Large-eddy simulations of bluff body stabilized flames // Twenty-Fifth Symposium (Internaional) on Combustion. The Combustion Institute, 1994, vol. 25, iss. 1, pp. 1257-1264.

11. Modest M. F. Radiative heat transfer. Second Edition, Academic Press, Elsevier Science, London, New York Academic Press, London, 2003. 842 p.

12. Karpov A., Shaklein A., Korepanov M., Galat A. Numerical Study of the Radiative and Turbulent Heat Flux Behavior of Upward Flame Spread Over PMMA // Fire Science and Technology 2015. The Proceedings of 10th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, 2017, pp. 841-848.

13. Weller H. G., Tabor G., Jasak H., Fureby C. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object oriented techniques // Computers in physics, 1998, vol. 12, no. 6, pp. 620-631.

14. Wu K. K., Fan W. F., Chen C. H., Liou T. M., Pan I. J. Downward flame spread over a thick PMMA slab in an opposed flow environment: experiment and modeling // Combustion and Flame, 2003, vol. 132, pp. 697-707.

ESTIMATIONS OF UPWARD TURBULENT FLAME SPREAD RATE OVER PMMA

Karpov A. I., Shaklein A. A., Bolkisev A. A.

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

SUMMARY. The study is aimed on investigation of upward flame spread over a combustible material. We carried out a detailed analysis by studying the process both experimentally and numerically. Experimental procedure is focused on flame spreading rate measurements and laminar/turbulent gas flow regimes determination. The apparatus built consists of a metal frame, a light source, ceramic supports and a nonorganic transparent glass. Samples were cut from massive cast PMMA plate 9.6 mm thick on slabs with following dimensions: 5 cm width, 30 and 60 cm height. Narrow sides of slab were armored by sodium silicate in order to prevent side ignition. Slabs were mounted on a metal frame and fixed in space for experimental procedure. Ignition of PMMA was performed by heating up its lower part using high power (250 W) soldering iron followed by getting lighter flame nearby. The combustion process was filmed on camera. Next,

we perform analysis of recorded data and determine flame spread rate. Mathematical model formulated takes into account general physical and chemical processes: turbulent gas flow, mass and heat transfer, turbulent combustion, radiative heat transfer, heat conduction and pyrolysis in solid material. Developed algorithm aims at solving the problem in coupled «gas-solid combustible material» approach. We carried out numerical simulations in order to establish fundamental flame spread behavior. PMMA slab used in computations was 6 mm thick and 5 m high. Thus, the comparison of flame spread rate measured and obtained by numerical simulation shows good agreement with known experimental data. Slight quantitative distinction between numerical results and known data can be explained by different slabs thickness and presence/absence of foundation. It should be noted that we were unable to measure flame spreading rate up to complete slabs burnout because glass got broken every test and flame spreads on opposite of burning surface side.

KEYWORDS: flame spreading, polymethylmetacrylate, conjugate heat and mass transfer, flame spread rate, diffusion combustion.

REFERENCES

1. Orloff L., Ris J., Markstein G. H. Upward turbulent fire spread and burning of fuel surface. *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, 1975, vol. 15, iss. 1, pp. 183-192. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(75)80296-7

2. Saito K, Quintiere J. G., Williams F. A. Upward turbulent flame spread. *Fire Safety Science: Proceedings of First International Symposium*, 1985, pp. 75-86. http://iafss.org/publications/fss/1/75/view/fss_1-75.pdf (accessed July 17, 2017).

3. Novozhilov V., Joseph P., Ishiko K., Shimada T., Wang H., Liu J. Polymer combustion as a basis for hybrid propulsion: a comprehensive review and new numerical approaches. *Energies*, 2011, vol. 4, iss. 10, pp. 1779-1839. doi: 10.3390/en4101779

4. Wang H. Y., Chateil B. Numerical simulation of wind-aided flame spread over horizontal surface of condensed fuel in a confined channel. *International Journal on Engineering Performance-Based Fire Codes*, 2007, vol. 9, no. 2, pp. 65-77.
http://www.bse.polyu.edu.hk/researchCentre/Fire_Engineering/summary_of_output/journal/IJEPBFC/V9/p65-77.pdf (accessed July 17, 2017).

5. Ris J. L., Markstein G. H., Orloff L., Beaulieu P. A. Similarity of turbulent wall fires. *Fire Safety Science*, 2003, vol. 7, pp. 259-270. doi: 10.3801/IAFSS.FSS.7-259

6. Ren N., Wang Y., Trouve A. Large eddy simulation of vertical turbulent wall fires. *The 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology*, 2013, pp. 443-452. doi: 10.1016/j.proeng.2013.08.086

7. Shaklein A. A., Karpov A. I., Korepanov M. A. *Modelirovanie rasprostraneniya turbulentnogo plameni po vertikalnoy poverhnosti goruchego materiala* [Simulation of the upward turbulent flame spread over solid fuel]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 3, pp. 331-339.

8. Menter F. R., Kuntz M., Langtry R. Ten years of industrial experience with the SST turbulence model. *Turbulence, Heat and Mass Transfer*, 2003, vol. 4, pp. 625-632. doi: 10.1016/j.proeng.2013.08.086

9. Zeng W. R., Li S. F., Chow W. K. Review on chemical reactions of burning poly(methylmethacrylate) PMMA. *Journal of Fire Sciences*, 2002, vol. 20, no. 5, pp. 401-433. https://doi.org/10.1177/0734904102020005482

10. Fureby C., Löfström C. Large-eddy simulations of bluff body stabilized flames. *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, 1994, vol. 25, iss. 1, pp. 1257-1264. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80766-6

11. Modest M. F. *Radiative heat transfer*. Second Edition, Academic Press, Elsevier Science, London, New York Academic Press, London, 2003. 842 p.

12. Karpov A., Shaklein A., Korepanov M., Galat A. Numerical Study of the Radiative and Turbulent Heat Flux Behavior of Upward Flame Spread Over PMMA. *Fire Science and Technology 2015*. The Proceedings of 10th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, 2017, pp. 841-848. doi: 10.1007/978-981-10-0376-9_86.

13. Weller H. G., Tabor G., Jasak H., Fureby C. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object oriented techniques. *Computers in Physics*, 1998, vol. 12, no. 6, pp. 620-631. doi: 10.1063/1.168744

14. Wu K. K., Fan W. F., Chen C. H., Liou T. M., Pan I. J. Downward flame spread over a thick PMMA slab in an opposed flow environment: experiment and modeling. *Combustion and Flame*, 2003, vol. 132, pp. 697-707. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00520-5

Карпов Александр Иванович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физико-химической механики ИМ УрО РАН, e-mail: karpov@udman.ru

Шаклеин Артем Андреевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: mx.oryx@mail.ru

Болкисев Андрей Александрович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: celsior.izh@gmail.com

УДК 536.46:66.091.3

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ ТИТАНА С БОРОМ В СРЕДЕ АЗОТА

ТАРАСОВ А. Г., СТУДЕНИКИН И. А., КАРОЗИНА Ю. А.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

АННОТАЦИЯ. Было проведено исследование закономерностей горения смесей титана с бором насыпной плотности, помещенных в кварцевую трубку в среде азота. Поток газа (спутная фильтрация) обеспечивался наличием на торцах засыпки фиксированного перепада давлений. Для исследований был выбран интервал молярных отношений реагентов: [Ti]/[B] от 2,0 до 0,5. В результате проведенных экспериментальных исследований была определена зависимость скорости горения, химического и фазового состава конденсированных продуктов от состава шихты, предварительной термовакуумной обработки (ТВО) порошка титана и потока азота через горящий образец. Установлено, что при горении порошковых смесей титана и бора в среде азота происходило последовательное превращение: первой протекала реакция титана с бором, а затем с азотом.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), скорость горения, фазовый состав, механизм образования конечных продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы, такие как карбиды, бориды и нитриды титана благодаря их исключительной твердости и стабильности при высоких температурах являются перспективными соединениями для создания на их основе композиционных материалов [1, 2]. В качестве альтернативы традиционным методам для получения подобных материалов, можно использовать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Другое название этого метода, – синтез в режиме горения [3 – 6].

В данной работе было проведено исследование закономерностей горения смесей титана с бором насыпной плотности, помещенных в кварцевую трубку в среде азота. Выбор смесей титана и бора был обусловлен одновременным сочетанием в этой системе нескольких важных характеристик, делающих ее удобным объектом для наших экспериментов. Прежде всего, следует отметить, что титан способен взаимодействовать в режиме горения как с бором, так и с азотом. Кроме того, эта система характеризуется большими значениями температуры, скорости горения, а также возможностью в широком интервале варьировать содержание бора в смеси [4, 5]. Продукты горения, в частности TiB_2-TiN, обладают ценными для практического применения свойствами [6].

Целью данной работы являлось выявление последовательности превращений при горении порошковых смесей титана и бора в среде азота.

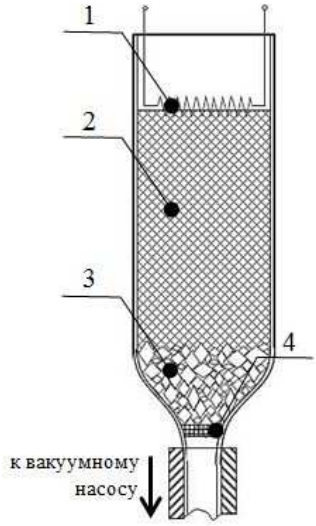
Оригинальность данного исследования состоит в том, что на процесс воздействовали с помощью предварительной термовакуумной обработки (ТВО) порошка титана и организации продува азота через горящий образец (спутная фильтрация).

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления шихты использовался порошок титана, марки ПТОМ и бор аморфный марки Б-99А. Изменение содержания примесей в порошке титана осуществлялось с помощью ТВО, состоящей в том, что исходный порошок титана помещался в кварцевую трубку, закрытую с двух сторон газопроницаемыми фильтрами. Затем трубка с порошком помещалась в вакуумную электропечь марки СНВЭ-1600. Далее эта сборка нагревалась вместе с печью до 850 °С в течение 2 часов, а затем выдерживалась при этой температуре в течение

0,5 часа при давлении равном $7{,}5\cdot10^{-3}$ тор и далее охлаждалась при непрерывной вакуумной откачке. Полученный таким образом пористый спек механически измельчали в агатовой ступке. Определение примесей в титане проводилось методом восстановительного плавления в токе инертного газа. По данным химического анализа: для исходного титана содержание водорода – 0,15 % масс., кислорода – 0,35 %. После ТВО – менее 0,01 водорода и 0,32 % кислорода. Фракционный состав и распределение частиц по размеру в порошке определяли по стандартной методике на приборе Microsizer 201. Так, в используемом нами порошке титана марки ПТОМ частицы с размером менее 47,8 мкм составляли 50 %, а частицы с размером менее 80,1 мкм составляли 90 % от общего числа частиц. После ТВО частицы с размером менее 43,5 мкм составляли 50 %, а частицы с размером менее 77,8 мкм составляли 90 % от общего числа частиц. Для экспериментов использовался газ – азот 1-го сорта. Взвешивание порошков осуществлялось на электронных весах Acom Jw-1. Для сжигания использовались навески исходной смеси массой (10,00±0,01) г.

Горение образцов изучалось в экспериментальной установке, принципиальная схема основного узла которой представлена на рис. 1. В ходе экспериментов осуществляли видеозапись процесса горения и измерение давления газа.



1 – спираль; 2 – исследуемый состав (шихта);
3 – засыпка из корунда; 4 – сетка.
Стрелкой обозначено направление потока газа

Рис. 1. Схема основного узла экспериментальной установки

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ГОРЕНИЮ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ

Исследования закономерностей горения состава проводили в среде азота. Давление на верхнем торце пробирки было постоянно и равно 0,1 МПа. На процесс горения воздействовали с помощью организации продува горящего образца и предварительной термовакуумной обработки (ТВО) порошка титана. В результате проведенных исследований было установлено, что горение смесей титана и бора сопровождается заметным выделением примесного газа (рис. 2).

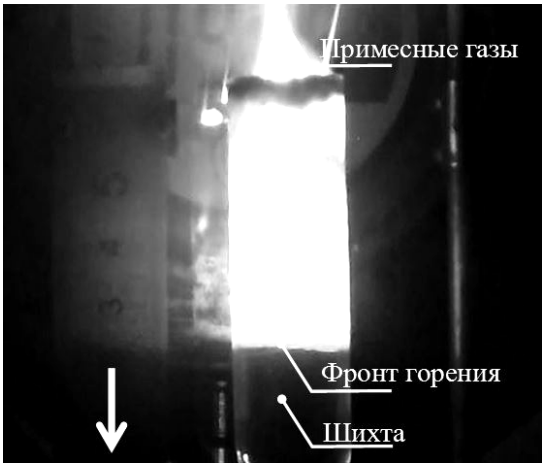


Рис. 2. Фотография процесса горения смеси Ti+1,5B с применением титана после ТВО в потоке азота. На рисунке стрелкой обозначено направление распространения фронта горения и потока азота. Датчик показывает давление/разряжение снизу пробирки (примерно -0,09 МПа)

Установлено, что с увеличением доли бора в составе смеси скорость горения возрастает (рис. 3). ТВО исходного порошка титана приводит к заметному увеличению скорости горения. Как видно из рис. 3 для смесей, приготовленных из титана, не прошедшего ТВО, организация продува горящего образца азотом (активным газом) в направлении распространения фронта горения фактически не приводит увеличению скорости горения, в отличие от смесей с титаном, прошедшим ТВО. Ранее подобную зависимость от условий проведения эксперимента мы наблюдали при горении смесей титана и бора в среде аргона (инертного газа) [7, 8]. Однако это также указывает и на возможность протекания в среде азота первой реакции между титаном и бором (лимитирующая стадия). В работах [4, 5, 7, 8] увеличение скорости горения с ростом доли бора в составе смеси объяснялось большим тепловым эффектом реакции. В [7, 8] было предложено следующее объяснение влиянию ТВО и продува на скорости горения. Водород, содержащийся в порошке титана, при горении шихты выделяется и вступает во взаимодействие с бором, что снижает температуру и, соответственно, скорость горения. После ТВО влияние продува становится более заметно, так как ТВО уменьшает количество примесных газов (в частности водорода), препятствующих распространению фронта горения по образцу (см. рис. 2).

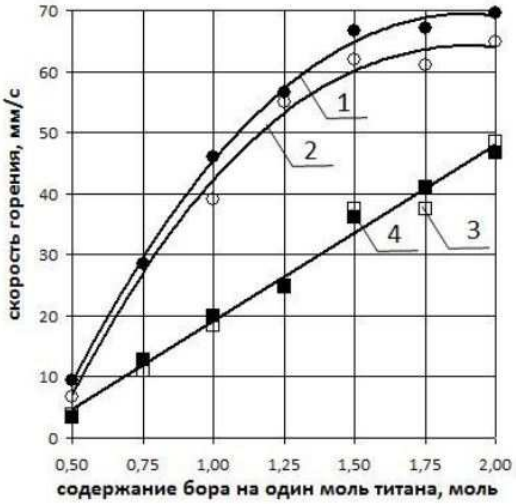


Рис. 3. Зависимость скорости горения в среде азота от состава смесей для различных условий проведений эксперимента. Кривые 1, 4 – при продуве, 2, 3 – без продува; 1,2 – использование титана, прошедшего ТВО

При использовании составов Ti+0,5B Ti+0,75B было обнаружено, что после прохождения фронта горения в нижней части образца формируется еще один фронт. Распространение этого (второго) фронта по образцу реализуется в обратном направлении: снизу-вверх, то есть можно предположить, что реализуется режим встречного азотирования. Данные химического анализа о содержании азота в конденсированных продуктах реакции представлены в таблице.

Таблица

Зависимость содержания азота в продуктах реакции, вес.% от условий проведения эксперимента

Состав смеси	Содержание азота, вес. %			
		Продув	ТВО	ТВО + продув
*Ti+0,5B	0,5	1,6	2,6	5,8
*Ti+0,75B	0,6	4,7	0,8	4,4
Ti+B	2,4	2,4	1,8	2,2
Ti+1,25B	2,2	2,5	1,9	2,1
Ti+1,5B	1,6	2,2	1,6	2,0
Ti+1,75B	1,6	1,2	1,1	1,4
Ti+2B	0,5	0,2	0,5	0,4

* Для данных составов горение происходило с образованием второго фронта.

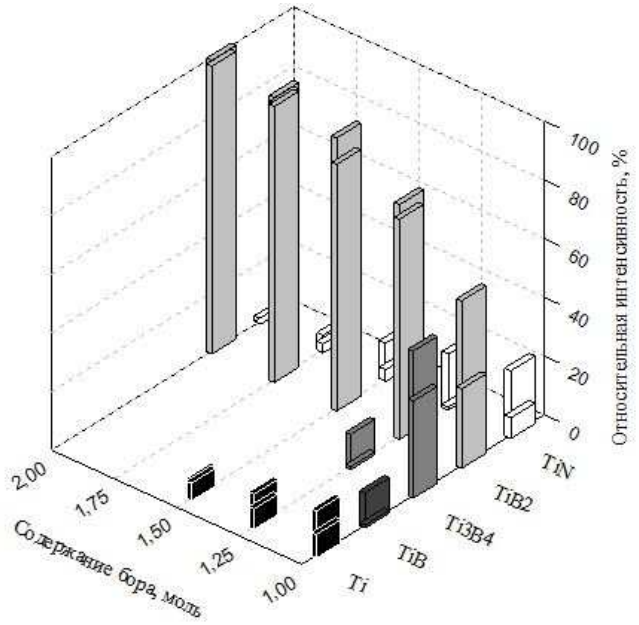


Рис. 4. Зависимость фазового состава конденсированных продуктов реакции от состава шихты

Фазовый состав конденсированных продуктов определяли на дифрактометре ДРОН-3М. Пробы отбирали из центральной части сгоревшего образца и перетирали в агатовой ступке до размеров частиц менее 125 мкм. Оценку количества каждой фазы в составе продукта проводили, исходя из предположения о пропорциональности между массой данной фазы и величиной интенсивности ее характеристического пика на дифрактограмме продукта. Зависимость фазового состава конденсированных продуктов реакции от состава шихты представлена на рис. 4. На графике для одного и того же состава, независимо от условий эксперимента, обозначено минимальное и максимальное содержание фаз. Отдельно отметим, что по данным рентгенофазового анализа конденсированных продуктов во всем исследованном интервале молярных соотношений реагентов азотосодержащей фазой является только нитрид титана. На основании анализа дифрактограмм продуктов и зависимости скорости горения от условий проведения эксперимента было установлено, что изменение скорости горения посредством организации потока азота через горящий образец и ТВО порошка титана приводят к изменению состава конденсированных продуктов. Отметим, что подобное воздействие в среде аргона не приводило к изменению фазового состава [7]. Сопоставление этих данных с данными работы [7] показало, что для одинаковых составов порошковых смесей доля тугоплавких фаз боридов титана в продуктах реакции выше при горении смесей в среде азота, чем аргона. А значит, реакции $TiB \rightarrow 0{,}25Ti_3B_4+0{,}25Ti \rightarrow 0{,}5TiB_2+0{,}5Ti$ в среде азота протекают более полно – азот смещает состав боридов от низших к высшим, те в строну более тугоплавких продуктов. Это говорит о более высокой температуре реакции в среде азота, а учитывая, что азотосодержащей фазой является только нитрид титана, то увеличение температуры обусловлено взаимодействием именно титана с азотом. Об этом также свидетельствуют данные химического анализа продуктов, согласно которым с увеличением бора в исходной смеси степень азотирования снижается и достигает минимума для состава Ti+2B (см. табл.). Однако отметим, что при горении смесей титана и бора в среде азота полное азотирование титана не достигается.

Суммируя полученные данные, можно сделать следующий вывод о том, что для наших условий проведения экспериментов при горении порошковых смесей титана и бора в среде азота происходило последовательное превращение: первой протекала реакция титана с бором, а затем с азотом. В общем случае можно предложить следующий механизм превращений: на первой стадии образуются бориды титана и титан, на второй стадии титан вступает в реакцию с азотом, что в свою очередь приводит к повышению температуры и образованию более тугоплавких боридов титана и свободного титана, который впоследствии, в зоне догорания, также частично азотируется.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование закономерностей горения смесей титана с бором насыпной плотности, помещенных в кварцевую трубку в среде азота. При использовании составов Ti+0,5B Ti+0,75B было обнаружено, что после прохождения фронта горения в нижней части образца формируется еще один фронт. Направление распространения первого и второго фронта противоположны.

Показано, что для смесей, приготовленных из титана, не прошедшего ТВО, организация продува горящего образца азотом (активным газом) в направлении распространения фронта горения приводит к менее заметному увеличению скорости горения, чем для смесей с титаном, прошедшим ТВО.

Установлено, что при горении порошковых смесей титана и бора в среде азота происходило последовательное превращение: первой протекала реакция титана с бором, а затем с азотом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-05488-а. Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного Центра Коллективного Пользования ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов : справочное издание / пер. с нем. Е.К. Бухмана, под ред. Ю.В. Левинского. М.: Металлургия, 1988. 320 с.

2. Holleck H., Schulz H. Preparation and behaviour of wear-resistant TiC/TiB_2, TiN/TiB_2 and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries // Surface and Coatings Technology, 1988, vol. 36, iss. 3-4, pp. 707-714.

3. Gissler W. Structure and properties of Ti-B-N coatings // Surface and Coatings Technology, 1994, vol. 68-69, pp. 556-563.

4. Мержанов А. Г., Мукасьян А. С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.

5. Tavadze G. F., Shteinberg A. S. Hard Titanium and Zirconium Boride Alloys and Items Manufactured from Them by SHS Compaction. Chapter 2 // In Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, SpringerBriefs in Materials, 2013, pp. 43-81.

6. Tomoshige R. , Murayama A., Matsushita T. Production of TiB_2–TiN Composites by Combustion Synthesis and Their Properties // Journal of the American Ceramic Society, 1997, vol. 80, iss. 3, pp. 761-764.

7. Тарасов А. Г., Студеникин И. А. Выявление механизма формирования конденсированных продуктов при горении порошковых смесей титана и бора // Перспективные материалы. 2017. № 1. С. 49-53.

8. Tarasov A. G., Studenikin I. A., Barinov Yu. N. Combustion of Ti–B Mixtures in Ar Coflow: Influence of Hydrogen Impurity in Titanium // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2017, vol. 26, no. 2, pp. 140-141.

SEQUENCE OF TRANSFORMATION DURING COMBUSTION OF POWDER MIXTURES OF TITANIUM AND BORON IN NITROGEN

Tarasov A. G., Studenikin I. A., Karozina J. A.

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Russia

SUMMARY. Ceramic materials such as borides and nitrides of titanium, due to their exceptional hardness and stability at high temperatures, are promising compounds for the creation of composite materials on their basis. For example, when TiB_2 combines with TiN, this composite demonstrates such advantages as high hardness and fracture toughness as compared to single-phase materials. However, TiN and TiB_2 have different production processes. As an alternative to traditional methods for the production of such materials, self-propagating high-temperature synthesis (SHS) can be used. Its advantage lies in the ability to synthesize such materials at one stage (one-pot synthesis). In the work, we studied the patterns of combustion of mixtures of titanium with boron of bulk density, placed in a quartz tube in nitrogen. The gas coflow was ensured by the presence a fixed pressure difference on the ends. For the studies, the molar ratios of the reagents were chosen: [Ti] / [B] from 2.0 to 0.5. The initial mass of the powder mixture was 10 g. As a result of the experimental studies, the dependence of the combustion velocity, the chemical and phase composition

of the condensed products on the composition of mixture, the preliminary TTV (thermal treatment in vacuum) of the titanium powder, and the flow of nitrogen through the sample was determined. It is shown that for mixtures obtained from titanium that did not pass through the TTV, the organization of blowing a burning sample with nitrogen in the direction of propagation of the combustion front leads to a less noticeable increase in the burning rate than for mixtures with titanium passed through the TTV. It was found that during the combustion of powder mixtures of titanium and boron in the nitrogen, sequential reactions occurred: the first was the reaction of titanium with boron, and then with nitrogen. The mechanism of transformations during combustion of mixtures is proposed.

KEY WORDS: combustion, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), combustion velocity, phase composition, mechanism of formation of final products.

REFERENCES

1. Khollek Kh. *Dvoynye i troynye karbidnye i nitridnye sistemy perekhodnykh metallov : spravochnoe izdanie* [Double and Triple Carbide and Nitride Systems of Transition Metals: Handbook]. Per. s nem. E.K. Bukhmana, pod red. Yu.V. Levinskogo. Moscow: Metallurgiya Publ., 1988. 320 p.

2. Holleck H., Schulz H. Preparation and behaviour of wear-resistant TiC/TiB_2, TiN/TiB_2 and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries. *Surface and Coatings Technology*, 1988, vol. 36, iss. 3-4, pp. 707-714. https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90011-4

3. Gissler W. Structure and properties of Ti-B-N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1994, vol. 68-69, pp. 556-563. doi: 10.1016/0257-8972(94)90217-8

4. Merzhanov A. G., Mukas'yan A. S. *Tverdoplamennoe gorenie* [Solid-burning combustion]. Moscow: Torus Press Publ., 2007. 336 p.

5. Tavadze G. F., Shteinberg A. S. Hard Titanium and Zirconium Boride Alloys and Items Manufactured from Them by SHS Compaction. Chapter 2. In *Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, SpringerBriefs in Materials, 2013, pp. 43-81. doi: 10.1007/978-3-642-35205-8_2

6. Tomoshige R. , Murayama A., Matsushita T. Production of TiB_2–TiN Composites by Combustion Synthesis and Their Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, iss. 3, pp. 761-764. doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02894.x

7. Tarasov A. G., Studenikin I. A. Vyyavlenie mekhanizma formirovaniya kondensirovannykh produktov pri gorenii poroshkovykh smesey titana i bora [Identiication mechanism of formation products in combustion mode powder mixtures of titanium and boron]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2017, no. 1, pp. 49-53.

8. Tarasov A. G., Studenikin I. A., Barinov Yu. N. Combustion of Ti–B Mixtures in Ar Coflow: Influence of Hydrogen Impurity in Titanium. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, vol. 26, no. 2, pp. 140-141. https://doi.org/10.3103/S1061386217020121

Тарасов Алексей Геннадьевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ИСМАН, тел. 8(49652) 46-492, e-mail: aleksei_tarasov@mail.ru

Студеникин Иван Александрович, научный сотрудник, ИСМАН, тел. 8(49652) 46-276, e-mail: studenikin@ism.ac.ru

Карозина Юлия Антоновна, младший научный сотрудник, 8(49652) 46-392, e-mail: juliay686@mail.ru

УДК 622.272:516.02

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЫГОРАНИЯ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПЫЛЕГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ, ДВИЖУЩИХСЯ В ВОЗДУШНЫХ ПОТОКАХ ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК

ЧЕРДАНЦЕВ С. В., ЛИ ХИ УН, ФИЛАТОВ Ю. М., ШЛАПАКОВ П. А.

АО «Научный центр ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности в горной отрасли», 650002, г. Кемерово, ул. Институтская, 3

АННОТАЦИЯ. Рассмотрен процесс выгорания грубодисперсных пылегазовоздушных смесей, находящихся в атмосфере горных выработок. Представлена формула, определяющая длину зоны выгорания грубодисперсных пылегазовоздушных смесей. Построены графики и выполнен анализ влияния некоторых параметров смесей на длину зоны выгорания.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: горные выработки, грубодисперсные пылегазовоздушные смеси, стехиометрическое соотношение, скорость химической реакции, реакционная поверхность пор, концентрация угольной пыли.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие угольной отрасли в последние годы характеризуется стабильным повышением технико-экономических показателей, что обусловлено, с одной стороны, использованием современного горношахтного оборудования, а с другой – совершенствованием технологии очистных и подготовительных работ.

Однако существует ряд факторов, сдерживающих увеличение добычи угля подземным способом. Основным из них является процесс самонагревания угля [1 – 4], представляющий собой сложный процесс, обусловленный химической кинетикой протекания реакций окисления углеродосодержащих веществ и физическими процессами тепломассопереноса. Очаги самонагревания, характеризуемые повышенной температурой, могут вызвать возгорание угольных целиков и породоугольных скоплений [1 – 4].

Другим фактором является угольная пыль, образующаяся при работе горно-шахтного оборудования, которая, взаимодействую с атмосферой горных выработок, образует пылегазовоздушные смеси (ПГВС), способные к химическому реагированию. При наличии источников зажигания, возникающих от трения работающих частей машин и инструментов, ПГВС склонны к воспламенению и горению [5].

Процессы воспламенения и горения достаточно хорошо изучены, а библиография по этой тематике весьма обширна. Достаточно указать на фундаментальные работы отечественных [6 – 10] и зарубежных ученых [11 – 14], которые посвящены, главным образом, горению и сжиганию углеродосодержащих веществ в специальных энергетических установках и в котельных агрегатах на тепловых электрических станциях. Процессы же воспламенения и горения ПГВС в условиях горных выработок на угольных шахтах менее изучены, что обусловлено спецификой воспламенения и горения ПГВС. Однако в последние годы число работ, посвященных проблемам воспламенения и горения ПГВС в горных выработках неизменно растет. Среди этих работ отметим лишь некоторые [15 – 20].

Так, в работе [15] рассмотрена задача о самовоспламенении облака частиц двухкомпонентной газовзвеси, в ходе решения которой получены приближенные аналитические зависимости для периода индукции самовоспламенения, а также для критических условий воспламенения двухкомпонентной газовзвеси. Существенный недостаток работы состоит в том, в ней рассматривается неподвижное облако газовзвеси, в то время как, реагирование ПГВС в условиях горных выработок происходит, как правило, в движущихся воздушных потоках.

Авторы работы [16] сопоставили расчетные и экспериментальные данные параметров горения и детонации различных смесей, характерных для аварийных взрывов в шахтах в широком диапазоне изменения концентрации горючей смеси и их стехиометрического соотношения. Однако авторы не учли внутреннюю реакционную поверхность угольных частиц, которая, на наш взгляд, существенно влияет на процесс выгорания ПГВС.

В работе [17] предложена математическая модель процессов воспламенения частиц угольной пыли, учитывающая реакции пиролиза, горения летучих веществ и коксового остатка. В результате реализации модели выявлено влияние нагрева частицы на динамику выхода летучих веществ и время задержки воспламенения. Нам представляется учет пиролиза в математической модели ошибочным, поскольку горение ПГВС в горных выработках, как правило, происходит при избытке кислорода, в то время как пиролиз всегда протекает при недостатке кислорода. Учет летучих веществ в модели, на наш взгляд, не вполне уместен, так как каждая частица в движущемся воздушном потоке горных выработок обдувается, следовательно, летучие вещества удаляются с поверхности частицы и сносятся вниз по потоку.

Работа [18] посвящена инициированию детонационного горения угольной пыли в метановоздушной смеси при небольшом массовом содержании угольных частиц. Авторы учли влияние излучения на формирование в смеси гетерогенной детонации и доказали, что его роль невелика. Причем влияние излучения ослабляется процессом сублимации углерода, ограничивающим рост температуры частиц. В работе выполнены расчеты для угольной пыли с 6%-ным содержанием метана в воздухе, что в условиях угольных шахт, как правило, не реализуется, поскольку содержание метана в атмосфере горных выработок не допускается правилами безопасности более 1 %.

Авторы работы [19] предприняли попытку выявить склонность угольной пыли образовывать взрывчатую смесь в атмосфере горных выработок. В ходе экспериментальных исследований они обнаружили, что при определенных соотношениях уголь – окислитель наблюдается двухстадийный характер взрыва. В ходе математического моделирования авторы выявили, что если в определенный момент времени сложились условия воспламенения, то одновременно при наличии горючей среды и окислителя возникает источник зажигания, а возгорание смеси происходит в режиме дефлаграционного горения.

В работе [20] рассмотрен стационарный процесс горения микрогетерогенных пылегазовоздушных смесей в горных выработках. Сформулирована задача Коши для одномерного нелинейного дифференциального уравнения, описывающая процесс горения, и построено ее приближенное решение методом Гира. Найдены собственные значения и собственные функции задачи Коши, в том числе и критические значения, меньше которых процесс горения невозможен. Получено уравнение, связывающее температуру микрогетерогенной ПГВС в произвольном сечении выработки и его координату.

Заметим, что в работах [19, 20] обсуждается горение только микрогетерогенной ПГВС, в то время как пылегазовоздушные смеси в горных выработках часто состоят из грубодисперсных частиц, размер которых на порядок выше микрогетерогенных.

В связи со сказанным, нам представляется, что обсуждение процесса горения грубодисперсных пылегазовоздушных смесей, движущихся в воздушных потоках горных выработок, является актуальной задачей.

Цель работы состоит в определении длины зоны выгорания грубодисперсных пылегазовоздушных смесей и анализ влияния на длину выгорания некоторых параметров смесей.

В работе приняты следующие допущения:

1) грубодисперсная угольная частица имеет сферическую форму, текущий радиус которой ξ, а начальный радиус r_0 имеет размеры 10^{-4} м $\leq r_0 \leq 5\cdot10^{-4}$ м;

2) внутренняя пористая поверхность частицы, которую будем считать однородной и изотропной, характеризуется постоянным коэффициентом диффузии D внутри частицы и реакционной поверхностью пор $\overline{S}_i$, отнесенной к единице объема частицы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О ВЫГОРАНИИ ГРУБОДИСПЕРСНОЙ ПЫЛЕГАЗОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В ГОРНОЙ ВЫРАБОТКЕ

Основная особенность горения ПГВС в горных выработках состоит в том, что угольные частицы не оседают, а подхватываются и транспортируются воздушным потоком (рис. 1).

Будем полагать, что в данный момент времени в некотором объеме V содержится n угольных частиц общей массой $G_{\text{Т}}$ и реагирующий газ массой $G_{\text{Г}}$, которые в начальный момент соответственно равны $G_{\text{Т}_0}$, $G_{\text{Г}_0}$. Их отношение

$$\mu_0 = \frac{G_{\text{Т}_0}}{G_{\text{Г}_0}} = \frac{G_{\text{Т}_0}}{Vc_0} \tag{1}$$

представляет собой начальную концентрацию угольных частиц, а величина c_0, является начальной массовой концентрацией реагирующего газа в объеме V.

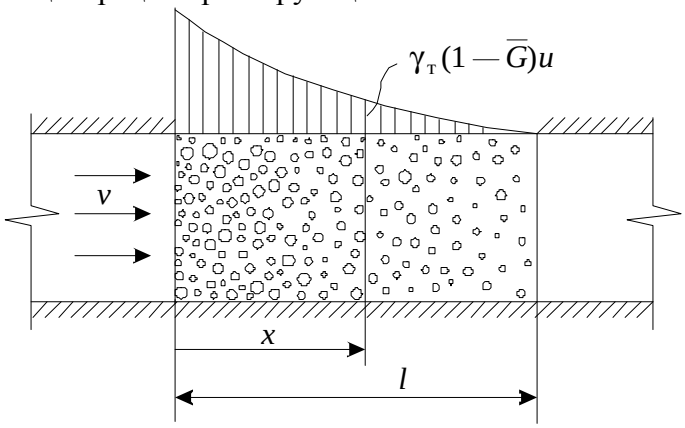


Рис. 1. Движение грубодисперсных угольных частиц в воздушном потоке выработки

Необходимое для горения угольных частиц количество реагирующего газа (кислорода), выражается стехиометрическим соотношением M и коэффициентом избытка кислорода δ, определяемыми по формулам

$$M = \frac{G_{\text{Т}_0}}{G_0}, \quad \delta = \frac{G_{\text{Г}_0}}{G_0}, \tag{2}$$

где G_0 – теоретически необходимое количество реагирующего газа для протекания реакции горения. Из сопоставления (1) и (2) получим формулу, связывающую M, μ_0, δ

$$M = \mu_0 \delta. \tag{3}$$

Стехиометрическое соотношение M определяется из рассмотрения химической реакции. При протекании реакции полного выгорания углерода [7, 9, 10]

$$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 \tag{4}$$

теоретически необходимые количества угля и кислорода составляют $G_{\text{Т}_0} = 12$ кг, $G_0 = 32$ кг и поэтому стехиометрическое соотношение составляет $M = 12/32 = 0{,}375$.

Горению в гетерогенном режиме соответствуют две химические реакции [10, 18]

$$3\text{C} + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{CO}, \quad 4\text{C} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}, \tag{5}$$

откуда следует, что теоретически необходимое количество угля и кислорода в первой реакции составляют $G_{\text{Т}_0} = 36$ кг, $G_0 = 64$ кг, а во второй реакции $G_{\text{Т}_0} = 48$ кг, $G_0 = 96$ кг, в силу чего, стехиометрические соотношения соответственно: $M = 36/64 = 0{,}5625$, $M = 48/96 = 0{,}5$.

Низкотемпературное выгорание углерода, протекающее по схеме [7, 9, 10]

$$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}, \tag{6}$$

имеет $G_{\text{Т}_0} = 24$ кг, $G_0 = 32$ кг и, поэтому, $M = 24/32 = 0{,}75$.

При других режимах горения углерода величина стехиометрического соотношения, как показано в работе [10], находится внутри отрезка $M \in [0{,}375; 0{,}75]$.

Анализируя различные условия горения угольных частиц, отметим, что реакция горения (4) характерна для сгорания топлива в энергетических установках [4 – 7]. Условия горения частиц угольной пыли в горных выработках в большей степени соответствуют реакции (5), (6) при низкой концентрации пыли и избытке кислорода [18, 19], хотя в некоторых случаях возможно горение в режиме (4). Поэтому далее мы рассмотрим процесс горения ПГВС на всем отрезке изменения стехиометрического соотношения при условии, что $\delta > 1$.

При химическом реагировании происходят выгорание угольных частиц и уменьшение количества кислорода, которые мы можем найти из стехиометрического уравнения [7]

$$M(c_0 - c)V = G_{\text{Т}_0}(1 - \bar{G}), \tag{7}$$

где c и $\bar{G}$ – соответственно текущая массовая концентрация реагирующего газа в единице объема и относительный недожог угольных частиц, характеризующий их выгорание в сечении выработки, находящемся на расстоянии x от начала зоны горения

$$\bar{G} = \frac{G_{\text{Т}}}{G_{\text{Т}_0}}, \tag{8}$$

где $G_{\text{Т}}$ – поток угольных частиц в поперечном сечении с координатой x. Заменив в уравнении (7) величину $G_{\text{Т}_0}$ ее выражением из формулы (1) и выполнив преобразование, найдем

$$c = c_0\left[1 - \frac{\mu_0}{M}(1 - \bar{G})\right]. \tag{9}$$

Учитывая, что $G_{\text{Т}} = 4/3\gamma_{\text{Т}}\pi\xi^3 n$, $G_{\text{Т}_0} = 4/3\gamma_{\text{Т}}\pi r_0^3 n$, находим в формуле (8) величину $\bar{G} = \bar{r}^3$, в силу чего, формула (9) преобразуется к виду

$$c = c_0 + \frac{\mu_0 c_0}{M}(\bar{r}^3 - 1), \tag{10}$$

где

$$\bar{r} = \frac{\xi}{r_0}, \quad \mu_0 = \frac{G_{\text{Т}_0}}{G_{\text{Г}_0}} = \frac{G_{\text{Т}_0}}{Vc_0}.$$

Принимая нулевой порядок реакции горения, напишем уравнение выгорания частицы

$$-\gamma_{\text{Т}} d\xi = Mq dt, \tag{11}$$

выражающее условие, что за время dt радиус частицы уменьшился на $d\xi$. Здесь $\gamma_{\text{Т}}$ – плотность частицы, q – удельная скорость реакции, отнесенная к единице площади внешней поверхности частицы S_e.

Для определения q вначале найдем общую скорость W реакции как сумму скоростей реакций, протекающих на внешней поверхности частицы и внутри ее

$$W = kS_e c_w + kS_i c_i = kS_e c_w + k\bar{S}_i V c_i, \tag{12}$$

где c_w, c_i – концентрация реагирующего газа соответственно на внешней поверхности и внутри ее; S_i – внутренняя поверхность частицы; V – ее объем; $\bar{S}_i = S_i / V$; k – константа скорости реакции, которую определим из уравнения Аррениуса [6 – 14]

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \tag{13}$$

где R = 8,314 Дж/(моль К) – газовая постоянная; $k_0 = 3{,}5 \cdot 10^3$ с$^{-1}$ – предэкспоненциальный множитель; $E = 133 \cdot 10^3$ Дж/моль – энергия активации, которой должна обладать молекула, чтобы прореагировать; $k_0 = 3{,}5 \cdot 10^3$ с$^{-1}$.

Разделив равенство (12) на S_e и полагая, что $c_w \approx c_i$, найдем удельную скорость реакции q, отнесенную к единице площади внешней поверхности частицы

$$q = k(1+\overline{S}_i\varepsilon)c_w\,, \tag{14}$$

где величина $\varepsilon = V/S_e$ – характеризует глубину проникновения реакции внутрь частицы. В частности, для частицы сферической формы $S_e = 4\pi\xi^2$, $V = 4\pi\xi^3/3$ величина $\varepsilon = \xi/3$.

Подставим в уравнение (11) формулу (14), в которой величину kc_w заменим на $\tilde{k}c$

$$-\gamma_{\text{T}}d\xi = M\tilde{k}(1+\overline{S}_i\varepsilon)cdt\,,$$

а затем в полученное уравнение подставим формулу (10) и учтем, что $\xi = r_0\overline{r}$

$$-\frac{3\gamma_{\text{T}}d\overline{r}}{\overline{S}_iM}\frac{1}{\tilde{k}} = \left[c_0 + \frac{\mu_0c_0}{M}(\overline{r}^3-1)\right]\left(\overline{r}+\frac{3}{\overline{S}_ir_0}\right)dt\,, \tag{15}$$

где величина $1/\tilde{k}$ – представляет собой химическое сопротивление, определяемое как [7]

$$\frac{1}{\tilde{k}} = \frac{1}{k} + \frac{r_0\overline{r}}{D} + \frac{r_0\overline{r}^2}{\alpha D}\,. \tag{16}$$

Умножим обе части уравнения (15) на скорость воздушного потока v и, полагая, что $vdt = dx$, перепишем его следующим образом

$$-\frac{3\gamma_{\text{T}}v}{\overline{S}_iM}\frac{1}{\tilde{k}}d\overline{r} = \left[c_0 + \frac{\mu_0c_0}{M}(\overline{r}^3-1)\right](\overline{r}+\alpha)\,dx\,, \tag{17}$$

где $\alpha = 3/(\overline{S}_ir_0)$.

Разделив в уравнении (17) переменные и учитывая формулу (16), приведем его к виду

$$dx = -\frac{3\gamma_{\text{T}}v}{\overline{S}_iM}\left(\frac{1}{k}+\frac{r_0\overline{r}}{D}+\frac{r_0\overline{r}^2}{\alpha D}\right)\frac{d\overline{r}}{\left[c_0+\frac{\mu_0c_0}{M}(\overline{r}^3-1)\right](\overline{r}+\alpha)}\,. \tag{18}$$

Прежде чем интегрировать полученное уравнение, определим границы зоны горения. Поскольку при входе в зону горения каждая угольная частица имеет первоначальный размер, то одно граничное условие представляется вполне очевидным:

$$\overline{r}\big|_{x=0} = 1\,. \tag{19}$$

Далее мы учтем, что в шахтных условиях, как правило, горение угольных частиц происходит с избытком реагирующего газа, в силу чего частицы в зоне горения $x \in [0; L]$ выгорают полностью, что выражается условием

$$\overline{r}\big|_{x=L} = 0\,, \tag{20}$$

представляющим собой второе граничное условие, в котором L – длина зоны горения ПГВС.

Таким образом, используя формулы (19) и (20), нам удобно при интегрировании уравнения (18), использовать определенные интегралы, в силу чего имеем

$$L = -\frac{3\gamma_{\text{T}}v}{\overline{S}_iM}\left(\frac{1}{k}I_1 + \frac{r_0}{D}I_2 + \frac{r_0}{\alpha D}I_3\right), \tag{21}$$

где

$$I_1 = \int_1^0 \frac{d\overline{r}}{\left[c_0+\frac{\mu_0c_0}{M}(\overline{r}^3-1)\right](\overline{r}+\alpha)}\,,$$

$$I_2 = \int_1^0 \frac{\overline{r}d\overline{r}}{\left[c_0+\frac{\mu_0c_0}{M}(\overline{r}^3-1)\right](\overline{r}+\alpha)}\,,\quad I_3 = \int_1^0 \frac{\overline{r}^2d\overline{r}}{\left[c_0+\frac{\mu_0c_0}{M}(\overline{r}^3-1)\right](\overline{r}+\alpha)}\,. \tag{22}$$

Анализируя интегралы (22), замечаем, что с помощью стандартных процедур их можно привести к табличным интегралам, однако, ввиду их громоздкости мы вычислим их с помощью какой-либо математической программы (MathCAD, Maple, Mathematica).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим пример, в котором найдем длину зоны горения L при следующих исходных данных: $\gamma_T = 1{,}5\cdot10^3$ кг/м^3; $v = 2{,}5$ м/с; $c_0 = 0{,}23$ кг/м^3; $T = 1273$ К; $\overline{S}_i = 70\cdot10^2$ см$^{-1}$; $r_0 = 10^{-4}$ м; $M = 0{,}75$; $\mu_0 = 0{,}2$; $D = 5\cdot10^{-6}$ м^2/с.

Решение построим следующим образом. Вначале вычисляем

$$\frac{\mu_0}{M} = 0{,}178, \quad \delta = \frac{1{,}125}{0{,}2} = 5{,}625$$

и убеждаемся, что в условиях данной задачи горение ПГВС происходит в условиях ее низкой концентрации и при избытке реагирующего газа.

На следующем шаге определяем k, α

$$k = k_0 e^{-E/RT} = 3{,}5\cdot10^3 \exp\left(\frac{-133\cdot10^3}{8{,}314\cdot1273}\right) = 0{,}012 \text{ с}^{-1}, \quad \alpha = \frac{3}{\overline{S}_i r_0} = \frac{3}{70\cdot10^2\cdot10^{-4}} = 4{,}286 .$$

Подставив вычисленные значения сначала в формулы (22), а затем в формулу (21), находим длину зоны горения $L = 228{,}854$ м.

Анализируя формулы (21) и (22), видим, что длина зоны горения L зависит от плотности угольных частиц γ_T и их начальной концентрации μ_0, скорости движения воздушного потока v, величины внутренней реакционной поверхности пор $\overline{S}_i$, константы скорости процесса реагирования k, начального размера частиц r_0, концентрации газа c_0 и стехиометрического соотношения M.

Здесь мы рассмотрим лишь некоторые из перечисленных зависимостей. В первую очередь, оценим влияние на длину зоны выгорания величины $\overline{S}_i$. Для этой цели в формулы (22) подставим вместо α ее значение $\alpha = 3/(\overline{S}_i r_0)$ и, полагая величину $\overline{S}_i$ переменной, представим интегралы в (22), как функции $I_1(\overline{S}_i)$, $I_2(\overline{S}_i)$, $I_3(\overline{S}_i)$ и, подставив их в (21), получим функцию $L(\overline{S}_i)$, графики которой (рис. 2) построены при тех же значениях, что и в условиях рассмотренного примера. График 1 построен при $\mu_0 = 0{,}2$; график 2 – при $\mu_0 = 0{,}3$; график 3 – при $\mu_0 = 0{,}4$.

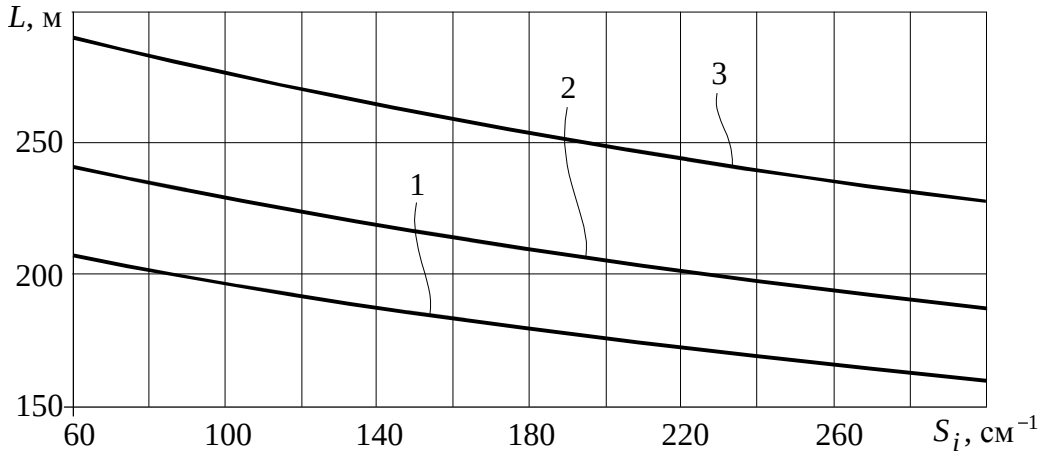


Рис. 2. Зависимость длины зоны выгорания от величины внутренней поверхности частиц

Все три графика представляют собой слабо вогнутые, практически параллельные кривые, показывающие, что с увеличением внутренней реакционной поверхности $\overline{S}_i$ длина зоны горения существенно уменьшается, поскольку, чем больше $\overline{S}_i$, тем более открыт доступ реагирующего газа внутрь частиц и, следовательно, более интенсивно происходит выгорание угольных частиц изнутри.

Для анализа влияния стехиометрического соотношения M и начальной концентрации пыли μ_0 мы сначала по формулам (22) построим функции $I_1(M)$, $I_2(M)$, $I_3(M)$, $I_1(\mu_0)$, $I_2(\mu_0)$, $I_3(\mu_0)$ и, подставив их в формулу (21), сформируем функции $L(M)$ и $L(\mu_0)$ при условии, что все остальные параметры смеси остаются неизменными. Графики этих функций, построенные при значениях параметров в условиях рассмотренного примера, для ряда значений начальной концентрации реагирующего газа $c_0 = 0{,}25$ кг/м^3 (кривые 1), $c_0 = 0{,}20$ кг/м^3 (кривые 2), $c_0 = 0{,}15$ кг/м^3 (кривые 3) показаны на рис. 3 и рис. 4.

Графики функции $L(M)$ (рис. 3) на всем рассматриваемом интервале $M \in [0{,}375; 0{,}75]$ представляют собой вогнутые монотонно убывающие кривые, указывающие на нелинейность функции $L(M)$. Из графиков видно, что наименьшая длина зоны горения соответствует низкотемпературному горению ($M = 0{,}75$), при котором в качестве продуктов сгорания образуется только окись углерода, представляющая собой окончательный продукт горения. При протекании реакции горения с образованием двуокиси углерода ($M = 0{,}375$) длина зоны горения наибольшая.

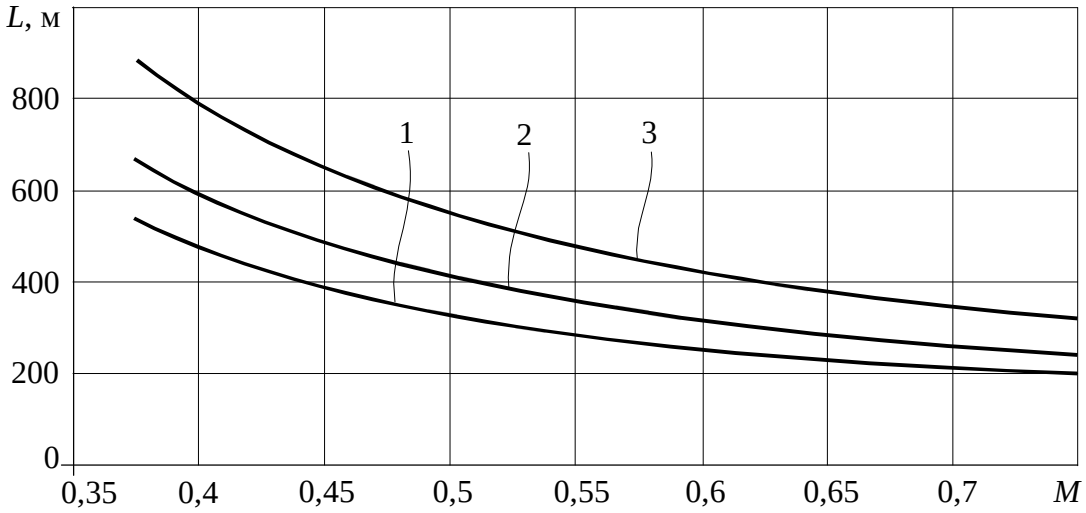


Рис. 3. Зависимость длины зоны выгорания от стехиометрического соотношения

Графики функции $L(\mu_0)$ (рис. 4) также вогнуты, но, в отличие от графиков $L(M)$, монотонно возрастают, показывая, что с ростом начальной концентрации пыли μ_0 и уменьшения концентрации реагирующего газа c_0 длина зоны выгорания нелинейно увеличивается.

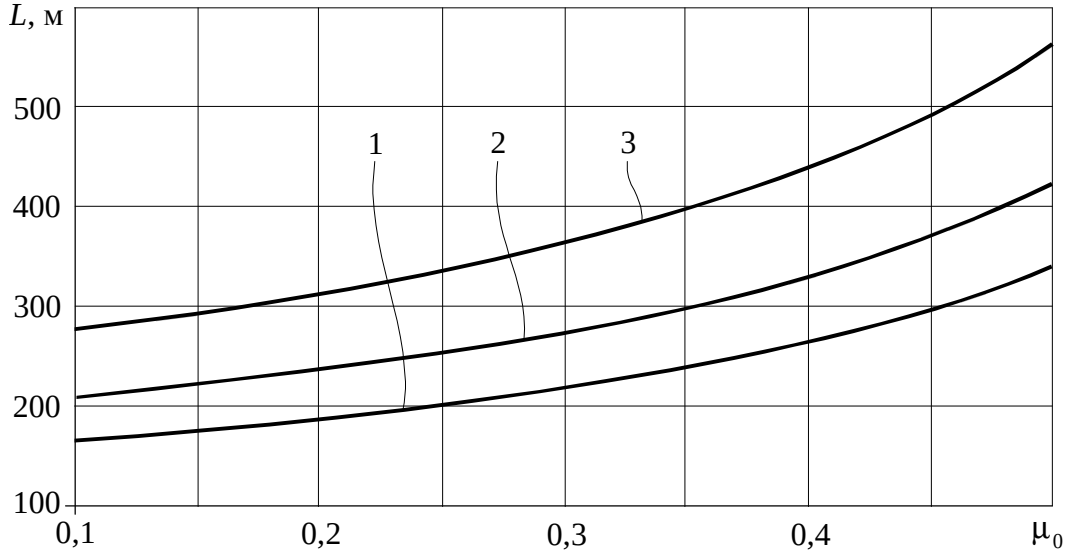


Рис. 4. Зависимость длины зоны выгорания от начальной концентрации пыли

На рис. 5 показаны графики 1, 2, 3, построенные при тех же значениях, что и в рассмотренном примере и соответствуют функциям $L_1(r_0)$, $L_2(r_0)$, $L_3(r_0)$, которые определены как

$$L_1(r_0) = -\frac{3\gamma_{\text{т}} v}{\overline{S}_i M}\frac{1}{k} I_1(r_0)\,, \quad L_2(r_0) = -\frac{3\gamma_{\text{т}} v}{\overline{S}_i M}\left(\frac{1}{k} I_1(r_0) + \frac{r_0}{D} I_2(r_0)\right),$$

$$L_3(r_0) = L(r_0) = -\frac{3\gamma_{\text{т}} v}{\overline{S}_i M}\left(\frac{1}{k} I_1(r_0) + \frac{r_0}{D} I_2(r_0) + \frac{r_0^2 \overline{S}_i}{3D} I_3(r_0)\right). \qquad (23)$$

Таким образом, функция $L_1(r_0)$ включает в себя только интеграл $I_1(r_0)$, функция $L_2(r_0)$ включает интегралы $I_1(r_0)$ и $I_2(r_0)$, а $L_3(r_0)$ включает все три интеграла (22).

Анализируя графики на рис. 5, замечаем, во-первых, все они слегка выпуклы, и поэтому все три функции слабо нелинейные. Во-вторых, как и следовало ожидать, с ростом начального радиуса угольных частиц длина зоны выгорания существенно увеличивается, поскольку более крупные частицы выгорают медленнее и, следовательно, двигаясь с той же скоростью v, что и мелкие частицы, они пройдут больший путь до полного выгорания, чем мелкие частицы. В-третьих, при $r_0 \in [1\cdot10^{-4}$ м; $2{,}5\cdot10^{-4}$ м] значения всех трех функций, практически, не отличаются друг от друга. Небольшие различия в значениях начинаются лишь при $r_0 > 2{,}5\cdot10^{-4}$ м и возрастают по мере роста r_0.

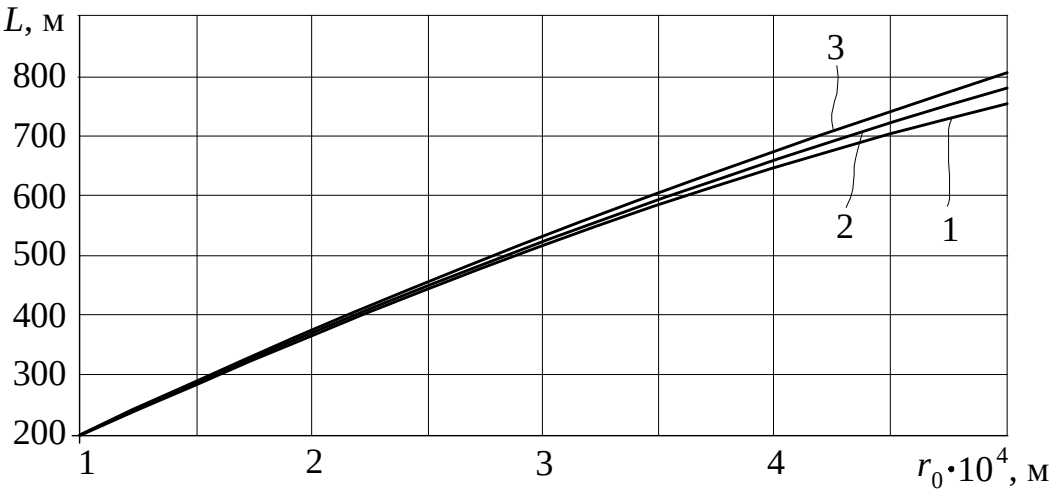


Рис. 5. Зависимость длины зоны выгорания от первоначального радиуса угольных частиц

Так при $r_0 = 5\cdot10^{-4}$ м разница в значениях функций $L_1(r_0)$ и $L_3(r_0)$ составляет

$$\Delta_1 = \frac{L_3(r_0) - L_1(r_0)}{L_3(r_0)}\cdot 100\% = \frac{804{,}583 - 756{,}303}{804{,}583}\cdot 100\% = 6\%\,,$$

в то время как разница в значениях функций $L_1(r_0)$ и $L_2(r_0)$ составляет всего

$$\Delta_2 = \frac{L_3(r_0) - L_2(r_0)}{L_3(r_0)}\cdot 100\% = \frac{804{,}583 - 779{,}516}{804{,}583}\cdot 100\% = 3{,}116\%\,.$$

Если мы принимаем пятипроцентную погрешность вычислений, то для опре деления длины зоны выгорания угольных частиц $r_0 = 5\cdot10^{-4}$ м можно использовать более простую функцию $L_2(r_0)$, вместо функции $L_3(r_0)$. Если же $r_0 = 4{,}35\cdot10^{-4}$ м, то погрешность $\Delta_1 = 5$ % и, следовательно, для вычисления длины выгорания ПГВС с размером частиц $r_0 \le 4{,}35\cdot10^{-4}$ м мы можем использовать самую простую функцию $L_1(r_0)$.

При значениях $r_0 = 6{,}62\cdot10^{-4}$ м погрешности вычислений составляют: $\Delta_1 = 5{,}06$ %, $\Delta_2 = 8{,}66$ % и поэтому длину зоны выгорания при $r_0 \ge 6{,}62\cdot10^{-4}$ м следует определять с помощью функции $L_3(r_0)$.

ВЫВОДЫ

Получена формула, определяющая длину зоны выгорания грубодисперсных ПГВС в воздушных потоках горных выработок.

С увеличением внутренней реакционной поверхности $\overline{S}_i$ длина зоны выгорания грубодисперсных ПГВС существенно уменьшается.

Наименьшая длина зоны выгорания имеет место в режиме низкотемпературного реагирования при стехиометрическом соотношении M = 0,75 с образованием только окиси углерода, а наибольшая длина зоны выгорания характерна при химическом реагировании с образованием только двуокиси углерода при стехиометрическом соотношении M = 0,325.

С ростом начальной концентрации пыли μ_0 и снижением концентрации реагирующего газа c_0 длина зоны выгорания ПГВС нелинейно увеличивается.

В зависимости от размеров угольных частиц для определения зоны выгорания можно использовать различные упрощения формулы, определяющей длину зоны выгорания ПГВС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линденау Н. И., Маевская В. М., Крылов В. Ф. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах. М.: Недра, 1977. 320 с.
2. Линденау Н. И., Маевская В. М., Вахрушева Е. С. и др. Каталог углей СССР, склонных к самовозгоранию. М.: Недра, 1982. 416 с.
3. Захаров Е. И., Качурин Н. М., Малахова Д. Д. Механизм процесса самонагревания угля и перехода его в самовозгорание // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2013. Вып. 2. С. 42-50.
4. Скрицкий В. А. Механизм возникновения очагов самовозгорания угля в шахтах и способы их предотвращения. Новосибирск: Изд-во ФБОУ ВПО «НГАВТ», 2013. 279 с.
5. Портола В. А. Опасность самовозгорания угольной пыли // Безопасность труда в промышленности. 2015. № 6. С. 36-39.
6. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
7. Канторович Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 600 с.
8. Смирнов Н. Н., Зверев И. Н. Гетерогенное горение. М.: Изд-во МГУ, 1992. 446 с.
9. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
10. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва. М.: Изд-во МГУ, 1957. 452 с.
11. Вильямс Ф. А. Теория горения / пер. с англ. С.С. Новикова и Ю.С. Рязанцева. М.: Наука, 1971. 616 с.
12. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах / пер. с англ., под ред. К.И. Щелкина и А.А. Борисова / 2-е изд. М.: Мир, 1968. 592 с.
13. Сполдинг Д. Б. Основы теории горения / пер. с англ., под ред. Д.Н. Вырубова. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1959. 321 с.
14. Форман А. В. Теория горения / пер. с англ. С.С. Новикова и Ю.С. Рязанцева. М.: Наука, 1971. 616 с.
15. Крайнов А. Ю. О самовоспламенении двухкомпонентной газовзвеси // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 5. С. 6-13.
16. Васильев А. А., Васильев В. А. Расчетные и экспериментальные параметры горения и детонации смесей на основе метана и угольной пыли // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. 2016. № 2. С. 8-39.
17. Федоров А. В. Воспламенение газовзвесей в режиме взаимодействующих континуумов // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 4. С. 57-64.
18. Левин В. А., Туник Ю. В. Инициирование детонационного горения угольной пыли в метановоздушной смеси // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 1. С. 3-8.
19. Амельчугов С. П., Быков В. И., Цыбенова С. Б. Самовозгорание пыли бурого угля. Эксперимент, определение кинетических параметров и численное моделирование // Физика горения и взрыва. 2002. № 3. С. 48-54.
20. Черданцев С. В., Ли Хи Ун, Филатов Ю. М., Шлапаков П. А. Анализ процесса горения микрогетерогенных пылегазовоздушных смесей в горных выработках // Безопасность труда в промышленности. 2017. № 11. С. 10-15.

PROCEDURE ANALYSIS OF BURNING OUT OF THE POOR-DISPERSION DUST-GAS-AIR MIXTURE MOVING IN MINE OPENINGS AIRFLOWS

Cherdantsev S. V., Lee Khi Un, Filatov Yu. M., Shlapakov P. A.

JSC «Scientific Centre VostNII for Industrial and Environmental Safety in Mining Industry», Kemerovo, Russia

SUMMARY. In the process of treatment and tunneling machines, drilling rigs and other mining equipment is inevitable, the formation of coal dust, which, interacting with gas atmosphere and preparatory treatment of mine workings, forms a dust-laden flue gas mixture. In the presence of sources of ignition, friction of the working parts of machines mining machines and tools, such dust-laden flue gas mixture capable of chemical reaction c transition in the combustion mode. The processes of ignition, combustion and detonation of gas suspensions of combustible particulate systems is well studied and adequately covered in the domestic and foreign literature. However, most of the work is devoted, mainly, combustion and combustion of carbon-containing substances in power stations and boiler units at thermal power stations. The processes of ignition and combustion of dust-laden flue gas mixtures in the conditions of mine workings in coal mines are less explored, due to the characteristics of ignition and combustion of dust-Laden flue gas mixtures in mines. The main feature is that the coal particles do not settle and are picked up and transported by the air stream. The aim of this work is to study the process of burnout of the coarse dust-laden flue gas mixtures in extensive mine workings. On the basis of the law of conservation of mass and stoichiometry of the equation, the formula that determines the length of the burnout zone of the coarse dust-laden flue gas mixtures in mines, graphs and the analysis of the impact of some parameters of dust-laden flue gas mixtures on the length of the zone of burnout.

KEYWORDS: mine opening, poor-dispersion dust-gas-air mixture, stoichiometric relationships, chemical reaction velocity, response surface of wall body, coal dust concentration.

REFERENCES

1. Lindenau N. I., Maevskaya V. M., Krylov V. F. *Proiskhozhdenie, profilaktika i tushenie endogennykh pozharov v ugol'nykh shakhtakh* [The origin, prevention and suppression of endogenous fires in coal mines]. Moscow: Nedra Publ., 1977. 320 p.

2. Lindenau N. I., Maevskaya V. M., Vakhrusheva E. S. i dr. *Katalog ugley SSSR, sklonnykh k samovozgoraniyu* [Catalog of coals of the USSR prone to spontaneous combustion]. Moscow: Nedra Publ., 1982. 416 p.

3. Zakharov E. I., Kachurin N. M., Malakhova D. D. Mekhanizm protsessa samonagrevaniya uglya i perekhoda ego v samovozgoranie [The mechanism of self-heating coal process and transition to spontaneous combustion]. *Izvestiya TulGU. Nauki o Zemle* [Izvestiya TulGU. Earth sciences], 2013, vol. 2, pp. 42-50.

4. Skritskiy V. A. *Mekhanizm vozniknoveniya ochagov samovozgoraniya uglya v shakhtakh i sposoby ikh predotvrashcheniya* [Mechanism of occurrence of fires of spontaneous combustion of coal in mines and ways of their prevention]. Novosibirsk: NGAVT Publ., 2013. 279 p.

5. Portola V. A. Opasnost' samovozgoraniya ugol'noy pyli [The danger of spontaneous combustion of coal dust]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti* [Safety in industry], 2015, vol. 6, pp. 36-39.

6. Zel'dovich Ya. B., Barenblatt G. I., Librovich V. B., Makhviladze G. M. *Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva* [Mathematical theory of combustion and explosion]. Moscow: Nauka Publ., 1980. 478 p.

7. Kantorovich B. V. *Osnovy teorii goreniya i gazifikatsii tverdogo topliva* [Fundamentals of the theory of combustion and gasification of solid fuels]. Moscow: AN SSSR Publ., 1958. 600 p.

8. Smirnov N. N., Zverev I. N. *Geterogennoe gorenie* [Heterogeneous combustion]. Moscow: MGU Publ., 1992. 446 p.

9. Frank-Kamenetskiy D. A. *Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike* [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow: Nauka Publ., 1987. 502 p.

10. Khitrin L. N. *Fizika goreniya i vzryva* [Physics of combustion and explosion]. Moscow: MGU Publ., 1957. 452 p.

11. Vil'yams F. A. *Teoriya goreniya* [Combustion theory]. Per. s angl. Moscow: Nauka Publ., 1971. 616 p.

12. L'yuis B., El'be G. *Gorenie, plamya i vzryvy v gazakh* [Combustion, flames and explosions of gases]. Per. s angl. Moscow: Mir Publ., 1967. 592 p.

13. Spolding D. B. *Osnovy teorii goreniya [*Fundamentals of the theory of combustion]. Per. s angl. Moscow–Leningrad: Gosenergoizdat Publ., 1959. 321 p.

14. Forman A. V. Teoriya goreniya [Combustion theory]. Per. s angl. Moscow: Nauka Publ., 1971. 616 p.

15. Krainov A. Yu. Self-ignition of a two-component gas suspension. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1999, vol. 35, no. 5, pp. 468-475. https://doi.org/10.1007/BF02674488

16. Vasil'ev A. A., Vasil'ev V. A. Raschetnye i eksperimental'nye parametry goreniya i detonatsii smesey na osnove metana i ugol'noy pyli [Calculated and experimental parameters of combustion and detonation of mixtures

based on methane and coal dust]. *Vestnik Nauchnogo tsentra po bezopasnosti rabot v ugol'noy promyshlennosti* [Bulletin of Research Center for Safety in Coal Industry], 2016, no. 2, pp. 8-39.

17. Fedorov A. V. Ignition of gaseous suspensions in an interacting continua regime. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1998, vol. 34, no. 4, pp. 418-425.

18. Levin V. A., Tunik Yu. V. Initsiirovanie detonatsionnogo goreniya ugol'noy pyli v metanovozdushnoy smesi [Initiation of detonation combustion of coal dust in methane-air mixture]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1987, vol. 23, no. 1, pp. 3-8.

19. Amel'chugov S. P., Bykov V. I., Tsybenova S. B. Spontaneous combustion of brown-coal dust. Experiment, determination of kinetic parameters, and numerical modeling. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2002, vol. 38, no. 3, pp. 295-300.

20. Cherdantsev S. V., Li Khi Un, Filatov Yu. M., Shlapakov P. A. Analiz protsessa goreniya mikrogeterogennykh pylegazovozdushnykh smesey v gornykh vyrabotkakh [Analysis of Combustion Process of Microheterogeneous Dust and Gas Mixtures in the Mine Workings]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti* [Occupational Safety in Industry], 2017, no. 11, pp. 10-15. https://doi.org/10.24000/0409-2961-2017-11-10-15

Черданцев Сергей Васильевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,
АО «НЦ ВостНИИ», тел. 89132965591, e-mail: svch01@yandex.ru

Ли Хи Ун, доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе,
АО «НЦ ВостНИИ», тел. (3842) 64-28-95, e-mail: leeanatoly@mail.ru

Филатов Юрий Михайлович, кандидат технических наук, генеральный директор АО «НЦ ВостНИИ»,
тел. (3842) 64-30-99, e-mail: main@nc-vostnii.ru

Шлапаков Павел Александрович, заведующий лабораторией АО «НЦ ВостНИИ»,
тел. 89235103721, e-mail: lairxx@ya.ru

УДК 536.1:536.46:544.3

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

[1]ЧУМАКОВ Ю. А., [1,2]КНЯЗЕВА А. Г., [1]ПРИБЫТКОВ Г. А.

[1] Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, 634055, г.Томск, пр.Академический 2/4
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

АННОТАЦИЯ. В настоящей работе реализован процесс синтеза композита в системе Ti-C с избытком титана и обнаружено, что в условиях послойного распространения реакции всегда образуется нестехиометрический карбид титана. На основе классических представлений теории твердофазного горения с суммарной реакцией численно реализована модель, которая, в отличие от известных моделей, учитывает нестехиометрический состав исходной смеси, зависимость свойств от состава и стадию поджигания воспламенителя. Получено частичное соответствие данным эксперимента, что говорит о необходимости учета при моделировании большего набора физических и химических явлений. В том числе, схема реакции и набор соответствующих кинетических уравнений должны учитывать формирование неравновесных фаз, нестехиометрического карбида, раствора углерода в титане.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: синтез композитов, нестехиометрическая смесь, титан, карбид титана, твердофазное горение, торможение продуктом, переход горения через границу.

ВВЕДЕНИЕ

Один из возможных способов получения композитов на основе титана с включениями карбидов, боридов и силицидов может быть основан на методах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1 – 3] или синтеза горением. Однако вследствие неравновесности самого процесса синтеза и наличия широкой области гомогенности на диаграммах состояния некоторых систем предсказать состав продукта синтеза не представляется возможным. Так, одной из самых изученных и одновременно одной из самых загадочных систем является система «титан-углерод», Ti-C. В литературе имеются данные как о твердофазном механизме синтеза в этой системе, так и о механизме, в котором значительную роль играет капиллярное растекание [4 – 6]. Переход от твердофазного механизма (скорость которого лимитируется диффузией через слой твердого продукта) к жидкофазному (определяющей является диффузия при растворении углерода в жидком титане) возможен как при изменении соотношения исходных компонентов, размеров частиц, так и в процессе горения. В [7] обсуждаются сложности идентификации стадий образования продукта в волне СВС, связанные с принципиальными особенностями реакций с участием твердых веществ. Авторы на основе анализа данных метода синхротронного излучения полагают, что ведущей стадией является процесс образования первичных продуктов в слое тугоплавкого реагента, а растекание непосредственно наблюдать не удается. А в [8] по результатам высокоскоростной киносъемки обнаруживается интенсификация процесса вследствие выделения в волне синтеза остаточных газов и устанавливается, что область реакции состоит из очагов, локализованных вблизи частиц легкоплавкого реагента. Формирование очагов связывается авторами с явлением капиллярного растекания в зоне прогрева. Распределение концентраций в волне горения системы Ti-C изучалось в [9]. Началом широкой зоны реакции на основе микроскопических исследований выбирается место, в котором наблюдается плавление и растекание частиц титана. Увеличение размеров частиц приводит к большей неполноте превращения и расширению зоны реакции. В целом, в неравновесных условиях, которые имеют место в волне СВС, синтез может сопровождаться образованием фаз Ti_2C, Ti_3C_2 и др., отсутствующих на равновесной диаграмме состояния [10]. Однако детальные исследования [11, 12] говорят, что существует

возможность стабилизации неравновесных фаз. Их присутствие в продуктах синтеза, наряду с TiC, часто идентифицируется как нестехиометрический карбид титана T_xC_y [13]. Интерес к системе Ti-C в последние годы связан с возможностью получения упорядоченных структур типа Ti_2C в смесях Ti-0.5C, с возможностями ускорения реакций в гранулированных смесях и получения карбонитрида титана при горении в спутном потоке газа [14, 15]. В отличие от порошковых систем, в которых большую роль играет конвективный перенос, связанный с течением расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и давления газов [16, 17], при горении гранулированных смесей слой расплава не образуется.

Наряду с активными экспериментальными исследованиями механизма формирования продукта в этой системе, в макрокинетике большая роль отводится математическому моделированию. Однако единой точки зрения на необходимость учета в моделях тех или иных физических явлений до сих пор нет.

Классические тепловые модели [18, 19] основаны на предположении об узости зоны химической реакции. В работе [20] расширение зоны реакции в условиях послойного горения связывается с торможением реакции слоем тугоплавкого продукта на примере логарифмического закона. Авторы условно выделяют во фронте горения три зоны – зону прогрева, зону распространения, где скорость реакции велика, и зону догорания. Непосредственно с учетом самой медленной физической стадии – диффузии реагента через слой тугоплавкого продукта – связано появление моделей с выделением так называемой реакционной ячейки [21 – 24]. Подчеркивается, что вследствие малых скоростей взаимного транспорта реагентов и продуктов, стадия смешения является определяющей, что должно быть учтено в модели в какой-либо форме. Диффузионная задача для реакционной ячейки в [22] формулируется на основе диаграммы состояния системы Ti-C, размер ячейки определяется размером частиц углерода и его содержанием в исходной смеси; учитывается образование карбида титана и раствора углерода в титане. Более сложная микроструктурная модель реакционной ячейки обсуждается в [25]. Разные варианты формирования карбида титана в волне горения на основе диффузионно-кинетических моделей обсуждаются в [26]. Подобно [22], на основе диаграммы состоянии и данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, фаз и растворов построена модель горения для системы Ti-C в [27, 28]. Однако детальный учет баланса энтальпии в зависимости от температуры не привел к качественно новым эффектам и не добавляет информации о структуре реакционной зоны.

Особенности структурных превращений в волне горения [8, 9, 29] нашли отражение в работах [30 – 32], основанных на моделях механики гетерогенных сред и включающих уравнения неразрывности и энергии (в форме уравнений теплопроводности) для тугоплавкого и легкоплавкого компонентов. Собственно химическая реакция описывается в рамках формального кинетического закона. В [33 – 34] для описания процесса синтеза горением выписаны уравнения баланса для компонентов в твердой и жидкой фазах, уравнение движения для твердой фазы и закон Дарси для течения легкоплавкого компонента, проникающего в поры, и суммарное уравнение энергии. Термические и химические составляющие напряжений во внимание не принимаются. Учитывается распределение пор по размерам, зависимость свойств от пористости и температуры и т.д. Однако расчеты представлены лишь для упрощенной термокинетической задачи, в которой расчет энтальпии изменяется в каждом температурном интервале в соответствии с равновесной диаграммой состояния. Действительно связанные модели твердофазного горения, хотя и для приближения однородной среды с усредненными свойствами, предложены, например, в [35 – 37]. В рамках стохастической модели [38] вводится вероятность превращения и непрерывно генерируются возмущения, что обеспечивает возможность перехода от одних режимов превращения к другим. Это позволяет изучать переходные процессы. Обзор одно- и двухмерных дискретных моделей горения содержится в [39].

Такое разнообразие идей говорит о том, что в этой области еще многое неясно.

Цель настоящей работы состоит в теоретическом и экспериментальном исследовании особенностей синтеза композита Ti-TiC в режиме горения в лабораторном эксперименте, реализующем инициирование реакции в нестехиометрической смеси волной горения от воспламенительного состава.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Один из способов инициирования реакции в трудновоспламеняемых безгазовых системах является использование воспламенителя, приведенного в контакт с поджигаемой системой [40, 41]. Зажигание основной реакционной смеси в этом случае осуществляется теплом вследствие экзотермической реакции в поджигающей смеси.

В настоящей работе синтез в системе титан – углерод исследовали экспериментально в порошковых смесях, содержащих избыток титана по сравнению с эквиатомным составом. Наибольшее содержание титана в реакционных смесях, при котором синтез проходил в режиме послойного горения, составляло 91,58 масс.%. Для приготовления реакционных смесей использовался титан марки ТПП-8 (размер частиц менее 160 мкм) и порошок технического углерода (сажи) марки П-803 (ГОСТ 7827-74, размер частиц < 0,1 мкм). Составы реакционных смесей и содержание свободного титана (связки) в продуктах синтеза приведены в табл. 1. Так как карбид титана имеет широкую область гомогенности, и согласно [13], при синтезе образуется карбид нестехиометрического состава, обогащенный титаном, то в табл. 1 приведены две различных величины для содержания титановой связки в СВС композитах: расчетное (в предположении образования карбида эквиатомного состава) и действительное (при образовании карбида TiC_x дефицитного по углероду, граничащего с твердым раствором углерода в β-титане на двойной равновесной диаграмме.

Таблица 1

Элементный состав, содержание фаз в СВС-продуктах (об.%), параметр решетки *a* карбида титана TiC_X и значение стехиометрического коэффициента *X*, рассчитанное по параметру решетки

Состав реакционных смесей, мас.%		Расчетный (при условии образования эквиатомного TiC) фазовый состав продуктов СВС	Фактическое содержание фаз, %		Параметр решетки *a*, нм	X
Титан	Углерод		TiC_X	Ti		
85,66	14,34	TiC + 30 об.%Ti	100	-	0,4320	0,70
87,58	12,42	TiC + 40 об.%Ti	95,5	4,5	0,4310	0,58
89,56	10,44	TiC + 50 об.%Ti	93,5	6,5	0,4302	< 0,53
91,58	8,42	TiC + 60 об.%Ti	75,4	24,6	0,4299	< 0,53

Порошковые навески смешивали в гравитационном смесителе типа «пьяная бочка» в течение 4 часов для получения однородной массы. Из полученных порошковых смесей на гидравлическом прессе ПРП-160 прессовали цилиндрические заготовки диаметром 35 мм, высотой ≈ 30 мм и пористостью 40 – 45 %. Реакция инициировалась при комнатной температуре. Процесс проводился в воздушной среде или в среде аргона. Для запуска волны горения сверху на прессовки насыпали порошковую смесь титана и кремния в пропорции Ti/Si = 5/3 (в ат %). В результате реакции

$$5Ti + 3Si \rightarrow Ti_5Si_3$$

выделяется тепло, которого достаточно, чтобы запустить волну горения в смеси Ti+C.

Реакцию в поджигающей смеси (Ti+Si) инициировали пропусканием электрического тока по молибденовой спирали, которая была полностью покрыта насыпкой из поджигающей смеси. После прохождения фронта горения вдоль всего образца пористый СВС-спек быстро охлаждали в воде (при синтезе на воздухе), либо охлаждали вместе с реактором (при синтезе в аргоне). Максимальную температуру горения определяли термопарным методом, а скорость распространения фронта реакции (скорость горения) рассчитывали, фиксируя время прохождения фронтом всего образца.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

2.1. Постановка задачи

Приближенные оценки условий инициирования смеси волной горения от воспламенителя даны в [42]. Для определения условия инициирования предложен параметр

$$Z \sim ln\frac{V_2}{V_1} - \frac{E_2(T_2 - T_1)}{2RT_1'T_2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\beta_1}{\beta_2} - 1\right)\theta,$$

где V_i, T_i – адиабатические значения скоростей и температур горения воспламенителя (1) и поджигаемой системы (2);

$$\beta_i = \frac{RT_i}{E_i};\ \theta = \frac{E_1(T_1 - T_1')}{RT_1T_1'},$$

T_1' – максимальная температура, достигаемая на границе раздела без учета химической реакции в основном составе, $T_1' \approx T_1$.

При $Z > 0$ зажигание осуществляется за время действия теплового потока от горящего воспламенителя; при $Z < 0$ горение на границе затухает и может возобновиться за время действия теплового потока от шлаков. Этот параметр зависит от теплопотерь. Однако условия инициирования не гарантируют, что в составе 2 реагента полностью перейдут в продукты реакции. Нестационарная картина процесса при распространении волны горения от воспламенителя к основному составу через разделяющий их инертный слой изучена в [43].

В отличие от [42 – 44], учтем стадию инициирования воспламенительного состава, возможный нестехиометрический состав поджигаемой смеси. Тогда математическую модель процесса инициирования реакции в порошковой смеси металла (Ti) и графита (C) рассмотрим следующую постановку. Образец представляет собой цилиндр радиуса r (рис. 1), состоящий из двух слоев порошковых насыпок. Полагаем, что слой 1 (воспламенитель) представляет собой стехиометрическую смесь порошков титана Ti и кремния Si, толщина насыпки равна l. Второй слой толщиной L (поджигаемая смесь) – смесь порошков титана Ti и углерода C (сажи). Полагаем, что радиусы слоев одинаковы и равны R. Полагаем, что титан во второй смеси представлен в избытке, так что он полностью не расходуется в реакции. Доля титана Ti, который не расходуется в реакции, есть η_e. Будем считать, что в первом приближении химические превращения в системе описываются суммарными реакциями «исходные компоненты – продукт реакции» для первого слоя

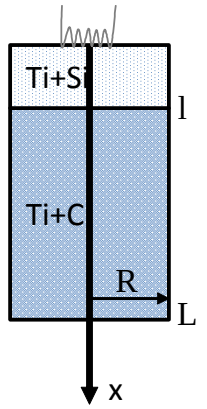


Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи

$$5\mathrm{Ti} + 3\mathrm{Si} \rightarrow \mathrm{Ti_5Si_3}$$

и для второго слоя

$$\mathrm{Ti} + \mathrm{C} \rightarrow \mathrm{TiC}.$$

В результате мы должны получить композит вида «титан – карбид титана».

В уравнении энергии учитываем теплопотери в окружающую среду за счет конвекции (если синтез осуществляется в атмосфере инертного газа) и за счет теплового излучения. Избыточный титан, также потребляющий тепло на нагрев, в рамках данной работы, играет роль инертного компонента аналогично [45], что формально учитывается через теплоемкость [46]. Таким образом, уравнения теплопроводности принимают вид

$$c_1\rho_1\frac{\partial T_1}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_1\frac{\partial T_1}{\partial x}\right)+Q_1\phi_1(\eta_1,T_1)-\frac{2\alpha}{R}(T_1-T_0)-\frac{2\varepsilon\sigma_0}{R}\left(T_1^4-T_0^4\right),\quad x\le l\,, \tag{1}$$

$$c_2\rho_2\frac{\partial T_2}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_2\frac{\partial T_2}{\partial x}\right)+Q_2(1-\eta_e)\phi_2(\eta_2,T_2)-\frac{2\alpha}{R}(T_2-T_0)-\frac{2\varepsilon\sigma_0}{R}\left(T_2^4-T_0^4\right),\ l<x<L\,, \tag{2}$$

где индекс «1» относится к воспламенителю, индекс «2» – к поджигаемой смеси, T – температура, η_k, k = 1, 2, – доля реагента; t – время; x – пространственная координата; λ_k, c_k, ρ_k – эффективные теплопроводность, теплоемкость и плотность составов; Q_k – тепловые эффекты суммарных реакций; α – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду; σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана; ε_0 – степень черноты.

В реакции с образованием тугоплавкого продукта скорость реакции замедляется вследствие затруднения подвода реагентов друг к другу. Торможение реакции растущим слоем твердофазного продукта конкурирует с ее тепловым ускорением [1 – 3]. Доли продуктов реакции η_k в слоях будем описывать уравнениями

$$\frac{\partial\eta_k}{\partial t}=\phi_k(\eta_k,T_k)=k_{0k}(1-\eta_k)\exp\left(-\frac{E_{ak}}{R_gT_k}\right)\exp(-m_k\eta_k)\,, \tag{3}$$

где k_{0k} – предэкспоненты; E_{ak} – энергии активации реакций; R_g – универсальная газовая постоянная; m_k – параметры торможения. Такая форма кинетических функций соответствует сильному торможению.

Полагаем, что между слоями имеет место идеальный тепловой контакт:

$$x=l:\begin{cases}\lambda_1\dfrac{\partial T_1}{\partial x}=\lambda_2\dfrac{\partial T_2}{\partial x}\\ T_1=T_2\end{cases}$$

Инициирование реакции в воспламенителе осуществляется искрой

$$x=0:\lambda_1\frac{\partial T_1}{\partial x}=q_0\delta(t)\,,$$

где q_0 – плотность мощности источника; $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака.

На удалении от границы раздела слоев источники имеет место условие адиабатичности:

$$x=L:-\lambda_2\frac{\partial T_2}{\partial x}=0\,.$$

В начальный момент времени имеем:

$$t=0:\quad T_1=T_2=T_0,\ \eta_1=\eta_2=0\,.$$

Плавление компонента с самой низкой температурой плавления (Ti) учитываем через изменение эффективных теплоёмкости и плотности в окрестности температуры плавления следующим образом

$$(c\rho)_{Ti}=\begin{cases}(c\rho)_s\,, & T<T_{ph,}\\ (c\rho)_L\,, & T\ge T_{ph},\end{cases}+Q_{ph}\rho_s\delta\left(T-T_{ph}\right),$$

где индексы s и L – параметры твердой и жидкой фазы соответственно, Q_{ph} – теплота фазового перехода, T_{ph} – температура фазового перехода.

Поскольку структура порошковой системы изменяется и в произвольный момент времени неизвестна, то в расчетах ограничимся расчетом эффективных свойств по правилу смеси, например

$$c_1\rho_1=\left[c_{Ti}\rho_{Ti}\eta_{Ti}+c_{Si}\rho_{Si}\left(1-\eta_{Ti}\right)\right]\cdot(1-\eta_1)+c_{Ti_5Si_3}\rho_{Ti_5Si_3}\eta_1\,,$$

$$c_2\rho_2=\left[c_{Ti}\rho_{Ti}\eta_{Ti}+c_C\rho_C\left(1-\eta_{Ti}\right)\right]\cdot(1-\eta_2)+c_{TiC}\rho_{TiC}\eta_2\,.$$

Эффективный коэффициент теплопроводности смеси рассчитывали аналогично.

2.2. Свойства и параметры

Задачу решали численно. Дифференциальные уравнения, входящие в систему (1, 2), аппроксимировали разностными по четырехточечной неявной схеме; получившуюся систему алгебраических уравнений решали методом прогонки. Уравнения кинетики (3) аппроксимировали явно-неявной схемой Эйлера. В расчетах находили поля температуры и концентрации в различные моменты времени.

При решении задачи использованы справочные данные [47]. Теплофизические свойства титана, графита, кремния, карбида и силицида титана представлены в табл. 2

Таблица 2

Теплофизические свойства

	ρ_s/ρ_L, кг/м^3	λ, Вт/(м^{2}К)	c_s/c_L, Дж/(кг·К)	$T_{плавления}$, К
Ti	4540/4350	22	498/687	1941
C(графит)	2250	1,6	712	4620
Si	2330/2520	150	690/979	1687
TiC	4900	21,9	696	3533
Ti_5Si_3	4320	26,8	140	2403

Значения кинетических параметров суммарных реакций, с которыми проводились расчеты, представлены в табл. 3 [48, 49].

Таблица 3

Кинетические параметры реакции

Реакция	$\Delta H_{реак}$, кДж/моль (МДж/кг)	E_a, кДж/моль	k_0, 1/с	Молярная масса, г/моль
$Ti + C \rightarrow TiC$	209 (3,5)	117	10^{12}	60
$5Ti + 3Si \rightarrow Ti_5Si_3$	579,3 (1,8)	204,2	10^8	324

Принято: l = 1 см, L = 5 см, $R_1 = R_2$ = 2,5 см, $\alpha = 10^3$ Вт/(м^{2}К), $\sigma = 5{,}67\cdot10^{-8}$ Вт/(К^{4}м^2), $\eta_{Ti} : \eta_{Si}$ = 5:3. Остальные параметры варьировались.

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Координату фронта реакции X_f определяли по значению концентрации продукта $\eta_2 \geq 0{,}95$, скорость фронта V_f получали численным дифференцированием

$$V_f(t) = \frac{\partial X_T(t)}{\partial t}.$$

Ширину зоны реакции X_{ch} определяли как размер области, где степень превращения изменяется в пределах от 10^{-5} до 0,95 (рис. 2). Этим величинам соответствовали координаты X_ε и X_f.

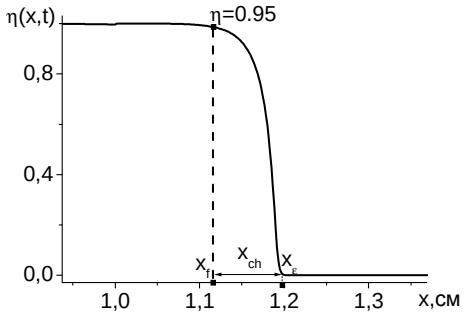
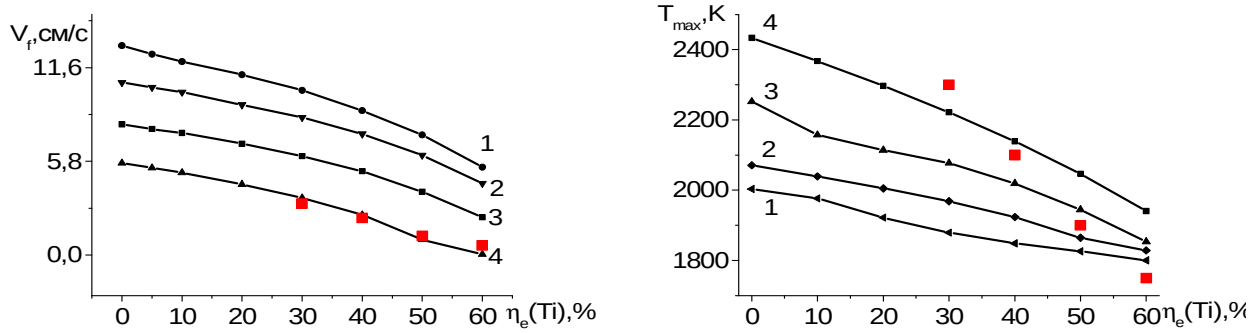


Рис. 2. Схема определения координаты фронта реакции и ширины зоны реакции

Для выбора неизвестных заранее параметров торможения реакции продуктами (m_k) построены зависимости скорости распространения фронта реакции и максимальной температуры во втором слое от избыточной доли титана при различных значениях m_2 (рис. 3). Для воспламенительного состава принято $m_1 = 10$. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными



а) *б*)

Рис. 3. Зависимость скорости распространения фронта реакции (*а*) и максимальной температуры (*б*) от параметров торможения и расчетного избытка титана в реагентах:
$m_1 = 10$, $q_0 = 1{,}3$ МВт/м^2; 1) $m = 1$; 2) $m = 2$; 3) $m = 5$; 4) $m = 10$.
Красные квадраты – экспериментальные данные

Как видно из рис. 3, при выбранных параметрах и значении $m_2 = 10$ (кривая 4) скорость распространения фронта реакции отлично согласуется с экспериментом. Максимальная температура уменьшается с увеличением избытка титана, что качественно соответствует эксперименту, однако количественного согласия нет. Ни одна из кривых рис. 3, *б* не соответствует эксперименту, что, очевидно, связано с учетом далеко не всех явлений, которые сопровождают процесс синтеза. В частности, в модели не учитывается образование карбида титана нестехиометрического состава [13], энтальпия образования которого значительно отличается от энтальпии карбида эквиатомного состава, справочные значения которой использованы в расчетах. Однако последовательность возможных стадий в неравновесных условиях пока неясна. Другой причиной расхождения расчетных и экспериментальных значений максимальной температуры горения (рис. 3, *б*) может быть то, что измерения температуры горения проводили при синтезе на воздухе. В этих условиях имеет место частичное окисление титана, что подтверждается присутствием в продуктах синтеза до 8 % двуокиси титана. Это неизбежно сказывается и на температуре горения, и на составе продуктов, и на эффективных свойствах.

В дальнейших расчетах для исследования динамики процесса используем $m_2 = 10$.

Итак (рис. 3 и 4), увеличение избыточного титана η_e приводит к снижению температуры во втором реакционном слое (рис. 4, *а*, справа) и замедлению скорости распространения фронта реакции (рис. 4, *а*, слева). Для тех случаев, когда температура во фронте реакции превышает температуру плавления титана (табл. 2, 1941 K) на распределении температуры появляется небольшое плато (перегиб), соответствующее фазовому переходу (рис. 4, *а*, кривые 4 – 7).

Стационарная волна горения в воспламенителе не формируется. Формирование стационарного режима в основном составе подтверждают кривые на рис. 5: координата реакционного фронта линейно изменяется со временем, ширина зоны реакции с некоторого момента времени перестает изменяться и увеличивается с избытком титана.

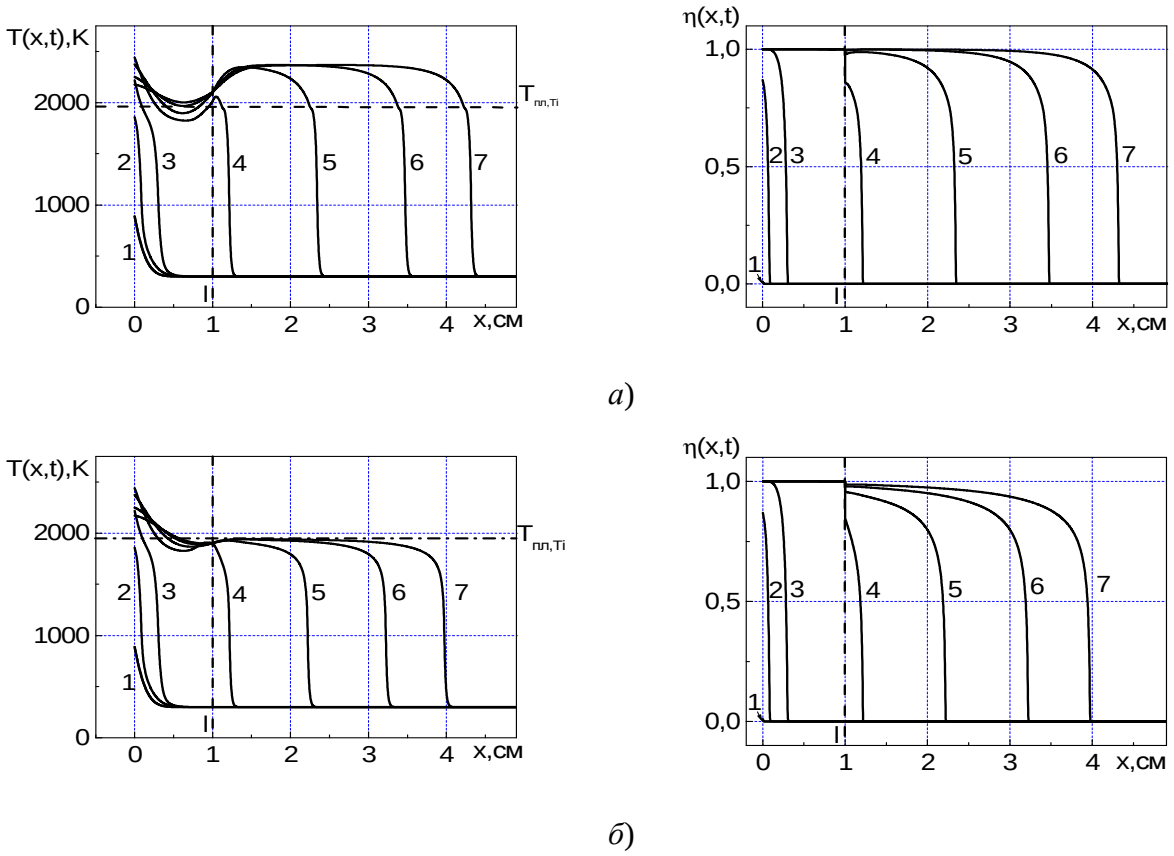


Рис. 4. Распределения температуры (слева) и степени превращения в продукты реакции (справа) в различные моменты времени: $m_1 = 10$, $q_0 = 1{,}3$ МВт/м^2, *а*) $\eta_e = 10$ %; *б*) $\eta_e = 60$ %; в моменты времени 1 – 0,1; 2 – 0,16; 3 – 0,2; 4 – 0; 5 – 0,6; 6 – 0,8 с; 7 – 0,95 с

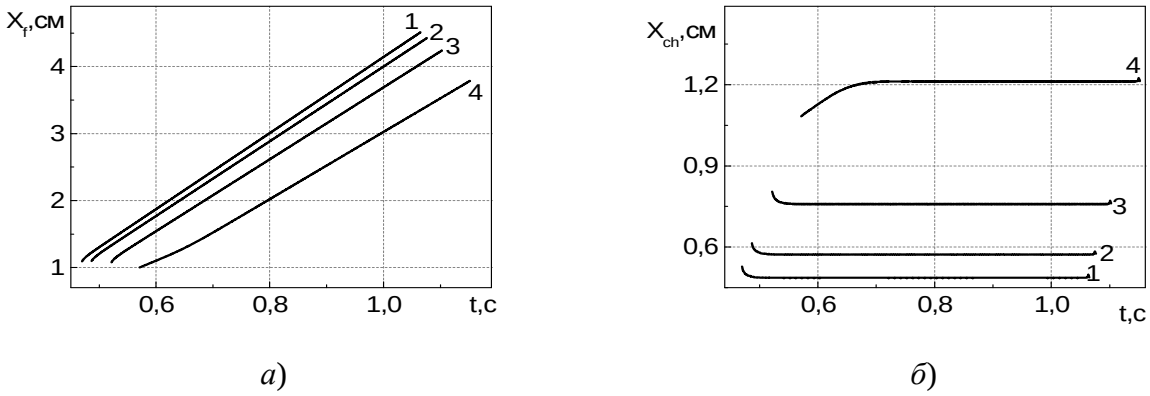


Рис. 5. Координата фронта волны (*а*), ширина зоны реакции (*б*) в системе Ti+C при $m_1 = 10$, $m_2 = 10$, $q_0 = 1{,}3$ МВт/м^2; η_e(Ti) = 1) 5 %; 2) 20 %; 3) 40 % ; 4) 60 %

При выбранных кинетических параметрах, позволяющих более-менее согласовать температуру горения и скорость фронта с экспериментом, стационарный фронт в нестехиометрической смеси титана с углеродом реализуется всегда, что, однако, эксперименту не соответствует. Прекращение реакции после ее инициирования наблюдается лишь при увеличении параметра торможения. Но в этом случае наблюдается неполное превращение даже в случае почти стационарного процесса (рис. 6, *а*, слева), зона реакции расширяется практически до размеров прессовки (рис. 6, *а*, справа). При значительном избытке титана в исходной смеси реализовать режим послойного горения в этом случае не удается (рис. 6, *б*).

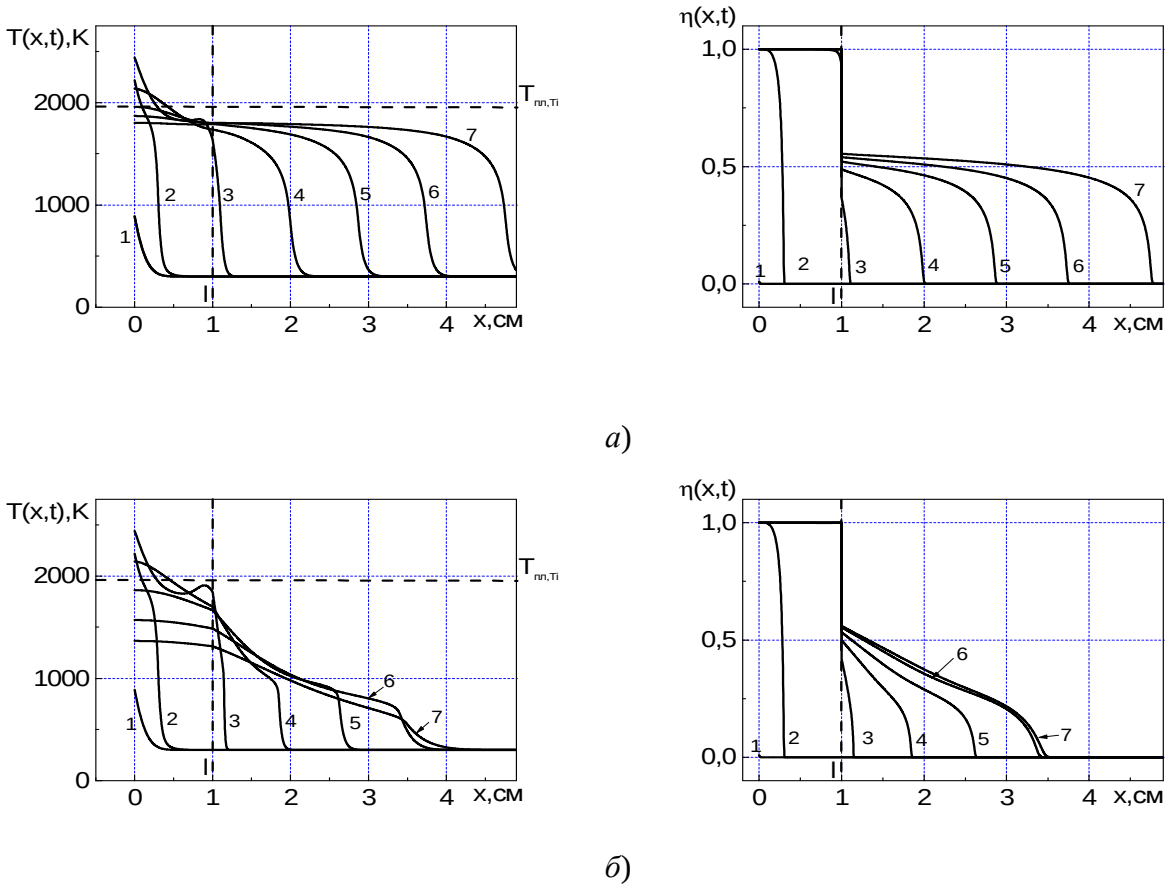


Рис. 6. Распределения температуры (слева) и степени превращения в продукты реакции (справа) в различные моменты времени: $m_1 = 10$, $m_2 = 25$; $q_0 = 1{,}3$ МВт/м^2, *а*) $\eta_e = 10$ %; *б*) $\eta_e = 85$ %;
а) t = 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 1,0; 5 – 1,6; 6 – 2,2; 7 – 2,9 с;
б) t = 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 1,0; 5 – 1,6; 6 – 5; 7 – 8 с

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе реализован процесс синтеза композита в системе Ti-C с избытком титана и обнаружено, что в условиях послойного распространения реакции всегда образуется нестехиометрический карбид титана. Состав композита не соответствует ожидаемому на основе равновесных диаграмм состояния. На основе классических представлений теории твердофазного горения с суммарной реакцией численно реализована модель, учитывающая нестехиометрический состав исходной смеси, торможение реакции слоем продукта и зависимость свойств от состава. Получено лишь частичное соответствие данным эксперимента, что говорит о необходимости учета при моделировании большего набора физических и химических явлений. Например, схема реакции и набор соответствующих кинетических уравнений должен учитывать формирование неравновесных фаз, нестехиометрического карбида, раствора углерода в титане. Это является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 17-19-01425.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А. Г., Мукасьян А. С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.

2. Рогачев А. С., Мукасьян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012. 400 с.

3. Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, vol. 39, pp. 90-102.

4. Шкиро В. М., Боровинская И. П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 6. С. 495-498.

5. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиатдинов М. Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 26-32.

6. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. А. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 4. С. 33-36.

7. Александров В. В., Корчагин М. А. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 5. С. 55-63.

8. Левашов Е. А., Богатов Ю. В., Миловидов А. А. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан-углерод // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 1. С. 88-93.

9. Шкиро В. М., Доронин В. Н., Боровинская И. П. Исследование концентрационной структуры волны горения системы титан-углерод // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 4. С. 13-18.

10. Великанова Т. Я. Углерод-Титан // В книге «Диаграммы состояния двойных металлических систем» / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 769-771.

11. Гусев А. И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе TiC // Успехи химии. 2002. Т. 76, № 6. С. 503-532.

12. Андриевский Р. А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты // Успехи физических наук. 2017. Т. 187, № 3. С. 296-310.

13. Прибытков Г. А., Криницын М. Г., Коржова В. В. Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана // Перспективные материалы. 2016. № 5. С. 59-68.

14. Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А. Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава Ti+0.5C в спутном потоке аргона и азота // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49, № 5. С. 55-63.

15. Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Вадченко С. Г. Закономерности горения порошковых и гранулированных смесей Ti+xC (1>x>0,5) // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52, № 6. С. 51-59. https://doi.org/10.15372/FGV20160606

16. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г. Роль конвективного теплопереноса в процессах "безгазового" горения (на примере горения системы Ti+C) // Доклады Академии наук. 2004. Т. 398, № 1. С. 72-76.

17. Seplyarskii B. S., Vadchenko S. G., Kostin S. V., Brauer G. B. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 2. The Ti–C System // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008, vol. 17, no. 2, pp. 117-120.

18. Новожилов Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Доклады Академии наук СССР. 1961. Т. 141, № 1. С. 151-153.

19. Мержанов А. Г. О роли диспергирования при горении порохов // Доклады Академии наук СССР. 1960. Т. 135, № 6. С. 1439-1441.

20. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Доклады Академии наук СССР. 1972. Т. 204, № 5. С. 1139-1142.

21. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. К теории горения смесевых систем, образующих конденсированные продукты реакции // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 3. С. 313-323.

22. Некрасов Е. А., Смоляков В. К., Максимов Ю. М. Математическая модель горения системы титан-углерод // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 39-46.

23. Андреев В. А., Левашов Е. А., Мальцев В. М., Хавский Н. Н. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных системы // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 2. С. 73-77.

24. Шульц Д. С., Крайнов А. Ю. Математическое моделирование СВС процесса в гетерогенных реагирующих порошковых смесях // Компьютерные исследования и моделирование. 2011. Т. 3, № 2. С. 147-153.

25. Кочетов Н. А., Рогачев А. С., Емельянов А. Н., Илларионова Е. В., Шкиро В. М. Микроструктура гетерогенных смесей для безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 5. С. 74-80.

26. Khina B. B., Formanek B., Solpan I. Limits of applicability of «diffusion-controlled product growth» kinetic approach to modeling SHS // Physica B, 2005, vol. 335, pp. 14-31.

27. Locci A. M., Cincotti A., Delogu F., Orrù R., Cao G. Combustion synthesis of metal carbides: Part I. Model development // Journal Materials Research, 2005, vol. 20, no. 5, pp. 1257-1268.

28. Locci A. M., Cincotti A., Delogu F., Orrù R., Cao G. Combustion synthesis of metal carbides: Part II. Numerical simulation and comparison with experimental data // Journal Materials Research, 2005, vol. 20, no. 5, pp. 1269-1277.

29. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасьян А. С., Хусид Б. М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 104-114.

30. Смоляков В. К. Макроструктурные превращения в процессах безгазового горения // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 3. С. 55-61.

31. Смоляков В. К. О структурной механике вещества в волне самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физическая мезомеханика. 1999. Т. 2, № 3. С. 59-74.

32. Прокофьев В. Г., Смоляков В. К. Нестационарные режимы горения безгазовых систем с легкоплавким инертным компонентом // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 2. С. 21-25.

33. Zhang Y., Stangle G. C. A micromechanistic model of the combustion synthesis process: Part I. Theoretical development // Journal of Materials Research, 1994, vol. 9, pp. 2584-2604.

34. Zhang Y., Stangle G. C. A micromechanistic model of the combustion synthesis process: Part II. Numerical simulation // Journal of Materials Research, 1994, vol. 9, pp. 2604-2626.

35. Князева А. Г. Распространение волны горения в деформируемой сплошной среде // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 3. С. 48-53.

36. Knyazeva A. G. Front velocity of the simplest solid state chemical reaction and internal mechanical stresses // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 1. С. 44-54.

37. Князева А. Г., Сорокова С. Н. Стационарные режимы превращения в вязкоупругой среде // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 5. С. 63-73.

38. Astapchik A. S., Podvoisky E. P., Chebotko I. S., Khusid B. M., Merzhanov A. G., Khina B. B. Stochastic model for a wavelike exothermal reaction in condensed heterogeneous systems // Physical Review E, 1993, vol. 47, no. 1, pp. 319-326.

39. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures // Progress in Energy and Combustion Science, 2008, vol. 34, pp. 377-416.

40. Ермаков В. И., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. Экспериментальное исследование процесса зажигания безгазовх систем волной горения // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 2. С. 211-217.

41. Ермаков В. И., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. Экспериментальное исследование влияния теплопотерь на процесс зажигания безгазовых систем волной горения // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 6. С. 36-44.

42. Костин С. В., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. Приближенный анализ режимов инициирования в составных зарядах гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 1. С. 93-98.

43. Крайнов А. Ю. Влияние теплофизических характеристик инертной преграды и теплопотерь на распространение волны горения // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 6. С. 16-19.

44. Струнина А. Г., Фирсов А. Н., Костин С. В. Переходные режимы горения гетерогенных систем с твердофазными продуктами // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 24-30.

45. Шкадинский К. Г., Кришеник П. М. Стационарный фронт горения в смеси горючего с инертом // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 2. С. 52-57.

46. Чащина А. А., Князева А. Г. Режимы соединения материалов с использованием синтеза в твердой фазе // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13, № 2. С. 343-350.

47. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

48. Yeh C. L., Chen W. H., Hsu C. C. Formation of titanium silicides Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ by self-propagating combustion synthesis // Journal of Alloys and Compounds, 2007, vol. 432, pp. 90-95.

49. Capaldi M. J., Saidi A., Wood J. V. Reaction Synthesis of TiC and Fe-TiC composites // ISIJ International, 1997, vol. 37, no. 2, pp. 188-193.

SYNTHESIS OF TITANIUM-BASED COMPOSITES IN THE COMBUSTION REGIME

[1]Chumakov Yu. A, [1,2]Knyazeva A. G., [1]Pribytkov G. A.

[1] Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Tomsk, Russia
[2] National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

SUMMARY. One of the methods of composite manufacturing based on titanium with inclusions of carbides borides and silicides is self-propagating high-temperature synthesis (SHS) or combustion synthesis. However, this process is nonequilibrium process and it is not possible to predict the composition of the synthesis product. One of the most studied systems is the "titanium-carbon" system. In recent years,interest in this system is associated with the unique properties of carbides and with the possibility of obtaining nonequilibrium ordered structures in nonstoichiometric

mixtures. There are numerous experimental data on both the solid-phase mechanism of synthesis in this system and the mechanism in which capillary spreading plays a significant role. Despite extensive experimental studies of the mechanism of product formation in this system, a large role is assigned to mathematical modeling in macrokinetics. However, there is still no single point of view on the need to take into account in the models certain physical phenomena. Different ideas underlying the well-known combustion models suggests that much is still unclear in this area. In the present work, the synthesis of a composite in a Ti-C system with an excess of titanium is considered. It is found that under non-stochastic propagation conditions, non-stoichiometric titanium carbide is always formed. A model based on the classical concepts of the solid-state combustion theory with the total reaction is numerically investigated. The model proposed here differs from the known models by taking into account the non-stoichiometric composition of the initial mixture, the dependence of the properties on the composition and the stage of ignition of the igniter. Only partial correspondence theoretical calculations to experimental data is obtained, which suggests the need to take into account a larger set of physical and chemical phenomena in modeling. The reaction scheme and the set of appropriate kinetic equations should take into account the formation of nonequilibrium phases, nonstoichiometric carbide, carbon solution in titanium. This is the subject of further research.

KEYWORDS: composites synthesis, nonstoichiometric mixture, solid-phase combustion, modeling, experiment, retardation of reaction product, transition of combustion wave across interface.

REFERENCES

1. Merzhanov A. G., Mukas'yan A. S. *Tverdoplamennoe gorenie* [Solid-burning combustion]. Moscow: Torus Press Publ., 2007. 336 p.

2. Rogachev A. S., Mukas'yan A. S. *Gorenie dlya sinteza materialov: vvedenie v strukturnuyu makrokinetiku* [Combustion for the synthesis of materials: introduction to structural macrokinetics]. Moscow: Fizmatlit Publ., 2012. 400 p.

3. Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 39, pp. 90-102. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.09.002

4. Shkiro V. M., Borovinskaya I. P. Kapillyarnoe rastekanie zhidkogo metalla pri gorenii smesey titana s uglerodom [Capillary spreading of liquid metal during combustion of mixtures of titanium with carbon]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1976, vol. 12, no. 6, pp. 495-498.

5. Nekrasov E. A., Maksimov Yu. M., Ziatdinov M. Kh., Shteynberg A. S. Vliyanie kapillyarnogo rastekaniya na rasprostranenie volny goreniya v bezgazovykh sistemakh [Influence of capillary spreading on the propagation of the combustion wave in gas-free systems]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1978, vol. 14, no. 5, pp. 26-32.

6. Kirdyashkin A. I., Maksimov Yu. M. Nekrasov E. A. O mekhanizme vzaimodeystviya titana s uglerodom v volne goreniya [On the mechanism of interaction of titanium with carbon in the combustion wave]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1981, vol. 17, no. 4, pp. 33-36.

7. Aleksandrov V. V., Korchagin M. A. O mekhanizme i makrokinetike reaktsiy pri gorenii SVS-sistem [On the mechanism and macrokinetics of reactions in the combustion of SHS systems]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1987, vol. 23, no. 5, pp. 55-63.

8. Levashov E. A., Bogatov Yu. V., Milovidov A. A. Makrokinetika i mekhanizm SVS-protsessa v sistemakh na osnove titan-uglerod [Macrokinetics and mechanism of the SHS process in systems based on titanium-carbon]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1991, vol. 27, no. 1, pp. 88-93.

9. Shkiro V. M., Doronin V. N., Borovinskaya I. P. Issledovanie kontsentratsionnoy struktury volny goreniya sistemy titan-uglerod [Investigation of the concentration structure of the combustion wave of the titanium-carbon system]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1980, vol. 16, no. 4, pp. 13-18.

10. Velikanova T. Ya. Uglerod-Titan [Uglerod-Titan]. V knige *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem* [In the book Diagrams of the state of double metal systems]. Pod red. N.P. Lyakisheva. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1996, vol. 1, pp. 769-771.

11. Gusev A. I. Phase equilibria, phases and compounds in the Ti–C system. *Russian Chemical Reviews*, 2002, vol. 71, no. 6, pp. 439-463. http://dx.doi.org/10.1070/RC2002v071n06ABEH000721

12. Andrievskiy R. A. Tugoplavkie soedineniya: novye podkhody i rezul'taty [High-melting point compounds: new approaches and new results]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Physics-Uspekhi], 2017, vol. 187, no. 3, pp. 296-310. https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.09.037972

13. Pribytkov G. A., Krinitsyn M. G., Korzhova V. V. Issledovanie produktov SV-sinteza v poroshkovykh smesyakh titana i ugleroda, soderzhashchikh izbytok titana [Composite powders TiC-Ti binder for cladding and spraying of the coatings]. *Perspektivnye materialy* [Journal of Advanced Materials], 2016, no. 5, pp. 59-68.

14. Seplyarskii B. S., Tarasov A. G., Kochetkov R. A. Experimental investigation of combustion of a gasless pelletized mixture of Ti + 0.5C in argon and nitrogen coflows. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2013, vol. 49, no. 5, pp. 555-562. https://doi.org/10.1134/S0010508213050079

15. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Vadchenko S. G. Burning of the Ti + xC (1 > x > 0.5) powder and granulated mixtures. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 665-672. https://doi.org/10.1134/S001050821606006X

16. Seplyarskii B. S., Vadchenko S. G. Role of convective heat transfer in gasless combustion by the example of combustion of the Ti-C system. *Doklady Physical Chemistry*, 2004, vol. 398, no. 1-3, pp. 203-207. https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000041487.87644.26

17. Seplyarskii B. S., Vadchenko S. G., Kostin S. V., Brauer G. B. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 2. The Ti–C System. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2008, vol. 17, no. 2, pp. 117-120. https://doi.org/10.3103/S1061386208020052

18. Novozhilov B. V. Skorost' rasprostraneniya fronta ekzotermicheskoy reaktsii v kondensirovannoy faze [The propagation velocity of the front of the exothermic reaction in the condensed phase]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR], 1961, vol. 141, no. 1, pp. 151-153.

19. Merzhanov A. G. O roli dispergirovaniya pri gorenii porokhov [On the role of dispersion in the combustion of propellants]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR], 1960, vol. 135, no. 6, pp. 1439-1441.

20. Aldushin A. P., Merzhanov A. G., Khaykin B. I. O nekotorykh osobennostyakh goreniya kondensirovannykh sistem s tugoplavkimi produktami reaktsii [On some features of the combustion of condensed systems with refractory products of the reaction]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR], 1972, vol. 204, no. 5, pp. 1139-1142.

21. Aldushin A. P., Khaykin B. I. K teorii goreniya smesevykh sistem, obrazuyushchikh kondensirovannye produkty reaktsii [To the combustion theory of the mixture systems that form condensed reaction products]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1974, vol. 10, no. 3, pp. 313-323.

22. Nekrasov E. A., Smolyakov V. K., Maksimov Yu. M. Matematicheskaya model' goreniya sistemy titan-uglerod [Mathematical model of titanium-carbon combustion]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1981, vol. 17, no. 5, pp. 39-46.

23. Andreev V. A., Levashov E. A., Mal'tsev V. M., Khavskiy N. N. Osobennosti kapillyarnogo massoperenosa v volne goreniya mnogokomponentnykh sistemy [Features of capillary mass transfer in the combustion wave of multicomponent systems]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1988, vol. 24, no. 2, pp. 73-77.

24. Shults D.S., Krainov A. Yu. Mathematical modeling of SHS process in heterogeneous reactive powder mixtures [Mathematical modeling of SHS process in heterogeneous reactive powder mixtures]. *Computer studies and modeling* [Computer Research and Modeling], 2011, vol. 3, no. 2, pp. 147-153.

25. Kochetov N. A., Rogachev A. S., Emel'yanov A. N., Illarionova E. V., Shkiro V. M. Microstructure of heterogeneous mixtures for gasless combustion. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2004, vol. 40, no. 5, pp. 564-570. https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000041408.95421.d2

26. Khina B. B., Formanek B., Solpan I. Limits of applicability of «diffusion-controlled product growth» kinetic approach to modeling SHS. *Physica B*, 2005, vol. 335, pp. 14-31. https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.09.104

27. Locci A. M., Cincotti A., Delogu F., Orrù R., Cao G. Combustion synthesis of metal carbides: Part I. Model development. *Journal Materials Research*, 2005, vol. 20, no. 5, pp. 1257-1268. https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0152

28. Locci A. M., Cincotti A., Delogu F., Orrù R., Cao G. Combustion synthesis of metal carbides: Part II. Numerical simulation and comparison with experimental data. *Journal Materials Research*, 2005, vol. 20, no. 5, pp. 1269-1277. https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0153

29. Merzhano A. G., Rogachev A. S., Mukas'yan A. S., Khusid B. M. Makrokinetika strukturnykh prevrashcheniy pri bezgazovom gorenii smesey poroshkov titana i ugleroda [Macrokinetics of structural transformations in gas-free combustion of mixtures of titanium and carbon powders]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1990, vol. 26, no. 1, pp. 104-114.

30. Smolyakov V. K. Makrostrukturnye prevrashcheniya v protsessakh bezgazovogo goreniya [Macrostructural transformations in the processes of gas-free combustion]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1990, vol. 26, no. 3, pp. 55-61.

31. Smolyakov V. K. O strukturnoy mekhanike veshchestva v volne samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [On the structural mechanics of matter in a wave of self-propagating high-temperature synthesis]. *Fizicheskaya mezomekhanika* [Physical Mesomechanics], 1999, vol. 2, no. 3, pp. 59-74.

32. Prokof'ev V. G., Smolyakov V. K. Unsteady combustion regimes of gasless systems with alow-melting inert component. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2002, vol. 38, no. 2, pp. 143-147. https://doi.org/10.1023/A:1014990529587

33. Zhang Y., Stangle G. C. A micromechanistic model of the combustion synthesis process: Part I. Theoretical development. *Journal of Materials Research*, 1994, vol. 9, pp. 2584-2604. https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2592

34. Zhang Y., Stangle G. C. A micromechanistic model of the combustion synthesis process: Part II. Numerical simulation. *Journal of Materials Research*, 1994, vol. 9, pp. 2604-2626. https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2605

35. Knyazeva A. G. Rasprostranenie volny goreniya v deformiruemoy sploshnoy srede [Propagation of a combustion wave in a deformable continuous medium]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1993, vol. 29, no. 3, pp. 48-53.

36. Knyazeva A. G. Front velocity of the simplest solid state chemical reaction and internal mechanical stresses. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1994, vol. 30, no. 1, pp. 44-54.

37. Knyazeva A. G., Sorokova S. N. Steady regimes of conversion in a viscoelastic medium. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2006, vol. 42, no. 5, pp. 549-558. https://doi.org/10.1007/s10573-006-0087-6

38. Astapchik A. S., Podvoisky E. P., Chebotko I. S., Khusid B. M., Merzhanov A. G., Khina B. B. Stochastic model for a wavelike exothermal reaction in condensed heterogeneous systems. *Physical Review E*, 1993, vol. 47, no. 1, pp. 319-326. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.47.319

39. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, vol. 34, pp. 377-416. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.09.002

40. Ermakov V. I., Strunina A. G., Barzykin V. V. Eksperimental'noe issledovanie protsessa zazhiganiya bezgazovkh sistem volnoy goreniya [Experimental study of ignition of gas-free systems with a combustion wave]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1976, vol. 12, no. 2, pp. 211-217.

41. Ermakov V. I., Strunina A. G., Barzykin V. V. Eksperimental'noe issledovanie vliyaniya teplopoter' na protsess zazhiganiya bezgazovykh sistem volnoy goreniya [Experimental study of the effect of heat losses on the ignition of gas-free systems by a combustion wave]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1977, vol. 13, no. 6, pp. 36-44.

42. Kostin S. V., Strunina A. G., Barzykin V. V. Priblizhennyy analiz rezhimov initsiirovaniya v sostavnykh zaryadakh geterogennykh sistem [Approximate analysis of initiation modes in composite charges of heterogeneous systems]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1986, vol. 22, no. 1, pp. 93-98.

43. Kraynov A. Yu. Vliyanie teplofizicheskikh kharakteristik inertnoy pregrady i teplopoter' na rasprostranenie volny goreniya [Influence of thermophysical characteristics of an inert barrier and heat losses on the propagation of a combustion wave]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1987, vol. 23, no. 6, pp. 16-19.

44. Strunina A. G., Firsov A. N., Kostin S. V. Perekhodnye rezhimy goreniya geterogennykh sistem s tverdofaznymi produktami [Transient regimes of combustion of heterogeneous systems with solid phase products]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1981, vol. 17, no. 5, pp. 24-30.

45. Shkadinskiy K. G., Krishenik P. M. Statsionarnyy front goreniya v smesi goryuchego s inertom [Stationary combustion front in a fuel mixture with an inert]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 1985, vol. 21, no. 2, pp. 52-57.

46. Chashchina A. A., Knyazeva A. G. Rezhimy soedineniya materialov s ispol'zovaniem sinteza v tverdoy faze [Modes of compounding materials using solid-phase synthesis]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. [Chemistry for Sustainable Development], 2005, vol. 13, no. 2, pp. 343-350.

49. Capaldi M. J., Saidi A., Wood J. V. Reaction Synthesis of TiC and Fe-TiC composites. *ISIJ International*, 1997, vol. 37, no. 2, pp. 188-193. https://doi.org/10.2355/isijinternational.37.188

48. Yeh C. L., Chen W. H., Hsu C. C. Formation of titanium silicides Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ by self-propagating combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 432, no. 1-2, pp. 90-95. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.131

47. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskiy A. M. i dr. Fizicheskie velichiny [Physical quantities]. Spravochnik. Pod red. I.S. Grigor'eva, E.Z. Meylikhova. Moscow: Energoatomizdat Publ., 1991. 1232 p.

Чумаков Юрий Александрович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИФПМ СО РАН, тел. (3822)28-68-31, e-mail: chya@ispms.tsc.ru

Князева Анна Георгиевна, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики высоких технологий в машиностроении ТПУ, тел. (3822)60-61-59, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Прибытков Геннадий Андреевич, доктор технических наук, главный научный сотрудник ИФПМ СО РАН, тел. (3822)28-69-67, e-mail: gapribyt@mail.ru

УДК 536.2.02

РАСЧЕТ МАКРОХАРАКТЕРИСТИК НАНОСИСТЕМ. ЧАСТЬ 2. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОСИСТЕМ

ВАХРУШЕВ А. В., СЕВЕРЮХИН А. В., СЕВЕРЮХИНА О. Ю.

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

АННОТАЦИЯ. В работе приведены различные методики расчета и результаты численного исследования коэффициента теплопроводности многокомпонентных (неоднородных) наносистем. В качестве примера двухкомпонентной системы исследовались структуры Si-Ge с различным объемным содержанием элементов. Расчеты показали, что разные методики определения теплопроводности двухкомпонентных структур в диапазоне температур от 300 до 1000 К дают близкие результаты. Зафиксированы разные значения коэффициента теплопроводности для разных объемных концентраций кремния и германия. При уменьшении процентного содержания германия с 50 до 20 % теплопроводность системы также уменьшается. Проанализирован характер кривых температурной зависимости теплопроводности систем $Si_{1-x}Ge_x$ от температуры и состава наносистемы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наноматериалы, неоднородность, теплопроводность, моделирование, молекулярная динамика.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется вопросу исследования свойств и возможных вариантов применения наноматериалов, в том числе нанокомпозитов и нанокомпозиционных покрытий с различными типами включений (наночастицы, нанотрубки, фуллерены и т.д. [1, 2]). Не менее важным моментом является возможность прогнозирования физических свойств таких наносистем, так как введение наноэлементов в поверхность или в объем материалов приводит к существенному изменению их физических характеристик, как в локальных, в области нановключения, так и макросвойств таких материалов. Реализовать эту возможность можно применяя методы математического моделирования [3 – 5]. Чаще всего для решения подобного рода задач используются аппараты молекулярной динамики и квантовой механики, которые позволяют прогнозировать свойства исследуемых материалов без проведения дорогостоящих экспериментов.

В представленной статье, в развитие предыдущей работы авторов [6], рассмотрена задача расчета коэффициента теплопроводности многокомпонентных (неоднородных) наносистем.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТА

Расчет величины коэффициента теплопроводности многокомпонентных (неоднородных) систем может быть осуществлен различными способами. Один из подходов заключается в следующем.

1. Определяется вид композиционной системы (с замкнутыми вкраплениями, система с взаимопроникающими компонентами, комбинированная система).
2. Определить объемные концентрации компонентов системы.
3. В соответствии со структурой и составом системы рассчитать значение эффективной теплопроводности.

Так при рассмотрении структур с взаимопроникающими компонентами выражение для эффективной теплопроводности будет иметь вид [7]:

$$k_{эф} = k_1\left[C^2 + \frac{k_2}{k_1}(1-C)^2 + 2\frac{k_2}{k_1}C(1-C)\left(\frac{k_2}{k_1}C + 1 - C\right)^{-1}\right], \quad (1)$$

где k_1, k_2 – коэффициенты теплопроводности первого и второго компонентов структуры. Параметр C определяется исходя из выражения:

$$C = 0,5 + A\cos\frac{\varphi}{3},$$

при

$$0 \le n_2 \le 0,5 \;\; A = -1, \;\; \varphi = \arccos(1 - 2n_2),$$

при

$$0,5 < n_2 \le 1 \;\; A = 1, \;\; \varphi = \arccos(2n_2 - 1),$$

где n_2 – объемная концентрация второго компонента.

Второй подход можно сформулировать на основе теоретических выкладок приведенных в [8]. Если рассматривать колебания фононов в системе как движение фононного газа, тогда мы можем применить кинетическую теорию газов. Для определения качественной зависимости электронной составляющей коэффициента теплопроводности от температуры можно представить всю совокупность электронов металла в виде электронного газа, по аналогии с фононным газом описанным выше. Тогда мы можем записать для бинарной смеси газов

$$k_{см} = \frac{k_1 g_1}{g_1 + g_2\psi_{1-2}} + \frac{k_2 g_2}{g_2 + g_1\psi_{2-1}}, \quad (2)$$

где k_1, k_2 – коэффициенты теплопроводности первого и второго компонентов бинарной смеси, взятые при температуре смеси, ψ_{1-2}, ψ_{2-1} – поправочные коэффициенты.

$$\psi_{1-2} = \frac{\mu_1/\mu_2}{\sqrt{8}\left(1 + \mu_1/\mu_2\right)^{0,5}}\left[1 + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^{0,5}\left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^{0,25}\right]^2,$$

$$\psi_{2-1} = \frac{\mu_2/\mu_1}{\sqrt{8}\left(1 + \mu_2/\mu_1\right)^{0,5}}\left[1 + \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^{0,5}\left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^{0,25}\right]^2,$$

где η_1, η_2 – коэффициенты динамической вязкости компонентов, μ_1, μ_2 – молекулярные массы компонентов.

Для двухкомпонентных систем, где значения молекулярных масс компонентов различаются незначительно, величина коэффициента теплопроводности может быть записана в виде:

$$k_{см} = r_1 k_1 + r_2 k_2 = r_1 k_1 + (1 - r_1)k_2, \quad (3)$$

где r_1, r_2 – мольные доли компонентов смеси.

Если рассматривать системы, где молекулярные массы веществ, входящих в их состав, отличаются значительно, то логарифмическая зависимость коэффициента теплопроводности смеси будет хорошо согласовываться с опытом. Таким образом, мы можем записать:

$$\lg k_{см} = r_1 \lg k_1 + r_2 \lg k_2 \quad (4)$$

или

$$k_{см} = k_1^{r_1} k_2^{r_2}.$$

Также можно произвести численные расчеты величины коэффициента теплопроводности с использованием метода Грина-Кубо [9, 10], по аналогии с методикой, описанной в [8].

$$k = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty \left\langle J_x(0) J_x(t) \right\rangle dt = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\infty \left\langle \mathrm{J}(0) \cdot \mathrm{J}(t) \right\rangle dt. \quad (5)$$

Тепловой поток для двухкомпонентной системы может быть записан в виде [11]:

$$J_x = \frac{d}{dt} \sum_j \sum_{i=1}^{N_j} \left(E_i - h_j \right) x_i,$$

где суммирование по i включает все частицы компонента j. А энтальпия вычисляется, как:

$$h_j = \sum_{i=1}^{N_j} \frac{E_i}{N_j} + p_j V.$$

Помимо приведенных методов для расчета коэффициента теплопроводности смеси может быть использована формула Оделевского [12]:

$$k_{см} = k_1 \left(1 - \frac{y_2}{\frac{k_1}{k_1 - k_2} - \frac{y_1}{3}} \right), \quad (6)$$

где y_1, y_2 – объемные доли компонентов смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Моделирование теплофизических процессов, протекающих в многокомпонентных системах, производилось при помощи аппарата молекулярной динамики с использованием пакета прикладных программ LAMMPS [13]. В качестве граничных условий были использованы периодические граничные условия. Схематическое изображение моделируемой системы представлено на рис. 1.

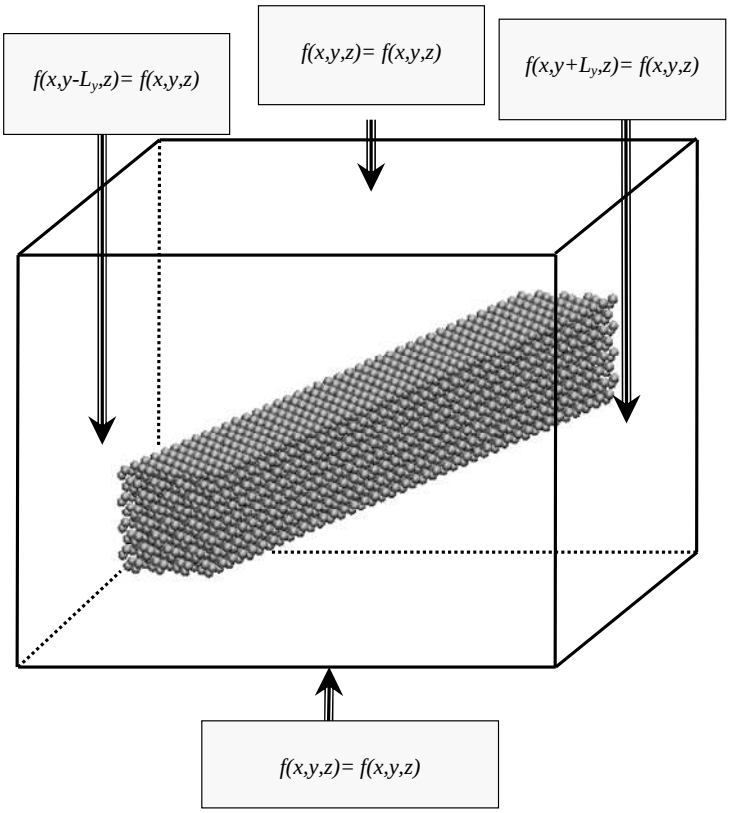


Рис. 1. Граничные условия и схематическое изображение моделируемой системы

В качестве примеров двухкомпонентной структуры, были рассмотрены структуры, содержащие атомы кремния и германия в разных процентных соотношениях. Пример расчетной системы представлен на рис. 2. В системе, представленной на рис. 2, содержится 1149 атомов: 640 атомов кремния и 509 атомов германия.

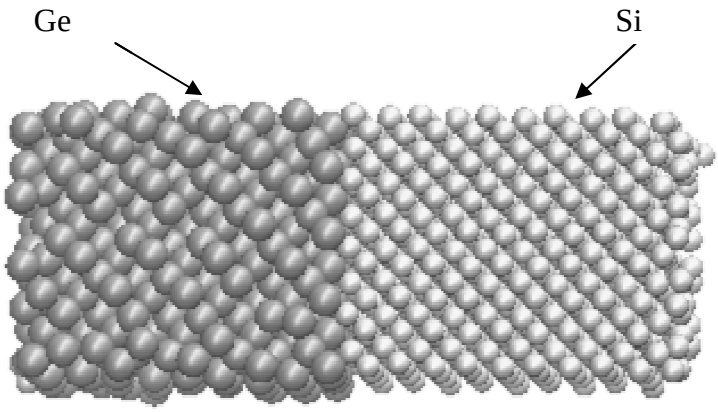


Рис. 2. Пример моделируемой системы

Для описания процессов взаимодействия атомов моделируемых систем использовался многочастичный потенциал MEAM. Такой выбор потенциала взаимодействия обусловлен тем, что парные потенциалы не всегда могут обеспечить реалистичных значений физических характеристик материала, поэтому для более корректного описания свойств твердых тел, зачастую, необходимо использовать многочастичные потенциалы. Параметры потенциала MEAM для моделирования системы Si-Ge были взяты из библиотек пакета LAMMPS [13].

Остановимся для начала на системе размером 4×4×10 элементарных ячеек с процентным содержанием кремния и германия 50/50. Помимо значений коэффициентов теплопроводности двухкомпонентной системы Si-Ge, полученных по результатам моделирования с использованием метода Грина-Кубо, были также рассчитаны значения по приведенным выше методикам. При этом величины теплопроводности для чистых компонентов в диапазоне температур от 50 до 1000 К были получены из результатов моделирования однородных систем.

Следует отметить, что молекулярные массы кремния и германия отличаются значительно, поэтому расчет коэффициента теплопроводности по второй методике осуществляется исходя из формулы (4).

На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента теплопроводности для системы Si-Ge с процентным содержанием 50/50, вычисленные с использованием разных методик для диапазона температур от 50 до 1000 К.

Анализируя представленные кривые можно сделать вывод, что три рассмотренные модели дают схожие результаты при температурах выше 300 К. При температурах ниже нормальной значения коэффициента теплопроводности, полученные по результатам моделирования с использованием метода Грина-Кубо, отличаются от расчетных значений. Теплофизические процессы происходящие при температурах ниже 300 К требуют дальнейшего, более детального исследования с целью выявления причин расхождения результатов, полученных с помощью разных методик. Однако следует отметить, что в большинстве источников говорится, что в сплавах системы Si-Ge резко снижается удельная теплопроводность по сравнению с удельной теплопроводностью чистых компонентов, поэтому сплавы этой системы являются эффективными высокотемпературными термоэлектрическими материалами.

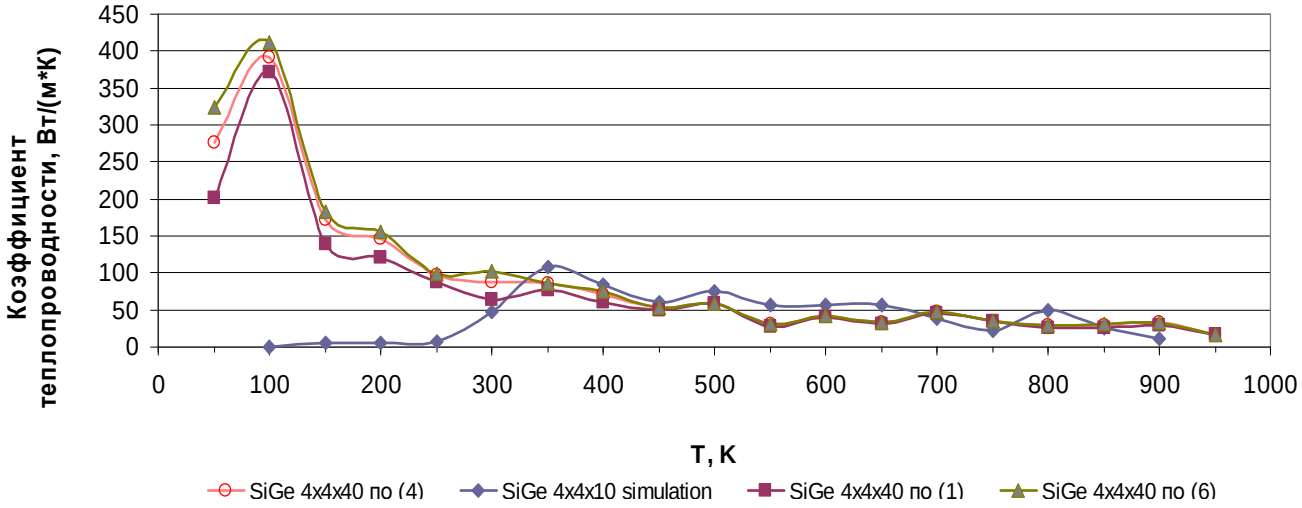


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности системы Si-Ge (50/50)

В работе [14], также подтверждается, тот факт, что теплопроводность поликристаллических слоев SiGe в несколько раз меньше, чем поликристаллических слоев Si. В соответствии с [15] теплопроводность системы $Si_{1-x}Ge_x$ при температуре 300 К может быть вычислена исходя из выражения:

$$k = (0,046 + 0,084x) \cdot 10^2, \quad 0,2 < x < 0,85.$$

Таким образом, получаем для системы Si-Ge с процентным содержанием 50/50 величина коэффициента теплопроводности почти в 15 раз меньше, чем для чистого кремния.

Снижение уровня содержания германия до 20 % ведет к уменьшению величины коэффициента теплопроводности это подтверждается данными, представленным в работе [16]. Эти данные приведены на рис. 3. Треугольниками на рис. 4 показаны значения коэффициента теплопроводности для систем: $Si_{0,46}Ge_{0,44}$ и $Si_{0,14}Ge_{0,86}$, полученные в ходе моделирования. Данные системы содержат $Si_{0,46}Ge_{0,44}$ – 640 атомов кремния и 509 атомов германия, $Si_{0,14}Ge_{0,86}$ – 170 атомов кремния и 1024 атома германия, соответственно. Сравнительные кривые температурных зависимостей систем $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ и $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ изображены на рис. 5.

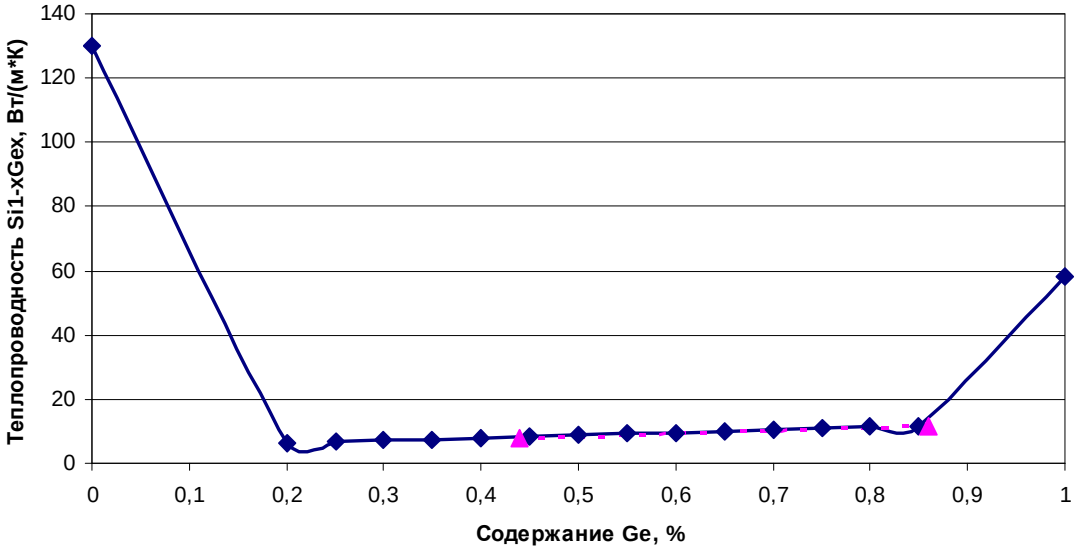


Рис. 4. Теплопроводность твёрдых растворов кремний германия в зависимости от концентрации германия [12]

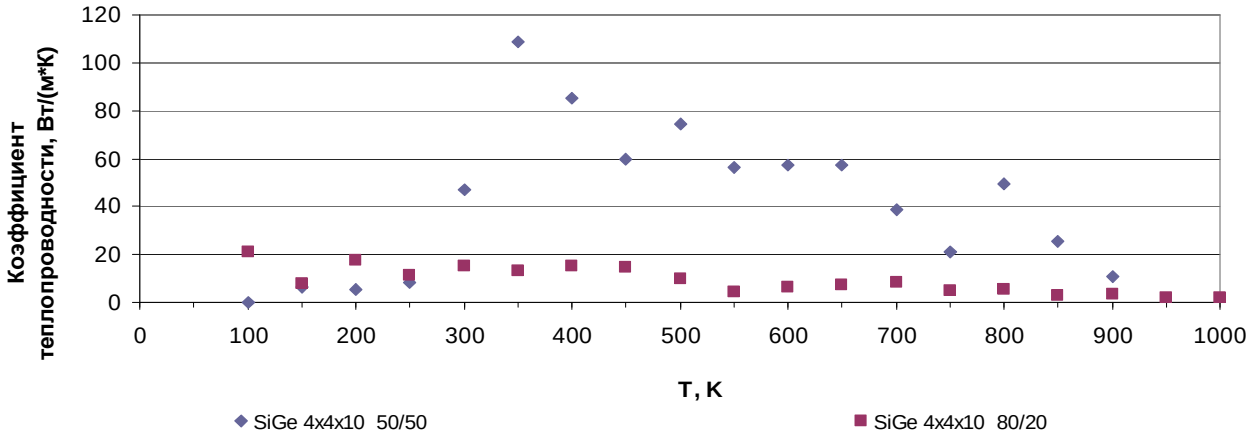


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности систем $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ и $Si_{0,8}Ge_{0,2}$

Следует отметить также, что анализ полученных по результатам моделирования данных позволяет сделать вывод об изменении свойств кремний-германиевых систем в зависимости от процентного содержания атомов германия. Для системы $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ в диапазоне температур ниже 350 K кривая температурной зависимости теплопроводности хорошо аппроксимируется кривой $y = ax^3$, в то время как при температуре свыше 350 K – кривой $y = b/x^2$. Эти кривые приведены на рис. 6. Однако для системы $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ кривая температурной зависимости теплопроводности на диапазоне температур от 100 до 1000 K может быть аппроксимирована кривой $y = c/x$. Эти графики изображены на рис. 7.

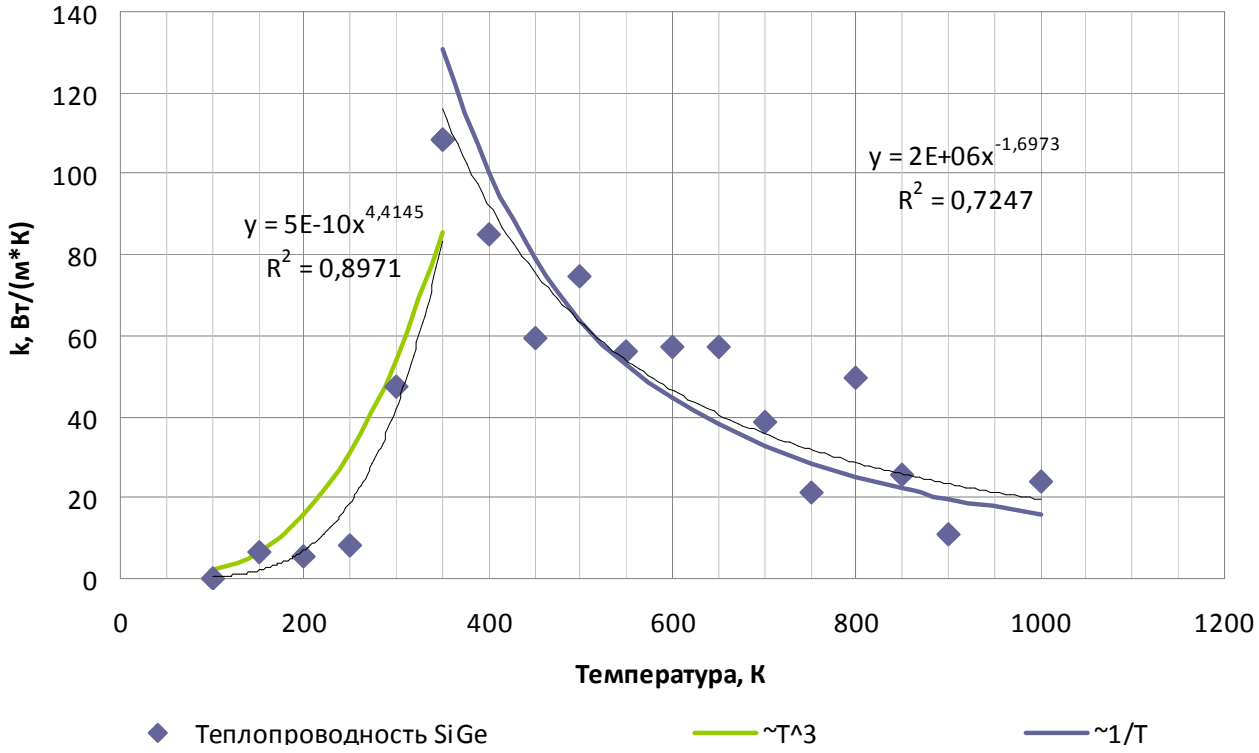


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности систем $Si_{0,5}Ge_{0,5}$

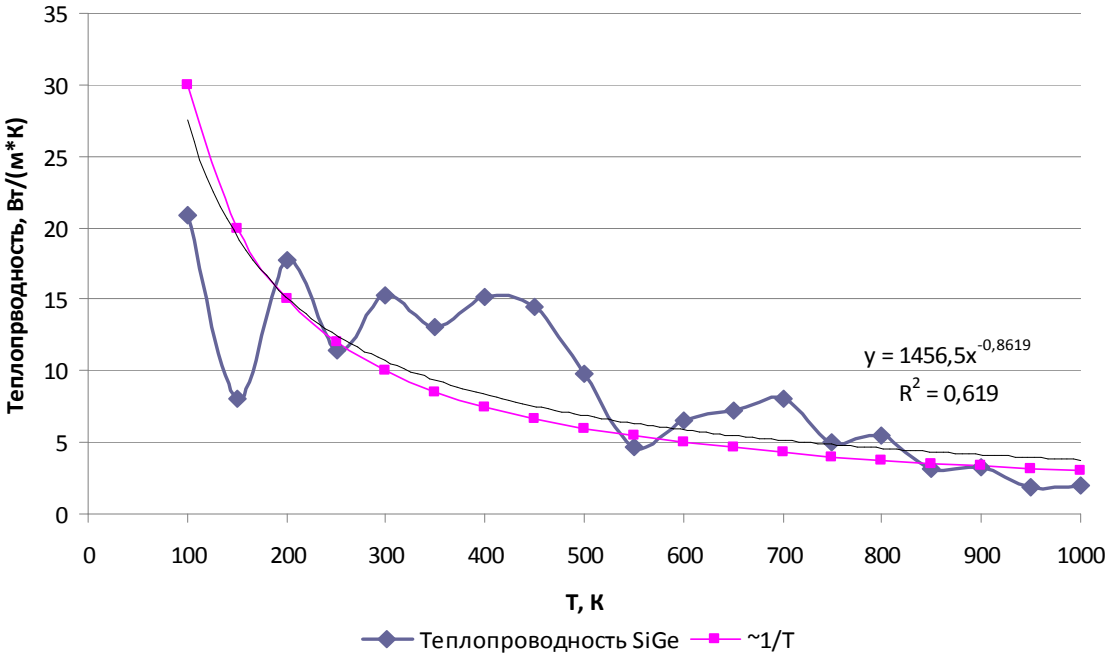


Рис. 7. Температурная зависимость теплопроводности систем $Si_{0,8}Ge_{0,2}$

ВЫВОДЫ

Методами математического моделирования рассчитаны коэффициенты теплопроводности двухкомпонентных систем Si-Ge с разными объемными долями компонентов.

Полученные температурные зависимости коэффициентов теплопроводности показали хорошую согласованность с экспериментальными данным и работами других исследователей.

При температуре выше 300 K значения, полученные с использованием различных методик, дают схожие результаты. Анализ полученных по результатам моделирования данных позволяет сделать вывод об изменении свойств кремний-германиевых систем в зависимости от процентного содержания атомов германия.

Для системы $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ в диапазоне температур ниже 350 K кривая температурной зависимости теплопроводности хорошо аппроксимируется кривой $y = ax^3$, в то время как при температуре свыше 350 K – кривой $y = b/x^2$.

Для системы $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ кривая температурной зависимости теплопроводности на диапазоне температур от 100 до 1000 K может быть аппроксимирована кривой $y = c/x$. Характер кривой температурной зависимости коэффициента теплопроводности системы Si-Ge соответствует теоретическим выкладкам, представленным в работе [8], что в свою очередь свидетельствует о возможности применения представленных методик моделирования для прогнозирования теплофизических характеристик различных веществ.

Работа выполнена в рамках комплексной программы УрО РАН, проект ИМ УрО РАН № 15-10-1-23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suyetin M. V., Vakhrushev A. V. Nanocapsule for safe and effective methane storage // Nanoscale Research Letters, 2009, vol. 4, no. 11, pp. 1267-1270.

2. Вахрушев А. В., Федотов А. Ю., Вахрушев А. А., Шушков А. А., Шушков А. В. Исследование механизмов формирования наночастиц металлов, определение механических и структурных характеристик

нанообъектов и композиционных материалов на их основе // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12, № 4. С. 486-495.

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

4. Вахрушев А. В., Северюхин А. В., Северюхина О. Ю., Федотов А. Ю. Исследование теплофизических свойств наноматериалов на основе кремния методом Green-Kubo с использованием потенциала EDIP // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18, № 2. С. 187-198.

5. Северюхин А. В., Северюхина О. Ю., Вахрушев А. В., Федотов А. Ю. Исследование теплофизических свойств кремниевых наноматериалов методом Green-Kubo // Труды Института механики УрО РАН «Проблемы механики и материаловедения». Ижевск: ИМ УрО РАН, 2016. С. 210-223.

6. Вахрушев А. В., Северюхин А. В., Северюхина О. Ю. Расчет макрохарактеристик наносистем. Часть 1. Коэффициент теплопроводности однородных наносистем // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19, №2. С. 167-181.

7. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. Л.: Энергия, 1974. 264 с.

8. Green M. S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids // Journal of Chemical Physics, 1954, vol. 22, pp. 398-413.

9. Kubo R., Yokota M. and Nakajima S. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. II. Response to Thermal Disturbance // Journal of the Physical Society of Japan, 1957, vol. 12, pp. 1203-1211.

10. Samolyuk G. D., Golubov S. I., Osetsky Y. N., Stoller R. E. Molecular dynamics study of influence of vacancy types defects on thermal conductivity of β-SiC // Journal of Nuclear Materials, 2011, vol. 418, pp. 174-181.

11. Шелудяк Ю. Е., Кашпоров Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Справочник / под ред. Н.А. Силина. М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992. 185 с.

12. URL: http://lammps.sandia.gov/doc/Section_howto.html#calculating-thermal-conductivity (дата обращения 06.04.2016).

13. Dong L., Yue R., Liu L. An uncooled microbolometer infrared detector based on poly-SiGe thermistor // Sensors and Actuators A: Physical, 2003, vol. 105, iss. 3, pp. 286-292.

14. Schaffler F. Chapter 6. Ailicon-Germanium ($Si_{1-x}Ge_x$) // In Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe . Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, pp. 149-188.

15. Levinshtein M. E., Rumyantsev S. L., Shur M. S. Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AIN, InN, BN, SiC, SiGe. John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 2001. 194 p.

CALCULATION OF MACRO CHARACTERISTICS OF NANOSYSTEMS. PART 2. COEFFICIENT OF THERMAL CONDUCTIVITY OF INHOMOGENEOUS NANOSYSTEMS

Vakhrushev A. V., Severyukhin A. V., Severyukhina O. Yu.

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

SUMMARY. Various methods for calculating the thermal conductivity of multicomponent (inhomogeneous) nanosystems are given in the paper. Simulation of thermal-physical processes taking place in multicomponent systems was carried out with the aid of the molecular dynamics apparatus using the LAMMPS application package. As examples of a two-component structure, structures containing silicon and germanium atoms in different percentages were considered. To describe the interaction of the atoms of the simulated systems, the multi-particle potential MEAM was used. During the simulation, the coefficients of thermal conductivity of two-component Si-Ge systems with different volume fractions of the components were calculated. The constructed temperature dependences of the thermal conductivity coefficients have shown good consistency with the experimental data and the work of other researchers. In the alloys of the Si-Ge system, the thermal conductivity sharply decreases in comparison with the thermal conductivity of the pure components, therefore the alloys of this system are effective high-temperature thermoelectric materials. It should be noted that at temperatures above 300 K, the values obtained using different techniques give similar results. Analysis of the data obtained from the simulation results allows us to conclude that the properties of silicon-germanium systems vary with the percentage content of germanium atoms. Reducing the level of germanium to 20 % leads to a decrease in the value of the thermal conductivity. For the $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ system in the temperature range below 350 K, the curve of the temperature dependence of the thermal conductivity is well approximated by the curve $y=ax^3$, at a temperature above 350 K it can be approximated by the curve $y=b/x^2$. However, for the $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ system, the curve of the temperature dependence of the thermal conductivity over the temperature range from 100 to 1000 K can be approximated by the curve $y=c/x$. The character of the curve for the temperature dependence of the thermal conductivity of the Si-Ge system corresponds to the theoretical calculations presented in previous work of authors, which in turn demonstrates the possibility of using the presented modeling techniques for predicting the thermal-physical characteristics of various substances.

KEYWORDS: nanomaterials, inhomogenety, thermal conductivity, simulation, molecular dynamics.

REFERENCES

1. Suyetin M. V., Vakhrushev A. V. Nanocapsule for safe and effective methane storage. *Nanoscale Research Letters*, 2009, vol. 4, no. 11, pp. 1267-1270. doi: 10.1007/s11671-009-9391-x

2. Vakhrushev A. V., Fedotov A. Yu., Vakhrushev A. A., Shushkov A. A., Shushkov A. V. Issledovanie mekhanizmov formirovaniya nanochastits metallov, opredelenie mekhanicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanoob"ektov i kompozitsionnykh materialov na ikh osnove [Study of process formation of metal nanoparticles, determination of mechanical and structural parameters of nanoobjects and composites with its]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2010, vol. 12, no. 4, pp. 486-495.

3. Vakhrushev A. V., Fedotov A. Yu. Modelirovanie formirovaniya kompozitsionnykh nanochastits iz gazovoy fazy [Modelling of composite nanoparticle formation from a gas phase]. *Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology], 2007, no. 10, pp. 22-26.

4. Vakhrushev A. V., Severyukhin A. V., Severyukhina O. Yu., Fedotov A. Yu. Issledovanie teplofizicheskikh svoystv nanomaterialov na osnove kremniya metodom Green-Kubo s ispol'zovaniem potentsiala EDIP [Research of thermal properties of nanomaterials on the silicon basis by the Green-Kubo method using the EDIP potential]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2016, vol. 18, no. 2, pp. 187-198.

5. Severyukhin A. V., Severyukhina O. Yu., Vakhrushev A. V., Fedotov A. Yu. Issledovanie teplofizicheskikh svoystv kremnievykh nanomaterialov metodom Green-Kubo [Study of thermophysical properties of silicon nanomaterials by the Green-Kubo method V sbornike Trudy Instituta mekhaniki UrO RAN. *Problemy mekhaniki i materialovedeniya* [Problems of Mechanics and Materials Science, Proc. IM, UB RAS. Izhevsk: IM UrO RAN Publ., 2016, pp. 10-223.

6. Vakhrushev A. V., Severyukhin A. V., Severyukhina O. Yu. Raschet makrokharakteristik nanosistem. Chast' 1. Koeffitsient teploprovodnosti odnorodnykh nanosistem [Calculation of macro characteristics of nanosystems. Part 1. Coefficient of thermal conductivity of homogeneous nanosystems]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 2, pp. 167-181.

7. Dul'nev G.N., Zarichnyak Yu.P. *Teploprovodnost' smesey i kompozitsionnykh materialov*. Spravochnaya kniga [Thermal conductivity of mixtures and composite materials. Reference book]. Leningrad: Energiya Publ., 1974. 264 p.

8. Green M.S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *Journal of Chemical Physics*, 1954, vol. 22, pp. 398-413. doi: 10.1063/1.1740082

9. Kubo R., Yokota M. and Nakajima S. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. II. Response to Thermal Disturbance. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1957, vol. 12, pp. 1203-1211.

10. Samolyuk G. D., Golubov S. I., Osetsky Y. N., Stoller R. E. Molecular dynamics study of influence of vacancy types defects on thermal conductivity of β-SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, vol. 418, pp. 174-181. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.06.036

11. Sheludyak Yu. E., Kashporov L. Ya., Malinin L. A., Tsalkov V. N. *Teplofizicheskie svoystva komponentov goryuchikh system*. Spravochnik [The thermal properties of the combustible systems components, Information and technical-economic studies]. Pod red. N.A. Silina. Moscow: NPO Inform TEI Publ., 1992. 185 p.

12. http://lammps.sandia.gov/doc/Section_howto.html#calculating-thermal-conductivity (accessed April 6, 2016).

13. Dong L., Yue R., Liu L. An uncooled microbolometer infrared detector based on poly-SiGe thermistor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2003, vol. 105, iss. 3, pp. 286-292. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(03)00232-2

14. Schaffler F. Chapter 6. Ailicon-Germanium ($Si_{1-x}Ge_x$). In *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* . Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, pp. 149-188.

15. Levinshtein M. E., Rumyantsev S. L., Shur M. S. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AIN, InN, BN, SiC, SiGe*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 2001. 194 p.

Вахрушев Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией механики наноструктур ИМ УрО РАН, тел. (3412) 21-45-83, e-mail: vakhrushev-a@yandex.ru

Северюхин Александр Валерьевич, кандидат физико-математических наук, ученый секретарь ИМ УрО РАН, тел. (3412) 50-88-10, e-mail: severfam@mail.ru

Северюхина Олеся Юрьевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: lesienok@mail.ru

УДК 538.945.7

ЗАВИСИМОСТЬ СИММЕТРИИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕГРАЛА ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

ГИЛЬМУТДИНОВ В. Ф., ТИМИРГАЗИН М. А., АРЖНИКОВ А. К.

Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, Кирова, 132

АННОТАЦИЯ. Рассматривается конкуренция между сверхпроводящими состояниями с *s*– и *d*–симметрией параметра порядка. В рамках приближения среднего поля двумерной однозонной модели с притяжением между электронами, находящимися на соседних узлах, показано формирование сверхпроводимости со смешанной $s+id$-симметрией параметра порядка, а также смена симметрии параметра порядка при понижении температуры. Построены фазовые диаграммы модели в переменных отношения интегралов переноса электронов на вторую и первую координационную сферу t'/t и числа электронов n для разных значений параметра притяжения V_0, а также в переменных температуры T и n при различных значениях t'/t.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокотемпературная сверхпроводимость, сверхпроводящий параметр порядка, $s+id$-симметрия, купраты, пниктиды железа.

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП) была обнаружена более 30 лет назад [1], однако до сих пор остаются открытыми многие вопросы, касающиеся механизма этого явления. Одним из них является симметрия сверхпроводящего параметра порядка (СПП) соединений на основе пниктидов железа и купратов.

На данный момент общепринятым фактом является то, что купратам соответствует $d_{x^2-y^2}$- (далее *d*) симметрия СПП, с зависимостью щели от волнового вектора по закону $\Delta_k \sim (\cos k_x - \cos k_y)$ [2, 3], а сверхпроводникам на основе соединений железа – $s_{\pm}$- (далее *s*) симметрия с зависимостью $\Delta_k \sim (\cos k_x + \cos k_y)$ [4, 5]. Тем не менее, существуют данные, которые говорят о том, что это не всегда так.

В работе [6] приведён анализ экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES), сканирующей туннельной микроскопии и измерению низкотемпературной теплопроводности на $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$. Оказалось, что полученные результаты не согласуются с *d*-симметрией СПП, но находятся в количественном согласии с *s*-симметрией. Эксперименты по рамановской спектроскопии в $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ [8] и ARPES в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [9] показали, что симметрия СПП в них отклоняется от традиционной *d*-симметрии. В рамках вариационного метода Монте-Карло для $t-J$ модели авторами работы [7] было показано, что в купратных ВТСП состояние со смесью *s*- и *d*-симметрий СПП является более выгодным по сравнению с чистыми *s*- или *d*-состояниями.

В свою очередь в сверхпроводниках на основе железа возможно формирование как *s*-, так и *d*-симметрии [10 – 14]. В теоретическом исследовании [10] в рамках приближения случайных фаз (RPA) рассматривалась пятизонная микроскопическая модель, учитывающая спиновые флуктуации. Авторами работы было показано, что в соединении $LaFeAsO_{1-x}F_x$ возможна реализация как *s*-, так и *d*-волновой симметрии СПП, в зависимости от зонного заполнения и наличия или отсутствия дырочного кармана в точке Г зоны Бриллюэна. Результаты исследований по ARPES на семействе соединений $A_xFe_{2-y}Se_2$ (A = Ca, K) [15 – 17] показали отсутствие у них дырочного кармана в центре зоны Бриллюэна, и наличие карманов одного типа – электронных. В соответствии с этими данными авторами работы [13] в рамках RPA для обобщённой многозонной модели Хаббарда было показано, что такая структура поверхности Ферми должна вести к *d*-симметрии СПП.

В ряде работ показано, что в рассматриваемых слоистых структурах возможна реализация состояния, при котором параметры порядка *s*- и *d*-типов сосуществуют. Ещё в 1987 году Котляром [18] в подходе резонансных валентных связей было показано, что в случае ВТСП при низких температурах в спектре квазичастиц возможно открытие щели со смесью *s*- и *d*-волновых функций куперовского спаривания, и это состояние является выгодным вблизи половинного заполнения.

Возможность сосуществования *s*- и *d*-состояний в квазидвумерных структурах на основе пниктидов железа и купратов рассматривалась в теоретических работах [19 – 26]. Авторами этих статей была показана возможность формирования смешанной *s*+*id*-симметрии СПП, а также рассмотрен характер фазового перехода между «чистыми» *s*- и *d*-состояниями и смешанным состоянием *s*+*id*. Оказалось, что переход от *s*- к *d*-состоянию происходит через смесь фаз *s*+*id*, а фазовые переходы между чистыми и смешанным состояниями являются фазовыми переходами второго рода. Следует упомянуть, что формирование СПП со смесью *s*- и *d*-симметрий в купратах подтверждалось экспериментально в работе по измерению джозефсоновского тока и пика кондактанса с нулевым смещением, наличие глубокого расщепления которого свидетельствовало в пользу формирования СПП со смешанной симметрией [27].

В работе [23] рассматривалась конкуренция между *s*- и *d*-состояниями и формирование смешанной симметрии СПП в сверхпроводниках на основе железа. Анализируя свободную энергию Гинзбурга-Ландау, авторы показали, что, вследствие понижения температуры после формирования при критической температуре T_c состояния с *s*-симметрией, возможно появление *s*+*id*-состояния, нарушающего симметрию по отношению к обращению времени. Это обуславливает интерес к изучению температурного перехода между состояниями с *s*-, *d*- и *s*+*id*-симметрией СПП.

Несмотря на то, что исследованию конкуренции *s*- и *d*-спаривания в последние десятилетия уделялось значительное внимание, до сих пор не были построены полные фазовые диаграммы микроскопических моделей сверхпроводимости, учитывающие как оба эти состояния, так и их смесь при различных величинах параметра притяжения электронов и температуры. Ранее в работе [28] в рамках однозонной модели с притяжением электронов на соседних узлах было показано, что состояние со смешанной *s*+*id*-симметрией СПП можно описать с помощью простого приближения среднего поля. Результаты работы свидетельствуют о несущественной роли динамических эффектов в конкуренции различных сверхпроводящих состояний между собой и позволяют предположить, что рассмотренная в работе модель может быть использована для проведения температурных расчетов.

Мы рассматриваем сверхпроводящие состояния с *s*-, *d*- и *s*+*id*-симметрией СПП квазидвумерных структур в рамках приближения среднего поля для однозонной модели, учитывающей притяжение находящихся на соседних узлах электронов V_0, конечную температуру T и перескоки электронов на ближайших и вторых соседей с интегралами переноса t и t', соответственно.

ФОРМАЛИЗМ

Гамильтониан рассматриваемой модели включает в себя кинетическую энергию переноса электронов с узла на узел и притягивающее взаимодействие пар электронов, находящихся на соседних узлах:

$$H = \sum_{j,j',\sigma} t_{j,j'} c^{\dagger}_{j,\sigma} c_{j',\sigma} - \mu \sum_{j,\sigma} c^{\dagger}_{j,\sigma} c_{j,\sigma} - V_0 \sum_{j,j'} c^{\dagger}_{j,\uparrow} c^{\dagger}_{j',\downarrow} c_{j',\downarrow} c_{j,\uparrow}, \qquad (1)$$

где $t_{j,j'}$ – матричный элемент переноса электронов с узла j на узел j', $c^{\dagger}_{j,\sigma}$ и $c_{j,\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электронов на узле j со спином $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$, V_0 – параметр, характеризующий притяжение электронов, μ – химический потенциал. Мы считаем, что электроны могут переходить только на первых и вторых ближайших соседей с интегралами переноса $-t$ и t' соответственно. Подробное рассмотрение гамильтониана (1)

в основном состоянии было произведено ранее в работе [28]. В приближении среднего поля в **k**-пространстве он принимает вид:

$$H = \frac{N\Delta_0^2}{V_0} + \sum_{\mathbf{k}}(\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}(\gamma_{\mathbf{k}0}^{\dagger}\gamma_{\mathbf{k}0} + \gamma_{\mathbf{k}1}^{\dagger}\gamma_{\mathbf{k}1}), \tag{2}$$

где N – число узлов в системе, $\gamma_{\mathbf{k}}$ – новые Ферми-операторы, описывающие элементарные квазичастичные возбуждения, возникающие в сверхпроводящей системе, Δ_0 – амплитуда СПП, $\xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) + 4t'\cos k_x \cos k_y$ – закон дисперсии для квадратной решётки, $E_{\mathbf{k}}$ – спектр квазичастичных возбуждений. Гамильтониан (2) приведён к диагональному виду с помощью преобразования Боголюбова [29]. Мы задаём параметр порядка $\Delta_{\mathbf{k}}$ в общем виде:

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{k}} &= \Delta_0\left[\left(\cos k_x + \cos k_y\right)\cos\pi\alpha + i\left(\cos k_x - \cos k_y\right)\sin\pi\alpha\right] \equiv \Delta_0\eta_{\mathbf{k},\alpha}, \\ \Delta_0 &= \frac{V_0}{N}\sum_{\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k},\alpha}\langle c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger}c_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger}\rangle. \end{aligned} \tag{3}$$

Из (3) видно, что $\alpha = 0$ соответствует s-симметрии СПП с $\Delta_{\mathbf{k}}^{s-wave} = \Delta_0\left(\cos k_x + \cos k_y\right)$, α=0,5 d-симметрии СПП с $\Delta_{\mathbf{k}}^{d-wave} = \Delta_0\left(\cos k_x - \cos k_y\right)$, а при промежуточных значениях α реализуется смешанное состояние $s+id$. Подчеркнём, что используемое нами обозначение «$s+id$» является условным: соотношение амплитуд s- и d-состояний не является постоянным, конкретная величина α изменяется в зависимости от параметров модели.

Для вычисления всех необходимых параметров, характеризующих рассматриваемую сверхпроводящую систему, необходимо самосогласованно решить уравнение относительно амплитуды СПП Δ_0 при фиксированном значении μ

$$\Delta_0 = \frac{V_0}{N}\sum_{\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k},\alpha}\langle c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger}c_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger}\rangle = \frac{V_0}{N}\sum_{\mathbf{k}}|\eta_{\mathbf{k},\alpha}|^2\frac{\Delta_0}{2E_{\mathbf{k}}}\tanh\frac{E_{\mathbf{k}}}{2T}, \tag{4}$$

где T – температура, и вычислить концентрацию электронов

$$n = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\langle c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{k},\sigma}\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\left[1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\tanh\frac{E_{\mathbf{k}}}{2T}\right]. \tag{5}$$

Для определения основного состояния системы необходимо минимизировать термодинамический потенциал по отношению к параметру α:

$$\Omega = -T\ln Tre^{-\langle H\rangle/T}, \tag{6}$$

Гамильтониан (2) имеет диагональную форму, что позволяет записать термодинамический потенциал в простой форме:

$$\Omega = \frac{N\Delta_0^2}{V_0} + \sum_{\mathbf{k}}\left(\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}\right) - 2T\sum_{\mathbf{k}}\ln\left(1 + e^{E_{\mathbf{k}}/T}\right). \tag{7}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минимизация гамильтониана (7) по отношению к параметру смешивания α позволяет построить фазовые диаграммы основного состояния модели. На первом этапе исследований был рассмотрен случай нулевой температуры. На рис. 1, 2 и 3 представлены диаграммы при $T = 0$ в переменных t'/t и n для значений V_0/t = 0,25, 0,5 и 1. Границы между фазами определялись на мелкой сетке параметров t'/t и μ. Вычисление интегралов по зоне Бриллюэна проводилось на адаптивной сетке, что позволило уточнить диаграмму для V_0/t = 1 по сравнению с аналогичной диаграммой, приведенной в работе [28].

При всех рассмотренных значениях V_0/t формируются как состояния с чистой s- или d-симметрией параметра порядка, так и состояние со смешанной $s+id$-симметрией. При увеличении параметра притяжения электронов значительно увеличивается область, в которой выгодно состояние с $s+id$-симметрией. Незакрашенные области на диаграммах

соответствуют сверхпроводящим состояниям со значениями $\Delta_0/t<10^{-6}$, для которых точность вычислений не позволяет определить параметры основного состояния. Необходимо при этом подчеркнуть, что формирование нормального состояния (Δ_0=0) в рамках данной модели невозможно, так как любое сколь угодно малое притягивающее взаимодействие делает систему нестабильной по отношению к куперовскому спариванию [30, 31].

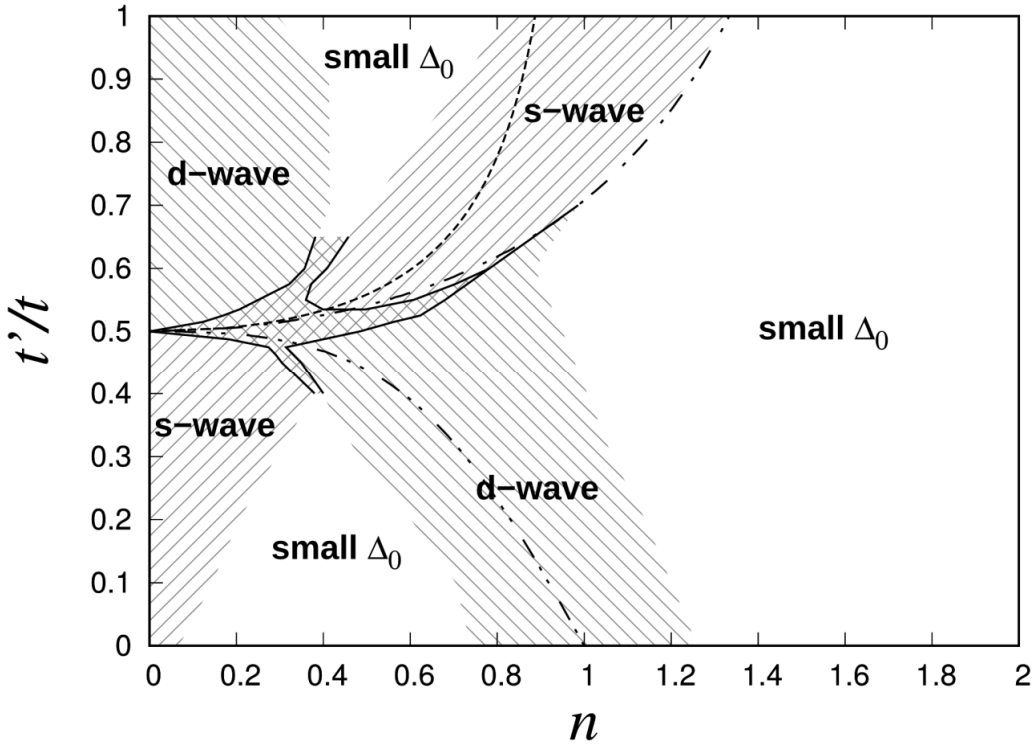


Рис. 1. Фазовая диаграмма сверхпроводящих состояний модели при *T/t* = 0 и V_0/t = 0,25. Штриховкой с наклоном влево закрашена область с *d*-симметрией сверхпроводящего параметра порядка, вправо – с *s*-симметрией, перекрёстной – со смешанной *s*+*id*-симметрией. Сплошными линиями обозначены линии непрерывных фазовых переходов (второго либо высшего порядка)

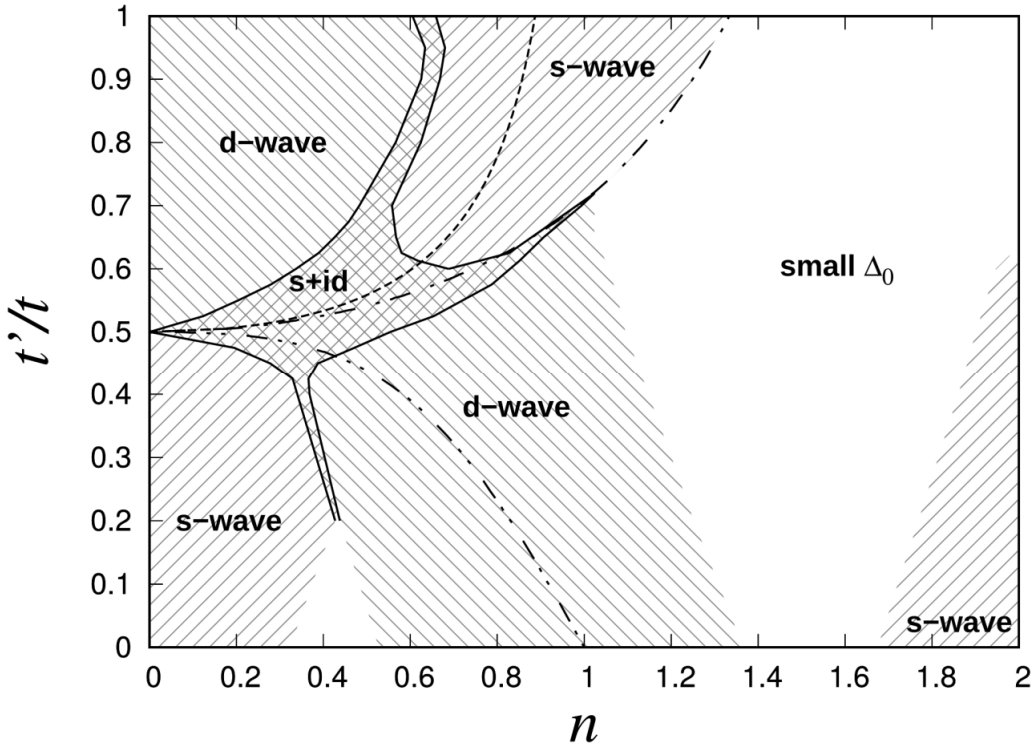


Рис. 2. Фазовая диаграмма сверхпроводящих состояний модели при T/t=0 и V_0/t=0, 5

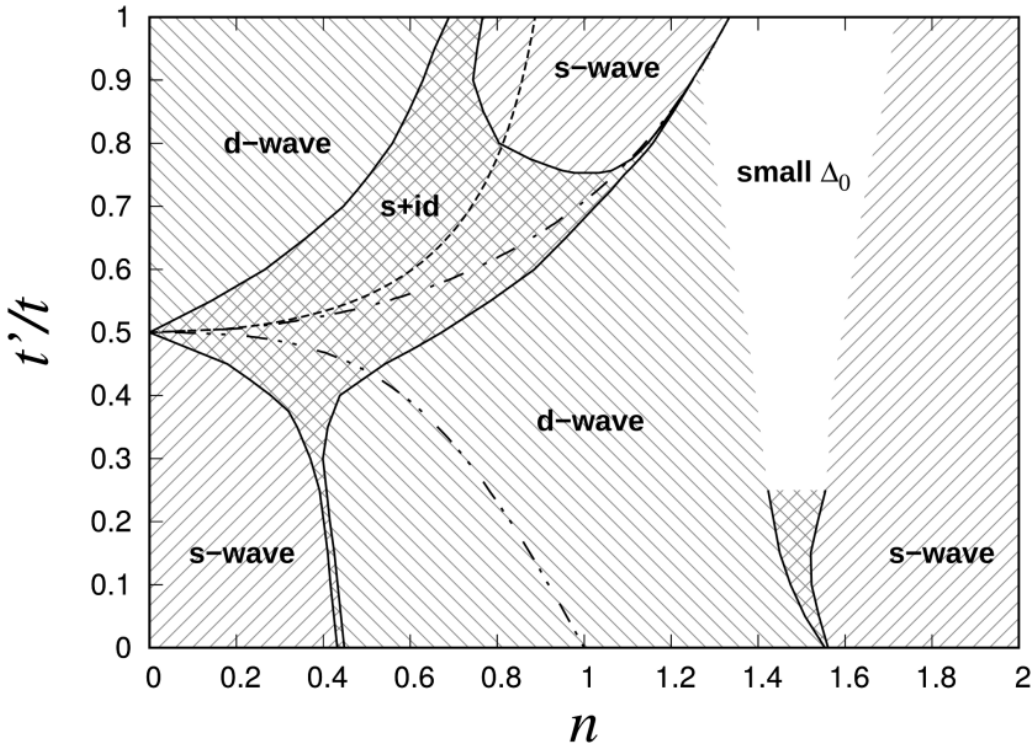


Рис. 3. Фазовая диаграмма сверхпроводящих состояний модели при T/t=0 и V_0/t=1

На диаграммах черными линиями отмечены особенности Ван Хова. В случае квадратной решётки возможны три особенности: одна при $t'/t < 0{,}5$ ($\mu = -4t'$) и две при $t'/t > 0{,}5$ ($\mu = -4t+4t'$ и $\mu = -1/t'$). При $t'/t = 0{,}5$ все три особенности сливаются в одну и располагаются на дне зоны. В этом случае достигается максимум величины Δ_0. Пунктирная линия обозначает концентрацию электронов для особенности при $\mu = -1/t'$, штрих-пунктирная – при $\mu = -4t+4t'$, дважды штрих-пунктирная – при $\mu = -1/t'$. Максимальные величины Δ_0 для различных значений V_0/t приведены в табл. 1. Обращаем внимание, что во всех трех случаях максимум Δ_0 соответствует состоянию с $s+id$-симметрией параметра порядка.

Таблица 1

Максимальные значения Δ_0 и соответствующие им значения n при разных величинах V_0/t (t'/t=0, 5)

V_0/t	n	Δ_0/t	α
0,25	0,189	0,031	0,340
0,5	0,293	0,084	0,480
0,0	0,383	0,226	0,580

На втором этапе исследований нами были проведены расчёты основного состояния модели при конечных температурах. Результаты расчётов представлены на диаграммах 4, 6, 8 и 5, 7, 9 для значений $t'/t = 0{,}2$ и $t'/t = 0{,}7$ соответственно. Данные значения интеграла переноса электронов выбраны нами из следующих соображений: $t'/t = 0{,}2$ соответствует высокотемпературным сверхпроводникам на основе оксидов меди [32], а $t'/t = 0{,}7$ соответствует широкой области смешанной фазы $s+id$ при V_0/t=1 (рис. 3). Так же, как для T=0, диаграммы рассчитаны для трёх значений V_0/t: 0,25, 0,5 и 1,0.

Помимо фазовых границ на диаграммах изображены зависимости амплитуды сверхпроводящей щели Δ_0 основного состояния при T=0 от концентрации. Видно, что критическая температура перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние коррелирует с величиной Δ_0. Известно, что неустойчивость нормального Ферми-газа по отношению к куперовскому спариванию должна проявляться при $\Delta_0 \sim T_c$ [30]. В теории

Бардина-Купера-Шриффера (БКШ), построенной на представлении об электрон-фононном механизме куперовского спаривания, Δ_0=1,76T_c. В обзорах [33, 34, 35] приведены данные теоретических и экспериментальных исследований основных характеристик сверхпроводников на основе пниктидов железа и оксидов меди. В этих работах соотношение БКШ составляет для разных систем на основе CuO $\Delta_0/T_c \approx 0{,}5 \ldots 7{,}0$ и для систем на основе FeAs $\Delta_0/T_c \approx 0{,}5 \ldots 3{,}0$. Δ_0 как правило достигает единиц meV, реже десятков meV, критические температуры – десятки и сотни кельвин.

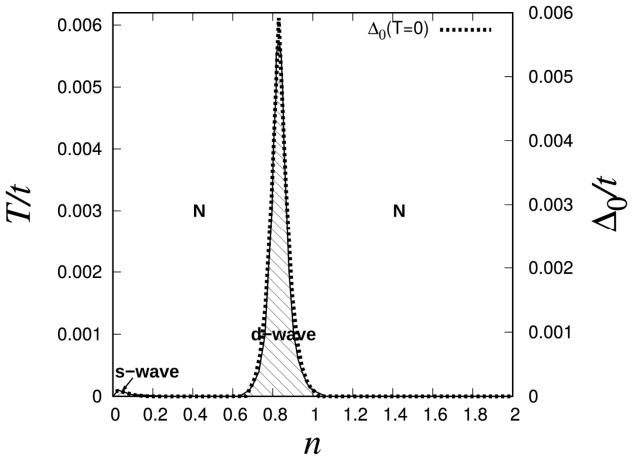


Рис. 4. Фазовая диаграмма модели в переменных *(T,n)* при *t'/t*=0,2 и *V₀/t*=0,25

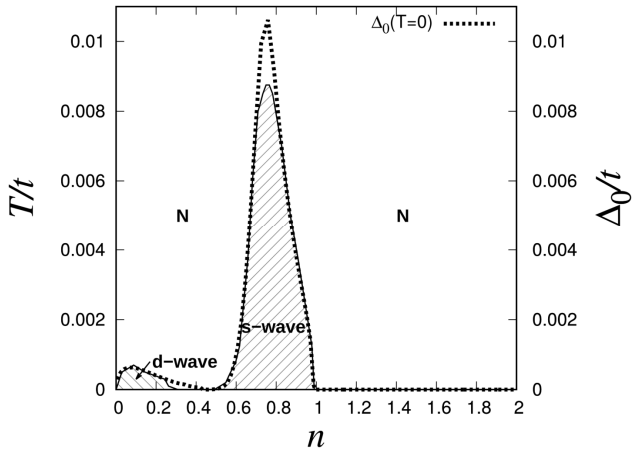


Рис. 5. Фазовая диаграмма модели в переменных *(T,n)* при *t'/t*=0,7 и *V₀/t*=0,25

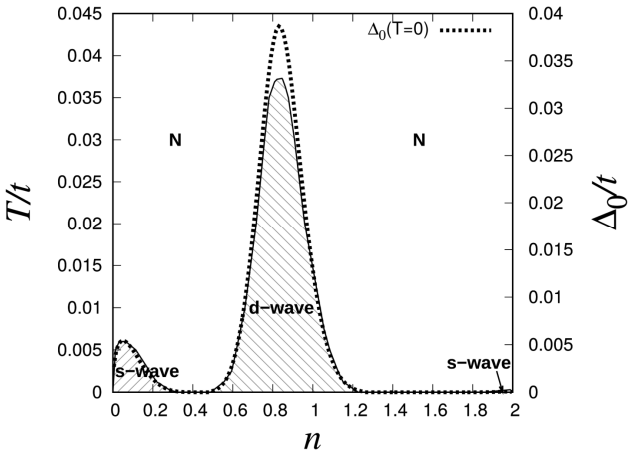


Рис. 6. Фазовая диаграмма модели в переменных (T, n) при t'/t=0,2 и V_0/t=0,5

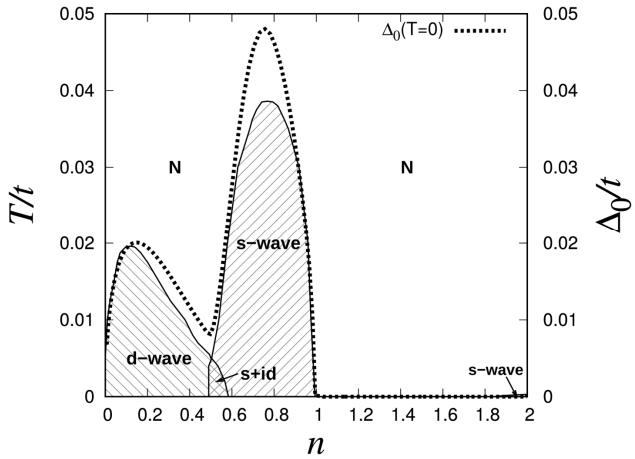


Рис. 7. Фазовая диаграмма модели в переменных (T, n) при t'/t=0,7 и V_0/t=0,5

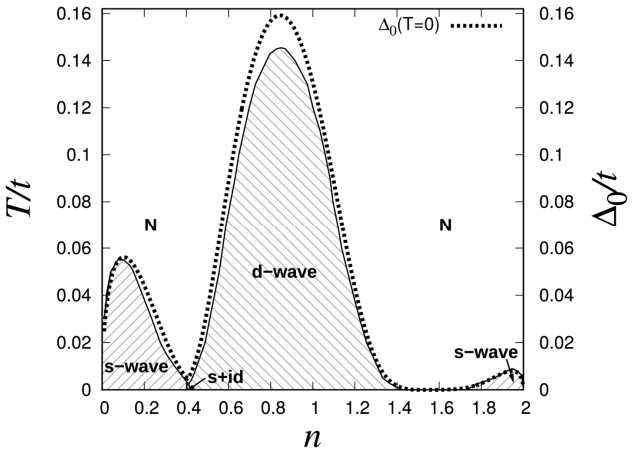


Рис. 8. Фазовая диаграмма модели в переменных (T, n) при *t'/t*=0,2 и *V₀/t*=1

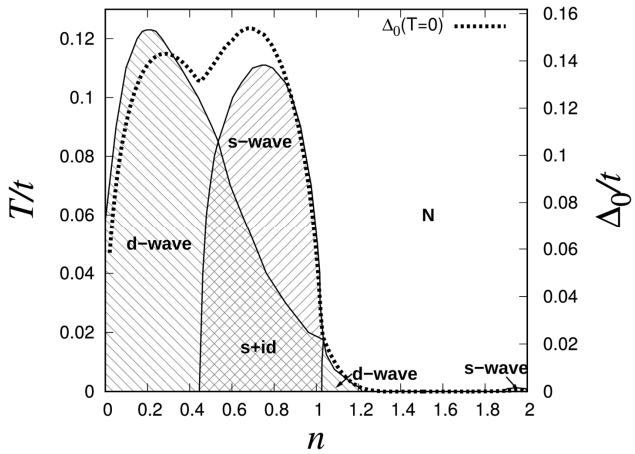


Рис. 9. Фазовая диаграмма модели в переменных (T, n) при *t'/t*=0,7 и *V₀/t*=1

В наших расчётах энергетическая щель Δ_0/t принимает значения по порядку величины от 0,001 и не более 0,1 (максимальное значение Δ_0/t =0,226 в случае T/t =0, V_0/t =1, t'/t=0,5), температура T/t – в тех же пределах. Максимальные значения критической температуры и энергетической щели, а также параметра БКШ Δ_0/T_c приведены в табл. 2.

Таблица 2

Максимальные значения Δ_0/t, T/t и соответствующие им n и коэффициенты БКШ Δ_0/T_c для разных V_0/t и t'/t. Для V_0/t =1, 0 указаны значения для двух пиков, соответствующих *d*- и *s*-симметрии, так как $d_{x^2-y^2}$-волновое спаривание для V_0/t =1 остаётся сильным при довольно высоких температурах

t'/t	V_0/t	T/t	Δ_0/t	n	Δ_0/T_c	
0,2	0,25	0,0055	0,006	0,830	1,091	*d-wave*
	0,5	0,037	0,038	0,829	1,027	*d-wave*
	1,0	0,143	0,158	0,849	1,104	*d-wave*
0,7	0,25	0,00875	0,0105	0,758	1,2	*s-wave*
	0,5	0,0386	0,0479	0,765	1,241	*s-wave*
	1,0	0,123	0,143	0,211	1,162	*d-wave*
	1,0	0,111	0,154	0,751	1,387	*s-wave*

Если принять величину интеграла переноса электронов на ближайшие соседние узлы t=0,43 eV [36], характерную для соединений на основе La_2CuO_4, а также принять во внимание, что 1 eV = 1,160 · 10^4 К, то величины примут значения, указанные в табл. 3.

Таблица 3

Максимальные значения Δ_0, T в реальных единицах для t'/t = 0,2; t = 0,43

t', eV	V_0, eV	T, eV	T, K	Δ_0, eV	n	Δ_0/T_c	
0,086	0,11	0,0023	27,43	0,0026	0,830	1,091	*d-wave*
	0,215	0,016	185,6	0,016	0,829	1,027	*d-wave*
	0,43	0,061	707,6	0,067	0,849	1,104	*d-wave*

Анализ приведённых данных позволяет сделать вывод, что реальным значениям энергетической щели и критической температуры сверхпроводящего перехода соответствуют параметры взаимодействия V_0/t = 0,25 и V_0/t = 0,5, так как при них получаются сопоставимые с приведёнными в экспериментальных работах данные. Например, при V_0/t = 0,25 (V_0=0,11 eV) данные примерно совпадают с результатами APRES для дырочно-допированного $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [37]. Необходимо отметить, что максимальные значения критических температур находятся вблизи особенностей Ван Хова n_{vH}. Для t'/t = 0,2 особенность располагается при n_{vH} = 0,83 и соответствует *d*-симметрии СПП, а для t'/t = 0,7 их две: при n_{vH1} = 0,74 и n_{vH2} = 0,98. В случае t'/t = 0,7 максимум реализуется вблизи n_{vH1} = 0,74 и соответствует *s*-симметрии СПП.

Полученные нами результаты находятся в согласии с результатами исследований, в которых применялись более сложные методы и приближения, например, феноменологический, а не микроскопический подход, или приближения, учитывающие спиновые флуктуации. Возможность смены симметрии СПП при понижении температуры показывалась ранее авторами работ [23, 26], где для исследования конкуренции сверхпроводящих состояний применялись анализ свободной энергии Гинзбурга-Ландау и приближение RPA. Кроме того, нами установлено, что *s*- и *d*-состояния всегда разделены *s*+*id*-фазой, а границы между всеми тремя состояниями являются линиями непрерывных фазовых переходов. Это согласуется с результатами работы [21], где сверхпроводимость рассматривалась в пределе слабой связи формализма БКШ и сильной связи формализма Элиашберга двумерной Ферми-жидкости, а также работы [22], выполненной в рамках

сценария Ван Хова модели сильной связи. Также наши расчёты показывают, что вблизи дна зоны при *t'>0,5* и вблизи половинного заполнения реализуется обширная область *d*-состояния сверхпроводника. Аналогичная ситуация наблюдается на фазовых диаграммах, построенных в работах [38 – 42] в рамках приближений слабой связи и RPA модели Хаббарда, учитывающей спиновые флуктуации.

Важным следствием из построенных диаграмм является то, что область со смешанной СПП *s+id* не граничит с областью нормального металла: переход в нормальное состояние всегда осуществляется из чистого *s*- или *d*-состояния. Данный результат находится в согласии с теорией фазовых переходов Ландау, согласно которой нормальная фаза может перейти только в такое состояние, которое преобразовывается по одному из неприводимых представлений точечной группы симметрии нормальной фазы. Это условие выполняется для чистых *s*- и *d*-фаз, но не выполняется для смешанного состояния, у которого нет инвариантности по отношению к комплексному сопряжению [30].

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 16-42-180516 и УрО РАН № 15-8-2-12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz J. G., Müller K. A. Possible high–T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter, 1986, vol. 64, iss. 2, pp. 189-193.

2. Wollman D. A., Van Harlingen D. J., Lee W. C., Ginsberg D. M., Leggett A. J. Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDs // Physical Review Letters, 1993, vol. 71, p. 2134.

3. Tsuei C. C., and Kirtley J. R. Pairing symmetry in cuprate superconductors // Review of Modern Physics, 2000, vol. 72, p. 969.

4. Mazin I. I., Singh D. J., Johannes M. D., Du M. H. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $LaFeAsO_{1-x}F_x$ // Physical Review Letters, 2008, vol. 101, p. 057003.

5. Wang F., Zhai H., Ran Y., Vishwanath A., Lee D. H. Funtional Renormalization Group Study of the Pairing Symmetry and Pairing Mechanism of the FeAs Based High Temperature Superconductors // Physical Review Letters, 2009, vol. 102, p. 047005.

6. Zhao G.-M. Unambiguous evidence for extended *s*-wave pairing symmetry in hole-doped high-temperature superconductors // Journal Philosophical Magazine, 2004, vol. 84, iss. 36, pp. 3861-3867.

7. Li Q. P., Koltenbah B. E. C., Joynt R. Mixed *s*-wave and *d*-wave superconductivity in high-T_c systems // Physical Review B, 1993, vol. 48, p. 437.

8. Blumberg G., Koitzsch A., Gozar A, Dennis B. S., Kendziora C. A., Fournier P., Greene R. L. Nonmonotonic $d_{x^2-y^2}$ Superconducting Order Parameter in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ // Physical Review Letters, 2002, vol. 88, p. 107002.

9. Terashima K., Matsui H., Sato T., Takahashi T., Kofu M., Hirota K. Anomalous Momentum Dependence of the Superconducting Coherence Peak and Its Relation to the Pseudogap of $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ // Physical Review Letters, 2007, vol. 99, p. 017003.

10. Kuroki K., Onari S., Arita R., Usui H., Tanaka Y., Kontani H., Aoki H. Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $LaFeAsO_{1-x}F_x$ // Physical Review Letters, 2008, vol. 101, p. 087004; Erratum Physical Review Letters, 2009, vol. 102, p. 109902.

11. Fletcher J. D., Serafin A., Malone L., Analytis J. G., Chu J.-H., Erickson A. S., Fisher I. R., Carrington A. Evidence for a Nodal–Line Superconducting State in LaFePO // Physical Review Letters, 2009, vol. 102, p. 147001.

12. Reid J.-Ph., Juneau-Fecteau A., Gordon R. T., Rene de Cotret S., Doiron-Leyraud N., Luo X. G., Shakeripour H., Chang J., Tanatar M. A., Kim H., Prozorov R., Saito T., Fukazawa H., Kohori Y., Kihou K., Lee C. H., Iyo A., Eisaki H., Shen B., Wen H.-H., Taillefer L. From *d*–wave to *s*–wave pairing in the iron-pnictide superconductor $(Ba,K)Fe_2As_2$ // Superconductor Science and Technology, 2012, vol. 25, no. 8, p. 084013.

13. Maier T. A., Graser S., Hirschfeld P. J., Scalapino D. J. *d*-wave pairing from spin fluctuations in the $K_xFe_{2-y}Se_2$ superconductors // Physical Review B, 2011, vol. 83, p. 100515(R).

14. Kretzschmar F., Muschler B., Böhm T., Baum A., Hackl R., Wen H.-H., Tsurkan V., Deisenhofer J., Loidl A. Raman-Scattering Detection of Nearly Degenerate *s*-Wave and *d*-Wave Pairing Channels in Iron-Based $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ and $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$ Superconductors // Physical Review Letters., 2013, vol. 110, p. 187002.

15. Qian T., Wang X.-P., Jin W.-C., Zhang P., Richard P., Xu G., Dai X., Fang Z., Guo J.-G., Chen X.-L., Ding H. Absence of a Holelike Fermi Surface for the Iron-Based K0.8Fe1.7Se2 Superconductor Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy // Physical Review Letters., 2011, vol. 106, p. 187001

16. Zhang Y., Yang L. X., Xu M., Ye Z. R., Chen F., He C., Xu H. C., Jiang J., Xie B. P., Ying J. J., Wang X. F., Chen X. H., Hu J. P., Matsunami M., Kimura S., Feng D. L. Nodeless superconducting gap in $A_xFe_2Se_2$ (A=K,Cs) revealed by angle–resolved photoemission spectroscopy // Nature Materials, 2011, vol. 10, pp. 273-277.

17. Wang F., Yang F., Gao M., Lu Z.-Y., Xiang T, Lee D.-H. The electron pairing of $K_xFe_{2-y}Se_2$ // Europhysics Letters A, 2011, vol. 93, p. 57001.

18. Kotliar G. Resonating valence bonds and *d*-wave superconductivity // Physical Review B, 1988, vol. 37, p. 3664.

19. Maiti S., Korshunov M. M., Maier T. A., Hirschfeld P. J., Chubukov A. V. Evolution of the Superconducting State of Fe-Based Compounds with Doping // Physical Review Letters, 2011, vol. 107, p. 147002.

20. Müller K. A. Possible coexistence of *s*- and *d*-wave condensates in copper oxide superconductors // Letters to Nature, 1995, vol. 377, p. 133.

21. Musaelan K., Betouras J., Chubukov A., Joynt R. Mixed-symmetry superconductivity in two-dimensional Fermi liquids // Physical Review B, 1995, vol. 53, no. 6, p. 3598.

22. Liu M., Xing D. Y., and Wang Z.D. Mixed ($s+id$)-wave order parameters in the Van Hove scenario // Physical Review B, 1997, vol. 55, p. 3181.

23. Lee W.-C., Zhang S.-C., Wu C. Pairing State with a Time-Reversal Symmetry Breaking in FeAs-Based Superconductors // Physical Review Letters, 2009, vol. 102, p. 217002.

24. Platt C., Thomale R., Honerkamp C., Zhang S.-C., Hanke W. Mechanism for a pairing state with time–reversal symmetry breaking in iron-based superconductors // Physical Review B, 2012, vol. 85, p. 180502(R).

25. Graser S., Maier T. A., Hirschfeld P. J., Scalapino D. J. Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides // New Journal of Physics, 2009, vol. 11, p. 025016.

26. Maiti S., Hitschfield P. J. Collective modes in superconductors with competing *s*- and *d*-wave interactions // Physical Review B, 2015, vol. 92, p. 094506.

27. Akimenko A. I., Bobba F., Giubileo F., Gudimenko V. A., Scarfato A., Cucolo A. M. Evidence of *s*-Wave Subdominant Order Parameter in YBCO from Break Junction Tunneling Spectra // arXiv:cond-mat/0606552, 2006-2007. URL: https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0606552.pdf (дата обращения 11 октября 2017).

28. Гильмутдинов В. Ф., Тимиргазин М. А., Аржников А. К. Симметрия сверхпроводящего параметра порядка в $t - t'$ однозонной модели на квадратной решетке // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18, № 3. С. 412-420.

29. Тинхам М. Введение в сверхпроводимость. М.: Атомиздат, 1980. 312 с.

30. Минеев В. П., Самохин К. В. Введение в теорию необычной сверхпроводимости. М.: Изд-во МФТИ, 1998. 144 с.

31. Cooper L. N. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas // Physical Review, 1956, vol. 104, p. 1189.

32. Hybertsen M. S., Stechel E. B., Foulkes W. M. C., Schlüter M. Model for low-energy electronic states probed by x-ray absorption in high-T_c cuprates // Physical Review B, 1992, vol. 45, p. 10032.

33. Szcz*e*niak R., Durajski A. P. Electron-phonon pairing mechanism: cuprates with high value of the critical temperature // arXiv:1206.5531v1, 2012.

34. Durajski A. P. Doping dependence of critical temperature for superconductivity induced by hole–phonon interaction // Frontiers of Physics, 2016, vol. 11, p. 117408.

35. Inosov D. S., Park J. T., Charnukha A., Li Y., Boris A. V., Keimer B., Hinkov V. Crossover from weak to strong pairing in unconventional superconductors // Physical Review B, 2011, vol. 83, p. 214520.

36. Pavarini E., Dasgupta I., Saha-Dasgupta T., Jepsen O., Andersen O. K. Band-Structure Trend in Hole-Doped Cuprates and Correlation with T_{cmax} // Physical Review Letters, 2001, vol. 87, no. 4, p. 047003.

37. Yu G., Li Y., Motoyama E. M., Greven M. A universal relationship between magnetic resonance and superconducting gap in unconventional superconductors // Letter Nature Physics, 2009, vol. 5, pp. 873-875.

38. Rømer A. T., Kreisel A., Eremin I., Malakhov M. A., Maier T. A., Hirschfeld P. J., Andersen B. M. Pairing symmetry of the one-band Hubbard model in the paramagnetic weak-coupling limit: A numerical RPA study // Physical Review B, 2015, vol. 92, p. 104505.

39. Kreisel A., Rømer A. T., Hirschfeld P. J., Andersen B. M. Superconducting Phase Diagram of the Paramagnetic One-Band Hubbard Model // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2017, vol. 30, pp. 85-89.

40. Yanigasawa T. Physics of the Hubbard model and high temperature superconductivity // Journal of Physics: Conference Series, 2008, vol. 108, p. 012010.

41. Hlubina R. Phase diagram of the weak-coupling two-dimensional *t-t'* Hubbard model at low and intermediate electron density // Physical Review B, 1999, vol. 59, no. 14, p. 9600.

42. Šimkovic F., Liu X.-W., Deng Y., Kozik E. Ground state phase diagram of the repulsive fermionic *t-t'* Hubbard model on the square lattice from weak–coupling // arXiv:1512.04271v1, 2016.

RELATIONSHIP BETWEEN SUPERCONDUCTING ORDER PARAMETER SYMMETRY, TEMPERATURE AND NEXT-NEAREST NEIGHBOR HOPPING

Gilmutdinov V. F., Timirgazin M. A., Arzhnikov A. K.

Physical-Technical Insisute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. High-temperature superconductivity (HTSC) was discovered about 30 years ago, but many problems still remains unsolved about this phenomenon. One of them is the symmetry of the superconducting order parameter (SOP) of iron and cuprate based superconductors. It is generally accepted that cuprate superconductors are characterized by the *d*-wave pairing, and iron based compounds have *s*-wave pairing. Nevertheless, there are a lot of data suggesting this is not always the case. For example, the analysis of the spectroscopy experiments reveals the *s*-wave pairing in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ and $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Also it was shown within the Monte Carlo variational method for the 2D-model that in cuprate HTSCs a state with a mixture of *s*- and *d*-wave symmetry of SOP is more favorable than pure *s*-wave or *d*-wave states. The possibility of both *s*- and *d*-wave SOP formation in iron-based superconductors was shown in a number of investigations. It was shown that both *s*- and *d*-wave superconducting states can be realized in $LaFeAsO_{1-x}F_x$ compounds. The results of ARPES studies on $A_xFe_{2-y}Se_2$ compounds (A = Ca, K) showed the structure of the Fermi surface should lead to the *d*-wave symmetry of the SOP. The possibility of the *s*- and *d*-wave state coexistence in the quasi-two-dimensional structures was considered theoretically. The possibility of the mixed *s*+*id*-wave formation was shown. It turned out that the transition from the *s*- to *d*-wave state occurs through a mixed *s*+*id* phase and the phase transitions between the pure and mixed states are of the second order. The competition between *s*- and *d*-wave states and the formation of a mixed symmetry of SOP in iron based superconductors was considered within the Ginzburg-Landau theory. It was shown that the *s*+*id*-pairing can appear after the formation of a state with *s*-wave symmetry at the critical temperature T_c with decrease of temperature. This causes an interest in the studying of temperature transitions between *s*-, *d*- and *s* + *id*-wave states. We have considered superconducting states with the *s*-, *d*-, and *s*+*id*-symmetry of SOP in the quasi-two-dimensional structures within the mean-field approximation for a single-band model. We have taken into account the attraction of electrons V_0 located at neighboring sites, the finite temperature *T* and the nearest- and next-nearest neighbor electron hopping integrals *t* and *t'*, respectively. The ground state phase diagram of the one-band model in the variables t'/t and *n* was constructed for different V_0 values. It was shown that both superconducting states and the intermediate phase *s*+*id* as well are realized in a wide range of the model parameters. Furthermore, an increase of the attraction parameter V_0 leads to a larger size of the *s*+*id*-wave region. Also the finite temperature case was considered for different V_0 and t'/t values. It was found the symmetry of SOP can vary with decreasing of temperature *T*. An important consequence of the constructed diagrams is that the region of the *s*+*id*-wave state does not border the normal metal region. The transition to the normal state is always occurs through the pure *s*- or *d*-wave state. This result agrees with the Landau phase transitions theory. This work is supported by Ural Branch of RAS in project 15-8-2-12, and by Russian Foundation of Basic Research in project of 16-42-180516.

KEYWORDS: high-temperature superconductivity, superconducting order parameter, mixed *s*+*id*-symmetry, cuprates, iron pnictides.

REFERENCES

1. Bednorz J. G., Müller K. A. Possible high–T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, 1986, vol. 64, iss. 2, pp. 189-193. doi: 10.1007/BF01303701

2. Wollman D. A., Van Harlingen D. J., Lee W. C., Ginsberg D. M., Leggett A. J. Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDs. *Physical Review Letters*, 1993, vol. 71, p. 2134. doi: 10.1103/PhysRevLett.71.2134

3. Tsuei C. C., and Kirtley J. R. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Review of Modern Physics*, 2000, vol. 72, p. 969. doi: 10.1103/RevModPhys.72.969

4. Mazin I. I., Singh D. J., Johannes M. D., Du M. H. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $LaFeAsO_{1-x}F_x$. *Physical Review Letters*, 2008, vol. 101, p. 057003. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.057003

5. Wang F., Zhai H., Ran Y., Vishwanath A., Lee D. H. Funtional Renormalization Group Study of the Pairing Symmetry and Pairing Mechanism of the FeAs Based High Temperature Superconductors. *Physical Review Letters*, 2009, vol. 102, p. 047005. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.047005

6. Zhao G.-M. Unambiguous evidence for extended *s*-wave pairing symmetry in hole-doped high-temperature superconductors. *Journal Philosophical Magazine*, 2004, vol. 84, iss. 36, pp. 3861-3867. doi: 10.1080/14786430412331293504

7. Li Q. P., Koltenbah B. E. C., Joynt R. Mixed *s*-wave and *d*-wave superconductivity in high-T_c systems. *Physical Review B*, 1993, vol. 48, p. 437. doi: 10.1103/PhysRevB.48.437

8. Blumberg G., Koitzsch A., Gozar A, Dennis B. S., Kendziora C. A., Fournier P., Greene R. L. Nonmonotonic $d_{x^2-y^2}$ Superconducting Order Parameter in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. *Physical Review Letters*, 2002, vol. 88, p. 107002. doi: 10.1103/PhysRevLett.88.107002

9. Terashima K., Matsui H., Sato T., Takahashi T., Kofu M., Hirota K. Anomalous Momentum Dependence of the Superconducting Coherence Peak and Its Relation to the Pseudogap of $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$. *Physical Review Letters*, 2007, vol. 99, p. 017003. doi: 10.1103/PhysRevLett.99.017003

10. Kuroki K., Onari S., Arita R., Usui H., Tanaka Y., Kontani H., Aoki H. Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $LaFeAsO_{1-x}F_x$. *Physical Review Letters*, 2008, vol. 101, p. 087004. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.087004; *Erratum Physical Review Letters*, 2009, vol. 102, p. 109902. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.109902

11. Fletcher J. D., Serafin A., Malone L., Analytis J. G., Chu J.-H., Erickson A. S., Fisher I. R., Carrington A. Evidence for a Nodal–Line Superconducting State in LaFePO. *Physical Review Letters*, 2009, vol. 102, p. 147001. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.147001

12. Reid J.-Ph., Juneau-Fecteau A., Gordon R. T., Rene de Cotret S., Doiron-Leyraud N., Luo X. G., Shakeripour H., Chang J., Tanatar M. A., Kim H., Prozorov R., Saito T., Fukazawa H., Kohori Y., Kihou K., Lee C. H., Iyo A., Eisaki H., Shen B., Wen H.-H., Taillefer L. From *d*–wave to *s*–wave pairing in the iron-pnictide superconductor $(Ba,K)Fe_2As_2$. *Superconductor Science and Technology*, 2012, vol. 25, no. 8, p. 084013. doi: 10.1088/0953-2048/25/8/084013

13. Maier T. A., Graser S., Hirschfeld P. J., Scalapino D. J. *d*-wave pairing from spin fluctuations in the $K_xFe_{2-y}Se_2$ superconductors. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, p. 100515(R). doi: 10.1103/PhysRevB.83.100515

14. Kretzschmar F., Muschler B., Böhm T., Baum A., Hackl R., Wen H.-H., Tsurkan V., Deisenhofer J., Loidl A. Raman-Scattering Detection of Nearly Degenerate *s*-Wave and *d*-Wave Pairing Channels in Iron-Based $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ and $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$ Superconductors. *Physical Review Letters*, 2013, vol. 110, p. 187002. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.187002

15. Qian T., Wang X.-P., Jin W.-C., Zhang P., Richard P., Xu G., Dai X., Fang Z., Guo J.-G., Chen X.-L., Ding H. Absence of a Holelike Fermi Surface for the Iron-Based K0.8Fe1.7Se2 Superconductor Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 2011, vol. 106, p. 187001 doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.187001

16. Zhang Y., Yang L. X., Xu M., Ye Z. R., Chen F., He C., Xu H. C., Jiang J., Xie B. P., Ying J. J., Wang X. F., Chen X. H., Hu J. P., Matsunami M., Kimura S., Feng D. L. Nodeless superconducting gap in $A_xFe_2Se_2$ (A=K,Cs) revealed by angle–resolved photoemission spectroscopy. *Nature Materials*, 2011, vol. 10, pp. 273-277. doi: 10.1038/nmat2981

17. Wang F., Yang F., Gao M., Lu Z.-Y., Xiang T, Lee D.-H. The electron pairing of $K_xFe_{2-y}Se_2$. *Europhysics Letters A*, 2011, vol. 93, p. 57001. doi: 10.1209/0295-5075/93/57003

18. Kotliar G. Resonating valence bonds and *d*-wave superconductivity. *Physical Review B*, 1988, vol. 37, p. 3664. doi: 10.1103/PhysRevB.37.3664

19. Maiti S., Korshunov M. M., Maier T. A., Hirschfeld P. J., Chubukov A. V. Evolution of the Superconducting State of Fe-Based Compounds with Doping. *Physical Review Letters*, 2011, vol. 107, p. 147002. doi: 10.1103/PhysRevLett.107.147002

20. Müller K. A. Possible coexistence of *s*- and *d*-wave condensates in copper oxide superconductors. *Letters to Nature*, 1995, vol. 377, p. 133. doi: 10.1038/377133a0

21. Musaelan K., Betouras J., Chubukov A., Joynt R. Mixed-symmetry superconductivity in two-dimensional Fermi liquids. *Physical Review B*, 1995, vol. 53, no. 6, p. 3598. doi: 10.1103/PhysRevB.53.3598

22. Liu M., Xing D. Y., and Wang Z.D. Mixed ($s+id$)-wave order parameters in the Van Hove scenario. *Physical Review B*, 1997, vol. 55, p. 3181. doi: 10.1103/PhysRevB.55.3181

23. Lee W.-C., Zhang S.-C., Wu C. Pairing State with a Time-Reversal Symmetry Breaking in FeAs-Based Superconductors. *Physical Review Letters*, 2009, vol. 102, p. 217002. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.217002

24. Platt C., Thomale R., Honerkamp C., Zhang S.-C., Hanke W. Mechanism for a pairing state with time–reversal symmetry breaking in iron-based superconductors. *Physical Review B*, 2012, vol. 85, p. 180502(R). doi: 10.1103/PhysRevB.85.180502

25. Graser S., Maier T. A., Hirschfeld P. J., Scalapino D. J. Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides. *New Journal of Physics*, 2009, vol. 11, p. 025016.doi: 10.1088/1367-2630/11/2/025016

26. Maiti S., Hitschfield P. J. Collective modes in superconductors with competing *s*- and *d*-wave interactions // Physical Review B, 2015, vol. 92, p. 094506. doi: 10.1103/PhysRevB.92.094506

27. Akimenko A. I., Bobba F., Giubileo F., Gudimenko V. A., Scarfato A., Cucolo A. M. Evidence of s-Wave Subdominant Order Parameter in YBCO from Break Junction Tunneling Spectra. *arXiv:cond-mat/0606552*, 2006-2007. https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0606552.pdf (accessed October 11, 2017).

28. Gil'mutdinov V. F., Timirgazin M. A., Arzhnikov A. K. Simmetriya sverkhprovodyashchego parametra poryadka v t – t' odnozonnoy modeli na kvadratnoy reshetke [The symmetry of the superconducting order parameter within the $t-t'$ one-band model on the square lattice]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2016, vol. 18, no. 3, pp. 412-420.

29. Tinkham M. *Vvedenie v sverkhprovodimost'* [Introduction to superconductivity]. Moscow: Atomizdat Publ., 1980. 312 p.

30. Mineev V. P., Samokhin K. V. *Vvedenie v teoriyu neobychnoy sverkhprovodimosti* [Introduction to the theory of unusual superconductivity]. Moscow: MFTI Publ., 1998. 144 p.

31. Cooper L. N. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. *Physical Review*, 1956, vol. 104, p. 1189. doi: 10.1103/PhysRev.104.1189

32. Hybertsen M. S., Stechel E. B., Foulkes W. M. C., Schlüter M. Model for low-energy electronic states probed by x-ray absorption in high-T_c cuprates. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, p. 10032. doi: 10.1103/PhysRevB.45.10032

33. Szczeniak R., Durajski A. P. Electron-phonon pairing mechanism: cuprates with high value of the critical temperature. *arXiv:1206.5531v1*, 2012. doi: 10.12693/APhysPolA.126.A-92

34. Durajski A. P. Doping dependence of critical temperature for superconductivity induced by hole–phonon interaction. *Frontiers of Physics*, 2016, vol. 11, p. 117408. doi: 10.1016/j.physleta.2017.08.029

35. Inosov D. S., Park J. T., Charnukha A., Li Y., Boris A. V., Keimer B., Hinkov V. Crossover from weak to strong pairing in unconventional superconductors. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, p. 214520. doi: 10.1103/PhysRevB.83.214520

36. Pavarini E., Dasgupta I., Saha-Dasgupta T., Jepsen O., Andersen O. K. Band-Structure Trend in Hole-Doped Cuprates and Correlation with T_{cmax}. *Physical Review Letters*, 2001, vol. 87, no. 4, p. 047003. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.047003

37. Yu G., Li Y., Motoyama E. M., Greven M. A universal relationship between magnetic resonance and superconducting gap in unconventional superconductors. *Letter Nature Physics*, 2009, vol. 5, pp. 873-875. doi: 10.1038/nphys1426

38. Rømer A. T., Kreisel A., Eremin I., Malakhov M. A., Maier T. A., Hirschfeld P. J., Andersen B. M. Pairing symmetry of the one-band Hubbard model in the paramagnetic weak-coupling limit: A numerical RPA study. *Physical Review B*, 2015, vol. 92, p. 104505. doi: 10.1103/PhysRevB.92.104505

39. Kreisel A., Rømer A. T., Hirschfeld P. J., Andersen B. M. Superconducting Phase Diagram of the Paramagnetic One-Band Hubbard Model. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017, vol. 30, pp. 85-89. doi: 10.1007/s10948-016-3758-x

40. Yanigasawa T. Physics of the Hubbard model and high temperature superconductivity. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, vol. 108, p. 012010. doi: 10.1088/1742-6596/108/1/012010

41. Hlubina R. Phase diagram of the weak-coupling two-dimensional *t-t'* Hubbard model at low and intermediate electron density. *Physical Review* B, 1999, vol. 59, no. 14, p. 9600. doi: 10.1103/PhysRevB.59.9600

42. Šimkovic F., Liu X.-W., Deng Y., Kozik E. Ground state phase diagram of the repulsive fermionic *t-t'* Hubbard model on the square lattice from weak–coupling. *arXiv:1512.04271v1*, 2016. doi: 10.1103/PhysRevB.94.085106

Гильмутдинов Виталий Фаатович, аспирант ОТФ ФТИ УрО РАН,
тел. (3412)218988, e-mail: vitaliodestroyer@gmail.com

Тимиргазин Марат Аликович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ОТФ ФТИ УрО РАН, тел. (3412)218988, e-mail: timirgazin@gmail.com

Аржников Анатолий Константинович, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий ОТФ ФТИ УрО РАН, тел. (3412)216977, e-mail: arzhnikof@bk.ru

УДК 536.24:519.63

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННОГО ТЕПЛООБМЕНА ПРИ НЕРЕГУЛЯРНОМ РЕЖИМЕ ОХЛАЖДЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЗАГОТОВКИ ПОТОКОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СРЕДЫ В ВЕРТИКАЛЬНОМ КОЛЬЦЕВОМ КАНАЛЕ

[1,2]МАКАРОВ С. С., [1,3]ЛИПАНОВ А. М.,[1,2]КАРПОВ А. И.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
[3]Инстиут прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, 125047, г. Москва, Миусская пл., 4

АННОТАЦИЯ. Приводятся результаты численного моделирования сопряженного теплообмена при нерегулярном режиме охлаждения высокотемпературной металлической заготовки потоком газожидкостной среды в вертикальном кольцевом канале. Результаты получены на основе математической модели сопряженного теплообмена потока газожидкостной среды и металлического цилиндра в двухмерной нестационарной постановке, учитывающей симметричность течения потока охлаждающей среды относительно продольной оси цилиндра. Получены результаты расчетов параметров сопряженного теплообмена при охлаждении металлической заготовки цилиндрической формы ламинарным газожидкостным потоком с учетом парообразования в жидкости. Анализируется интенсивность изменения температуры сопрягаемых веществ, скорости потока газожидкостной среды, объемной концентрации пара в потоке жидкости, удельной массовой скорости парообразования в жидкости, скорости охлаждения металлической заготовки в зависимости от времени процесса охлаждения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сопряженный теплообмен, нерегулярный режим, охлаждение, металлическая заготовка, газожидкостная среда, численное моделирование.

ВЕДЕНИЕ

Важной проблемой в области теплофизики и теоретической теплотехники является обоснование закономерностей теплообмена при нерегулярных режимах охлаждения высокотемпературных металлических тел потоками газожидкостных сред. Решению этой проблемы посвящены многочисленные исследования тепломасообменных процессов, в частности, проводимые авторами статьи на основе математической модели сопряженного теплообмена.

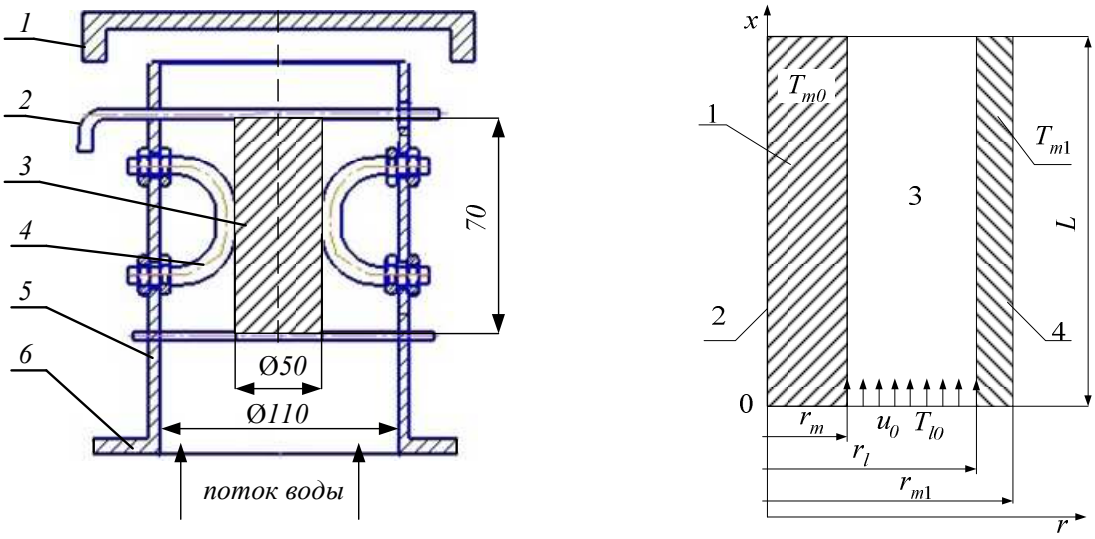
В работе [1] предложена математическая модель сопряженного теплообмена в гетерогенной системе «твердое тело–газожидкостная среда». Двухмерное поле температуры в жидкости и твердом теле определено при выполнении тепловых граничных условий IV рода на границе сопрягаемых сред. Произведен учет парообразования в жидкости у поверхности высокотемпературного металлического тела цилиндрической формы, охлаждаемого продольным потоком воды. Численный алгоритм применен для исследования теплообмена при охлаждении высокотемпературной металлической заготовки цилиндрической формы из конструкционной стали потоком газожидкостной среды [2, 3]. В работе [4] рассматривается обтекание газожидкостной средой сплошного высокотемпературного металлического цилиндра с переменным поперечным сечением. Результаты численных расчетов гидродинамических параметров течения газожидкостного потока при охлаждении металлического цилиндра получены с учетом парообразования в жидкости. Определены значения температур, скоростей потока, распределение концентрации пара в расчетной области кольцевого канала. Получены закономерности изменения температуры поверхности металлического цилиндра в зависимости от скорости потока газожидкостной среды. В работе [5] приводятся результаты численного моделирования теплообмена при охлаждении металлической заготовки из стали 30ХГСН2А.

Определены скорости охлаждения заготовки потоком газожидкостной среды. Получены закономерности изменения интенсивности охлаждения в зависимости от скорости движения заготовки противоположно потоку охлаждающей среды. В работе [6] приведены результаты численного моделирования, полученные на основе математической модели сопряженного теплообмена потока газожидкостной среды и металлического цилиндра в двухмерной нестационарной постановке, учитывающей симметричность течения потока охлаждающей среды относительно продольной вертикальной оси цилиндра. Проведена верификация результатов численного моделирования сопоставлением результатов численного моделирования с результатами натурного эксперимента.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы является численное моделирование на основе математической модели сопряженного теплообмена при охлаждении высокотемпературной металлической заготовки цилиндрической формы потоком газожидкостной среды в вертикальном кольцевом канале и проведение параметрических исследований изменения теплофизических параметров теплообмена при нерегулярном режиме охлаждения.

Как и в работе [6], металлическая заготовка представлена в виде сплошного цилиндра радиусом r_m, длиной L и начальной температурой T_{m0}, который охлаждается движущимся в кольцевом зазоре $r_l - r_m$ в направлении оси x потоком жидкости. Начальная скорость потока жидкости u_0 и температура T_{l0}. Внешнее металлическое кольцо имеет радиус r_{m1} и температуру T_{m1}. Физическая и расчетная схемы области моделирования приведены на рис. 1.



а)
1 – крышка; 2 – стержень; 3 – металлическая заготовка; 4 – направляющие; 5 – труба; 6 – фланец

б)
1 – металлический цилиндр; 2 – ось цилиндра; 3 – поток жидкости; 4 – внешняя стенка

Рис. 1. Физическая (*а*) и расчетная (*б*) схемы области моделирования

В работе [6] в неявной форме, аналогично [7, 8], был произведен учет влияния силы тяжести в уравнении, описывающим движение потока газожидкостной среды вдоль вертикальной оси, а учет работы действия силы тяжести в уравнении энергии отсутствовал.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Запишем исходную систему уравнений, где в явной форме выделим силу тяжести в уравнении движения (1) и учтем работу массовых сил в уравнении энергии (4), как это показано в [9]:

$$\rho\frac{\partial u}{\partial t}+\rho u\frac{\partial u}{\partial x}+\rho v\frac{\partial u}{\partial r}=-\rho g-\frac{\partial p}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\mu\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\mu\frac{\partial u}{\partial r} \quad (1)$$

$$\rho\frac{\partial v}{\partial t}+\rho u\frac{\partial v}{\partial x}+\rho v\frac{\partial v}{\partial r}=-\frac{\partial p}{\partial r}+\frac{\partial}{\partial x}\mu\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\mu\frac{\partial v}{\partial r}-\mu\frac{v}{r^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u)}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial(r\rho v)}{\partial r}=0 \quad (3)$$

$$\rho c\frac{\partial T}{\partial t}+\rho cu\frac{\partial T}{\partial x}+\rho cv\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{\partial}{\partial x}\lambda\frac{\partial T}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\lambda\frac{\partial T}{\partial r}-\dot{m}_v Q_v-\rho gu \quad (4)$$

$$\rho\frac{\partial Y_v}{\partial t}+\rho u\frac{\partial Y_v}{\partial x}+\rho v\frac{\partial Y_v}{\partial r}=\dot{m}_v \quad (5)$$

Здесь удельная массовая скорость парообразования $\dot{m}_v=(\rho c\Delta T)/(Q_v\Delta t)$, где

$$\Delta T=\begin{cases}0, \ \textit{если} \ T(t+\Delta t)<T_s\\ \left[T(t+\Delta t)-T_n(t)\right], \ \textit{если} \ T(t+\Delta t)>T_s\end{cases}$$ – перегрев жидкости; $T_n(t)=max[T(t);\ T_s]$.

Значение ΔT может принимать как положительное, так и отрицательное значение. В первом случае учитываются затраты тепловой энергии на фазовый переход жидкости в пар. Во втором случае учитывается тепловой эффект от конденсации пара в жидкость при условии, что в среде есть пар, т.е. $Y_v>0$. Таким образом, регулируется энергетический тепломассообменный баланс системы.

Уравнение энергии для металлического цилиндра и внешнего металлического кольца:

$$\rho_m c_m\frac{\partial T_m}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\lambda_m\frac{\partial T_m}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\lambda_m\frac{\partial T_m}{\partial r}. \quad (6)$$

Эффективные теплофизические параметры газожидкостной среды определяются согласно [10]:

$$\rho=\sum_2\rho_i Y_i;\ c=\sum_2 c_i\rho_i Y_i/\rho;\ \lambda=\frac{1}{2}\left[\sum_2 Y_i\lambda_i+\left(\sum_2\frac{Y_i}{\lambda_i}\right)^{-1}\right];\ \mu=\frac{1}{2}\left[\sum_2 Y_i\mu_i+\left(\sum_2\frac{Y_i}{\mu_i}\right)^{-1}\right];\ \sum_2 Y_i=1.$$

Начальные условия: $u=u_0$, $v=0$, $T_l=T_{l0}$, $T_m=T_{m0}$, $T_{m1}=T_{l0}$.

Граничные условия:

$x=0$: $0<r<r_m$, $\quad \frac{\partial T}{\partial x}=0$

$r_m<r<r_l$, $\quad T=T_{l0}$, $u=u_0$, $v=0$, $Y_v=0$, $\frac{\partial p}{\partial x}=0$

$r_l<r<r_{m1}$, $\quad \frac{\partial T}{\partial x}=0$

$x=L$: $0<r<r_m$ $\quad \frac{\partial T}{\partial x}=0$

$r_m<r<r_l$ $\quad \frac{\partial T}{\partial x}=0$, $\frac{\partial u}{\partial x}=0$, $\frac{\partial v}{\partial x}=0$, $\frac{\partial Y_V}{\partial x}=0$, $p=0$

$r_m<r<r_{m1}$ $\quad \frac{\partial T}{\partial x}=0$,

$0 < x < L:\ r = 0 \qquad \dfrac{\partial T}{\partial r} = 0$

$$r = r_m, \quad -\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial r} = -\lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial r},\ T_m = T_l,\ u = 0,\ v = 0,\ \frac{\partial Y_v}{\partial r} = 0$$

$$r = r_l \quad -\lambda_{m1} \frac{\partial T_{m1}}{\partial r} = -\lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial r},\ T_{m1} = T_l,\ u = 0,\ v = 0,\ \frac{\partial Y_v}{\partial r} = 0$$

$$r = r_{m1}: \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0.$$

Локальную скорость охлаждения в объеме металлической заготовки будем определять так:

$$V_m = \frac{\left| T_m(t + \Delta t) - T_m(t) \right|}{\Delta t}. \tag{7}$$

Система дифференциальных уравнений (1) – (6) решается методом контрольного объема. Параметры поля течения (1) – (3) рассчитываются применяемым при моделировании течений жидкости алгоритмом SIMPLE. Дифференциальные уравнения приводятся к системе линейных алгебраических уравнений и решаются итерационно методом Гаусса–Зейделя с использованием коэффициента нижней релаксации. Для проведения расчетов используется сгущающаяся сетка у сопрягаемой границы «металлический цилиндр–жидкость», «жидкость – внешняя металлическая стенка» со стороны жидкости и металла. Уравнение (7) решается после нахождения значений температур на каждом временном шаге.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сопоставим результаты численного моделирования с результатами натурного эксперимента [11] по кривой охлаждения поверхности образца из стали ШХ4, имеющего размеры $r_m = 0{,}025$ м, $r_l = 0{,}55$ м, $r_{m1} = 0{,}06$ м, $L = 0{,}07$ м, $T_{m0} = 700$ °С как это производилось в работе [6]. Начальная температура потока воды $T_{l0} = 20$ °С. Начальная температура внешней металлической стенки $T_{m1} = T_{l0}$, материал внешнего кольца – сталь 12Н18Н9Т. Начальная скорость потока воды $u_0 = 1{,}1$ м/с.

Проведем анализ уравнения энергии (4) на предмет влияния работы силы тяжести на распределение энергетических показателей сопряженного теплообмена при охлаждении металлической заготовки потоком газожидкостной среды. Будем считать, что для рассматриваемого случая энергия, затраченная на фазовый переход парообразования в жидкости, является заведомо большей, чем энергия, затраченная на работу силы тяжести. Запишем величины, входящие в уравнение энергии (4), в безразмерной форме.

Введем $t = L/u$, где t – время; L – характерный размер; u – скорость.

Имеем: $\rho u c \dfrac{T}{L} + \rho u c \dfrac{T}{L} = \lambda \dfrac{T}{L^2} + \dfrac{1}{L}\dfrac{1}{L} L \lambda \dfrac{T}{L} + \rho u g$.

Отнесем правую часть уравнения к комплексу $\rho u c \dfrac{T}{L}$, тогда для потока воды, движущегося в кольцевом канале со скоростью ~1 м/с, запишем:

$$\frac{\lambda \frac{T}{L^2}}{\rho u c \frac{T}{L}} = \frac{\lambda}{c} \frac{1}{L \rho u} = \frac{a}{Lu} \approx \frac{1{,}4 \cdot 10^{-7}}{10^{-3} \cdot 1} \approx 1{,}4 \cdot 10^{-4};\ \frac{\rho u g}{\rho u c \frac{T}{L}} = \frac{Lg}{cT} \approx \frac{10^{-3} \cdot 10}{4200 \cdot 700} \approx 3{,}4 \cdot 10^{-9}.$$

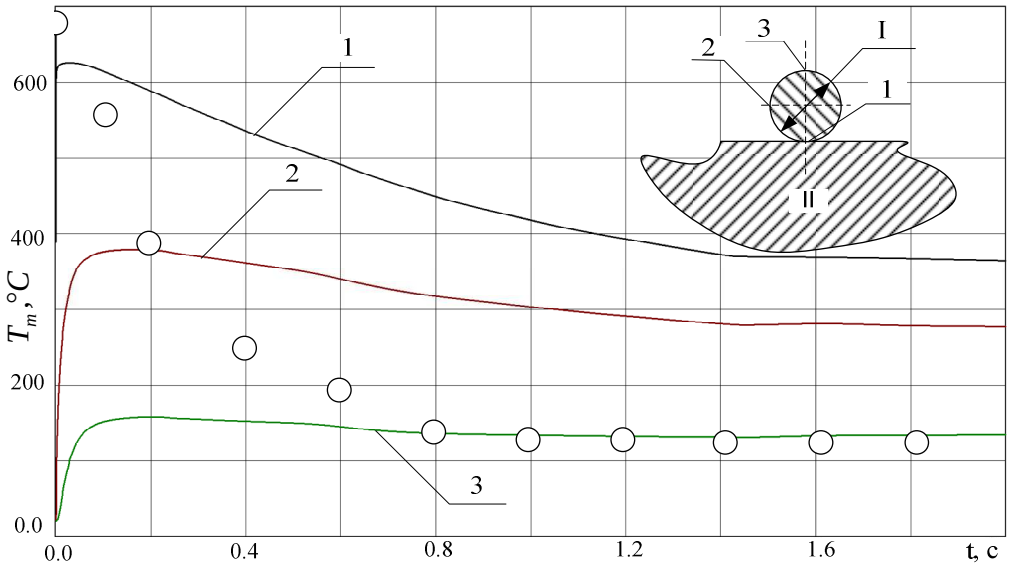
При этом величина $L = 10^{-3}$ м выбрана как характерный размер, определяющий зону интенсивного теплообмена в жидкости у поверхности цилиндра.

Если за характерный размер принять длину канала $L = 7\cdot 10^{-2}$ м, тогда имеем:

$$\frac{\lambda \frac{T}{L^2}}{cu\rho \frac{T}{L}} = \frac{\lambda}{c}\frac{1}{L\rho u} = \frac{a}{Lu} \approx \frac{1,4\cdot 10^{-7}}{0,7\cdot 10^{-2}\cdot 1} \approx 2\cdot 10^{-5}; \quad \frac{\rho ug}{\rho uc\frac{T}{L}} = \frac{Lg}{cT} \approx \frac{0,7\cdot 10^{-2}\cdot 10}{4200\cdot 700} \approx 2,4\cdot 10^{-8}.$$

Видно, что чем больше L, тем существенней будет вклад работы силы тяжести. Однако в данном случае он на несколько порядков меньше вклада первого и второго слагаемого в правой части уравнения (4).

На рис. 2 приведены значения температуры в расчетных точках при расположении электрода термопары, приваренной к поверхности в средней части металлического цилиндра, рис. 1, *а*.



○ – данные эксперимента [11];
I – электрод термопары диаметром 0,2 мм; II – охлаждаемый металлический цилиндр.
Значение температур: 1 – на поверхности цилиндра; 2 – в центре термопары;
3 – на поверхности термопары

Рис. 2. Температура поверхности в средине цилиндра

Видно, что значения температуры, рассчитанной по предлагаемой модели в данной статье, с учетом работы силы тяжести в уравнении (4), не изменились и повторяют значения температур в этих же точках, рассчитанные по модели без учета работы силы тяжести, приведенной в работе [6].

Таким образом, будем считать, что вклад работы силы тяжести в рассматриваемом случае не значителен и при принятой постановке и начальных условиях оказывает несущественное влияние на распределение энергетических параметров при охлаждении газожидкостной средой заготовки в рассматриваемом кольцевом канале.

Для дальнейшего исследования примем, что материал цилиндра сталь 12Н18Н9Т, геометрические размеры цилиндра: $r_m = 0,015$ м, $r_l = 0,025$ м, $r_{m1} = 0,03$ м, $L = 0,1$ м. Начальная температура $T_{m0} = 840$ °С. Начальная температура потока воды $T_{l0} = 20$ °С. Теплофизические параметры потока зависят от изменения температуры. Время расчета 2 с.

Интерес представляет определение закономерностей распределения по времени в сопряженной области теплообмена параметров, характеризующих нерегулярный режим охлаждения высокотемпературной заготовки цилиндрической формы в зависимости от скорости течения газожидкостной среды. На рис. 3 – 6 представлены результаты расчета распределения физических величин при охлаждении металлического цилиндра со скоростью потока газожидкостной среды равной $u_0 = 0,1$ м/с и $u_0 = 1$ м/с.

На рис. 3 приведено распределение температуры в сопряженной области теплообмена металлического цилиндра и потока воды. Видно, что с увеличением скорости потока в десять раз температура поверхности снижается интенсивней в среднем до трех раз. При этом толщина прогретого слоя жидкости уменьшается на 12 %.

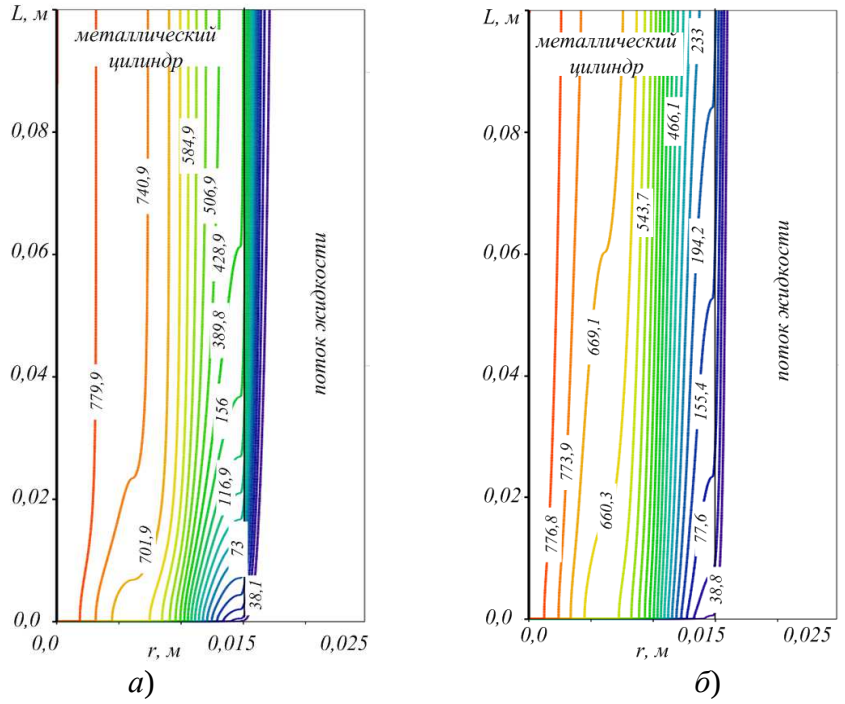


Рис. 3. Температурное поле сопряженной области теплообмена: *а*) $u_0 = 0{,}1$ м/с; *б*) $u_0 = 1$ м/с

На рис. 4 приведено поле продольной компоненты скорости потока газожидкостной среды в кольцевом канале. Как видно из результатов расчета, с увеличением скорости потока динамический пограничный слой становится тоньше в среднем на 5 %, а основная масса жидкости двигается со скоростью равной начальной.

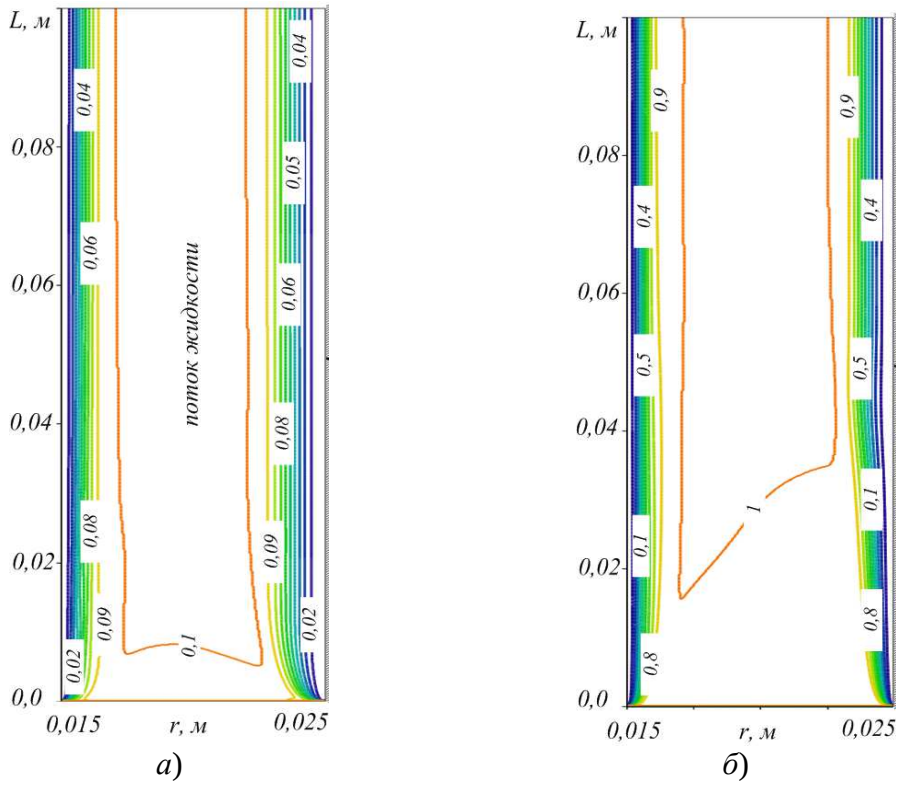


Рис. 4. Поле скорости жидкости в кольцевом канале: *а*) $u_0 = 0{,}1$ м/с; *б*) $u_0 = 1$ м/с

На рис. 5 представлено поле распределения значений объемной концентрации пара в потоке воды у поверхности цилиндра. Из результатов расчета видно, что при меньшей скорости потока воды (рис. 5, *а*) образуется более толстый паровой слой, рост которого направлен от поверхности к центру потока. Распределение концентраций пара в потоке имеет вид гладких линий, направленных по потоку жидкости.

При увеличении скорости потока жидкости (рис. 5, *б*) концентрация пара у поверхности снижается в ~ 3,5 раза и имеет неравномерный волнообразный профиль. Увеличение скорости потока жидкости приводит к более быстрому исчезновению пара в пристеночной области охлаждения.

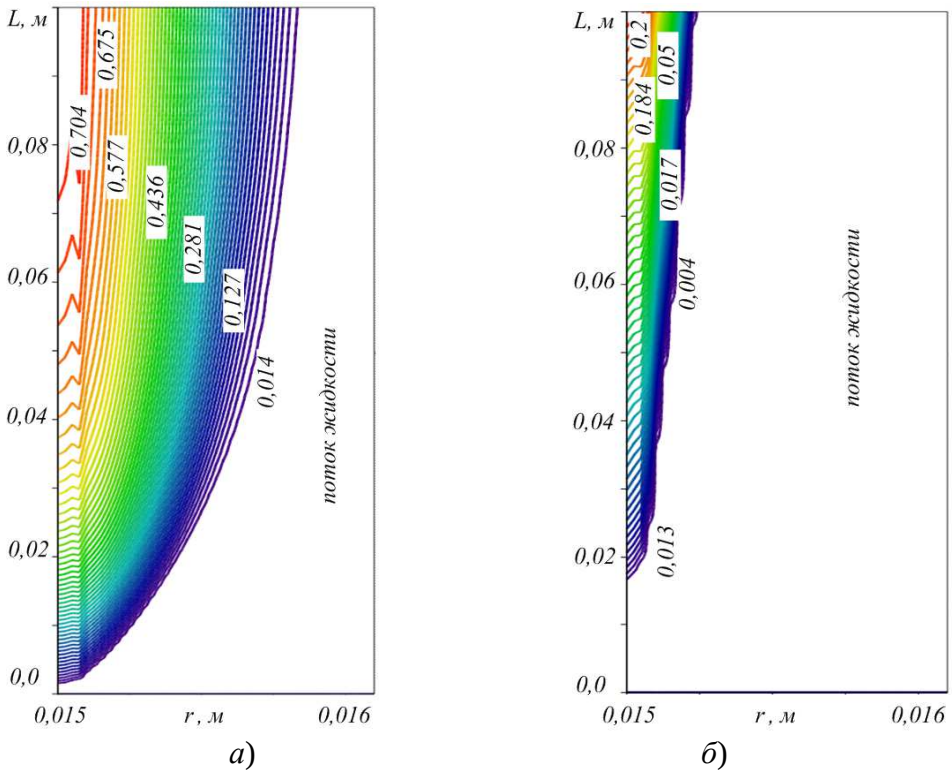
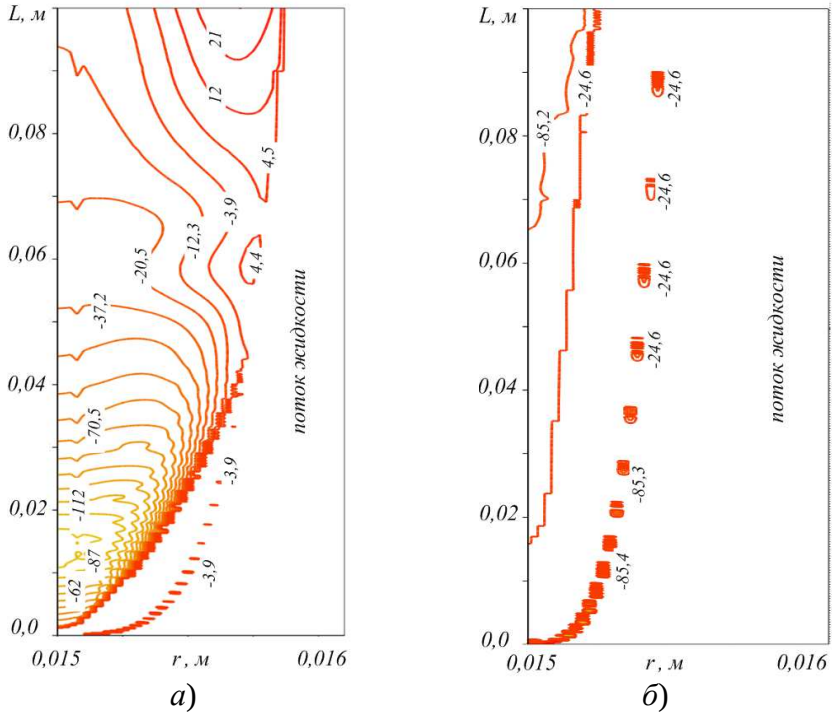


Рис. 5. Объемная концентрация пара в жидкости:
а) $u_0 = 0{,}1$ м/с; *б*) $u_0 = 1$ м/с

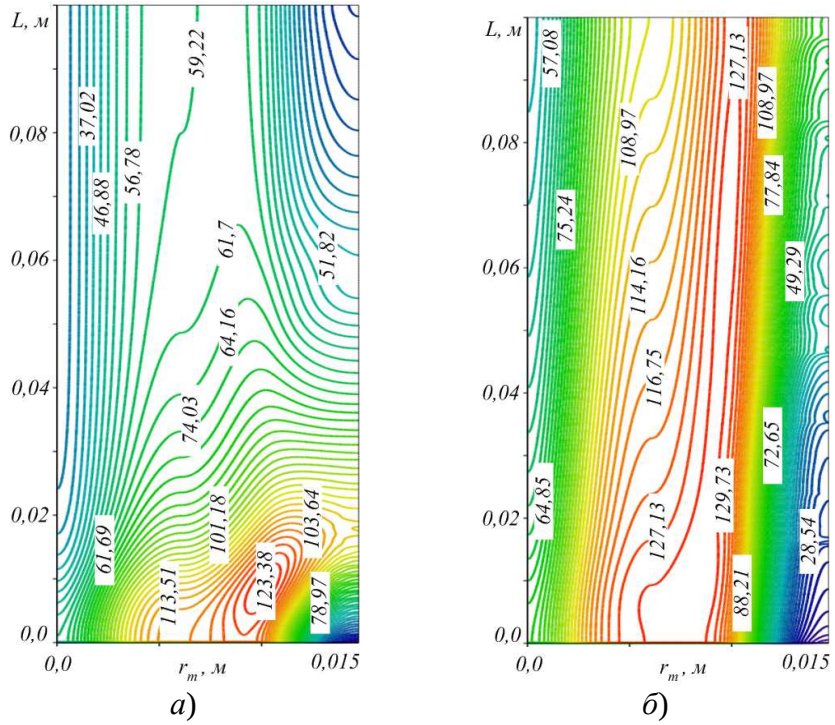
На рис. 6 представлены результаты расчета удельной массовой скорости парообразования в потоке воды у охлаждаемой поверхности металлического цилиндра. Из рис. 6 видно, что за расчетное время в потоке воды величина удельной массовой скорости парообразования в основном имеет отрицательные значение. Физически это означает, что процесс образования пара отсутствует. При этом, если при малой скорости (рис. 6, *а*) за расчетное время парообразование имеет место на выходном участке охлаждения, то с увеличением скорости потока (рис. 6, *б*) жидкости процесс образование пара не наблюдается.

На рис. 7 приведено поле локальной скорости охлаждения в объеме металлической заготовки. Видно, что при нерегулярном режиме охлаждения распределение локальных скоростей охлаждения в объеме металлической заготовки происходит неравномерно. При меньшей скорости потока охлаждающей среды скорость охлаждения имеет очаговый характер (рис. 7, *а*) на начальном участке контакта с охлаждающей средой. При увеличении скорости потока видно, что картина распределения локальных скоростей охлаждения в объеме металла становится более равномерной по сечению (рис. 7, *б*). При этом скорости охлаждения выравниваются и имеют один порядок по длине расчетной области. Видно, что фронт охлаждения смещается к оси заготовки, а средняя скорость охлаждения объема метала составляет около 100 °С/с.



а) *б*)

Рис. 6. Удельная массовая скорость парообразования в жидкости: *а*) $u_0 = 0{,}1$ м/с; *б*) $u_0 = 1$ м/с



а) *б*)

Рис. 7. Скорость охлаждения заготовки: *а*) $u_0 = 0{,}1$ м/с; *б*) $u_0 = 1$ м/с

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты численного моделирования сопряженного теплообмена при нерегулярном режиме охлаждения высокотемпературной металлической заготовки цилиндрической формы охлаждаемой продольным потоком жидкости в вертикальном канале с учетом описания парообразования в потоке жидкости имеют удовлетворительную сходимость с результатами натурного эксперимента [11], а также не противоречат экспериментальным данным, полученным при охлаждении высокотемпературной металлической заготовки из стали 40Х потоком недогретой воды в работе [12].

Проведенные параметрические расчеты позволяют оценить динамику изменения теплофизических и гидродинамических параметров веществ по времени процесса охлаждения. При принятой постановке задачи и исходных данных, вклад работы силы тяжести в распределение энергетических показателей сопряженного теплообмена при охлаждении металлической заготовки потоком газожидкостной среды являлся несущественным. Разработанная модель может быть применена в многообразии технических приложений, связанных с процессом охлаждения высокотемпературных металлических тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липанов А. М., Макаров С. С., Карпов А. И., Макарова Е. В. Численное исследование охлаждения высокотемпературного металлического цилиндра потоком газожидкостной среды // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т 24, №1. С. 53-60.
2. Makarov S. S., Dement'yev V. B., Makarova E. V. Mathematical modeling of cooling high - temperature cylindrical workpieces // Procedia Engineering, 2016, vol. 150, pp. 393-399.
3. Макаров С. С. Численное моделирование процесса охлаждения металлического цилиндра потоком газожидкостной среды, двигающимся горизонтально в кольцевом канале // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17, № 2. С. 324-331.
4. Makarov S. S., Dement'yev V. B., Makhneva T. M. Numerical simulation of the flow of a gas-liquid medium in a circular channel at cooling a high-temperature metal cylinder with a variable cross-section // MATEC Web of Conferences, 2017, vol. 129, no. 03007, 4 p.
5. Макаров С. С., Дементьев В. Б. Численное моделирование теплообмена при охлаждении высокотемпературной металлической заготовки из стали 30ХГСН2А // Наукоёмкие технологии в машиностроении. 2017. № 9(75). С. 3-8.
6. Lipanov A. M., Makarov S. S., Karpov A. I. Numerical simulation of the heat transfer at cooling a high-temperature metal cylinder by a flow of a gas-liquid medium // Journal of Physics: Conference Series 891, 2017, p. 012036.
7. Исаченко В. П. Теплообмен при конденсации. М.: Энергия, 1977. 240 с.
8. Исаченко В. П., Курнышев В. И. Струйное охлаждение. М. : Энергоатомиздат, 1984. 216 с.
9. Липанов А. М. Теоретическая гидромеханика ньютоновских сред. М. : Наука. 2011. 551 с.
10. Варнатц Ю., Маас У., Дибл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / пер. с англ. Г.Л. Агафонова, под ред. П.А. Власова. М.: Физматлит, 2003. 352 с.
11. Кузнецова Н. Ю. Особенности и условия эффективного применения организованных потоков воды в качестве закалочной среды при термической обработке стали : дисс. канд. техн. наук. М., 2002. 225 с.
12. Макаров С. С., Чекмышев К. Э. Экспериментальное исследование охлаждения высокотемпературной металлической заготовки из стали 40Х // Наукоёмкие технологии в машиностроении. 2017. № 12(78). С. 3-7.

NUMERICAL MODELING OF CONJUGATE HEAT EXCHANGE UNDER THE NON-REGULAR COOLING MODE OF HIGH-TEMPERATURE METALLIC PREPARATION BY A FLOW OF A GAS-LIQUID MEDIUM IN A VERTICAL RING CHANNEL

[1,2]Makarov S. S., [1,3]Lipanov A.M., [1,2]Karpov A. I.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Udmurt State University, Izhevsk, Russia
[3]Keldysh Institute of Applied Mathematics RAS, Moscow, Russia

SUMMARY. The results of numerical simulation of the conjugate heat transfer in the case of an irregular cooling regime of a high-temperature metal billet by a gas-liquid medium flow in a vertical annular channel are presented. The results are obtained on the basis of the mathematical model of the conjugate heat transfer of the flow of a gas-liquid medium and a metal cylinder in a two-dimensional nonstationary formulation, taking into account the symmetry of the flow of a cooling medium relative to the longitudinal axis of the cylinder. To solve the system of differential equations, the control volume method is used. The parameters of the flow of the cooling medium are calculated by the SIMPLE algorithm. For the iterative solution of systems of linear algebraic equations, the Gauss-Seidel method with lower relaxation was used. For calculations, a grid is used that has a condensing profile at the boundaries of the metal cylinder-liquid, liquid-the outer metal ring, on the liquid and metal side. Regulation of the heat and mass exchange balance of the system during steam generation is based on the energy model of the heat balance. The results of calculating the parameters of the conjugate heat transfer during cooling of a metal billet of a cylindrical shape with a laminar gas-liquid flow are taken into account, taking into account vapor formation in the liquid. The intensity of

changes in the temperature of the conjugated substances, the flow rate of the gas-liquid medium, the volume concentration of the vapor in the liquid flow, the specific mass rate of vaporization in the liquid, and the rate of cooling of the metal billet are analyzed as a function of the cooling process time.

KEYWORDS: conjugate heat transfer, irregular regime, cooling, metal blank, gas-liquid medium, numerical simulation.

REFERENCES

1. Lipanov A. M., Karpov A. I., Makarova E. V. Simulation study of a hot metal cylinder cooling by gas-liquid flow. *Thermophysics and Aeromechanics*, 2017, vol. 24, no. 1, pp. 53-60. doi: 10.1134/S0869864317010061

2. Makarov S. S., Dement'yev V. B., Makarova E. V. Mathematical modeling of cooling high - temperature cylindrical workpieces. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 150, pp. 393-399. doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.734

3. Makarov S. S. Chislennoe modelirovanie processa ohlazhdeniya metallicheskogo cilindra potokom gazozhidkostnoj sredy, dvigayushchimsya gorizontal'no v kol'cevom kanale [Numerical simulation of cooling process for metal cylinder by gas-liquid medium flow moving horizontally in annular channel]. *Nauchno-tekhnicheskij vestnik informacionnyh tekhnologij, mekhaniki i optiki* [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics], 2017, vol. 17, no. 2, pp. 324-331. doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-2-324-331

4. Makarov S. S., Dement'yev V. B., Makhneva T. M.Numerical simulation of the flow of a gas-liquid medium in a circular channel at cooling a high-temperature metal cylinder with a variable cross-section. *MATEC Web of Conferences*, 2017, vol. 129, no. 03007, 4 p. https://doi.org/10.1051/matecconf/201712903007

5. Makarov S. S., Dement'ev V. B. Chislennoe modelirovanie teploobmena pri ohlazhdenii vysokotemperaturnoj metallicheskoj zagotovki iz stali 30HGSN2A [Numerical simulation of heat exchange at cooling of high-temperature metal blank made of steel ChGSN2A]. *Naukoyomkie tekhnologii v mashinostroenii* [Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering], 2017, no. 9(75). pp. 3-8. doi: 10.12737/article_59ae90c53930e5.50040191

6. Lipanov A. M., Makarov S. S., Karpov A. I. Numerical simulation of the heat transfer at cooling a high-temperature metal cylinder by a flow of a gas-liquid medium. *Journal of Physics: Conference Series 891*, 2017, p. 012036. https://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012036

7. Isachenko V. P. *Teploobmen pri kondensacii* [Heat transfer during condensation]. Moscow: Energiya Publ., 1977. 240 p.

8. Isachenko V. P., Kurnyshev V. I. *Strujnoe ohlazhdenie* [Jet cooling]. Moscow: Energoatomizdat Publ., 1984, 216 p.

9. Lipanov A. M. *Teoreticheskaya gidromehanika nyutonovskih sred* [Theoretical Fluid Newtonian fluids]. Moscow: Nauka Publ., 2011. 551 p.

10. Warnatz J., Maas U., Dibble R. W. *Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. 378 p.

11. Kuznecova N. Yu. *Osobennosti i usloviya ehffektivnogo primeneniya organizovannyh potokov vody v kachestve zakalochnoj sredy pri termicheskoj obrabotke stali* [Peculiarities and conditions of the effective use of organized water flows as a hardening medium at the thermal processing of steel: dissertation of the candidate of technical sciences]. Moscow, 2002. 225 p.

12. Makarov S. S., Chekmyshev K. E. Ehksperimental'noe issledovanie ohlazhdeniya vysokotemperaturnoj metallicheskoj zagotovki iz stali 40Kh [Experimental investigation of high-temperature 40H steel blank cooling] *Naukoyomkie tekhnologii v mashinostroenii* [Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering], 2017, no. 12(78), p. 3-7. doi: 10.12737/article_5a313b637d37c8.44867396

Макаров Сергей Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, доцент кафедры «РЭНГМ» УдГУ mail: ssmak15@mail.ru

Липанов Алексей Матвеевич, доктор технический наук, профессор, академик РАН, главный научный сотрудник Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, главный научный сотрудник ИМ УрО РАН e-mail: aml35@yandex.ru

Карпов Александр Иванович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физико-химической механики ИМ УрО РАН, заведующий кафедрой вычислительной механики УдГУ, e-mail: karpov@udman.ru

УДК 544.171. 44

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

[1,2] КОДОЛОВ В. И., [1,3] ТРИНЕЕВА В. В., [1,2] КОПЫЛОВА А. А., [1,4] МУСТАКИМОВ Р. В., [1,2] ПИГАЛЕВ С. А., [1,5] ТЕРЕБОВА Н. С., [1,3] МАХНЕВА Т. М., [1,5] ШАБАНОВА И. Н.

[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
[4] Научно-инновационный центр ОАО «Ижевский электромеханический завод – КУПОЛ», 426000, г. Ижевск, ул. Песочная, 3
[5] Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, Кирова, 132

АННОТАЦИЯ. Дано обоснование условий проведения механохимической модификации медь- и никель/углеродных нанокомпозитов такими веществами, как силикагель (кремнезем), полифосфат аммония (полифосфорная кислота), сульфит аммония (сера). Приведены результаты исследований структуры модифицированных металл/углеродных нанокомпозитов с помощью, рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК спектроскопии, а также просвечивающей электронной микроскопии. При этом определены изменения в атомном магнитном моменте металлов при введении кремния, фосфора и серы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: механохимическая модификация, металл/углеродные нанокомпозиты, окислительно-восстановительный синтез, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомный магнитный момент, рентгенография, ИК спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Существует несколько возможных способов модификации наноструктур и наносистем. По прочности связи процессы взаимодействия с наноструктурами могут быть с образованием ковалентных связей и за счет образования координационных связей или дисперсионного взаимодействия. Эти процессы реализуются при воздействии на наноразмерные структуры веществ из газовой или жидкой фазы, а в нашем случае путем совместного перетирания веществ с нанокомпозитами в присутствии активной среды. При этом происходит механохимическое взаимодействие, включающее окислительно-восстановительный процесс.

В качестве исходных реагентов для исследования окислительно-восстановительных синтезов медь- и никель- углеродных нанокомпозитов, содержащих кремний, фосфор, серу применялись паспортизованные и охарактеризованные металл/углеродные нанокомпозиты, произведенные на предприятии ОАО «Ижевский электромеханический завод - КУПОЛ» [1], а также вещества – полифосфат аммония (полифосфорная кислота), сера, сульфит аммония, кремнезем (силикагель).

О МЕТОДЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Металл/углеродные нанокомпозиты представляют собой, согласно [2], металлсодержащие кластеры с увеличенным атомным магнитным моментом металла, которые находятся в оболочке из углеродных волокон, ассоциированных с кластерами (рис. 1).

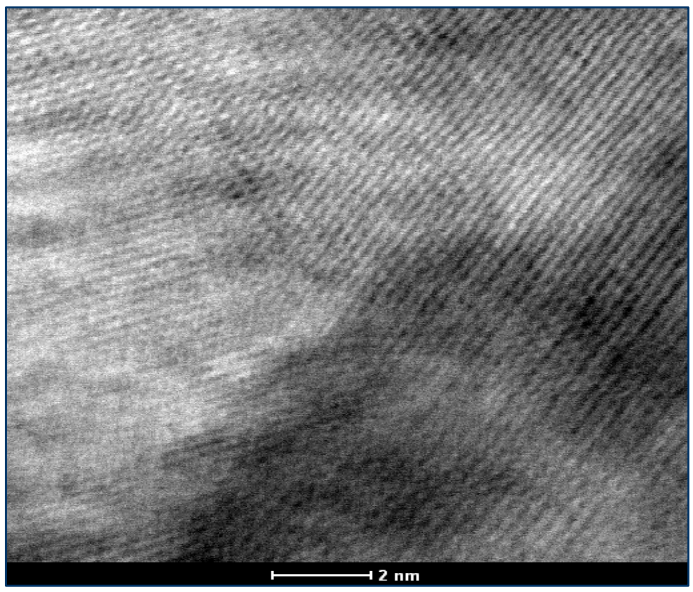


Рис. 1. Изображение структуры медь/углеродного композита, полученное ПЭМ высокого разрешения

В свою очередь, углеродные волокна содержат фрагменты полиена и карбина, содержащих неспаренные электроны. Такое представление о нанокомпозитах вытекает из анализа и сопоставления результатов их исследования с помощью рентгенографии, Рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомной силовой микроскопии (АСМ).

Наличие активных ненасыщенных связей и неспаренных электронов в углеродной оболочке металл/углеродных нанокомпозитов создают возможность их модификации за счет процессов присоединения и окислительно-восстановительных процессов. Поэтому взаимодействие веществ, в которых элементы (Si и P) имеют наивысшую степень окисления (+4 и +5) с таким электрононасыщенным веществом, как металл/углеродный нанокомпозит, вполне очевидно. Упрощенная схема восстановления может быть представлена в виде схемы:

НК (-δ, или ∑e) + P^{+5} → НК -- P^{+3} (P^{+2}, P^{0})

НК (-δ, или ∑e) + Si^{+4} → НК --Si^{0} (Si^{+2})

Механизм предложен на основе представлений химической мезоскопики о транспорте электронов через наночастицу (кластер металла) от одного к другому берегу (стенок нанореактора) (рис. 2).

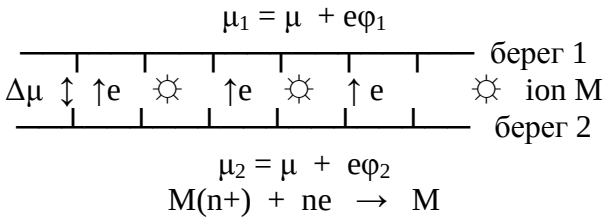


Рис. 2. Схема транспорта электронов и механизма окислительно-восстановительных реакций в нанореакторах

Химическая активность полученных наногранул определяется при взаимодействии их с полярными веществами, содержащими р-элементы с положительными степенями окисления, например, окисленные Si, P, S.

Процесс получения модифицированных металл/углеродных нанокомпозитов заключается в совместном перетирании в механической ступке частиц медь- или никель/углеродных нанокомпозитов с соответствующими элемент (кремний-, фосфор-

или серу) содержащими веществами (ЭсВ). В качестве кремнийсодержащих веществ использовались кремнезем или силикагель. Фосфорсодержащие вещества были представлены полифосфатом аммония или полифосфорной кислотой. Из серосодержащих соединений применяли серу или сульфит аммония. При этом активной добавкой в реакционной смеси являлась дистиллированная вода в количестве 1 – 5 мл (в зависимости от массы твердых веществ, взятых в реакцию). Соотношение реагентов (нанокомпозитов и элементсодержащих веществ) варьировалось: 1(НК) к 0,5(ЭсВ); 1(НК) к 1(ЭсВ); 1(НК) к 1,5(ЭсВ).

Механохимический процесс проводится в течение двух-трех минут в механической ступке при проведении работы, достаточной для осуществления окислительно-восстановительной реакции с внедрением соответствующих элементов в оболочки нанокомпозитов. При этом расчетным путем (по формуле Колмогорова-Аврами) определена продолжительность процесса. Для расчета энергии измельчения частиц использованы формулы Ребиндера и Бонда. В результате механохимического процесса образуется ксерогель, который подсушивают в сухожаровом шкафу при температуре не более 75 ^{o}C до полного испарения влаги. Затем подсушенный порошок механохимическим методом активируют с целью подготовки образцов для всестороннего исследования методами рентгенографии, ИК спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Для исследования механизма модификации поверхности медь/углеродных наноструктур применен ранее разработанный метод [3]. Для изучения механизма образования химической связи между атомами металла, углерода, кремния, фосфора, серы в рассматриваемых системах исследовались спектры внутренних уровней C1s, O1s, Cu3s, Si2p, P2p, S2p. На рис. 3 представлены Cu3s–спектры наноструктур, модифицированных химическими группировками, содержащими р-элементы (Si, P, S).

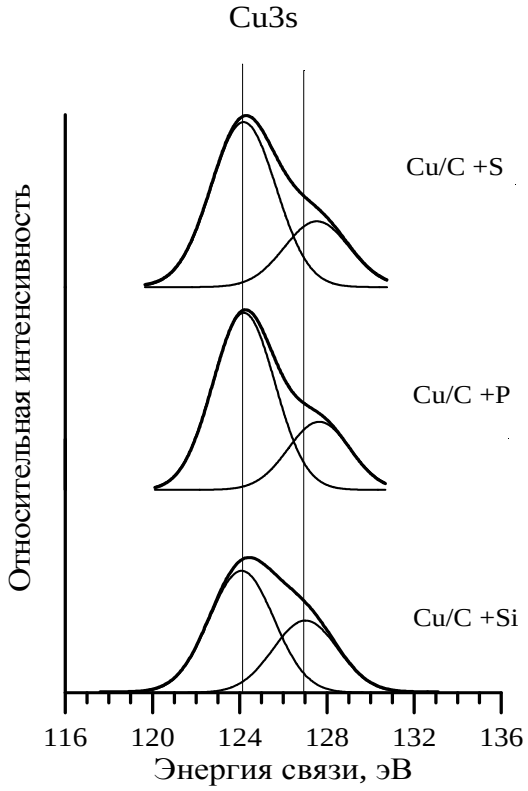


Рис. 3. Рентгеноэлектронные Cu3s-спектры наноструктур модифицированных р-элементами

В более ранних работах [3] показано, что в медь/углеродных нанокомпозитах появляется атомный магнитный момент меди. Как показано в табл. 1 при модификации изменяется ближнее окружение атомов Cu и их химическая связь. Атомный магнитный момент Cu увеличивается по сравнению с немодифицированными нанокомпозитами. Наибольшее значение атомного магнитного момента наблюдается при прививке к медь/углеродным наноструктурам атомов Si и меньшее увеличение магнитного момента достигается при модификации соответствующих наноструктур атомами P и S. Это связано с увеличением заполнения p-оболочки атомов p-элементов при переходе от Si к S и уменьшением степени гибридизации d-электронов атомов переходного металла с p-электронами атомов p-элементов [4, 5]. Подобные результаты по изменению магнитных характеристик получены для атомов металлов никеля и железа (табл. 1).

Таблица 1

Параметры Me3s-спектров и атомные магнитные моменты на атомах d-металла в изученных наноструктурах

Образец	I_2/I_1	Δ, эВ	μ_{Ni}, μ_B	μ_{Cu}, μ_B	μ_{Fe}, μ_B
$Ni3s_{crystal}$	0,15	4,3	0,5		
$Ni3s_{nano\ немод}$	0,32	3,0	1,8		
$Ni3s_{nano(Si)мод}$	0,80	3,8	4,0		
$Ni3s_{nano(P)мод}$	0,60	3,6	3,0		
$Ni3s_{nano(S)мод}$	0,56	4,0	2,8		
$Cu3s_{nano\ немод}$	0,20	3,6		1,3	
$Cu3s_{nano(Si)мод}$	0,60	3,0		3,0	
$Cu3s_{nano(P)мод}$	0,42	3,6		2,0	
$Cu3s_{nano(S)мод}$	0,40	3,6		1,8	
$Fe3s_{crystal}$	0,42	3,9			2,2
$Fe3s_{nano(P)мод}$	0,50	4,0			2,5
$Fe3s_{nano(P\ 2)мод}$	0,60	4,0			3,2

Примечание. I_2/I_1 — отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления, Δ — энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s-спектрах чистых металлов и немодифицированных и модифицированных нанокомпозитов.

В соответствии с P2p спектром (рис. 4), фосфор в фосфорсодержащей медь/углеродной наноструктуре меняет свою степень окисления с +5 до 0. Энергия связи P2p изменилась от 135 эВ, соответствующей PO_4 группе, до 129 эВ для P^0. По соотношению пиков можно предположить, что процесс происходит на 90 %. Это может свидетельствовать о его сильном взаимодействии с медью.

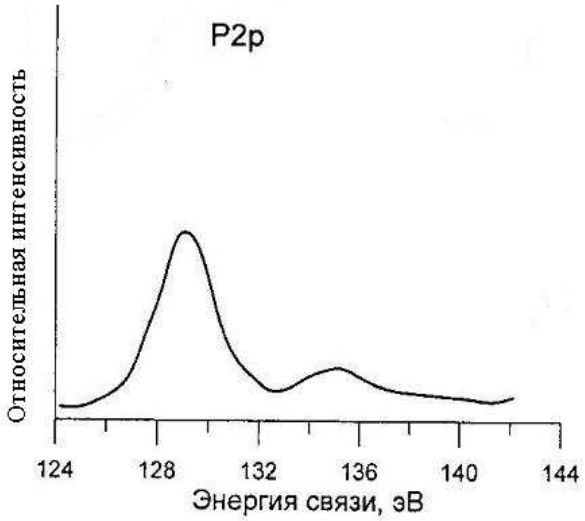


Рис. 4. Рентгеноэлектронный P2p –спектр Cu/C нанокомпозита (НК), модифицированного полифосфатом аммония (ПФА) в соотношении 1:1

Спектр C1s этого нанокомпозита (рис. 5, *б*) отличается от немодифицированного НК по относительной интенсивности составляющей С–Н (она меньше) и соотношению составляющих sp^2 и sp^3 гибридизации атомов углерода. Интенсивность составляющей С-Н в спектре модифицированного нанокомпозита на 15 % ниже соответствующего значения медь/углерод-ного нанокомпозита. Следовательно, можно сделать предположение о толщине фосфорсодержащего слоя в модифицированном нанокомпозите. При этом соотношение относительных интенсивностей составляющих sp^2 и sp^3 для модифицированного нанокомпозита не значительно (на 11 %) увеличивается, что можно связать с увеличением наногранулы и приобретением ею более округлой формы.

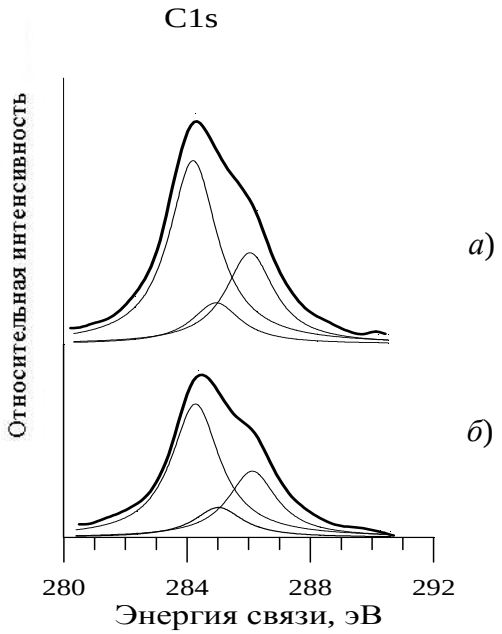


Рис. 5. Рентгеноэлектронные C1s-спектры: *а*) C1s-спектр медь/углеродного НК: *б*) C1s-спектр модифицированного медь/углеродного нанокомпозита

Подобные исследования проведены [4, 5] с медь- и никель/углеродными нанокомпозитами, модифицированными кремнийсодержащими веществами. Спектры Si2p и C1s для Cu/C нанокомпозита, модифицированного кремнеземом при соотношении 1:1, приведены на рис. 6.

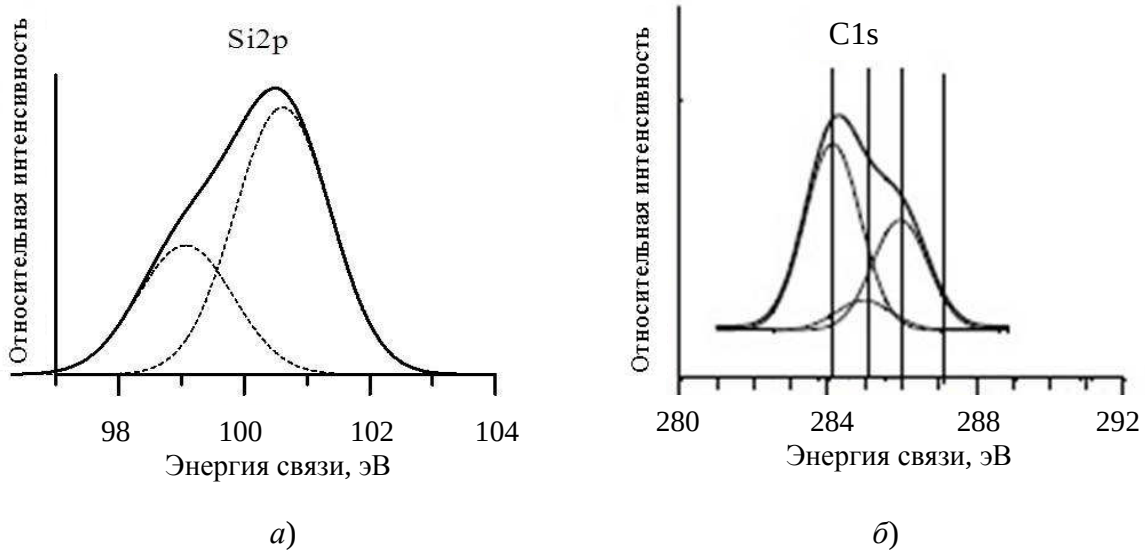


Рис. 4. Рентгеноэлектронные спектры: *а*) Si2p образца Cu/C(Si) НК; *б*) C1s образца Cu/C(Si) НК

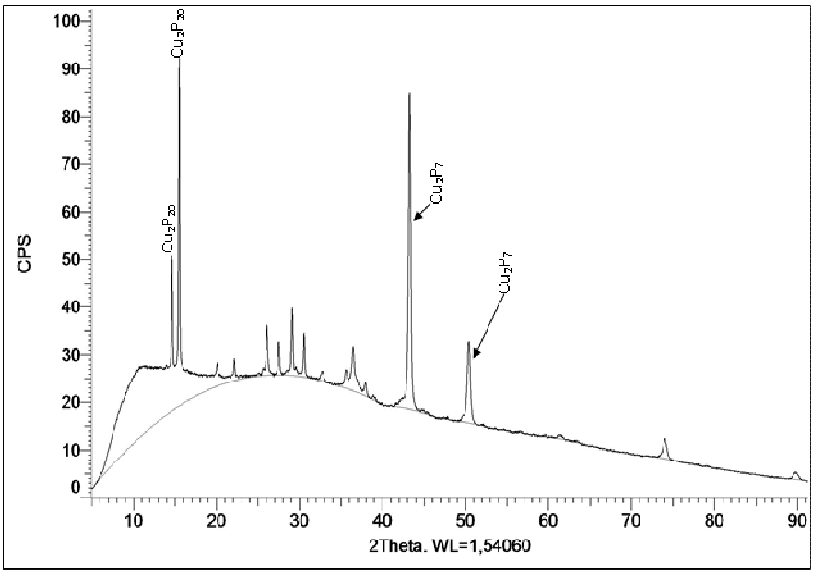
Согласно Si2p-спектру соотношение интенсивностей составляющих спектра свидетельствует о протекании окислительно-восстановительного процесса на 51,4 %. Интенсивность составляющей C-H в спектре модифицированного кремнийсодержащего нанокомпозита на 65 % ниже соответствующего значения медь/углеродного нанокомпозита. В сравнении с модифицированным фосфорсодержащим нанокомпозитом толщина оболочки, содержащей SiO слой, в четыре раза больше. Из сравнения металл/углеродных нанокомпозитов, модифицированных Si, P, S-элементами и немодифицированных, можно сказать, что спектры C1s похожи и состоят из двух составляющих C–C с sp^2 и C–C с sp^3 гибридизацией атомов углерода в соотношении ориентировочно 1:0,5. Они содержат C–H-составляющую в C1s-спектре, что указывает на наличие небольшого количества полиена из углеродной оболочки исходных нанокомпозитов. Присоединение элементов к оболочке нанокомпозитов обусловлено наличием в ней ненасыщенных связей и неспаренных электронов, а также координацией атомов металла с фрагментами оболочки. В данном исследовании атомы кремния, фосфора, серы достаточно эффективно взаимодействуют с атомами металла.

Для подтверждения и развития представлений о процессе модификации и модифицированных металл/углеродных нанокомпозитах проведены исследования с помощью методов рентгенографии, ИК спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Следует отметить, что во всех случаях модификации металл/углеродных нанокомпозитов веществами, содержащими Si, P, S, на рентгенограммах появляются пики, соответствующие межплоскостным расстояниям металл – элемент, а в ИК спектрах полосы, отвечающие колебаниям образующихся связей нанокомпозитов с элементом. Более подробно исследовался процесс модификации медь/углеродного нанокомпозита полифосфатом аммония (ПФА). В этом исследовании в процессе модификации соотношение ПФА – Cu/C НК изменялось как 0,5; 1; 1,5. Ниже в качестве примера приведены рентгенограммы модифицированных продуктов фосфорсодержащего медь/углеродного нанокомпозита (рис. 7).

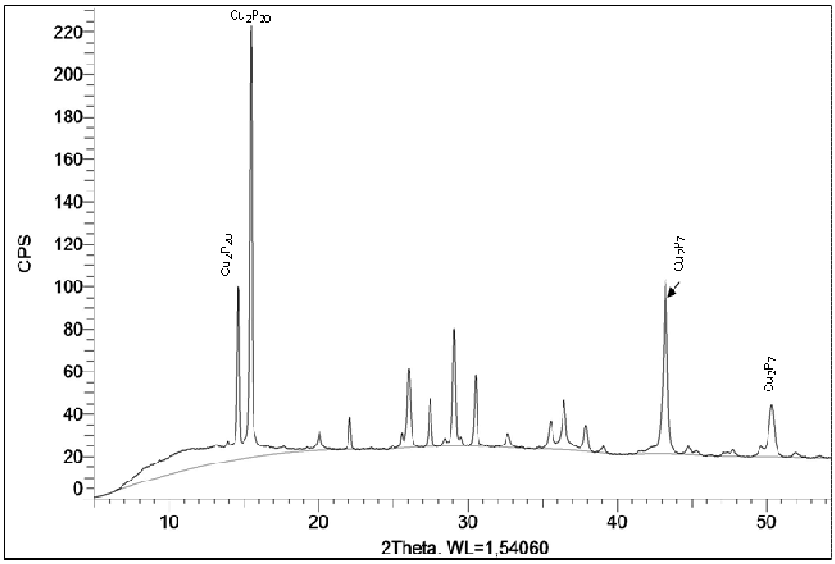
Анализ рентгенограмм свидетельствует о появлении пиков, соответствующих межплоскостным расстояниям соединений, содержащих медь и фосфор (основные пики при $\theta \sim 15°$ и 43°). Представляет интерес то, что с ростом соотношения ПФА к нанокомпозиту наблюдается уменьшение пика при θ, равном 43°, который можно приписать межплоскостному расстоянию Cu-(C)–P. В зависимости от соотношения ПФА: НК уменьшение интенсивности этого пика происходит от 1 через 0,47 (при 1:1) до 0,17 (при 1,5:1). Этот факт может свидетельствовать об увеличении толщины слоя полифосфатных групп и «маскировании» взаимодействия фосфорных групп с кластером меди. Следует отметить рост «гало» в области малых углов (менее 12 ºC) на рентгенограмме фосфорсодержащего медь/углеродного нанокомпозита, полученного из реагентов, взятых при соотношении ПФА: НК, равном 0,5. Возможно, это соответствует образованию на поверхности нанограмулы аморфной фосфорсодержащей оболочки.

Изучение механизма модификации поверхности металл/углеродных наноструктур атомами p-элементов и их влияние на изменение атомного магнитного момента металл/углеродных наноструктур показало, что происходит сильное взаимодействие атомов металла с атомами p-элементов (Si, P, S). Активность нанокомпозитов при модификации p-элементами увеличивается при переходе от S к P и Si. Атомный магнитный момент также увеличивается на атомах меди в том же порядке. Фосфорсодержащие нанокомпозиты, полученные при различных соотношениях ПФА к нанокомпозиту, исследованы с помощью ИК спектроскопии (рис. 8).

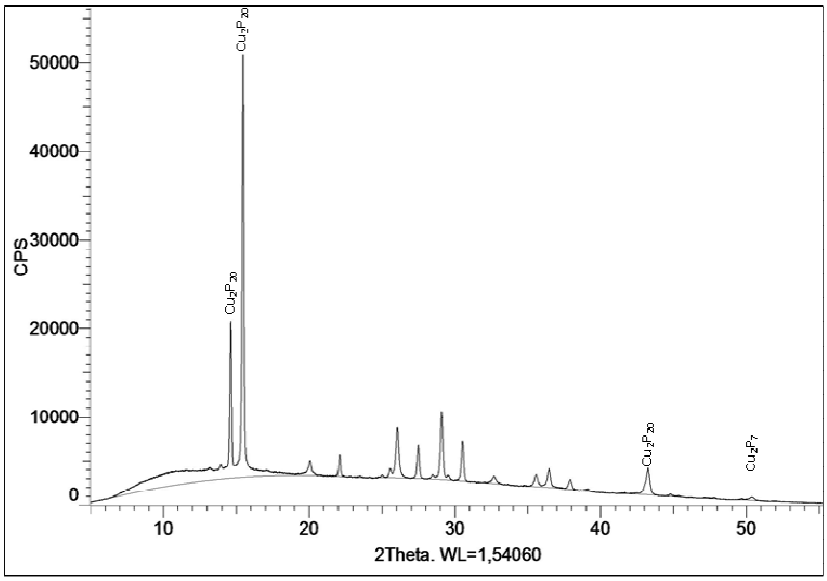
Наибольшая интенсивность, судя по спектру и табл. 2, в которой приведена расшифровка полос, соответствует колебаниям P–O–C группы, образовавшейся при взаимодействии полифосфата аммония с медь/углеродным нанокомпозитом.



а)



б)



в)

Рис. 7. Рентгенограмма Cu/C↔P.
Соотношения: *а*) 1:0,5; *б*) 1:1; *в*) 1:1,5

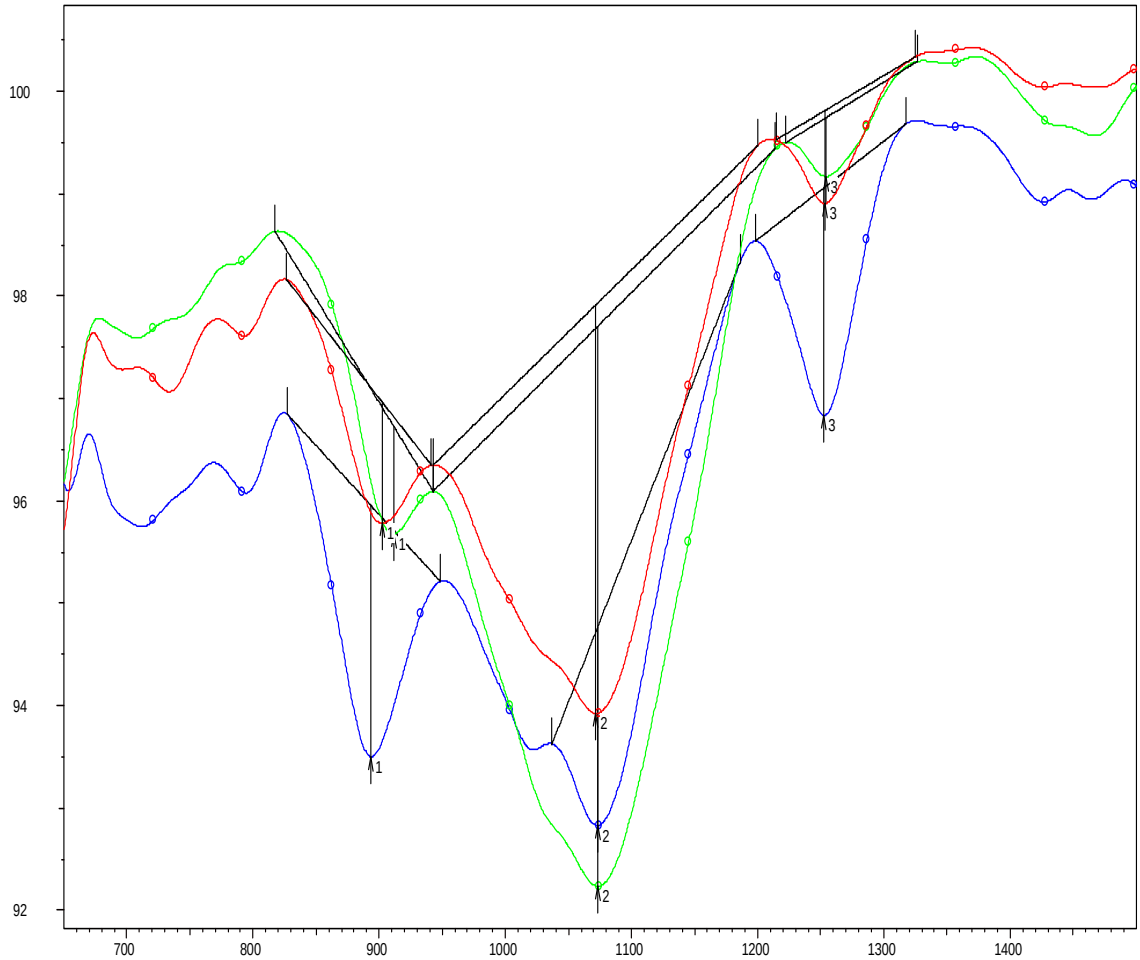


Рис. 8. ИК спектры Cu/C↔P (1:0,5), Cu/C↔P (1:1), Cu/C↔P (1:1,5)

Таблица 2

Характеристики полос ИК спектров образцов Cu/C↔P (1:1), Cu/C↔P (1:0,5), Cu/C↔P (1:1,5)

№ полосы	Спектр образца	Характеристики полос спектра				Соответствие полос спектра
		Вершина пика, $см^{-1}$	Интенсив-ность	Полу-ширина	*D*	
1	Cu/C↔P (1:0,5)	911	0,010519	42,324	$2,49 \cdot 10^{-4}$	P-O-P
	Cu/C↔P (1:1)	904	0,011797	51,674	$2,28 \cdot 10^{-4}$	P-O-P
	Cu/C↔P (1:1,5)	895	0,024485	57,447	$4,26 \cdot 10^{-4}$	P-O-P
2	Cu/C↔P (1:0,5)	1073	0,054722	149,260	$3,67 \cdot 10^{-4}$	P-O-C
	Cu/C↔P (1:1)	1072	0,039904	135,310	$2,95 \cdot 10^{-4}$	P-O-C
	Cu/C↔P (1:1,5)	1073	0,019365	71,075	$2,72 \cdot 10^{-4}$	P-O-C
3	Cu/C↔P (1:0,5)	1254	0,005739	50,479	$1,14 \cdot 10^{-4}$	P=O
	Cu/C↔P (1:1)	1254	0,0090368	48,373	$1,87 \cdot 10^{-4}$	P=O
	Cu/C↔P (1:1,5)	1253	0,022251	53,025	$4,20 \cdot 10^{-4}$	P=O

Исследование медь/углеродного нанокомпозита, модифицированного кремнием на ИК-Фурье спектрометре (рис. 9) показали повышение показателя самоорганизации среды *D*, рассчитанного по формуле:

$D = I/(a/2)$, где I – интенсивность полосы; $a/2$ – полуширина полосы.

В соответствии с данными табл. 3, величина самоорганизации *D* повышается [4] в случае спектра $(SiO_2)n$ + Cu/C нанокомпозит (Cu/C НК). Максимальный прирост величины *D* заметен на полосе в области 980 – 1300 см$^{-1}$ (2) в размере 52,11 %.

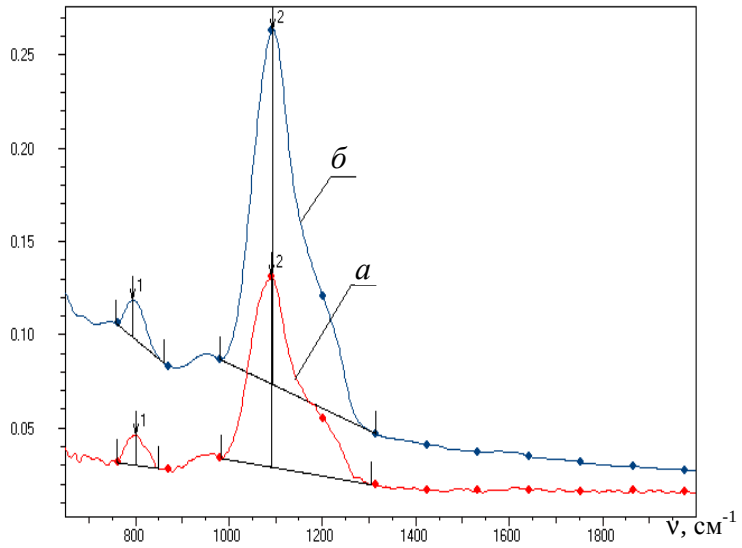


Рис. 9. ИК-спектры образцов:
***а*) – кремнезем $(SiO_2)n$; *b*) – $(SiO_2)n$ + Cu/C нанокомпозит (в режиме поглощения)**

Таблица 3

Характеристики полос ИК спектров образцов $(SiO_2)n$ и $(SiO_2)n$ +Cu/Снанокомпозит

№ полосы	Спектр образца	Характеристики полос спектра					Соответствие полос спектра
		Начало, см$^{-1}$	Конец, см$^{-1}$	Интенсив-ность	Полу-ширина	*D*	
1	$(SiO_2)_n$	759,98	848,7	0,016287	53,711	$3{,}032\cdot10^{-4}$	Si-O-H
	$(SiO_2)_n$ + Cu/C НК	763,83	854,49	0,022069	47,481	$4{,}648\cdot10^{-4}$	Si-O-H Si-C
2	$(SiO_2)_n$	983,73	1303,9	0,10186	102,66	$9{,}922\cdot10^{-4}$	Si-O Si-O-Si
	$(SiO_2)_n$ + Cu/C НК	983,73	1292,3	**0,19596**	102,2	**$19{,}174\cdot10^{-4}$**	Si-O Si-O-Si Si-C

Область волновых чисел полосы в области 760 – 850 см$^{-1}$ (1) в спектрах обоих образцов соответствует валентным колебаниям групп Si-O-H, наличие которых в образцах может быть следствием процессов получения кремнезема (рис. 9). Эта полоса (1) находится в области валентных колебаний возможной связи Si-C в образце $(SiO_2)n$ + Cu/C НК. Интенсивность полосы (2) в спектре $(SiO_2)n$ + Cu/C НК возросла по сравнению с аналогичной полосой спектра чистого кремнезема $(SiO_2)n$ в 1,92 раза (табл. 3). Полоса (2) соответствует связям Si-O-Si, валентным колебаниям связи Si-O, возможной связи Si-C в образце $(SiO_2)n$ + Cu/C НК [13 – 14], что не исключает возможное внедрение кремния в углеродную оболочку нанокомпозита [18].

По данным ИК спектров медь/углеродных нанокомпозитов (Cu/C НК), в том числе модифицированного полифосфатом аммония (Cu/C НК(P)), обнаружено появление полос, соответствующих фосфорсодержащим группам в области от 850 до 1250 см$^{-1}$. Присутствие фосфора в модифицированном нанокомпозите вызывает колебания в спектре, т.е. фосфорильная группа способствует увеличению интенсивности поглощения, а, следовательно, и активности нанокомпозита в процессах самоорганизации. При сравнении ИК-спектров образцов следует отметить, что интенсивность поглощения на спектре фосфорилированного (1) образца гораздо больше (почти в 2 раза) по сравнению со спектром образца, не содержащего фосфор, что может свидетельствовать о росте активности нанокомпозита [5].

Модификация НК способствовала росту количества связей и взаимодействий, характерных для НС, таких, как C↔C, C↔Me. ИК-спектр показал наличие связей P-O. Изменилась интенсивность поглощения колебаний по сравнению с немодифицированными, что говорит о появлении дополнительных связей. По результатам ИК-спектров модифицированных никель/углеродных нанокомпозитов определено наличие полос, соответствующих фосфорильным группам: валентные колебания P=O (1251 см$^{-1}$). На спектре Ni/C НК(P) появляются также дополнительные пики, характерные для -C-O-C-связей (1070 см$^{-1}$ и 1095 см$^{-1}$). Увеличивается площадь пиков в области 1400 – 1500 см$^{-1}$, что говорит об увеличении количества –C=C-связей.

В ходе анализа суммарного ИК спектра фосфорсодержащих нанокомпозитов следует отметить, что наибольшее количество фосфорильных групп имеет место в медь/углеродном нанокомпозите (площадь пиков на Cu/C НК больше, чем у Ni/C НК и Fe/C НК).

Таким образом, модификация поверхности НК приводет к улучшению структуры нанокомпозитов, появлению дополнительных функциональных групп, что будет способствовать увеличению влияния на модифицируемый материал. ИК спектры модифицированных нанокомпозитов в сравнении с немодифицированными показывают наличие фосфора в образцах, что открывает наноструктурам дополнительные возможности применения, например, в качестве добавок в огнезащитные покрытия [6].

Исследование медь/углеродного нанокомпозита, модифицированного серусодержащими веществами на ИК-Фурье спектрометре показало наличие фазы S-(C)-Cu, имеются пики в интервале 1070 – 1110 см$^{-1}$ и 710 – 685 см$^{-1}$. К колебаниям связи -O-S- относятся пики в интервале 1035 – 935 см$^{-1}$. К колебаниям связи =C(S-)$_2$ относятся пики в интервале 1050 – 800 см$^{-1}$. Указанные результаты исследования говорят об активном взаимодействии серусодержащих веществ с нанокомпозитами [7].

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведено исследование фосфорсодержащего Cu/C нанокомпозита, которое показало, что оболочка из углеродных волокон на поверхности нанагранулы сохранилась. Однако на волокнах появились утолщения, связанные, вероятно, с внедрением фосфорных группировок в оболочку (рис. 10).

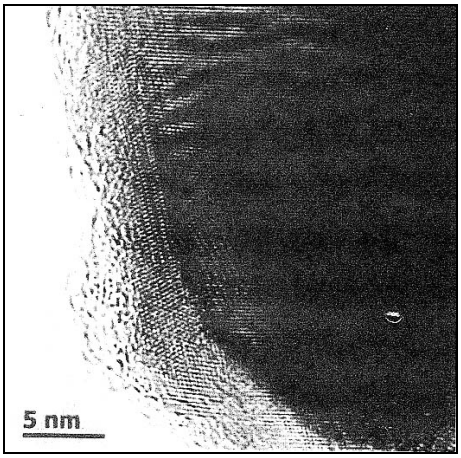


Рис. 10. ПЭМ изображение фосфорсодержащего медь/углеродного нанокомпозита

На основании спектра характеристического рентгеновского излучения в поверхностном слое наногранулы определены возможные фазы: углеродная (~ 70 %), Cu-C-O, Cu-C-P-O, C-Cu-P-O, в которых содержание меди соответствует 15 %, кислорода – 9 % и фосфора – 7 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с помощью механохимической модификации получены нанокомпозиты, содержащие фосфор, серу, кремний, в нанореакторах активных слоистых сред, включающих указанные элементы. В случае введения в нанокомпозиты кремния, фосфора и серы отмечено изменение их степени окисления и увеличение атомных магнитных моментов металлов (меди, никеля и железа). Кроме того, в углеродной оболочке нанокомпозита появляются р элементы и содержащие их функциональные группы, которые перспективны для проведения дальнейших исследований и для расширения областей применения, в том числе как наномодификаторов композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодолов В. И., Васильченко Ю. М., Ахметшина Л. Ф., Шкляева Д. А., Тринеева В. В., Шарипова А. Г., Волкова Е. Г., Ульянов А. Л., Ковязина О. А. Способ получения углеродных металлсодержащих наноструктур // Патент РФ № 2393110, 2010.
2. Кодолов В. И., Тринеева В. В. Новое научное направление – химическая мезоскопика // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19, № 3. С. 454-465.
3. 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. 252 с.
4. Копылова А. А., Кодолов В. И. Исследование взаимодействия медь/углеродного нанокомпозита с атомами кремния в составе кремнийсодержащих соединений // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 4. С. 556-560.
5. Копылова А. А., Зайцева Е. А., Кодолов В. И. Функционализация медь/углеродного нанокомпозита атомами кремния // Тезисы докладов V Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». Ижевск: ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, 2015. С. 93-95.
6. Мустакимов Р. В. Разработка вспучивающегося огнезащитного покрытия, модифицированного фосфорсодержащим медь/углеродным нанокомпозитом : дисс. магистр. Ижевск, ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, 2015.
7. Пигалев С. А., Кодолов В. И. Квантово-химическое моделирование процесса функционализации медь/углеродного нанокомпозита серосодержащими соединениями // Тезисы докладов V Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». Ижевск: ИжГТУ имени М.Т.Калашникова, 2015. С. 153.

MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF METAL/CARBON NANOCOMPOSITES

[1,2] Kodolov V. I., [1,3] Trineeva V. V., [1,2] Kopylova A. A., [1,4] Mustakimov R. V., [1,2] Pigalev S. A., [1,5] Terebova N. S., [1,3] Makhneva T. M., [1,5] Shabanova I. N.

[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
[4] Scientific and Innovation Center of JSC «Izhevsk Electromechanical Plant «KUPOL», Izhevsk, Russia
[5] Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The conditions of Copper (Nickel)/Carbon nanocomposites modification by such substances as silica (or silica gel), ammonium polyphosphate (or polyphosphoric acid), ammonium sulphite (or sulphur) are substantiated. The mechanic chemical modification mechanism of correspondent nanocomposites is proposed. The results of modified nanocomposites producing with the mechanism confirmation are discussed. The structures and properties of modified nanocomposites are investigated by the following methods: x ray photoelectron spectroscopy, radiography,

IR spectroscopy, transition electron microscopy (TEM). The investigation results are given and the structure changes of modified nanocomposites as well as the metal atomic magnetic moments increasing are presented. In the phosphorus containing Cu/C nanocomposites the Copper atomic magnetic moment is increased from 1.3 to 3 Borh Magneton, and the oxidation state of Phosphorus atom is decreased from 5 to zero, according to x-ray photoelectron spectroscopy.

KEYWORDS: mechanic chemical modification, metal/carbon nanocomposites, RedOx synthesis, x-ray photoelectron spectroscopy, radiography, IR spectroscopy, atomic magnetic moment.

REFERENCES

1. Kodolov V. I., Vasil'chenko Yu. M., Akhmetshina L. F., Shklyaeva D. A., Trineeva V. V., Sharipova A. G., Volkova E. G., Ul'yanov A. L., Kovyazina O. A. Sposob polucheniya uglerodnykh metallsoderzhashchikh nanostruktur [Method for preparation of carbon metal-containing nanostructures]. *Patent RU 2393110*, 2010.

2. Kodolov V. I., Trineeva V. V. Novoe nauchnoe napravlenie – khimicheskaya mezoskopika [New scientific trend - Chemical Mesoscopics]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 3, pp. 454-465.

3. Shabanova I. N., Kodolov V. I., Terebova N. S., Trineeva V. V. *Rentgenoelektronnaya spektroskopiya v issledovanii metall/uglerodnykh nanosistem i nanostrukturirovannykh materialov* [X ray photoelectron spectroscopy for investigation of metal/carbon nanosystems and nanostructured materials]. Moscow-Izhevsk: Udmurtskiy universitet Publ., 2012. 252 p.

4. Kopylova A. A., Kodolov V. I. Issledovanie vzaimodeystviya med'/uglerodnogo nanokompozita s atomami kremniya v sostave kremniysoderzhashchikh soedineniy [Investigation of the Copper/Carbon nanocomposite action with Silicon atoms from Silica compounds]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 4, pp. 556-560.

5. Kopylova A. A., Zaytseva E. A., Kodolov V. I. Funktsionalizatsiya med'/uglerodnogo nanokompozita atomami kremniya [The functionalization of Copper/Carbon nanocomposite by Silicon atoms]. *Tezisy dokladov V Mezhdunarodnoy konferentsii Ot nanostruktur, nanomaterialov i nanotekhnologiy k nanoindustrii*. Izhevsk: IzhGTU Publ., 2015, pp. 93-95.

6. Mustakimov R. V. *Razrabotka vspuchivayushchegosya ognezashchitnogo pokrytiya, modifitsirovannogo fosforsoderzhashchim med'/uglerodnym nanokompozitom* [The elaboration of intumescent fireproof coating modified by phosphorus containing Copper/Carbon nanocomposite]. Izhevsk, IzhGTU, 2015.

7. Pigalev S. A., Kodolov V. I. Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie protsessa funktsionalizatsii med'/uglerodnogo nanokompozita serosoderzhashchimi soedineniyami [Quantum Chemical Modeling of Copper/Carbon nanocomposite functionalization by Sulphur containing compounds]. *Tezisy dokladov V Mezhdunarodnoy konferentsii Ot nanostruktur, nanomaterialov i nanotekhnologiy k nanoindustrii*. Izhevsk: IzhGTU Publ., 2015, pp. 153.

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, доктор технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: vera_kodolova@mail.ru

Копылова Анна Андреевна, аспирант ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: cct@istu.ru

Мустакимов Ростислав Валерьевич, аспирант ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: cct@istu.ru

Пигалев Сергей Александрович, аспирант ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: cct@istu.ru

Теребова Надежда Семеновна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФТИ УрО РАН, e-mail: xps@ftiudm.ru

Махнева Татьяна Михайловна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: mah@udman.ru

Шабанова Ирина Николаевна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ФТИ УрО РАН, e-mail: xps@ftiudm.ru

УДК 532.696:534.121.1

ВОЗБУЖДЕНИЕ ВИХРЕВЫХ ТЕЧЕНИЙ В МЫЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ НА ОТВЕРСТИЯХ В ПЛАСТИНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗГИБНЫХ КОЛЕБАНИЙ

АЛЕКСАНДРОВ В. А., КОПЫСОВ С. П., ТОНКОВ Л. Е.

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

АННОТАЦИЯ. Экспериментально исследовано поведение мыльной пленки воды, нанесенной на круглое и квадратные отверстия в пластине при изгибных колебаниях, возбужденных пьезопреобразователем. Вибрации пластины приводят к возбуждению капиллярных колебаний в пленке, при этом в ней часть жидкости перетекает к участкам с пучностью колебаний, в вертикально расположенной пленке обнаруживается левитация капли жидкости капиллярными волнами. Двумерные колебания создают в пленке вихревые течения с направлением движения, зависящим от частоты вибраций пластины. При высокочастотных вибрациях пластины жидкость перетекает от края отверстия тонкими струйками к центру пленки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пьезоэлектрический преобразователь, вибрации пластины, мыльная пленка, капли, капиллярные колебания, вихревые течения.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиями поведения слоя жидкости и отдельных капель на поверхности вибрирующей пластины со свободными краями были обнаружены перетекание слоя жидкости на участки поверхности пластины с пучностями изгибных колебаний и возбуждение двумерных капиллярных волн на свободной поверхности жидкости [1]. Вибрации пластины в виде изгибных колебаний возбуждались дисковым пьезопреобразователем в интервале высоких звуковых частот. С увеличением амплитуды вибраций пластины обнаружились возникновение вихревых течений в слое жидкости и каплях на поверхности пластины. Экспериментами было установлено, что на структуру вихревых течений влияют распределенные изгибные колебания пластины, амплитуда которых зависит от координаты. Капля и слой жидкости на пластине содержат под свободной поверхностью достаточно большой объем жидкости, масса которого при вибрациях может проявлять инертность к периодическому движению. В связи с этим представляет интерес исследование поведения жидкости в виде пленок при вибрациях, в частности мыльных пленок воды.

Известны исследования влияния вибраций на поведение жидкости в тонких слоях, представляющих собой мыльные пленки. Так, воздействие на мыльную пленку акустическим излучением позволяет получать различные моды колебаний, характер которых зависит от частоты звука [2]. Для этого мыльную пленку формировали на торце трубки из плексигласа с внутренним диаметром 26 мм, расположенной другим концом к громкоговорителю. Изображение поверхности мыльной пленки из-за малой толщины формируется отраженным светом от двух поверхностей пленки. Цвет изображения участка пленки, получающийся вследствие интерференции света, зависит от толщины пленки и угла падения света на этот участок. Так как при возбуждении поперечных колебаний в пленке жидкости ее участки совершают и угловые колебания, изображение пленки позволяет визуализировать возбуждаемые в ней колебания. Изменяющееся изображение пленки при облучении звуком при воспроизведении музыки дает возможность ее эстетического восприятия. В более ранней работе [3] мыльные пленки формировались в трубке длиной около 2 м и с внутренним диаметром 35 мм, внутри которой создавалась стоячая звуковая волна. В зависимости от положения пленки изменялись характер колебаний в пленке и, соответственно, изображение пленки. В другой работе [4], где горизонтально расположенная

мыльная пленка в диаметре 16 мм облучалась низкочастотным звуком от громкоговорителя, было показано формирование капли в центре пленки при возбуждении в ней поперечных колебаний частотой 100 Гц достаточно большой амплитуды до 4 мм. Возбуждение течений в мыльных пленках круглой и квадратной формы низкочастотными вибрациями в интервале от 20 до 200 Гц показано в [5]. Для этого пленка устанавливалась горизонтально в полости емкости, которая устанавливалась на вибростенд. Возникновение течений в мыльной пленке авторы объясняют возбуждением волн Марангони, которые представляют собой упругие продольные волны в пленке. Эти волны вследствие вязкости захватывают подлежащий пограничный слой жидкости, приводя его в движение.

Перераспределение жидкости в мыльной пленке размерами 16,0×2,5 см и средней толщиной 5 мкм при низкочастотных поперечных вибрациях, представили в [6] как самоадаптацию распределения своей массы жидкой пленкой на частоту воздействия звуком. Показано, что толщина пленки в пучностях может составлять 200 мкм при толщине на краях пленки всего 0,2 мкм. Поперечные колебания жидкой пленки таким образом приводят к перетеканию жидкости в пучности колебаний. Похожий эффект, как было отмечено выше в [1], наблюдается в слое жидкости на поверхности вибрирующей пластины. Жидкость на такой пластине перетекает на участки поверхности пластины с пучностями изгибных колебаний.

В целом, в пленках жидкости амплитуда поперечных колебаний при вибрациях может значительно превышать толщину самой пленки. Очевидно при этом возникают деформации пленки, направленные вдоль поверхности. Двумерные продольные колебания в виде стоячих волн в пленке жидкости при вибрациях вызваны их нелинейным возбуждением поперечными колебаниями большой амплитуды.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование поведения слоя жидкости, нанесенной в виде мыльной пленки воды на отверстие в упругой пластине при вибрациях.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились с помощью устройства, схема которого представлена на рис. 1. В устройстве пластина с отверстием вблизи одного края приклеена с противоположенной стороны к пьезоизлучателю в одной плоскости с его корпусом. Пьезоизлучатель с пластиной установлены через держатель на штативе с возможностью изменения положения пластины в пространстве. В работе использовались коммерческие пьезоизлучатели FML-20T-6.0A1-100 и FML-40T-1.0A1-100, пластины были изготовлены из прозрачного полиэтилентерефталата (PET) толщиной 250 мкм размером 55×12 мм, отверстия круглой и квадратной формы, соответственно, диаметром 6 мм и сторонами 6×6 мм выполнены лазером. Часть экспериментов проводились с использованием стальной пластины 55×10 мм толщиной 0,1 мм и с круглым отверстием диаметром 6 мм. Стальная пластина позволяет возбуждать изгибные колебания более высокой частоты по сравнению с PET пластиной. На поверхность пластины с отверстием наносился раствор из дистиллированной воды (83 %), глицерина (12 %) и жидкого мыла (5 %), в результате чего в отверстии создавалась мыльная пленка воды. На электроды пьезоизлучателя подавалось переменное электрическое напряжение амплитудой до 20 В от усилителя сигналов, вырабатываемых генератором звуковой частоты. При этом пьезоизлучатель возбуждает изгибные колебания в пластине, вибрации которой передаются мыльной пленке. Микрогидродинамические процессы в пленке, создаваемые вибрациями, наблюдались с помощью микроскопа JW-15T, оснащенного цифровой камерой фирмы OMAX A35140U3 и записывались на компьютер.

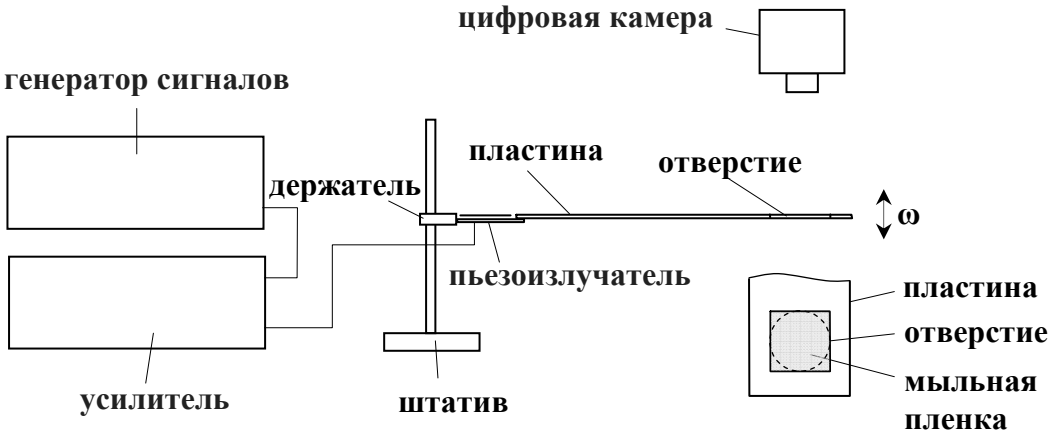


Рис. 1. Схема устройства

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После нанесения пленки на отверстие вертикально установленной пластины часть жидкости вследствие тяжести стекает вниз. При этом в пленке создаются плоские течения, направленные в центральной части вниз и в обратном направлении вблизи краев отверстия (рис. 2). Скорость течения жидкости в пленке на круглом отверстии больше по сравнению с течением в пленке на квадратном отверстии. В верхних углах пленки на квадратном отверстии создаются также вторичные вихревые течения, направление движения жидкости в которых является противоположным к потоку жидкости в центре пленки. После установления равновесия из-за стекания части жидкости вниз толщина пленки оказывается неравномерной – она меньше в верхней части и больше в нижней части пленки. Так как мыльная пленка состоит из слоя воды в центре и вязкой составляющей на внешних сторонах, часть вязкой жидкости также оказываются в нижней части пленки.

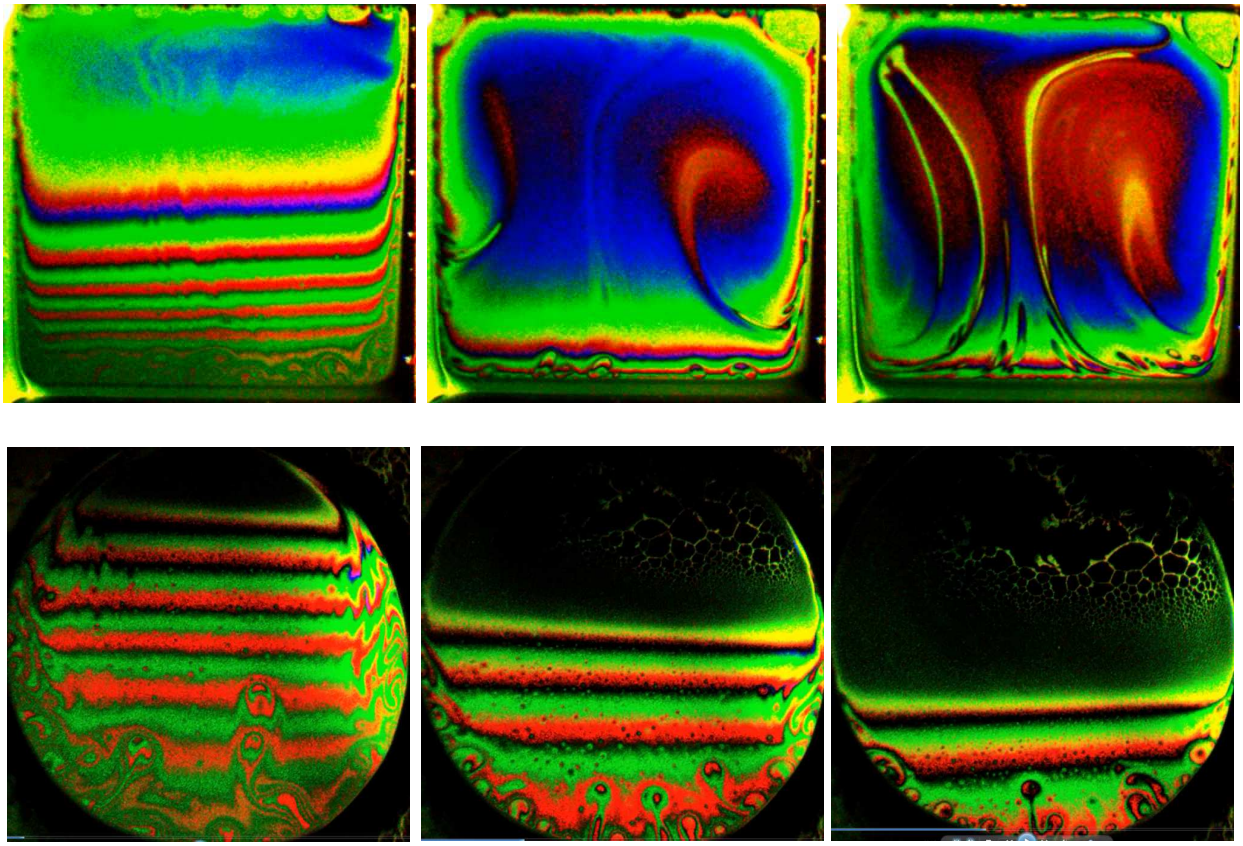
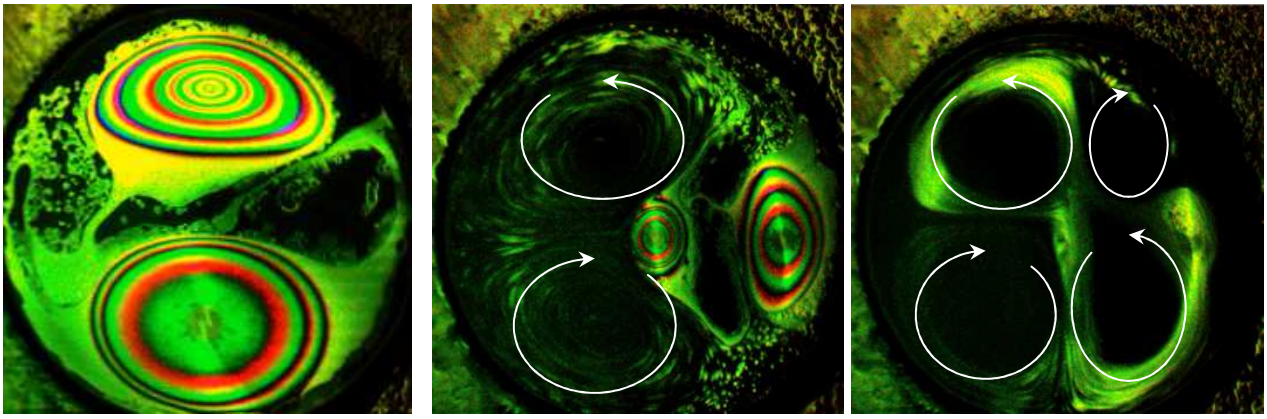


Рис. 2. Плоские течения в мыльной пленке воды в квадратном (через 1, 15 и 24 с после нанесения) и круглом отверстиях (через 6, 9 и 12 с после нанесения)

С возбуждением изгибных колебаний пластины ее часть с отверстием и нанесенной пленкой жидкости приводится в вибрационное движение в перпендикулярном направлении к поверхности пластины и пленки. При низких частотах колебаний до 200 Гц какие-либо процессы в пленке не наблюдаются. Вблизи частот 800 Гц в пленке начинают проявляться течения, часть жидкости при этом перетекает к центру пленки образуя каплю, о чем свидетельствуют интерференционные кольца. С увеличением амплитуды колебаний пластины в пленке создается вихревое течение, увлекающее во вращательное движение и каплю в центре пленки.



а) *б*) *в*)

Рис. 3. Интерференционные кольца (*а*) и вихревые течения (*б*) в мыльной пленке при частотах вибраций 7,4 кГц и 1,75 кГц (*в*) на круглом отверстии

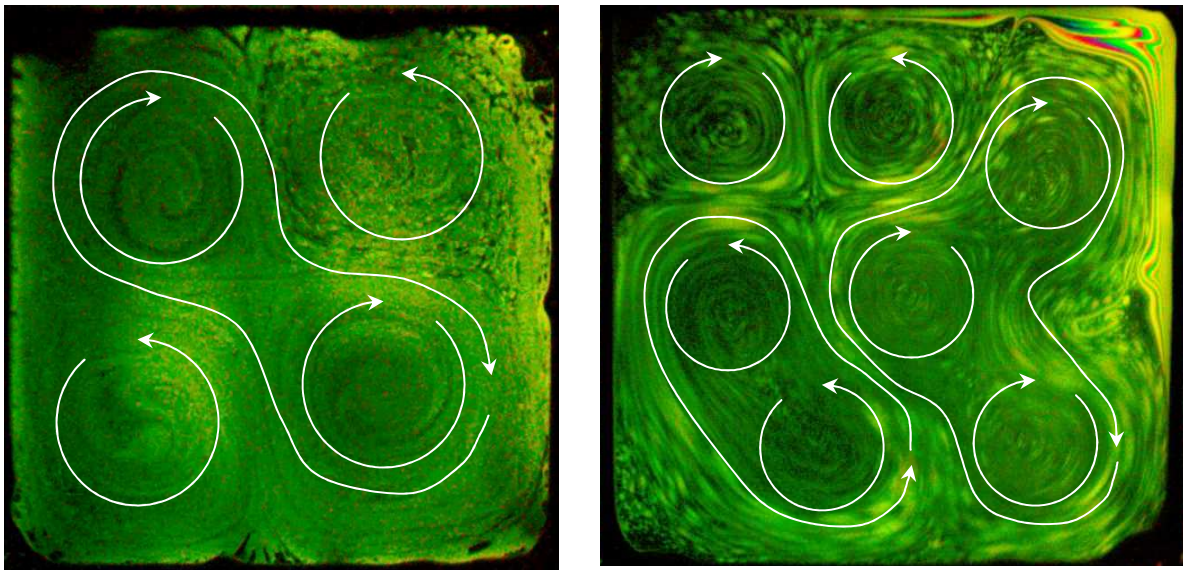
При возбуждении второй моды радиальных колебаний создаются две области скопления жидкости в пленке (рис. 3, *а*). Увеличение амплитуды вибраций подложки приводит к возбуждению азимутальных колебаний и в целом – к образованию вихревого течения в пленке, вибрирующей вместе с пластиной (рис. 3, *б*). В дальнейшем происходит увлечение течениями жидкости из капель в пучностях колебаний (рис. 3, *в*). Подбором частоты вибраций оказывается возможным изменение направления вращения течения в пленке. Разность частот вибраций для изменения направления вращения составила 20 Гц.

Изменение частоты возбуждающих колебаний приводит к изменению структуры поверхности пленки. Течения создаются уже при других частотах вибраций (рис. 4, *а*). При частоте 2084 Гц на поверхности всей пленки наблюдалось 9 вихрей, разделенных сеткой взаимно поперечных стоячих капиллярных волн (рис. 4, *б*). С увеличением амплитуды колебаний вихри разбиваются так, что одновременно наблюдаются вихри, огибающие 1, 2 и 4 решетки двумерных волн. На поверхности пленки обычно возникает четное число течений вихрей, направление движения жидкости в которых является противоположным. В пленке на квадратном отверстии направление вихревых течений в диагональном направлении является одинаковым (рис. 4).

С увеличением частоты изгибных колебаний пластины в сторону интервала высоких звуковых частот при определенных частотах колебаний наблюдается возникновение более частой решетки двумерных капиллярных волн (рис. 5, *а*) и образование вихревых течений в пленке. Однако при этом мелкомасштабные вихри становятся незаметными и, как правило, наблюдаются в основном крупномасштабные вихревые течения, состоящие из 2-х или 4-х вихрей. При частотах колебаний пластины в интервале от 5 до 10 кГц наблюдается заполнение пленки частицами жидкости, перетекающими тонкими струйками от краев отверстия в местах пучностей капиллярных колебаний в слое жидкости, смачивающем поверхность пластины на краях отверстия. Частицы жидкости при этом имеют вытянутую форму в виде «головастиков» и заполняют определенные участки пленки не сливаясь друг с другом. Это явление указывает на возбуждение в пленке низкочастотных мод капиллярных

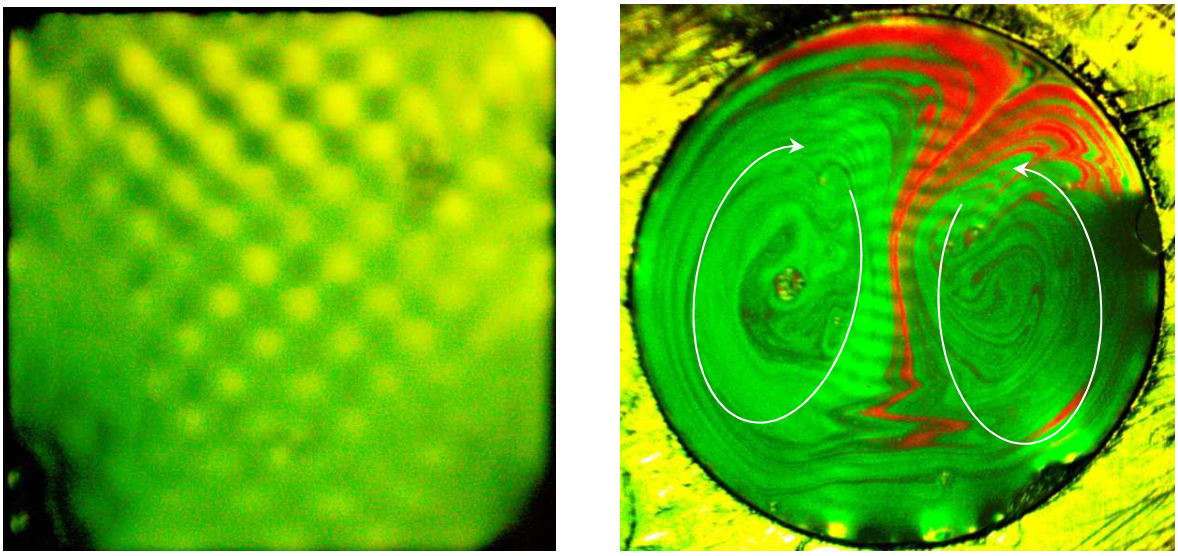
колебаний наряду с высокочастотными. Очевидно это связано с биениями колебаний пленки с колебаниями самой подложки.

Капиллярные колебания в пленке становятся более заметными при высоких звуковых частотах выше 10 кГц. При этом в пленке на круглом отверстии капиллярные колебания представляют собой радиальные и азимутальные стоячие волны. При определенных частотах в пленке формируются вихревые течения с противоположным направлением вращения жидкости в соседних вихрях. Общий поток жидкости в примыкающих вихрях направлен поперек стоячих капиллярных волн, что приводит к пространственной модуляции потока волнами (рис. 5, *б*).



а) *б*)

Рис. 4. Течения в мыльной пленке при вибрациях с частотой 1390 Гц (*а*) и 2084 Гц (*б*)



а) *б*)

Рис. 5. Решетка двумерных волн в пленке на квадратном отверстии при частоте вибраций 11, 8 кГц (*а*) и вихревые течения и капиллярные волны в пленке на круглом отверстии при частоте вибраций 15,8 кГц (*б*)

Пленка квадратной формы имеет немного большую площадь по сравнению с пленкой круглой формы. При горизонтальном расположении пластины с отверстием часть жидкости в пленке стекается к центру пленки, в результате чего пленка прогибается. Это заметно по интерференционным кольцам в центре пленки. Возбуждение колебаний изгибных колебаний пластины приводит к капиллярным колебаниям в пленке, при определенной частоте возникает пучность этих колебаний в центре пленки. Увеличение амплитуды вибраций пластины приводит к образованию течения в пленке.

При высоких частотах вибраций мыльная пленка начинает испаряться, ее толщина уменьшается. Длина капиллярных волн, возбуждаемых вибрациями в пленке, увеличивается сравнению с волнами в слое жидкости, смачивающем поверхность края отверстия.

ВЫВОДЫ

Вибрации мыльной пленки воды приводят к возбуждению капиллярных колебаний и возникновению вихревых течений в пленке. Вихревые течения вызваны перетеканием жидкости из одних участков пленки с пучностью капиллярных колебаний в участки пленки с пучностью противофазных колебаний. Наложение изгибных колебаний пластины на капиллярные колебания в пленке жидкости приводит к возникновению вихревых течений, направление движения жидкости в которых зависит от частоты возбуждения колебаний. В целом, вибрации мыльной пленки воды на отверстии в пластине позволяют перемешивать весь объем жидкости в пленке, а также управлять положением части жидкости в пучностях колебаний. При вибрациях вертикально расположенной пластины с отверстием обнаруживается зависание капли в пучности капиллярных колебаний в мыльной пленке – левитация капли капиллярными волнами.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 16-41-180276_р_урал_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В. А. Гидродинамические явления при взаимодействии колеблющейся консольной пластины с жидкостью // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 2. С. 308-313.

2. Gaulon C., Derec C., Combriat T., Marmottant P., Elias F. Sound and vision: visualization of music with a soap film // European Journal of Physics, 2017, vol. 38, iss. 4, pp. 045804 (18).

3. Elias F., Hutzlerand S., Ferreira M. S. Visualization of sound waves using regularly spaced soap films // European Journal of Physics, 2007, vol. 28, iss. 4, pp. 755-765.

4. Drenckhan W., Dollet B., Hutzler S., Elias F. Soap films under large-amplitude oscillations // Philosophical Magazine Letters, 2008, vol. 88, no. 9-10, pp. 669-677.

5. Afenchenko V. O., Ezersky A. B., Kiyashko S. V., Rabinovich M. I., Weidman P. D. The generation of two-dimensional vortices by transverse oscillation of a soap film // Physics of Fluids, 1998, vol. 10, pp. 390-399.

6. Boudaoud A., Couder Y., Amar M. B. Self-adaptation in vibrating soap films // Physical Review Letters, 1999, vol. 82, no. 19, pp. 3847-3850.

EXCITATION OF VORTEX FLOWS IN THE SOAP FILM ON THE HOLES IN THE PLATES UNDER THE ACTION OF BENDING VIBRATIONS

Aleksandrov V. A., Kopysov S. P., Tonkov L. E.

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

SUMMARY. In a soap film of water applied to a plate with an aperture, vibration at certain frequencies reveals capillary oscillations in the form of waves. At low sound frequencies, the vibrations of the film are similar to oscillations of the membrane. With a horizontal arrangement with the film, some of the liquid flows to the center of the film with an oscillation whip. With increasing frequency of vibrations in the film, radial and azimuth modes of capillary oscillations are excited simultaneously in the circular aperture with the formation of antinodes around the perimeter of the holes. An increase in the amplitude of the vibrations causes the liquid to flow through thin streams at the locations of these antinodes from the perimeter of the film to the center, with the formation of individual droplets and filling them

with the surface of the film. When the plate with the hole is vertically positioned after the film is applied, during the flow of the liquid downward, under gravity, moving downward interference fringes appear on the surface of the film, indicating a thickening of the lower part of the film. With the excitation of plate vibrations, part of the liquid flows in a trickle toward the center of the film, overcoming the force of gravity. With an increase in the vibration amplitude, a rapid movement of the liquid toward the center of the film is observed and this liquid volume hangs in this position. Thus, the vibrations of the film lead to levitation of a certain microvolume of fluid by capillary waves, similar to the effect of acoustic levitation of bodies in an ultrasonic field. By changing the vibration frequency, it is possible to rotate the liquid in the center of the film, the direction of rotation depends on the frequency of the vibrations. An increase in the amplitude of the vibrations leads to the entrainment of the entire film in a vortex motion.

KEYWORDS: piezoelectric transducer, plate vibrations, soap film, drops, capillary oscillations, vortex flows.

REFERENCES

1. Aleksandrov V. A. Gidrodinamicheskiye yavleniya pri vzaimodeystvii koleblyushcheysya konsol'noy plastiny s zhidkost'yu [The hydrodynamic phenomena at interaction of the vibrating console plate with liquid]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 2, pp. 308-313.

2. Gaulon C., Derec C., Combriat T., Marmottant P., Elias F. Sound and vision: visualization of music with a soap film. *European Journal of Physics*, 2017, vol. 38, iss. 4, p. 045804. https://doi.org/10.1088/1361-6404/aa7147

3. Elias F., Hutzlerand S., Ferreira M. S. Visualization of sound waves using regularly spaced soap films. *European Journal of Physics*, 2007, vol. 28, iss. 4, pp. 755-765. doi: 10.1088/0143-0807/28/4/014

4. Drenckhan W., Dollet B., Hutzler S., Elias F. Soap films under large-amplitude oscillations. *Philosophical Magazine Letters*, 2008, vol. 88, no. 9-10, pp. 669-677. http://dx.doi.org/10.1080/09500830802220125

5. Afenchenko V. O., Ezersky A. B., Kiyashko S. V., Rabinovich M. I., Weidman P. D. The generation of two-dimensional vortices by transverse oscillation of a soap film. *Physics of Fluids*, 1998, vol. 10, pp. 390-399. https://doi.org/10.1063/1.869571

6. Boudaoud A., Couder Y., Amar M. B. Self-adaptation in vibrating soap films. *Physical Review Letters*, 1999, vol. 82, no. 19, pp. 3847-3850. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3847

Александров Владимир Алексеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: ava@udman.ru

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

Тонков Леонид Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, заместитель директора по научной работе ИМ УрО РАН, e-mail: tnk@udman.ru

УДК 620.193+541.13

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО-АЗОТНЫХ ПЛЕНОК НА АРМКО-ЖЕЛЕЗЕ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

[1]БАКИЕВА О. Р., [2]БОРИСОВА Е. М., [1]ВОРОБЬЕВ В. Л., [1]ГИЛЬМУТДИНОВ Ф. З., [1]КАРТАПОВА Т. С., [3]МИХЕЕВ Г. М., [3]МИХЕЕВ К. Г., [2]РЕШЕТНИКОВ С. М.

[1] Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, Кирова, 132
[2] Удмуртский государственный университет, 426039, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
[3] Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы химический состав, межатомные химические связи и атомная структура тонких углеродно-азотных пленок, сформированных на поверхности железа методом магнетронного напыления углерода с последующей ионно-лучевой обработкой потоком высокоэнергетичных ионов N^+, в сравнении с углеродно-азотными пленками, полученными магнетронным распылением углеродной мишени в смеси газов Ar + 20% N_2. Потенциодинамическим методом изучено их электрохимическое поведение в нейтральной среде боратно-буферного раствора.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: углеродно-азотные пленки, магнетронное напыление, ионно-лучевое перемешивание, химическая связь, атомная структура, электрохимические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические, аморфные, алмазоподобные углеродные и карбонитридные материалы и пленки и способы их получения явились предметом многочисленных исследований последнего времени [1, 2]. Подробные исследования карбонитридов и пленок CN_x были инициированы работами Коэна и Лиу [3]. Интерес к ним обусловлен рядом уникальных свойств: механических, оптических, электронных, определяющих перспективу их использования в многочисленных практических приложениях. Эти свойства существенным образом зависят от способов и условий синтеза.

Значительный интерес представляют тонкие углеродно-азотные пленки и покрытия на металлических поверхностях, в том числе в качестве защитных и упрочняющих слоев. Среди множества методов формирования углеродных и углеродно-азотных покрытий и пленок с заданными свойствами перспективными являются методы магнетронного напыления и ионной имплантации [4, 5]. В частности, воздействие потоком высокоэнергетичных ионов на предварительно нанесенные магнетронным способом на поверхность мишени нанослои требуемого вещества позволяет формировать наноразмерные покрытия с высокой адгезией к подложке. При этом ионная бомбардировка существенно влияет на структуру углеродных пленок и характер межатомного взаимодействия, позволяет направленно модифицировать поверхностные слои, пленки и покрытия ионами легирующих элементов, что, в свою очередь, определяет их свойства. Несмотря на большое количество работ по синтезу и исследованию карбонитридных материалов, в том числе [6, 7], вопросы формирования состава, структуры и взаимосвязанных с ними электрохимических свойств карбонитридных пленок и покрытий на металлических поверхностях ионно-лучевыми методами изучены недостаточно.

Ранее в [8, 9] нами было показано, что бомбардировка ионами Ar^+ тонких 30 – 35 нм углеродных пленок на поверхности армко-железа приводит к формированию покрытий с сильно разупорядоченной структурой с образованием в переходной области «пленка-металл» структурных неоднородностей и нестехиометрических карбидов железа. Было также

показано улучшение механических и коррозионно-электрохимических свойств железа с углеродными покрытиями в нейтральных и кислых средах.

Целью данной работы явилось комплексное исследование химического состава, межатомных химических связей, атомной и локальной атомной структуры, а также электрохимических свойств тонких углеродно-азотных пленок, сформированных на поверхности железа методом магнетронного напыления углерода с последующей ионно-лучевой обработкой потоком высокоэнергетичных ионов N^+, в сравнении с углеродно-азотными пленками, полученными магнетронным распылением углеродной мишени в среде смеси аргона и азота.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы армко-железа представляли собой пластины с размерами 9×9×2 мм^3, поверхность которых подвергали механической шлифовке, полировке с использованием полирующих паст и последующей очистке промывкой в органических растворителях в ультразвуковой ванне. Предварительно образцы были подвергнуты термообработке при температуре 700 °C в течение 0,5 часа в вакууме ~10^{-4} Па.

Пленки углерода толщиной ~ 30 – 35 нм на поверхности армко-железа были осаждены методом магнетронного напыления на постоянном токе в среде рабочего газа аргона и в среде смеси газов (Ar + 20 % N_2) с использованием графитовых мишеней в установке «Катод–1М» при температуре подложки 200 °C. Выбранное содержание азота в рабочей смеси является предельным для обеспечения оптимального распыления мишени. Остаточное давление в камере напыления составляло 10^{-4} Па. Напуск аргона производился до рабочего давления $2\cdot10^{-1}$ Па. Предварительно производилась ионная очистка поверхности подложек в модернизированной установке «УРМ» с током J = 50 мА, U = 1 кВ. Полученные пленки визуально имели темно-серый цвет, обладали блеском и повышенной стойкостью к истиранию.

Ионно-лучевое перемешивание пленок углерода, полученных распылением в среде рабочего газа аргона, проводили бомбардировкой ионами N^+ с энергией E_i = 30 кэВ и дозами D = $5\cdot10^{16}$ и 10^{17} ион/см^2 в установке на базе сверхвысоковакуумного поста УСУ–4 с плазменным источником ионов с ненакаливаемым катодом импульсно-периодического действия «Пион–1М» с длительностью импульса 1 мс, частотой следования импульсов 100 Гц и плотностью тока в импульсе 100 мкА/см^2. В процессе облучения с помощью термопары контролировалась температура образцов, до которой происходил их разогрев под действием ионного пучка. Разогрев образцов не превышал 80 °C и 140 °C при дозах $5\cdot10^{16}$ и 10^{17} ион/см^2 соответственно. Остаточное давление в камере облучения составляло 10^{-4} Па, давление азота высокой чистоты при имплантации N^+ достигало 10^{-1} Па. Параметры облучения (энергия и дозы) выбраны на основании предыдущих исследований и с учетом согласования проективного пробега ионов с исходной толщиной углеродных пленок.

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS, с использованием MgKα–излучения (1253,6 эВ) в сочетании с послойным травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см^2 (скорость травления ~ 1 нм/мин). Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла ±3 % от измеряемой величины.

Спектры комбинационного рассеяния света пленок снимались с помощью спектрометра HORIBA Jobyn Yvon HR800 с использованием гелий-неонового лазера (λ_{ex} = 632,8 нм) и объектива со 100-кратным увеличением (100$^\times$). Диаметр лазерного пучка – 5 мкм, время экспозиции – 5 с.

Рентгеноструктурный анализ покрытий проведен на дифрактометре MINIFLEX-600 в CoK_α-излучении. Оценка параметров локальной атомной структуры сверхтонких

поверхностных слоев проведена методом спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов (EELFS – Electron Energy Loss Fine Structure) [10 – 12]. Спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов от поверхности образца на Оже–микрозонде JAMP–10s (JEOL). К–EELFS спектры углерода получены в интегральном режиме (режим BBM — Beam Brightness Modulation) при энергии падающих электронов 1800 эВ.

Электрохимические исследования проведены путем снятия анодных потенциодинамических кривых в нейтральной среде боратного буферного раствора при pH = 7,4. Использовали потенциостат Eco–Lab 2A–100 производства малого инновационного предприятия при Удмуртском государственном университете. Растворы готовили на дистиллированной воде. Аэрация растворов естественная, температура (20±2) °С. Использовалась стандартная электрохимическая ячейка ЯСЭ–2. Электрод сравнения – насыщенный хлорид–серебряный, относительно которого и приведены далее электродные потенциалы в тексте и на рисунках. Скорость сканирования потенциала при снятии потенциодинамических кривых 2 мВ/с. Плотность анодного тока i, мкА/см^2 приведена в расчете на видимую (геометрическую) поверхность электрода. Для сравнения в аналогичных условиях снимались анодные потенциодинамические кривые образцов армко-железа без покрытий.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК

Методом РФЭС изучено распределение элементов по глубине исследуемых покрытий (рис. 1). Толщины полученных двумя вышеуказанными способами покрытий отличаются. Установлено, что толщина покрытия, полученного в смеси Ar+N_2 (кривая 2) меньше, чем при напылении в среде чистого аргона (кривая 1), что объясняется меньшей скоростью распыления графитовой мишени вследствие меньшей парциальной концентрации «массивных» ионов аргона в среде рабочего газа магнетрона. Профили углерода (кривые 3 и 4) в покрытиях, полученных в среде аргона и подвергнутых бомбардировке ионами азота с дозами $5\cdot10^{16}$ и 10^{17} ион/см^2 , также смещены в сторону уменьшения толщины исходного углеродного покрытия, полученного в рабочей среде Ar. Это связано с частичным распылением поверхности углеродного слоя при имплантации азота. При этом большей дозе имплантации соответствует большая степень распыления. Доза $5\cdot10^{16}$ ион/см^2 является менее повреждающей. Важным обстоятельством является то, что распределение азота в покрытии, полученном магнетронным распылением в среде Ar+20% N_2 (кривая 2′), имеет симбатный ход с кривой распределения углерода, в то время как в случае ионно-лучевого перемешивания кривая концентрации азота (кривая 3′) не повторяет профиль углерода и наблюдается внедрение азота далее переходной области. Средняя концентрация азота в углеродной пленке при магнетронном напылении в смеси Ar+N_2 достигает 10 ат.%, в то время как средняя концентрация азота, имплантированного в углеродную пленку, ранее напыленную в среде аргона, находится на уровне 5 – 6 ат.%, что сравнимо с концентрацией азота, имплантированного в аналогичных режимах в пиролитический графит (4 – 4,5 ат.%).

На границе раздела «пленка/металл» в начальном до ионного облучения состоянии содержится некоторое количество кислорода от исходной сверхтонкой поверхностной оксидной пленки на железе, сформированной при подготовке подложки. По-видимому, условия подготовки поверхности перед магнетронным напылением не позволили удалить всю оксидную пленку. Как будет показано ниже, этот кислород в дальнейшем может участвовать в формировании переходного слоя при ионно-лучевом перемешивании.

На рис. 2 приведены C1s-спектры углеродных пленок, полученных различными методами. Для оценки химического состояния углерода в пленках в данной работе использованы значения ширины на половине высоты (ШПВ) спектров и параметры асимметрии, в сравнении со спектрами высокоориентированного (HOPG) (спектр 1) и поликристаллического пиролитического графита (спектр 2).

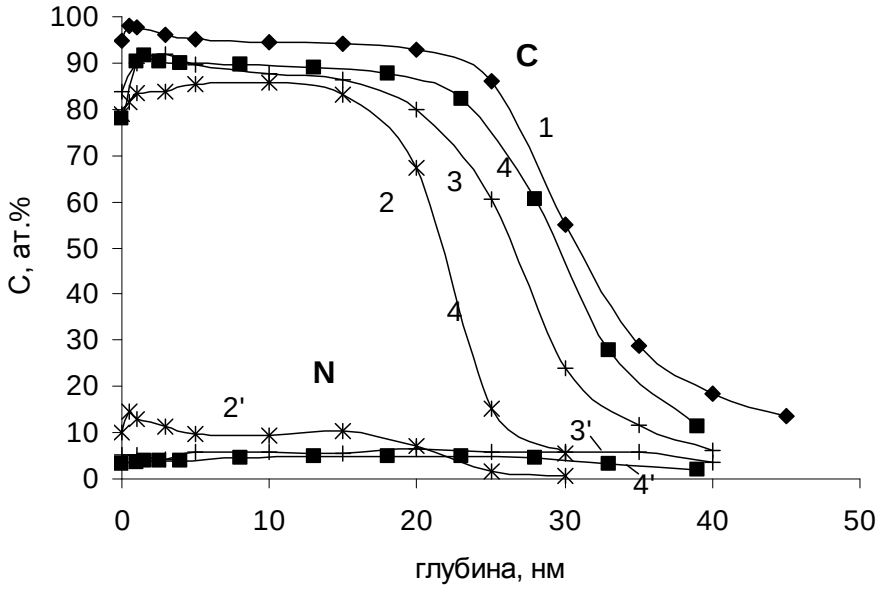


Рис. 1. Распределение углерода (1-4) и азота (2′-4′) в пленках, полученных магнетронным распылением: 1 – распыление в среде рабочего газа аргона; 2 – распыление в смеси Ar+20 об.%N_2; 3(C), 3′(N) – распыление в среде Ar с последующей имплантацией N^+ с дозой 10^{17} ион/см^2; 4(C), 4′(N) – распыление в среде Ar с последующей имплантацией N^+ с дозой $5\cdot10^{16}$ ион/см^2

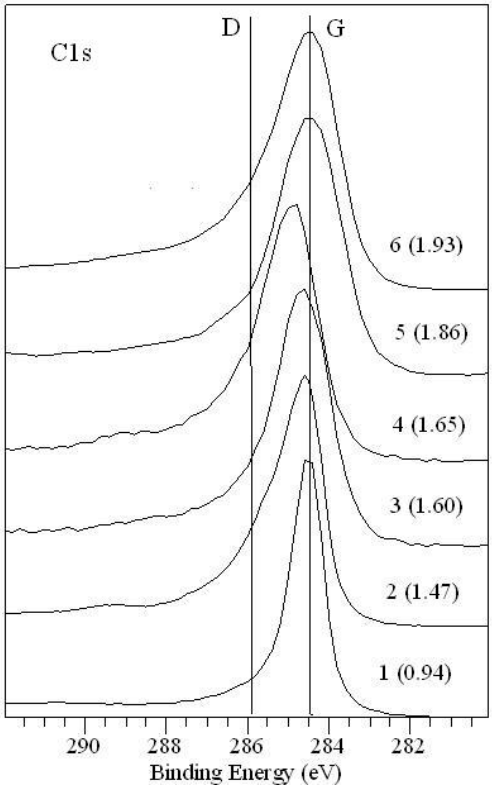


Рис. 2. C1s-спектры графита и углеродных пленок, полученных различными методами: 1 – графит HOPG; 2 –поликристаллический графит; 3 – углеродная пленка, напыленная в среде Ar; 4 – углеродно-азотная пленка C-N, напыленная в среде Ar+20%N_2; 5 – углеродная пленка C/Fe после имплантации Ar^+; 6 – углеродная пленка C/Fe после имплантации N^+. Цифры справа – ширина на половине высоты РФЭС-спектров

На рис. 2 символами G и D обозначены положения пиков в графитоподобных и разупорядоченных структурах соответственно. Примерное разложение спектров на компоненты приведено ранее в [9]. C1s-спектр углеродной пленки, полученной распылением графитовой мишени в рабочей среде аргона (спектр 3), имеет существенно большую ширину и размыт в сторону больших $E_{св}$, что связано с возникновением и ростом компоненты

с $E_{св}$ ~ 286 эВ, характерной для разупорядоченного углерода или углерода с sp^3 гибридизацией валентных электронов [9]. Последующая ионная бомбардировка как аргоном (спектр 5), так и азотом (спектр 6) приводит к дальнейшему уширению пиков с асимметрией в сторону больших $E_{св}$, что в первую очередь следует связать с дальнейшим разупорядочением структуры пленки или увеличением доли тетрагонально координированного углерода. Из сравнения C1s-спектров пленок, полученных различными методами, видно, что эта асимметрия и уширение более выражены для пленки, подвергнутой имплантации азота, по сравнению с углеродной пленкой после бомбардировки ионами химически инертного аргона, также приводящего к радиационно-стимулированному разупорядочению углеродного материала. Для пленки, полученной распылением в смеси $Ar+N_2$ (спектр 4) с наибольшей концентрацией азота наблюдается ощутимый сдвиг основного максимума спектра C1s в целом в сторону больших $E_{св}$, что связано с возрастанием вероятности нахождения атомов азота в ближайшем окружении углерода в различных координациях с соответствующим изменением химического сдвига C1s спектра. При этом ШПВ соизмерима с таковой для пленки, распыленной в среде аргона, а значит обе пленки имеют одинаковую степень структурного разупорядочения.

Во всех исследованных образцах основная доля атомов азота, имплантированного непосредственно в углеродном слое, находится в двух неэквивалентных химических состояниях (рис. 3). Соответствующие РФЭС пики (А и В) имеют значения $E_{св}$ вблизи 398 и 400 эВ, Из анализа многочисленных исследований карбонитридных материалов [13 – 16] следует, что пик с $E_{св}$ = 400 эВ относится к азоту, замещающему атомы углерода с sp^2-гибридизацией в позициях графитоподобных структур с тригональной координацией. Пик в области 398 эВ соответствует азоту, так же замещающему атомы углерода, но в структурах, отличных от графита. Это могут быть позиции углерода с sp^3-гибридизацией валентных электронов и/или тетраэдрической координацией атомов (алмазоподобные структуры), сильно разупорядоченные области с нарушениями структуры. В [13, 16] указывается на возможность формирования пиридино-подобных структур. При магнетронном напылении в смеси $Ar+N_2$ доля азота в этих позициях выше. В N1s-спектре углеродной пленки, полученной распылением графитовой мишени в смеси $Ar+N_2$ наблюдается пик С с $E_{св}$ ~ 402 – 404 эВ, который характерен для азота, внедренного в атомарной или молекулярной форме в структуру пленки без замещения атомов углерода – дефекты, межграфеновые области.

Отличием спектров N1s в покрытии, полученном магнетронным напылением в смеси $Ar+20\%N_2$, и в углеродном покрытии, подвергнутом имплантации азота в уже сформированное углеродное покрытие, является наличие РФЭС-признаков химического взаимодействия азота с металлом основы в переходной области «пленка/металл» в ионно-модифицированном покрытии и отсутствии такового для покрытия, напыленного в смеси $Ar+N_2$ (рис. 4). В N1s спектрах переходной области ионномодифицированной пленки доминирующей компонентой является пик с $E_{св}$=397,4 эВ (спектр 2, рис. 3), соответствующий связи N-Fe. Таким образом, ионная имплантация азота в ранее сформированное углеродное покрытие приводит к формированию в переходном слое «пленка/металл» связей, характерных для нитридов железа.

В целом, совместный анализ спектров N1s и C1s доказывает внедрение атомов азота в исследуемые пленки с замещением атомов углерода как в графитоподобных sp^2-позициях, так и в позициях разупорядоченной или тетраэдрически координированной структур, вероятно с sp^3-гибридизацией. По данным РФЭС, при использовании обоих методов синтеза формируются пленки с разупорядоченной структурой, при этом степень разупорядочения выше в пленках после ионной бомбардировки. В пленке, полученной бомбардировкой ионами азота, можно считать доказанным формирование в переходной области «пленка/металл» нестехиометрических метастабильных структур с участием углерода, азота, железа, а также остатков кислорода от исходной оксидной пленки на поверхности железа (карбонитридов, оксинитридов и оксикарбидов железа).

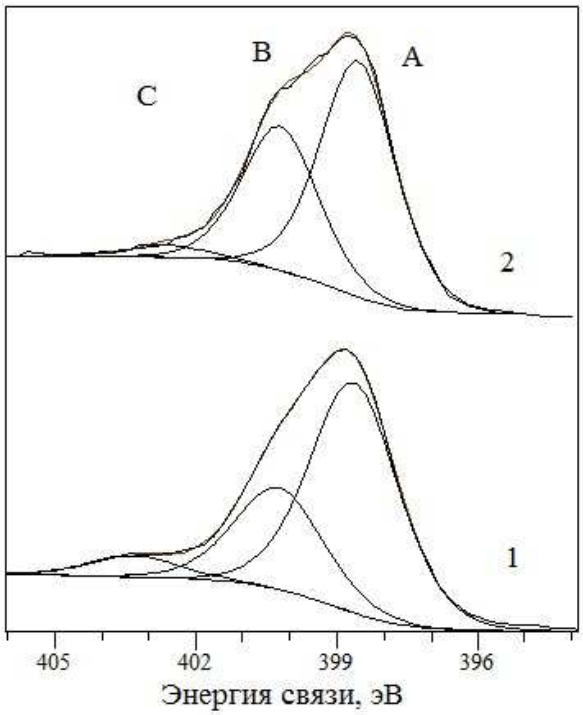


Рис. 3. N1s-спектры углеродной пленки, напыленной в смеси Ar+20%N_2 (1), углеродной пленки, напыленной в Ar с последующей имплантацией ионов N^+ (2)

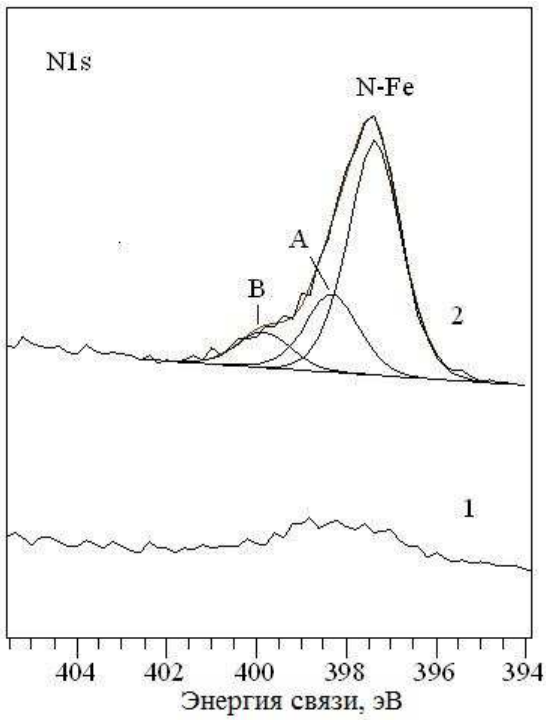


Рис. 4. N1s-спектры переходной области «пленка/металл» углеродной пленки, напыленной в среде смеси Ar+N_2 (1) и углеродной пленки после имплантации ионов N^+ (2)

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) подтверждают результаты РФЭС об изначально разупорядоченной структуре пленки, получаемой магнетронным распылением в среде смеси Ar+20%N_2 (спектр 1, рис. 5). Наблюдаются два характерных размытых пика G и D с соотношением ~ 1. Обе полосы обусловлены C-C связями и sp^2 гибридизацией валентных электронов. Соотношение D/G и их положение по шкале частотных сдвигов характеризует степень разупорядочения и особенности структуры углерода. При этом необходимо иметь в виду, что в область D полосы одновременно может вносить вклад полоса от углерода с sp^3-гибридизацией. Напомним, что в случае высокоориентированного пиролитического графита на СКР-спектре присутствует единственная узкая полоса G [9].

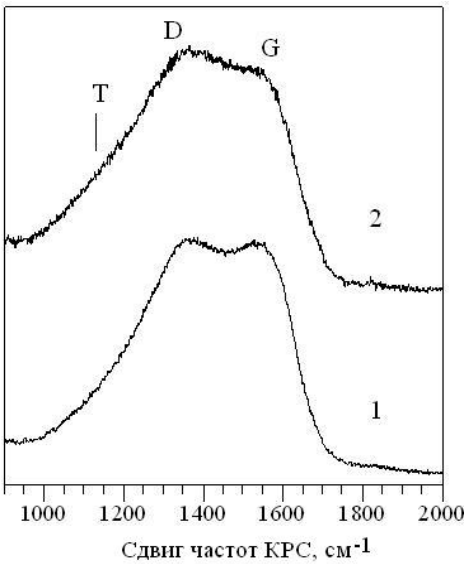


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света углеродно-азотных пленок: 1 – пленка, полученная в среде Ar+20%N_2; 2 – пленка, полученная в среде Ar с последующей бомбардировкой ионами N^+

Бомбардировка ионами N^+ углеродной пленки, полученной магнетронным распылением в аргоне, приводит к существенному увеличению степени разупорядочения предварительно напыленного углеродного слоя (спектр 2, рис. 5), аналогично бомбардировке такой же пленки ионами Ar^+ [9]. Полосы G и D практически не разрешены, соотношение D/G выше единицы, а провал между ними полностью отсутствует. При этом можно отчетливо выделить особенность спектра (2) на 1450 $см^{-1}$, что может быть связано с вкладом в эту область полосы от C-Fe [17]. Интенсивность спектра левее D-полосы так же возрастает, как и в случае бомбардировки аргоном [9]. Согласно [18], полоса T в области ~ 1150 $см^{-1}$ объясняется нарушениями графеновых плоскостей, аморфным состоянием, наличием sp3-гибридизованного углерода и др.

Несмотря на наличие углеродных пленок, рефлексов структуры упорядоченного углерода не было выявлено, так же как и упорядоченных структур C-Fe, N-Fe, O-Fe переходной области, методом РСА не было выявлено. В то же время, на дифрактограммах наблюдается смещение рефлексов структуры α-Fe в сторону меньших углов, что соответствует увеличению параметров решетки и связано с внедрением азота, углерода и возможно, кислорода в структуру железа при ионной бомбардировке ионами N^+.

Особенности параметров локальной атомной структуры поверхностных слоев и переходной области «пленка/железо» углеродных пленок, полученных магнетронным напылением с последующей имплантацией ионов азота с E = 30 кэВ, D = 10^{17} ион/$см^2$, исследованы методом EELFS спектроскопии. Ранее в [8, 9] нами было показано, что до ионной модификации в пленках, сформированных магнетронным напылением межатомные расстояния C-C соответствовали графиту, а после бомбардировки ионами аргона соответствующее межатомное расстояние увеличивается до 1,5 Å и в структуре отсутствует дальний порядок, т.е. после облучения ионами аргона происходит аморфизация поверхностного слоя. После имплантации ионов азота в аналогичные углеродные пленки межатомное расстояние углерод–углерод в поверхностных слоях пленки возрастает до величины 1,6 Å, также не характерной для структуры графита. Увеличение расстояния C-C, возможно, является следствием внедрения азота с образованием химической связи с углеродом.

На рис. 6 представлена функция радиального распределения - результат Фурье-анализа экспериментальных $M_{2,3}$ EELFS спектров Fe. Данная информация относится к переходной области «пленка/железо». На представленной функции можно уверенно выделить три пика. Самый интенсивный пик Fe-Fe по положению и координационному числу относится к чистому железу (см. табл.).

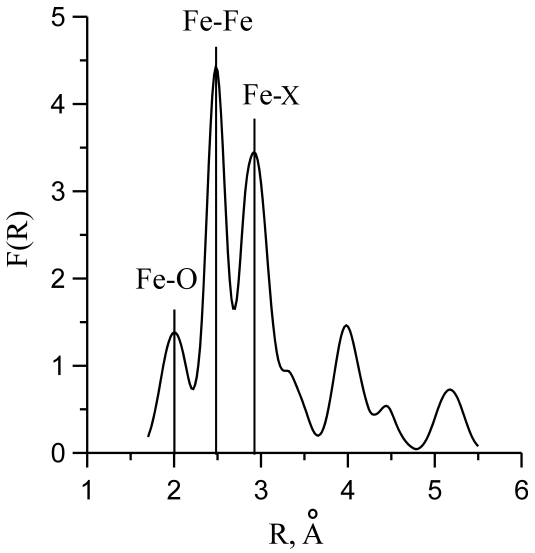


Рис. 6. Функция радиального распределения атомов переходной области «углеродно-азотная пленка/железо»

Первый пик может характеризовать расстояние Fe-O, однако координационное число значительно меньше необходимого стехиометрического значения для стандартных оксидов. Третий пик можно отнести к расстоянию Fe-X (X = O, N, C) в оксиде, карбиде или нитриде железа. Полученные данные могут говорить о формировании в переходной области смешанной оксидно-нитридно-карбидной структуры, состоящей из фрагментов карбидов, нитридов и разновидностей оксидов, сильно обедненных кислородом. Таким образом, EELFS данные, дополненные данными РФЭС, подтверждают структурные изменения при ионном облучении и замещение углерода в структуре пленки атомами азота.

Таблица

Параметры локальной атомной структуры переходной области «углеродно-азотная пленка/железо»

	Длина химической связи R, Å	Координационное число N	Параметры среднеквадратичного отклонения атомов $\frac{1}{3}\langle \Delta R^2 \rangle$, Å^2	
Fe-O	2,0(1)	3,7(1)	0,01(1)	Экспериментальные данные
Fe-Fe	2,5(1)	7,4(1)	0,006(1)	Экспериментальные данные
	2,48	8	0,005	Кристаллографические данные. Для чистого железа (bcc, a = 2,8664 Å)
Fe-X	2,9(1)	8,5(1)	0,012(1)	Экспериментальные данные

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты анализа химического состава и структуры пленок, полученных двумя методами магнетронного напыления, позволяют прогнозировать изменение коррозионно-электрохимических свойств армко-железа с покрытиями с наиболее разупорядоченной структурой и переходной областью, содержащей нестехиометрические карбиды, нитриды или карбонитриды железа. На рис. 7 приведены потенциодинамические кривые для образцов с углеродно-азотными покрытиями, полученными двумя способами, в сравнении с кривой для чистого армко-железа.

Как видно из рис. 7, анодная кривая для армко-железа в исходном состоянии характеризуется областью условно-активного анодного растворения, которая заканчивается при потенциалах около -500 мВ. Далее следует область пассивации, которая заканчивается примерно при E = 1000 мВ. С этого потенциала, который принято называть потенциалом перепассивации, анодное растворение железа вновь ускоряется. Кривая 2 соответствует образцу с углеродно-азотной пленкой, напыленной в среде Ar+20%N_2. Можно видеть, что данное покрытие заметно сокращает скорость растворения железа в условно активной области, облегчает переход поверхности в пассивное состояние. При этом увеличивается значение потенциала перепассивации. Все это свидетельствует о повышении коррозионной стойкости образца. Наилучшие результаты, как видно из кривой 3, получены для образца с углеродно-азотной пленкой, полученной имплантацией ионов азота в предварительно напыленную пленку углерода. Из этой кривой следует, что данный образец практически не имеет области условно-активного анодного растворения. Ход кривой свидетельствует о том, что поверхность образца имеет покрытие, которое по свойствам тормозить анодное растворение железа аналогично пассивационным слоям. Добавим также, что перепассивация этого образца происходит при более глубоких анодных потенциалах (примерно при E = 1100 мВ). Все это свидетельствует о том, что нанесенное покрытие в значительной мере «запирает» анодный процесс растворения железа, то есть способствует увеличению

коррозионной стойкости. Для этого же образца, по данным исследований, характерно максимальное разупорядочение структуры самой пленки, а также наличие карбидных и нитридных химических связей в переходной области «пленка/железо». Несмотря на наиболее высокое содержание азота (10 %), пленка, полученная магнетронным напылением в смеси Ar+20%N_2, показывает лишь незначительное улучшение электрохимических свойств. По-видимому, электрохимические свойства определяются как модифицированной структурой самой углеродно-азотной пленки, так и свойствами переходной области, формируемой при ионно-лучевом перемешивании. Ранее в [8] нами также было показано улучшение коррозионно-электрохимических свойств армко-железа с углеродным покрытием в нейтральных средах после имплантации ионов аргона в таких же режимах, по сравнению с исходной углеродной пленкой и железом без покрытия.

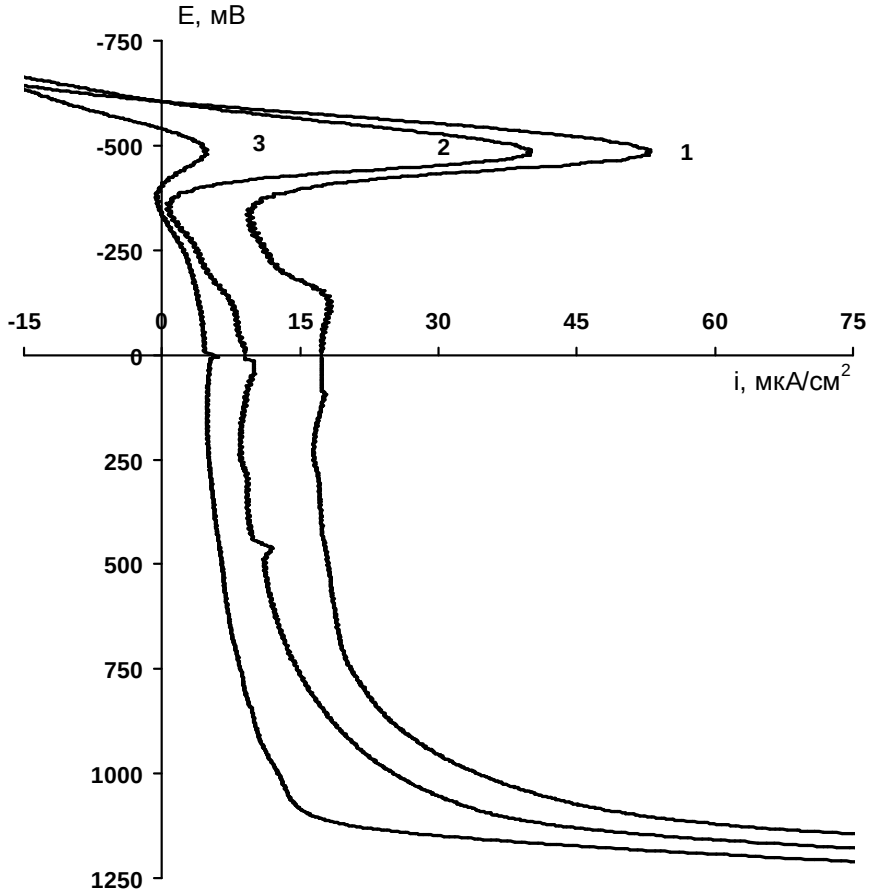


Рис. 7. Потенциодинамические кривые образцов армко-железа в боратно-буферном растворе с pH = 7,4: 1 – исходное армко-железо; 2 – армко-железо с углеродно-азотной пленкой, напыленной в среде Ar+20%N_2; 3 – армко-железо с углеродной пленкой, полученной распылением в среде Ar с последующей имплантацией ионов азота с E = 30 кэВ, D 5 · 10^{16} ион/см^2

ВЫВОДЫ

Имплантация ионов азота в тонкие углеродные пленки приводит к формированию разупорядоченной структуры, в которой азот статистически замещает атомы углерода в sp^2- и sp^3-позициях, а также частично внедряется в межузельные или межграфеновые пространства. При бомбардировке ионами N^+ предварительно напыленной углеродной пленки в среде Ar степень ее разупорядочения существенно выше, по сравнению с углеродно-азотной пленкой, получаемой в смеси Ar+N_2.

Имплантация ионов азота в углеродную пленку приводит, по данным EELFS-спектроскопии, к увеличению расстояния C-C в первой координационной сфере. На границе раздела «C-N/Fe» при бомбардировке ионами азота формируется переходный слой, содержащий нестехиометрические соединения на основе C-Fe, N-Fe, O-Fe переменного состава, а также прилегающий к нему слой железа с внедренным азотом и углеродом.

Углеродные покрытия, полученные магнетронным напылением в аргоне с последующей имплантацией ионов азота, улучшают коррозионно-электрохимические свойства армко-железа в нейтральной среде, сокращая скорость его растворения более чем в 10 раз. Электрохимические свойства определяются как особенностями структуры самой пленки, так и наличием переходного слоя, содержащего нестехиометрические структуры C-N-O-Fe. Указанный слой по своему влиянию на анодное растворение железа во многом аналогичен пассивационным слоям, повышающим коррозионную стойкость металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-180765) и проекта УМНИК (дог. № 9302 ГУ2015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering R, 2002, vol. 37, iss. 3-4, pp. 129-281.

2. Ferrari A. C., Rodil S. E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides // Physical Review B, 2003, vol. 67, iss. 15, pp. 155306(1-20).

3. Liu A. Y., Cohen M. L. Prediction of new low compressibility solids // Science, 1989, vol. 245, iss. 4920, pp. 841-843.

4. Sjöström H., Stafström S., Boman M., Sundgren J. E. Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerenelike microstructure // Physical Review Letters, 1995, vol. 75, iss. 7, pp. 1336-1339.

5. Курзина И. А., Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П., Фортуна С. В., Божко И. А., Калашников М. П. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии. Томск: Изд-во НТЛ, 2008. 324 с.

6. Liu L. X., Liu E. Nitrogenated diamond-like carbon films for metal tracing // Surface and Coatings Technology, 2005, vol. 198, iss. 1-3, pp. 189-193.

7. Kojima K. Y., Ohfuji H. Structure and stability of carbon nitride under high pressure and high temperature up to 125 GPa and 3000 K // Diamond and Related Materials, 2013, vol. 39, pp. 1-7.

8. Решетников С. М., Бакиева О. Р., Борисова Е. М., Воробьев В. Л., Гильмутдинов Ф. З., Колотов А. А., Кобзиев В. Ф., Мухгалин В. В., Баянкин В. Я., Быстров С. Г., Шушков А. А. Состав, структура и электрохимические свойства поверхностных слоев армко-железа, легированных углеродом методами магнетронного напыления и ионно-лучевого воздействия // Коррозия: материалы, защита. 2015, № 11. С. 1-10.

9. Картапова Т.С, Бакиева О.Р., Воробьев В.Л., Колотов А.А., Немцова О.М., Сурнин Д.В., Михеев Г.М., Гильмутдинов Ф.З., Баянкин В.Я. Характеризация тонких углеродных пленок на поверхности железа, сформированных магнетронным напылением с ионно-лучевым перемешиванием // Физика твердого тела. 2017. Т. 59, № 3. С. 594-600. https://doi.org/10.21883/FTT.2017.03.44176.315

10. De Crescenzi M. Extended energy loss fine structure analysis // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1989, vol. 15, pp. 279-325.

11. Guy D., Bakieva O., Grebennikov V., Surnin D., Ruts Y. Electron energy loss spectroscopy for quantitative analysis of the local atomic structure of superthin oxide .lms on the surface of 3d-metals // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2010, vol. 182, pp. 115-126.

12. Гай Д. Е., Бакиева О. Р., Сурнин Д. В. Процессы возбуждения внутренних уровней атомов вещества электронным ударом в формировании протяженных тонких структур спектров электронной эмиссии // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52(52). С. 171-178.

13. Стрельницкий В. Е., Аксенов И. И., Васильев В. В., Воеводин А. А., Джонс Дж. Г., Забински Дж. С. Исследование пленок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом, синтезированных вакуумно-дуговым методом // Журнал физики и инженерии поверхности. 2005. Т. 3, № 1-2. С. 43-53.

14. Sjöström H., Hultman L., Sundgren J. E, Hainsworth S. V., Page T. F., Theunissen G. S. A. M. Structural and mechanical properties of carbon nitride CN x ($0.2 \leqslant x \leqslant 0.35$) films // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1996. vol. 14, no. 1, pp. 56-62.

15. Ronning C., Felderman H., Merk R., Hofsäss H., Reinke P., Thiele J.-U. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies // Physical Review B, 1998, vol. 58, pp. 2207-2215.

16. Okotrub A. V., Bulusheva L. G., Kudashov A. G., Belavin V. V., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L. Orientation ordering of N2 molecules in vertically aligned CN_x nanotubes // Applied Physics A, 2009, vol. 94, iss. 3, pp. 437-443.

17. Furlan A., Jansson U., Lu J., Hultman L., Magnuson M. Structure and Bonding in Amorphous Iron Carbide Thin Films // Journal of Physics: Condensed Matter, 2015, vol. 27, iss. 4, pp. 045002.

18. Букалов С. С., Михалицын Л. А., Зубавичус Я. В., Лейтес Л. А., Новиков Ю. Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии, КР и рентгеновской дифрактометрии // Российский химический журнал. 2006. Т. L, № 1. С. 83-91.

COMPOSITION, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CARBON-NITROGEN FILMS ON ARMCO- IRON FORMED BY MAGNETRON SPUTTERING AND ION IMPLANTATION METHODS

[1]Bakieva O. R., [2]Borisova E. M., [1]Vorob'ev V. L., [1]Gil'mutdinov F. Z., [1]Kartapova T. S., [3]Mikheev G. M., [3]Mikheev K. G., [2]Reshetnikov S. M.

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

SUMMARY. The thin 30-35 nm carbon-nitrogen films were obtained on surface of α-Fe by next method: 1) the magnetron sputtering of a carbon target in an Ar^+ gas and followed bombardment by nitrogen ions 2) the magnetron sputtering of a carbon target in a gas mix Ar + 20% N_2. The electrochemical behavior of carbon-nitrogen films in a neutral environment of the borate-buffer solution were studied by the potentiodynamic method. The chemical compound, atomic and local atomic structure were investigated by complex methods of X-ray and electron spectroscopy, XRD and Raman spectroscopy. The disordered structure there are in both graphite coating, but the power of disordering higher in films after nitrogen ion bombardment. Nonstoichiometric metastable structures of carbon, nitrogen, iron (carbonitrides, oxynitrides and iron oxycarbides) are formed in transition region "carbon film / metal" in the film formed by nitrogen ion radiation. It is shown the atoms of nitrogen are implanted into the studied films with substitution of carbon atoms as in graphite-like sp^2-positions, and in positions of disordered or tetrahedrally coordinated structures, probably with sp^3-hybridization. The local atomic structure was studied by EELFS method. The partial interatomic distance, coordination numbers and parameters of thermal dispersion of atoms were obtained for Fe surroundings. It is shown the formation of a mixed oxide-nitride-carbide structure which consist the carbide, nitride and mixed oxide fragments with shortage of oxygen. The enhancement of corrosion-electrochemical properties of α-Fe better than x10 was found for films formed by method magnetron sputtering in argon and followed implantation by nitrogen ions.

KEYWORDS: carbon-nitrogen films, magnetron sputtering, ion-beam mixing, chemical bond, atomic structure, electrochemical properties.

REFERENCES

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, 2002, vol. 37, iss. 3-4, pp. 129-281. https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0

2. Ferrari A. C., Rodil S. E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B*, 2003, vol. 67, iss. 15, pp. 155306(1-20). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155306

3. Liu A. Y., Cohen M. L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, vol. 245, iss. 4920, pp. 841-843. doi: 10.1126/science.245.4920.841

4. Sjöström H., Stafström S., Boman M., Sundgren J. E. Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerenelike microstructure. *Physical Review Letters*, 1995, vol. 75, iss. 7, pp. 1336-1339. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.1336

5. Kurzina I. A., Kozlov E. V., Sharkeev Yu. P., Fortuna S. V., Bozhko I. A., Kalashnikov M. P. *Nanokristallicheskie intermetallidnye i nitridnye struktury, formiruyushchiesya pri ionno-plazmennom vozdeystvii* [Nanocrystalline intermetallic and nitride structures formed by ion-plasma action]. Tomsk: NTL Publ., 2008. 324 p.

6. Liu L. X., Liu E. Nitrogenated diamond-like carbon films for metal tracing. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 198, iss. 1-3, pp. 189-193. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.031

7. Kojima K. Y., Ohfuji H. Structure and stability of carbon nitride under high pressure and high temperature up to 125 GPa and 3000 K. *Diamond and Related Materials*, 2013, vol. 39, pp. 1-7. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.07.006

8. Reshetnikov S. M., Bakieva O. R., Borisova E. M., Vorob'ev V. L., Gil'mutdinov F. Z., Kolotov A. A., Kobziev V. F., Mukhgalin V. V., Bayankin V. Ya., Bystrov S. G., Shushkov A. A. Sostav, struktura i elektrokhimicheskie svoystva poverkhnostnykh sloev armko-zheleza, legirovannykh uglerodom metodami magnetronnogo napyleniya i ionno-luchevogo vozdeystviya [Composition, structure, and electrochemical properties of

surface layers of Armco-iron doped with carbon by magnetron sputtering and ion-beam mixing]. *Korroziya: materialy, zashchita* [Corrosion: materials, protection], 2015, no. 11, pp. 1-10.

9. Kartapova T. S., Bakieva O. R., Vorob'ev V. L., Kolotov A. A., Nemtsova O. M., Surnin D. V., Gil'mutdinov F. Z., Bayankin V. Y., Mikheev G. M. Characterization of thin carbon films formed on the iron surface by magnetron sputtering with ion-beam mixing. *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, no. 3, pp. 613-619. https://doi.org/10.1134/S1063783417030167

10. De Crescenzi M. Extended energy loss fine structure analysis. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1989, vol. 15, pp. 279-325. https://doi.org/10.1080/10408438908243447

11. Guy D., Bakieva O., Grebennikov V., Surnin D., Ruts Y. Electron energy loss spectroscopy for quantitative analysis of the local atomic structure of superthin oxide .lms on the surface of 3d-metals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2010, vol. 182, pp. 115-126. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.09.004

12. Gay D. E., Bakieva O. R., Surnin D. V. Protsessy vozbuzhdeniya vnutrennikh urovney atomov veshchestva elektronnym udarom v formirovanii protyazhennykh tonkikh struktur spektrov elektronnoy emissii [Electron impact excitation on internal atomic layers of a substance in the formation of extended fine structures of electron emission spectra]. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of Structural Chemistry], 2011, vol. 52(52), pp. 171-178.

13. Strel'nitskiy V. E., Aksenov I. I., Vasil'ev V. V., Voevodin A. A., Dzhons Dzh. G., Zabinski Dzh. S. Issledovanie plenok almazopodobnogo ugleroda i soedineniy ugleroda s azotom, sintezirovannykh vakuumno-dugovym metodom [Investigation of diamond-like carbon films and carbon-nitrogen compounds synthesized by the vacuum-arc method]. *Zhurnal fiziki i inzhenerii poverkhnosti* [Journal of Surface Physics and Engineering], 2005, vol. 3, no. 1-2, pp. 43-53.

14. Sjöström H., Hultman L., Sundgren J. E, Hainsworth S. V., Page T. F., Theunissen G. S. A. M. Structural and mechanical properties of carbon nitride CN x ($0.2 \leqslant x \leqslant 0.35$) films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1996. vol. 14, no. 1, pp. 56-62. https://doi.org/10.1116/1.579880

15. Ronning C., Felderman H., Merk R., Hofsäss H., Reinke P., and Thiele J.-U. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies. *Physical Review* B, 1998, vol. 58, pp. 2207-2215. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2207

16. Okotrub A. V., Bulusheva L. G., Kudashov A. G., Belavin V. V., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L. Orientation ordering of N2 molecules in vertically aligned CN_x nanotubes. *Applied Physics A*, 2009, vol. 94, iss. 3, pp. 437-443. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4914-3

17. Furlan A., Jansson U., Lu J., Hultman L., Magnuson M. Structure and Bonding in Amorphous Iron Carbide Thin Films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, vol. 27, iss. 4, pp. 045002. https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/4/045002

18. Bukalov S. S., Mikhalitsyn L. A., Zubavichus Ya. V., Leytes L. A., Novikov Yu. N. Issledovanie stroeniya grafitov i nekotorykh drugikh sp^2 uglerodnykh materialov metodami mikro-spektroskopii, KR i rentgenovskoy difraktometrii [Investigation of the structure of graphites and some other sp2 carbon materials by the methods of micro-spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffractometry]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 2006, vol. L, no. 1, pp. 83-91.

Бакиева Ольга Ринатовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФТИ УрО РАН, тел. +79127575172, e-mail: ftiran@mail.ru

Борисова Елена Михайловна, старший преподаватель, УдГУ, e-mail: borisovayelena@mail.ru

Воробьев Василий Леонидович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ФТИ УрО РАН, e-mail: vasily_l.84@mail.ru

Гильмутдинов Фаат Залалутдинович, кандидат физико-математических наук, заведующий отделом, ФТИ УрО РАН, e-mail: gilmutdinov_f@mail.ru

Картапова Татьяна Сергеевна, младший научный сотрудник, ФТИ УрО РАН, e-mail: radostinka301@yandex.ru

Михеев Геннадий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ИМ УрО РАН, e-mail: mikheev@udman.ru

Михеев Константин Георгиевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИМ УрО РАН, e-mail: mikheev@udman.ru

Решетников Сергей Максимович, доктор химических наук, профессор, УдГУ, e-mail: smr41@mail.ru

УДК 532.13+546.62’74

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Al-Ni С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

[1]БЕЛЬТЮКОВ А. Л., [1]ЛАДЬЯНОВ В. И., [1]КОРЕПАНОВ А. Ю., [2]БЕЛЬТЮКОВ И. А.

[1]Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, Ижевск, Кирова, 132
[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

АННОТАЦИЯ. Методом крутильных колебаний получены температурные зависимости (от ликвидуса до 1200 °С) кинематической вязкости жидких алюминия и сплавов Al-Ni с содержанием никеля до 1 ат. %. Для всех исследованных жидких сплавов температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают. Для жидкого алюминия и расплавов с содержанием никеля до 0,5 ат. % включительно обнаружено отклонение политерм вязкости от аррениусовской зависимости. Построены концентрационные зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения. Увеличение содержания никеля в расплаве приводит к росту значений вязкости и энергии активации вязкого течения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: расплав, система Al-Ni, кинематическая вязкость, температурная зависимость, уравнение Аррениуса, энергия активации вязкого течения, концентрационная зависимость.

ВВЕДЕНИЕ

Вязкость является одним из наиболее структурно чувствительных свойств расплава и измерения её температурных и концентрационных зависимостей часто используются в качестве косвенного метода при изучении особенностей строения жидких сплавов и анализе межчастичного взаимодействия в них [1]. Наличие надежных экспериментальных данных по вязкости расплавов имеет важное значение для развития теории и модельных представлений жидкого состояния [2].

Расплавы системы Al-Ni характеризуются сильным взаимодействием между атомами разного сорта, что приводит к ярко выраженным особенностям концентрационных зависимостей параметров ближнего порядка [3, 4] и физико-химических свойств, в частности, значительной компрессии мольных объемов [5], максимумов вязкости [6] и электросопротивления [7] для эквиатомного состава. В области богатой алюминием в системе Al-Ni образуется эвтектика Al + Al_3Ni при 630 – 640 ºС [8]. Эвтектический состав соответствует 2,5 – 3,06 ат.% никеля. Соединение Al_3Ni образуется по перитектической реакции при 854 ºС.

Изучению вязкости жидких сплавов Al-Ni в области богатой алюминием посвящены работы [9 – 12]. В работах [9, 10] приведены температурные и концентрационные зависимости динамической вязкости (η) расплавов с содержанием никеля до 5 % и 10 % соответственно, которые различаются по характеру зависимостей и абсолютным значениям вязкости. В частности, в работе [9] получена немонотонная концентрационная зависимость η расплава с минимумом вблизи эвтектического состава, а по данным авторов [10] вязкость жидких сплавов монотонно возрастает при увеличении содержания никеля до 7,5 %. При этом значения η расплава, полученные в [9], значительно выше (~ 3 раза), чем в [10]. В [11] приведены температурные зависимости кинематической вязкости (ν) жидких сплавов четырех составов с содержанием никеля от 1 до 5 %, на которых наблюдается повышенный разброс значений, предположительно, обусловленный изменением масштаба микрогетерогенности, унаследованной от двухфазного слитка. В работе [12] получена немонотонная концентрационная зависимость кинематической вязкости с максимумом вблизи 1,5 % Ni и минимумом в интервале 2,0 – 2,7 % Ni.

В более поздних работах [13 – 15] для расплавов бинарных систем Al-Co и Al-Fe с малым содержанием кобальта и железа было обнаружено отклонение политерм вязкости от экспоненциальной аррениусовской зависимости. Данный эффект, по мнению авторов,

обусловлен структурным превращением в жидком алюминии [14]. На политермах вязкости расплавов Al-Ni при малых содержаниях никеля (менее 1,5 ат.%) подобная особенность ранее не наблюдалась. Возможно, это связано с тем, что в области малых концентраций никеля вязкость расплавов системы Al-Ni изучена недостаточно. В связи с этим в данной работе были проведены подробные исследования температурных (политерм) и концентрационной (изотермы) зависимостей вязкости расплавов Al-Ni с содержанием никеля до 1 ат.%.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования были использованы чистый алюминий марки А999 и бинарные сплавы Al-Ni с содержанием никеля 0,027; 0,055; 0,15; 0,5 и 1,0 % (здесь и далее содержание никеля указано в ат.%). Сплавы получили сплавлением алюминия и лигатуры $Al_{99}Ni_1$ в печи вискозиметра в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1100 ^{o}C и изотермической выдержке не менее 1 часа. Лигатуру выплавили в вакуумной печи сопротивления сплавлением алюминия и электролитического никеля (99,5 масс.%) при температуре 1670 ºC. Содержание никеля в сплавах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре с индуктивно связанной плазмой SPECTRO Flame Modula D.

Кинематическую вязкость расплавов измеряли на автоматизированной установке [16] методом крутильных колебаний [17]. Измерения проводили в защитной атмосфере гелия марки А. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из Al_2O_3 внутренним диаметром 17 мм и высотой 40 мм. С целью исключения неконтролируемого влияния на процесс измерения образующейся на поверхности сплава оксидной пленки в тигель поверх образца помещали крышку, выполняющую роль второй торцевой поверхности. Крышки изготавливали из стаканчиков из Al_2O_3 высотой 12 мм и внешним диаметром на 0,4 – 0,6 мм меньшим внутреннего диаметра тигля [18, 19]. Конструкция крышки приведена в работе [20]. Крышка в ходе измерений плотно прилегала к верхней границе расплава, обеспечивая надежную поверхность трения. Возможность вращения крышки относительно тигля была исключена. Тигли и крышки предварительно отжигали в вакуумной печи при остаточном давлении 10^{-2} Па при температуре 1650 °C и изотермической выдержке в течение 1 часа. Перед измерениями все образцы переплавляли при температуре 1200 °C в тигле с крышкой в печи вискозиметра с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Температурные зависимости вязкости получали в режимах нагрева от температуры ликвидуса сплава до 1200 °C и последующего охлаждении до начала кристаллизации расплава. На каждой температуре перед началом измерений проводили изотермическую выдержку в течение 15 мин. Общая относительная погрешность определения вязкости не превышает 4 % при погрешности единичного эксперимента не более 2 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для всех жидких сплавов, исследованных в настоящей работе, значения вязкости при повышении температуры монотонно снижаются. При этом политермы, полученные в режимах нагрева и последующего охлаждения, в пределах погрешности эксперимента совпадают, т.е. гистерезис политерм вязкости отсутствует. Типичные температурные зависимости кинематической вязкости приведены на рис. 1.

При анализе температурных зависимостей вязкости использовали уравнение Аррениуса [17]:

$$\nu = A \cdot \exp\left(\frac{E_\nu}{RT}\right),$$

где A – постоянная величина; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; E_ν – энергия активации вязкого течения.

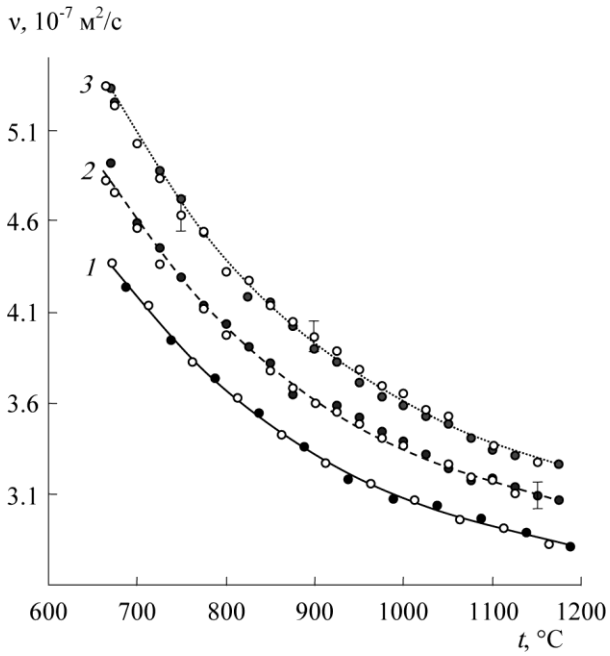


Рис. 1. Типичные температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al-Ni с содержанием никеля 0,027 % (*1*); 0,055 % (*2*) и 1,0 % (*3*) в режимах нагрева (●) и охлаждения (○). На графиках приведена погрешность единичного эксперимента, равная 2 %

Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что зависимости lnν от T^{-1} для жидкого алюминия и расплавов с содержанием никеля до 0,5 % включительно в исследованном интервале температур не могут быть аппроксимированы одной линейной функцией.

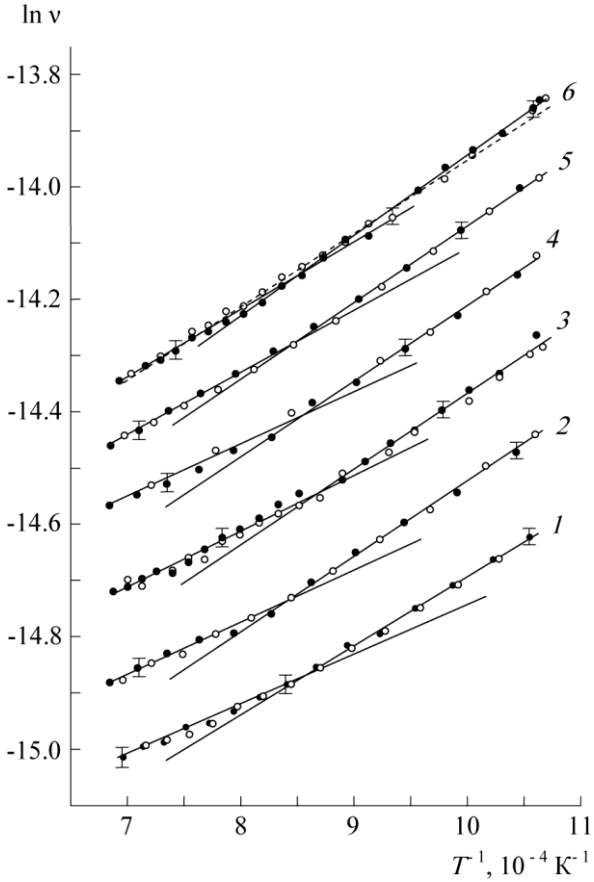


Рис. 2. Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры в режимах нагрева (●) и охлаждения (○) для жидкого чистого алюминия (*1*) и расплавов Al-Ni (*2-6*): *2* – 0,027 ат.% Ni (кривая смещена вверх на 0,2); *3* – 0,055 (без смещения); *4* – 0,15 (смещение вверх на 0,4); *5* – 0,5 (0,5); *6* – 1,0 (0,6)

Эти зависимости можно разделить на два температурных интервала, в каждом из которых зависимость логарифма вязкости от обратной температуры в пределах погрешности единичного эксперимента описывается линейным уравнением. На графике аппроксимирующие уравнения пересекаются в одной точке, образуя излом. Температура излома не зависит от содержания никеля и близка к 910 °C. По аппроксимирующим уравнениям, вычислили энергии активации вязкого течения жидких сплавов в температурных интервалах ниже и выше излома. Для расплава с содержанием никеля 1,0 % наличие излома зависимости lnν от T^{-1} не очевидно, так как величина эффекта находится в пределах погрешности эксперимента. Для данного сплава была проведена аппроксимация зависимости логарифма вязкости от обратной температуры двумя линейными уравнениями в предположении наличия излома вблизи 910 °C и одной линейной функцией во всем исследованном температурном интервале (пунктирная линия на рис. 2).

На рис. 3 приведены графики концентрационных зависимостей вязкости при температурах 800 и 1100 °C и энергии активации вязкого течения для двух температурных интервалов, соответственно, ниже и выше температуры излома на политерме вязкости. Увеличение содержания никеля в данном концентрационном интервале приводит к немонотонному росту значений вязкости. При температуре 800 °C наиболее интенсивный рост значений вязкости наблюдается в интервале концентраций от 0 до 0,15 % Ni, далее рост вязкости замедляется. При повышении температуры расплава характер изотермы вязкости не изменяется, но уменьшается величина эффекта влияния содержания никеля. Значения энергии активации вязкого течения расплавов при температурах ниже излома на политерме вязкости в исследуемом концентрационном интервале практически не зависит от содержания никеля. Выше температуры излома наблюдается рост значений энергии активации вязкого течения с увеличением содержания никеля.

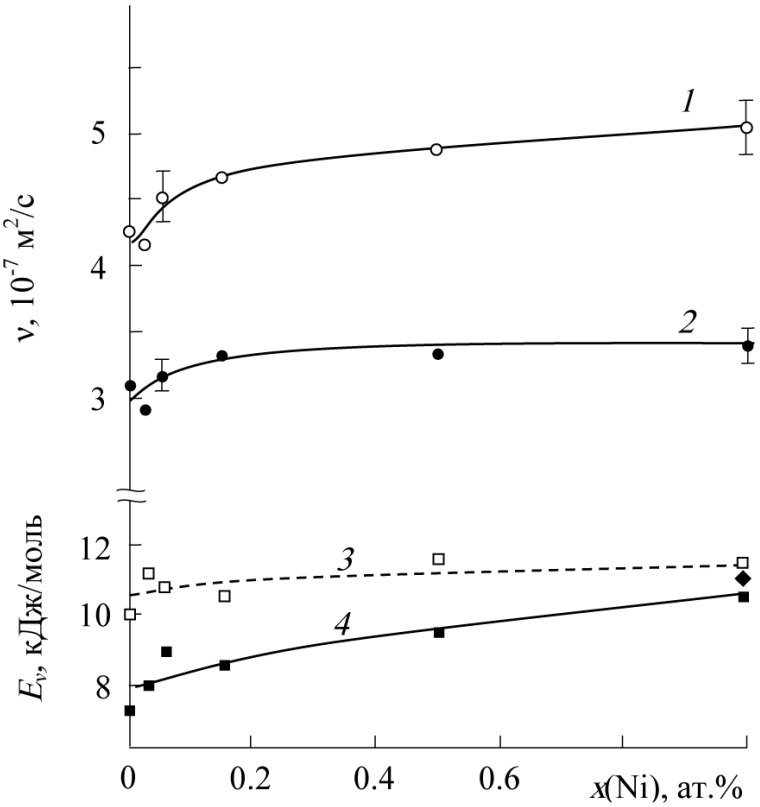


Рис. 3. Концентрационные зависимости вязкости при температурах 800 °C (*1*) и 1100 °C (*2*) и энергии активации вязкого течения для температур выше (*3*) и ниже (*4*) излома на политерме вязкости расплавов Al-Ni. Закрашенный ромб соответствует энергии активации вязкого течения расплава $Al_{99}Ni_1$, полученной аппроксимацией температурной зависимости одним уравнением (график уравнения приведен на рис. 2 пунктирной линией). На графиках *1* и *2* приведена общая относительная погрешность измерения вязкости, равная 4 %

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованию вязкости жидкого алюминия посвящено значительное количество работ, большая часть которых рассмотрена в обзоре [21]. Некоторые литературные данные [21 – 24] приведены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что данные разных авторов различаются как характером температурной зависимости, так и значениями вязкости. Подобные противоречия обычно объясняется различиями в чистоте исследуемого алюминия [25] и условий проведения эксперимента [26]. Принципиальное отличие наших исследований заключается в применении при измерении вязкости граничных условий с двумя торцевыми поверхностями трения. В этих условиях эксперимента было обнаружено резкое изменение энергии активации вязкого течения жидкого алюминия вблизи 910 °С, которое проявляется в виде излома на зависимости логарифма вязкости от обратной температуры (рис. 2). Температура излома близка к температуре скачка вязкости, наблюдаемого в работах [23, 24], и температуре резкого изменения структуры ближнего порядка жидкого алюминия, обнаруженного в [27]. По абсолютным значениям, полученная нами температурная зависимость кинематической вязкости жидкого алюминия, практически совпадает с данными работы [22] и близка к участкам политерм, полученным в [23] при нагреве и охлаждении выше температуры аномалии.

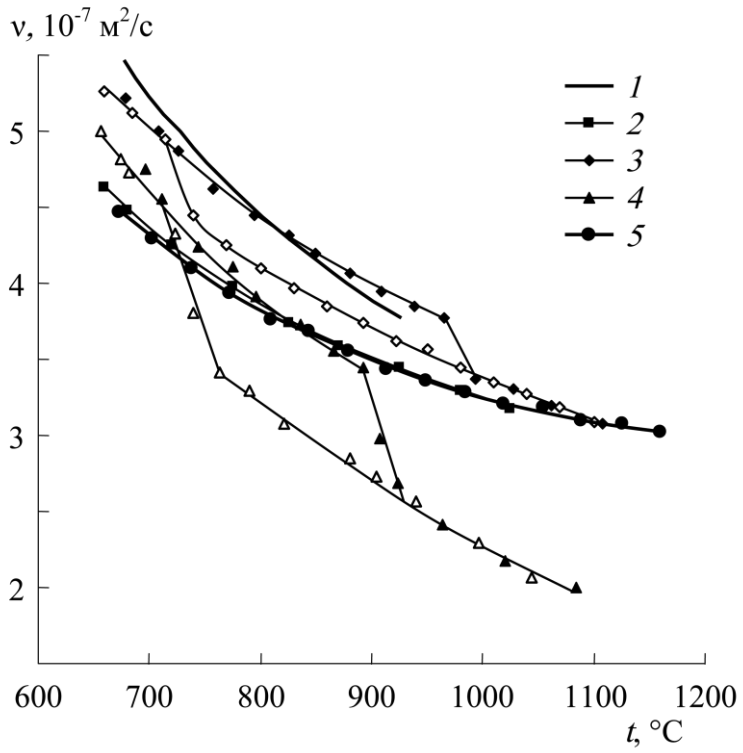


Рис. 4. Температурные зависимости кинематической вязкости жидкого алюминия:
***1* – получена в обзорной работе [21] обобщением литературных данных;**
***2* – [22]; *3* – [23]; *4* – [24]; *5* – данные авторов**

Резкое изменение значений вязкости жидкого алюминия, наблюдаемое в работах [23, 24], может быть связано с образованием на поверхности жидкости сплошной оксидной пленки [25]. Обычно при измерении вязкости методом крутильных колебаний расплав, находящийся в тигле, контактирует с его боковой стенкой и дном. Верхняя граница расплава является свободной. Однако на верхней границе расплава может формироваться пленка сложного состава с участием продуктов взаимодействия расплава с материалом тигля и газовой атмосферой. Поскольку вязкость пленки на много порядков выше вязкости самого расплава, она выполняет роль второй торцевой поверхности трения. При наличии второй

торцевой поверхности трения, при прочих равных условиях, колебательная система за счет дополнительной диссипации механической энергии будет иметь более высокие значения логарифмического декремента затухания и, как следствие, значений вязкости. Резкое снижение вязкости при нагреве расплава может быть связано с удалением (испарением или растворением) пленки с верхней границы расплава. При охлаждении расплава пленка может вновь образоваться, что приведет к росту получаемых значений вязкости. В опытах с крышкой на верхней границе расплава, реализуемых в настоящей работе, расплав имеет две торцевых поверхности трения в ходе всего эксперимента. Благодаря этому граничные условия не изменяются и не оказывают влияния на результаты измерений [19].

Резкое изменение энергии активации вязкого течения жидкого алюминия и расплавов на его основе вблизи 910 °C, по-видимому, обусловлено структурным превращением в жидком алюминии. На возможность такого превращения указывают данные рентгеноструктурного анализа [27 – 29]. В работах [28, 29] отмечено существенное изменение дифракционных кривых интенсивности рассеяния жидким алюминием при нагреве выше 800 °C, связанное, по мнению авторов, с изменением типа ближнего порядка от ГЦК-подобного к ОЦК- или ОЦТ-подобному. Согласно результатам работы [27], изменение структуры ближнего порядка в жидком алюминии наблюдается вблизи 960 °C и связанно с существенным разрыхлением расплава за счет уменьшения числа ближайших соседей. Учитывая отсутствие гистерезиса политерм вязкости, можно полагать, что изменения структуры расплавов при их нагреве и последующем охлаждении обратимы. Отклонения политерм вязкости от аррениусовской зависимости были обнаружены ранее для расплавов на основе алюминия с малым содержанием кобальта (до 1,4 ат.%) [14] и железа (до 1,5 ат.%) [15].

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость вязкости расплавов Al-Ni совместно с данными работ [11, 12] при температуре 800 °C. Изотерма, полученная в настоящей работе, хорошо согласуется с концентрационной зависимостью вязкости, полученной в работе [12], а в области малых концентраций никеля дополняет её.

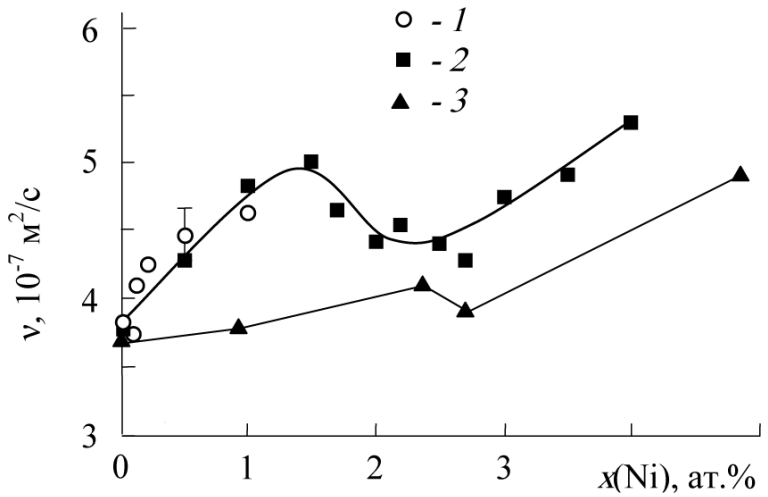


Рис. 5. Концентрационные зависимости вязкости расплавов при температуре 800 °C:
***1* – результаты настоящей работы; *2* – данные работы [12];**
***3* – определена по политермам, приведенным в [11]**

Согласно данным дифракционных исследований [3, 4] жидкие сплавы Al-Ni имеют микронеоднородное строение. При относительно высоком содержании никеля в расплаве, наиболее вероятно реализуется квазиэвтектическая структура, составляющими которой являются микрогруппировки состоящие преимущественно из атомов алюминия и микрогруппировки со структурой типа интерметаллида Al_3Ni [3]. В расплавах с малым содержанием легирующего элемента образование микрогруппировок со структурой типа интерметаллических соединений маловероятно.

Для объяснения влияния малых добавок никеля на вязкость алюминия воспользуемся схемой изменения структуры расплава при легировании, предложенной нами ранее применительно к системам Al-Co [14] и Al-Fe [15]. Поскольку расплавы Al-Ni характеризуются сильным взаимодействием между атомами разного сорта, можно предположить, что при малых концентрациях никеля в расплаве образуются кластеры, состоящие из атома Ni и окружающих его атомов Al (кластер Al(Ni)). Эти кластеры случайным образом распределены по объему расплава. При увеличении содержания никеля происходит увеличение количества кластеров Al(Ni) и уменьшение объемной доли расплава с ближним упорядочением характерным собственно для жидкого алюминия. Уменьшением объемной доли расплава с ближним упорядочением характерным для чистого жидкого алюминия можно объяснить постепенное уменьшение эффекта отклонения температурной зависимости вязкости от уравнения Аррениуса. Увеличение в расплаве доли кластеров Al(Ni) приводит к увеличению средней энергии взаимодействия и соответственно росту значений вязкости (на рис. 5 до 1,5 ат.% Ni).

При дальнейшем легировании в расплаве образуются более крупные кластеры с ближним упорядочением близким к интерметаллическому соединению. В системе Al-Ni это может быть интерметаллид Al_3Ni (кластер Al_3Ni-типа). В соответствии с концентрационной зависимостью вязкости расплавов Al-Ni, полученной в работе [12], образование кластеров Al_3Ni-типа, по-видимому, начинается при содержании никеля 1,5 – 2,0 ат.% и сопровождается снижением значений вязкости. Последнее можно объяснить тем, что возникающие кластеры Al_3Ni-типа в отличие от кластеров Al(Ni) имеют прочные внутренние связи и слабо взаимодействуют с окружающими их частицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены температурные зависимости кинематической вязкости жидких сплавов Al-Ni с содержанием никеля до 1,0 ат.% при нагреве от ликвидуса до 1200 °C и последующем охлаждении. Для всех исследованных расплавов температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают.

Для расплавов с содержанием никеля до 0,5 ат.% включительно обнаружено отклонение температурных зависимостей вязкости от аррениусовской зависимости. Политермы вязкости этих расплавов можно разделить на два температурных интервала, в каждом из которых зависимость описывается уравнением Аррениуса. Аппроксимирующие уравнения пересекаются в одной точке, образуя излом политермы. Температура излома не зависит от содержания никеля и близка к 910 °C. Отклонение политерм вязкости расплавов от уравнения Аррениуса, по-видимому, обусловлено структурным превращением в жидком алюминии.

Увеличение содержания никеля до 1,0 % включительно приводит к немонотонному росту значений вязкости. Наиболее интенсивный рост значений вязкости наблюдается при увеличении содержания никеля до 0,15 %.

Полученные результаты имеют важное значение для дальнейшего развития модельных представлений реальных жидких сплавов на основе алюминия и могут быть использованы при решении практических задач металлургии и литейного производства, связанных с разработкой новых экономнолегированных переходными металлами алюминиевых сплавов, например, жаропрочных.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-02-06288 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель А. Р., Глазов В. М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.

2. Iida T., Guthrie R. I. L. The Thermophysical Properties of Metallic Liquids. Oxford: University Press, 2015. 640 p.

3. Polyakov A. A., Kern E. M., Vatolin N. A. Structure of Aluminium-Nickel Melt // Расплавы. 1996. № 1. С. 16-24.

4. Роик А. С., Самсонников А. В., Казамиров В. П., Сокольский В. Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Ni // Металлы. 2006. № 3. С. 24-31.

5. Аюшина Г.Д., Левин Е. С., Гельд П. В. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию жидких сплавов алюминия с никелем // Журнал физической химии. 1969. Т. 43, № 11. С. 2756-2760.

6. Левин Е. С., Аюшина Г. Д. Исследование некоторых физико-химических свойств расплавов Ni-Al // Известия АН СССР. Металлы. 1971. № 1. С. 227-229.

7. Левин Е. С., Аюшина Г. Д. Электропроводность сплавов Ni-Al // Известия АН СССР. Металлы. 1972. № 5. С. 143-146.

8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 томах. Том 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

9. Jones W. R., Bartlett W. L. The Viscosity of aluminium alloys // Journal of the Institute of Metals, 1952-1953, vol. 81, no. 3, pp. 145-152.

10. Mudry S., Sklyarchuk V., Yakymovych A. Influence of doping with Ni on viscosity of liquid Al // Journal of Physical Studies, 2008, vol. 12, no. 1, pp. 1601-1 – 1601-5.

11. Кофанов С. А., Чикова О. А., Попель П. С. Вязкость жидких сплавов Al-Ni // Расплавы. 2004. № 3. С. 30-37.

12. Бельтюков А. Л., Меньшикова С. Г., Ладьянов В. И. Об особенностях вязкости расплавов Al-Ni с содержанием никеля до 10 ат.% // Расплавы. 2012. № 2. С. 55-62.

13. Lad'yanov V. I., Bel'tyukov A. L., Menshikova S. G., Korepanov A. U. Viscosity of Al-Ni and Al-Co Melts in the Al-rich Area // Physics and Chemistry of Liquids, 2014, vol. 52, no. 1, pp. 46-54.

14. Бельтюков А. Л., Меньшикова С. Г., Ладьянов В. И., Корепанов А. Ю. Вязкость жидких сплавов Al-Co с содержанием кобальта до 15 ат.% // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54, № 5. С. 707-715. doi: https://doi.org/10.7868/S0040364416050070

15. Bel'tyukov A. L., Menshikova S. G., Lad'yanov V. I. The viscosity of binary Al-Fe melts in the Al-rich area // Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, vol. 410, pp. 1-6.

16. Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 2. С. 155-161.

17. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости жидких металлов. М.: Гостехиздат, 1955. 208 с.

18. Олянина Н. В., Бельтюков А. Л., Гончаров О. Ю., Ладьянов В. И. Влияние поверхностной пленки на результаты измерения вязкости расплава $Co_{83}B_{17}$ методом крутильных колебаний // Расплавы. 2012. № 2. С. 83-90.

19. Бельтюков А. Л., Олянина Н. В., Ладьянов В. И. Особенности измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний // Расплавы. 2016. № 2. С. 176-184.

20. Гончаров О. Ю., Олянина Н. В., Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. Влияние температуры и примесей в газовой фазе на состав поверхностных слоев сплавов системы Co-B // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 5. С. 842-848. doi: https://doi.org/10.7868/S0044453715050143

21. Assael M. J., Kakosimos K., Banish R. M., Brillo J., Egry I., Brooks R., Quested P. N., Mills K. C., Nagashima A., Sato Y., Wakeham W. A. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminium and liquid iron // Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2006, vol. 35, no. 1, pp. 285-300.

22. Кононенко В. И., Яценко С. П., Рубинштейн Г. М., Привалов И. М. О вязкости и электросопротивлении жидкого алюминия // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7, № 2. С. 265-268.

23. Константинова Н. Ю., Попель П. С., Ягодин Д. А. Кинематическая вязкость сплавов медь-алюминий // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47, № 3. С. 354-359.

24. Базин Ю. А., Замятин В. М., Насыйров Я. А., Емельянов А. В. О структурных превращениях в жидком алюминии // Известия вузов. Черная металлургия. 1985. № 5. С. 28-33.

25. Арсентьев П. П., Полякова К. И. Вязкость жидкого алюминия // Известия АН СССР. Металлы. 1977. № 2. С. 65-70.

26. Замятин В. М., Баум Б. А. Условия обнаружения аномалий на политермах физических свойств жидкого алюминия // Расплавы. 1989. № 1. С. 16-22.

27. Базин Ю. А., Емельянов А. В., Баум Б. А., Клименков Е. А. Рентгенографическое исследование строения жидкого алюминия // Металлофизика. 1986. Т. 8, № 2. С. 11-15.

28. 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.

29. Ватолин Н. А., Пастухов Э. А., Сермягин В. Н. Влияние температуры на структуру жидкого алюминия // Доклады АН СССР. 1975. Т. 222. С. 641-643.

VISCOSITY OF AL-Ni MELTS WITH SMALL NICKEL CONTENT

[1]Bel'tyukov A. L., [1]Lad'yanov V. I., [1]Korepanov A. Yu., [2]Bel'tyukov I. A.

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

SUMMARY. The temperature dependences (from the melting temperature to 1200 °C) of the kinematic viscosity of liquid aluminum and Al-Ni alloys with a nickel content of up to 1 at.% were obtained by the method of torsional vibrations. For all the liquid alloys studied, the temperature dependences of the viscosity obtained in the heating and cooling regimes coincide. Approximation of temperature dependences by the Arrhenius equation is carried out. For the liquid aluminum and the melts with a nickel content below 0.5 % inclusive, we discovered a deviation of the temperature dependences of the viscosity from the Arrhenius dependence. We might divide polytherms of the viscosity of these melts into two temperature intervals; in each interval, the dependence is described by the Arrhenius dependence. The fracture temperature does not depend on the nickel content and is close to 910 °C. With an increase in the nickel content in the melt, the fracture effect decreases. The polytherm of the viscosity of a melt containing 1.0 % nickel is described by the Arrhenius equation throughout the temperature range studied. The deviation of the melt viscosity polytherms from the Arrhenius equation is probably caused by a structural transformation in the liquid aluminum. We explain the decrease of the deviation of the temperature dependence of the viscosity from the Arrhenius equation with increasing nickel content by a change in the structure of the melt upon alloying. It is assumed that clusters consisting of Ni atom and surrounding Al atoms (Al(Ni) cluster) are formed in the melt even at low nickel contents. An increase of the nickel content leads to growth of number of Al(Ni) clusters and a decrease of the volume fraction of the melt with a short ordering characteristic for liquid aluminum. Concentration dependences of viscosity and activation energy of viscous flow are constructed. An increase of the nickel content in the melt leads to growth of values of the viscosity and activation energy of the viscous flow. The most intensive growth of values of the viscosity is observed with an increase in the nickel content to 0.15 %.

KEYWORDS: melt, Al-Ni system, kinematic viscosity, temperature dependence, Arrhenius equation, activation energy of the viscous flow, concentration dependence.

REFERENCES

1. Regel A. R., Glazov V. M.. *Zakonomernosti formirovaniya struktury elektronnykh rasplavov* [Law of electron melts structure formation]. Moscow: Nauka Publ., 1982. 320 p.

2. Iida T., Guthrie R. I. L. *The Thermophysical Properties of Metallic Liquids*. Oxford: University Press, 2015. 640 p.

3. Polyakov A. A., Kern E. M., Vatolin N. A. Structure of Aluminium-Nickel Melt. *Rasplavy* [Melt], 1996, no. 1, pp. 16-24.

4. Roik A. S., Samsonnikov A. V., Kazimirov V. P., Sokol'skii V. E. X-ray diffraction study of the structure of Al-Ni melt]. *Russian metallurgy (Metally)*, 2006, vol. 2006, no. 3, pp. 206-211. https://doi.org/10.1134/S0036029506030049

5. Ayushina G. D., Levin E. S., Gel'd P. V. Vliyanie temperatury i sostava na plotnost' i poverkhnostnuyu energiyu zhidkikh splavov alyuminiya s nikelem [Effect of temperature and composition on the density and surface energy of liquid aluminum alloys with nickel]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1969, vol. 43, no. 11, pp. 2756-2760.

6. Levin E. S., Ayushina G. D. Issledovanie nekotorykh fiziko-khimicheskikh svoystv rasplavov Ni-Al [Investigation of some physico-chemical properties of Ni-Al melts]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally* [Izvestiya of the Academy of Sciences of the USSR. Metals], 1971, no. 1, pp. 227-229.

7. Levin E. S., Ayushina G. D. Elektroprovodnost' splavov Ni-Al [Electrical conductivity of Ni-Al alloys]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally* [Izvestiya of the Academy of Sciences of the USSR. Metals], 1972, n. 5, pp. 143-146.

8. *Diagrammy sostoyaniya dviynykh metallicheskikh system.* Spravochnik. V 3 tomakh. Tom 1. Pod red. N.P. Lyakisheva [Diagrams of binary metal system state. Reference Book. In 3 volumes. Vol. 1. Ed. by N.P. Lyakisheva]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1996. 992 p.

9. Jones W. R., Bartlett W. L. The Viscosity of aluminium alloys. *Journal of the Institute of Metals*, 1952-1953, vol. 81, no. 3, pp. 145-152.

10. Mudry S., Sklyarchuk V., Yakymovych A. Influence of doping with Ni on viscosity of liquid Al. *Journal of Physical Studies*, 2008, vol. 12, no. 1, pp. 1601-1 – 1601-5.

11. Kofanov S. A., Chikova O. A., Popel' P. S. Vyazkost' zhidkikh splavov Al-Ni [Viscosity of liquid Al-Ni alloys]. *Rasplavy* [Melt], 2004, no. 3, pp. 30-37.

12. Bel'tyukov A. L., Men'shikova S. G., Lad'yanov V. I. Ob osobennostyakh vyazkosti rasplavov Al-Ni s soderzhaniem nikelya do 10 at.% [On the specific viscosity of Al-Ni melts with nickel content up to 10 at.%]. *Rasplavy* [Melt], 2012, no. 2, pp. 55-62.

13. Lad'yanov V. I., Bel'tyukov A. L., Menshikova S. G., Korepanov A. U. Viscosity of Al-Ni and Al-Co Melts in the Al-rich Area. *Physics and Chemistry of Liquids*, 2014, vol. 52, no. 1, pp. 46-54. doi: http://dx.doi.org/10.1080/00319104.2013.793599

14. Bel'tyukov A. L., Men'shikova S. G., Lad'yanov V. I., Korepanov A. Yu. Viscosity of liquid Al-Co alloys with a cobalt content up to 15 at %. *High Temperature*, 2016, vol. 54, no. 5, pp. 667-674. doi: 10.1134/S0018151X16050072

15. Bel'tyukov A. L., Menshikova S. G., Lad'yanov V. I. The viscosity of binary Al-Fe melts in the Al-rich area. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, vol. 410, pp. 1-6. doi: https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.028

16. Bel'tyukov A. L., Lad'yanov V. I. An automated setup for determining the kinematic viscosity of metal melts. *Instruments and Experimental Techniques*, 2008, vol. 51, no. 2, pp. 304-310. doi: 10.1134/S0020441208020279

17. Shvidkovskii E. G. *Nekotorye voprosy vyazkosti rasplavlennykh metallov* [Some problems of molten metals viscosity]. Moscow: Gostekhizdat Publ., 1955. 208 p.

18. Olyanina N. V., Bel'tyukov A. L., Goncharov O. Yu., Lad'yanov V. I. Vliyanie poverkhnostnoy plenki na rezul'taty izmereniya vyazkosti rasplava $Co_{83}B_{17}$ metodom krutil'nykh kolebanii [Influence of the surface film on the measurement results of viscosity of $Co_{83}B_{17}$ melt by method of torsional vibrations]. *Rasplavy* [Melt], 2012, no. 2, pp. 83-90.

19. Bel'tyukov A. L., Olyanina N. V., Lad'yanov V. I. Torsional vibration measurement of the viscosity of a metallic melt. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, vol. 2016, no. 2, pp. 156-161. doi: https://doi.org/10.1134/S0036029516020026

20. Goncharov O. Yu., Olyanina N. V., Bel'tyukov A. L., Lad'yanov V. I. Effects of temperature and gas phase impurities on the composition of Co-B alloy surface layers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 89, no. 5, pp. 857-863. doi: 10.1134/S0036024415050143

21. Assael M. J., Kakosimos K., Banish R. M., Brillo J., Egry I., Brooks R., Quested P. N., Mills K. C., Nagashima A., Sato Y., Wakeham W. A. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminium and liquid iron. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006, vol. 35, no. 1, pp. 285-300. doi: 10.1063/1.2149380

22. Kononenko V. I., Yatsenko S. P., Rubinstein G. M., Privalov I. M. *O vyazkosti i elektrosoprotivlenii zhidkogo alyuminiya* [On the viscosity and electrical resistivity of liquid aluminum]. *Teplofizika vysokikh temperatur* [Hhigh temperature thermal physics], 1969, vol. 7, no. 2, pp. 265-268.

23. Konstantinova N. Y., Popel' P. S., Yagodin D. A. The kinematic viscosity of liquid copper-aluminum alloys. *High Temperature*, 2009, vol. 47, no. 3, pp. 336-341. doi: https://doi.org/10.1134/S0018151X09030067

24. Bazin Yu. A., Zamyatin V. M., Nasyrov Y. A., Emelyanov A. V. O strukturnykh prevrashcheniyakh v zhidkom alyuminii [On structural transformations in liquid aluminum]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya universities. Ferrous Metallurgy], 1985, no. 5, pp. 28-33.

25. Arsentyev P. P., Polyakova K. I. Vyazkost' zhidkogo alyuminiya [Viscosity of liquid aluminum]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally* [Izvestiya of the Academy of Sciences of the USSR. Metals], 1977, no. 2, pp. 65-70.

26. Zamyatin V. M., Baum B. A. Usloviya obnaruzheniya anomaliy na politermakh fizicheskikh svoystv zhidkogo alyuminiya [Conditions for the detection of anomalies on polytherms of the physical properties of liquid aluminum]. *Rasplavy* [Melts], 1989, no. 1, pp. 16-22.

27. Bazin Yu. A., Emelyanov A. V., Baum B. A., Klimenkov E. A. Rentgenograficheskoe issledovanie stroeniya zhidkogo alyuminiya [Radiographic study of the structure of liquid aluminum]. *Metallofizika* [Metallophysics], 1986, vol. 8, no. 2, pp. 11-15.

28. Pastukhov E. A., Vatolin N. A., Lisin V. L., Denisov V. M., Kachin S. V. Difraktsionnye issledovaniya stroeniya vysokotemperaturnykh rasplavov [Diffraction studies of a structure of high-temperature melts]. Ekaterinburg: UrO RAN Publ., 2003. 353 p.

29. Vatolin N. A., Pastukhov E. A., Sermyagin V. N. Vliyanie temperatury na strukturu zhidkogo alyuminiya [Effect of temperature on the structure of molten aluminum]. *Doklady Akademii Nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR], 1975, vol. 222, pp. 641-643.

Бельтюков Анатолий Леонидович, кандидат физико-математических наук, заместитель директора по научной работе, ФТИ УрО РАН, тел. +7(3412)43-01-00, e-mail: albeltyukov@mail.ru

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, заведующий отделом, ФТИ УрО РАН, тел. +7(3412)21-65-77, e-mail: las@ftiudm.ru

Корепанов Алексей Юрьевич, младший научный сотрудник, ФТИ УрО РАН, тел. +7(3412)21-89-11

Бельтюков Иван Анатольевич, студент магистратуры, УрФУ, e-mail: vanya2259@gmail.com

УДК 539.217.3:620.179.17

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ КАТОДНОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э125

[1]БУРНЫШЕВ И. Н., [1]КАЛЮЖНЫЙ Д. Г., [2]ФУКАЛОВ В. А.

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

АННОТАЦИЯ. Проведены исследования акустической эмиссии циркониевого сплава Э125 в процессе катодного наводораживания. Изучено влияние плотности катодного тока на интенсивность акустической эмиссии. Установлено, что вид зависимости акустической эмиссии от времени наводороживания определяется уровнем дискриминации сигналов акустической эмиссии. Проанализированы причины изменения акустической активности при катодном наводороживании сплава.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: циркониевый сплав, катодное наводороживание, гидриды, акустическая эмиссия, скорость счета импульсов, уровень дискриминации.

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы из-за малого сечения захвата нейтронов широко применяются в атомной промышленности в качестве материала для канальных и оболочечных труб [1]. В процессе работы атомных станций оболочки твэлов подвергаются воздействию температуры, радиационного излучения, продуктов деления, механических напряжений, коррозионной среды, водорода и других факторов. Существующая тенденция повышения мощности реакторов приводит к тому, что твэлы работают при более высоких температурах, при повышенной радиации и в более агрессивных средах. Отсюда возникают риски, связанные с преждевременным разрушением оболочек твэлов. Один из основных механизмов деградации оболочек связан с проникновением водорода в металл с образованием хрупких гидридов, приводящих к ухудшению механических свойств оболочки твэлов [2 – 4]. Наводороживание циркониевых изделий может происходить как в процессе их изготовления, так и в процессе эксплуатации реактора [5]. Источниками водорода во втором случае являются его выделение при коррозионном взаимодействии внешней стороны оболочки с теплоносителем и влага под оболочкой, адсорбированная таблетками оксида урана. Высокая подвижность водорода в условиях градиентов температур и напряжений приводит к его неоднородному распределению в оболочке. Он концентрируется в более холодных местах и в местах с высокой концентрацией напряжений. При этом среднее содержание водорода в сплаве остается невысоким. Из-за малой растворимости в цирконии водород при охлаждении с рабочей температуры реактора выделяется в виде гидридов, что приводит к замедленному гидридному растрескиванию циркониевых сплавов. Процесс деградации наводороженных циркониевых сплавов обычно состоит из трех стадий: образование трещин в гидриде, выход трещины из гидрида в металл и ее распространение в металле [1].

В атомной промышленности перспективным методом обнаружения коррозионного растрескивания и контроля сварных соединений считается акустическая эмиссия (АЭ) [6]. Согласно ГОСТу 27655-88 «Акустическая эмиссия. Термины, определения и обозначения» под акустической эмиссиией понимают излучение материалом механических волн, вызванное динамической локальной перестройкой структуры материала. Преимуществом метода акустической эмиссии является то, что он позволяет наблюдать изменения в структуре материала в реальном времени – «in situ». Этот метод нашел достаточно широкое применение для неразрушающего контроля изделий из циркониевых сплавов. В [7] изучена АЭ литого нелегированного циркония и сплава Zr-1%Nb в процессе индентирования. Чаще

всего АЭ применяют для изучения процессов, происходящих в металле при деформировании и разрушении. Так, в [8] исследовали поведение акустической эмиссии при испытаниях на сжатие окисленных кольцевых образцов циркониевого сплава Э110. В [9] определяли механические свойства и параметры АЭ при растяжении кольцевых образцов сплава Zr-1%Nb с нанесенными покрытиями. Информация об использовании метода акустической эмиссии для исследования процесса разрушения наводороженных циркониевых сплавов приведена в работах [10 – 13]. Следует заметить, что большинство акусто-эмиссионных исследований выполнены на образцах, в структуре которых уже присутствуют гидриды.

Определенный интерес представляет исследование методом АЭ процесса катодного наводороживания, при котором на поверхности циркония формируется гидридная пленка. Наличие такой пленки, согласно [14], оказывает влияние на механические свойства циркониевого сплава Э125. Ранее нами предварительно были проведены исследования АЭ при малых плотностях катодного тока и малых декрементах затухания акустических сигналов. Эти исследования показали, что при таких плотностях тока и уровнях дискриминации трудно выделить одиночные импульсы большой мощности, характеризующие процессы образования гидридов и возникновение трещин в гидридах или в металле.

Целью данной работы является исследование кинетических особенностей поведения АЭ при наводороживании сплава Э125 при больших плотностях катодного тока и высоких уровнях дискриминации сигналов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектом исследования служили образцы размерами 150×10×2 мм, вырезанные из листа циркониевого сплава Э125. Образцы перед началом эксперимента для удаления оксидной пленки подвергались травлению в течение 30 секунд при комнатной температуре в 5%-ном водном растворе плавиковой кислоты.

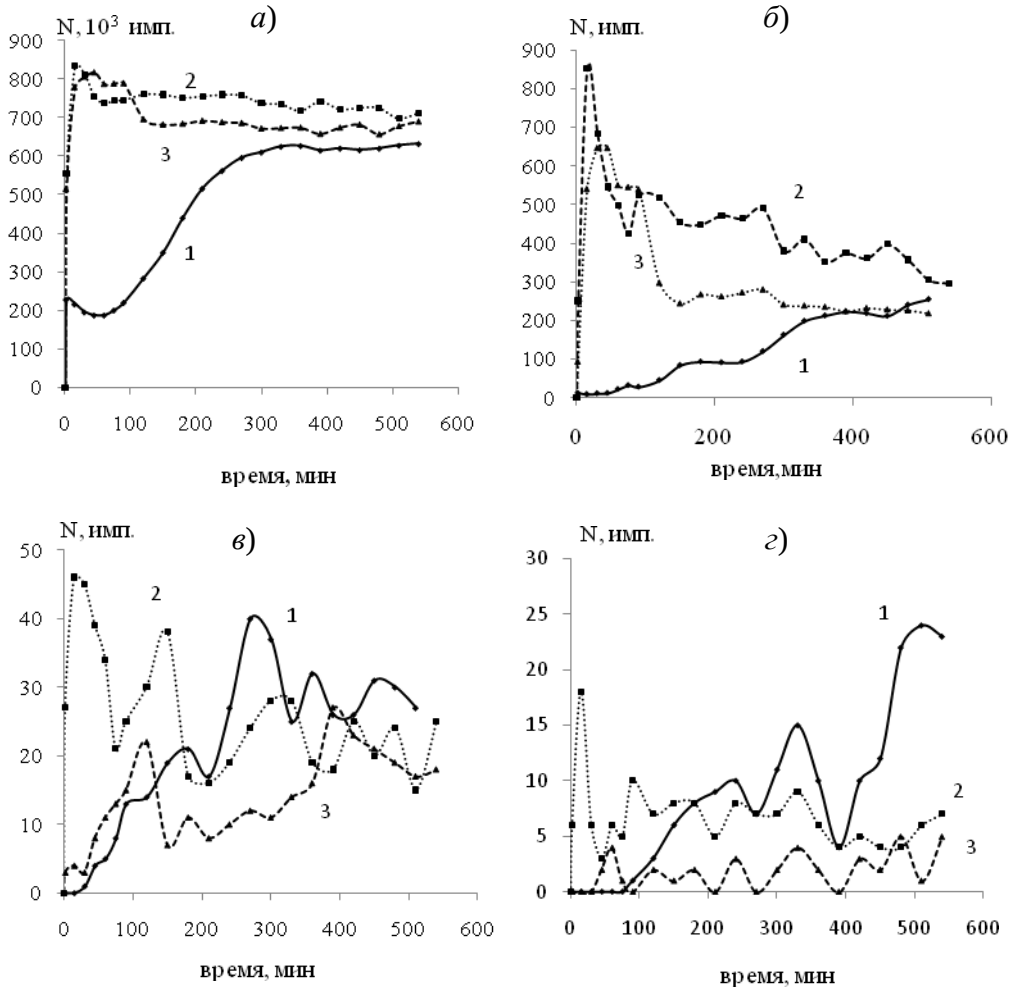
Катодное наводороживание образцов производилось при температуре (20±2) °С в электролите, содержащем однонормальный раствор серной кислоты, плотность катодного тока составляла 100, 200, 400 и 600 мА/см^2. В качестве стимулятора наводороживания использовали тиокарбамид $CS(NH_2)_2$ из расчета 1,5 г на 1 литр раствора. Регистрация сигналов акустической эмиссии осуществлялась прибором АФ-15. Датчиком служил широкополостный пьезоэлектрический преобразователь ПЭП113 с рабочим диапазоном частот от 200 до 1000 кГц. За информативный параметр акустической эмиссии выбрана акустическая активность, представляющая собой суммарное число импульсов АЭ за временной интервал, равный 10 с наводороживания. Для наводороживания использовалась электролитическая ячейка, схема которой приведена в работе [15]. Общая площадь наводороживаемой поверхности составляла 5 см^2. Наводороживание образцов при плотностях катодного тока 200 и 400 мА/см^2 производилось циклически, продолжительность одного цикла равнялась 8 часам. Общая продолжительность наводороживания составила 42 ч для плотности катодного тока 200 мА/см^2 и 22 ч для плотности тока 400 мА/см^2. Микроструктуру образцов до и после наводороживания исследовали на металлографическом микроскопе NEOFOT-32, фазовый состав определяли с помощью рентгеновских дифрактометров ДРОН 6 и D2 PHASER.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наводороживание при плотности катодного тока 400 мА/см^2 проводилось в три цикла, при этом электролит не менялся. Зависимости акустической активности от длительности наводороживания при разных уровнях дискриминации сигналов АЭ представлены на рис. 1.

В начальный период первого цикла (в течение одного часа) при уровне дискриминации 16 dB наблюдалось незначительное снижение акустической активности, затем происходил

интенсивный рост этого параметра АЭ и после 5 часов наводороживания активность АЭ практически не менялась (рис. 1, *а*). Наводороживание на начальных этапах второго и третьего циклов сразу сопровождалось повышенной активностью АЭ, которая в дальнейшем также мало изменялась. На заключительных этапах всех трех циклов наводороживания параметры акустической активности при 16 dB имели близкие значения. При уровнях дискриминации сигналов АЭ в 20 и 24 dB акустические активности на разных циклах наводороживания вели себя по-разному. Активность в течение первого цикла возрастала, а во втором и третьем циклах снижалась (рис. 1, *б*). Эта тенденция сохранилась и при уровнях дискриминации сигналов АЭ в 30 и 31 dB (рис. 1, *в*). При уровне дискриминации в 30 dB активность АЭ на первом цикле уже после трех часов наводороживания превышала активность АЭ на втором и третьем циклах. При уровнях дискриминации в 31 dB максимальная акустическая активность достигалась в конце первого цикла и почти в пять раз превышала аналогичный параметр, характерный для второго и третьего циклов. Следует отметить, что в начале первого и третьего циклов наводороживания наблюдается наличие инкубационного периода в акустической активности, то есть появление сигналов АЭ только через некоторый период времени.



Цифры у кривых соответствуют номеру цикла наводороживания

Рис. 1. Акустическая активность при наводороживании с плотностью тока 400 мА/см^2 при уровнях дискриминации 16 dB (*а*), 24 dB (*б*), 30 dB (*в*) и 31 dB (*г*)

Наводороживание с плотностью тока 600 мА/см^2 проводили в течение одного 8-часового цикла. Изменение акустической активности в процессе наводороживания фиксировалось начиная с уровня дискриминации 20 dB и выше, так как при меньших

уровнях происходило переполнение информационных каналов прибора АФ-15. В начальный период наводороживания акустическая активность, фиксируемая при уровне дискриминации в 20 dB, резко возрастает, затем также резко падает (рис. 2, *а*). Минимальное число сигналов АЭ было зафиксировано после одночасового наводороживания. Вероятным источником акустической эмиссии в этом случае может быть визуально наблюдаемое бурное образование пузырьков водорода, их отрыв от поверхности образца и схлопывание на поверхности электролита. Дальнейшее наводороживание приводило к росту акустической активности, при этом максимум акустической активности при уровне дискриминации 20 dB, наблюдаемый после 6-часового наводороживания, был значительно меньше, чем в начальный момент. Увеличение длительности эксперимента более 6 часов приводило к снижению акустической активности.

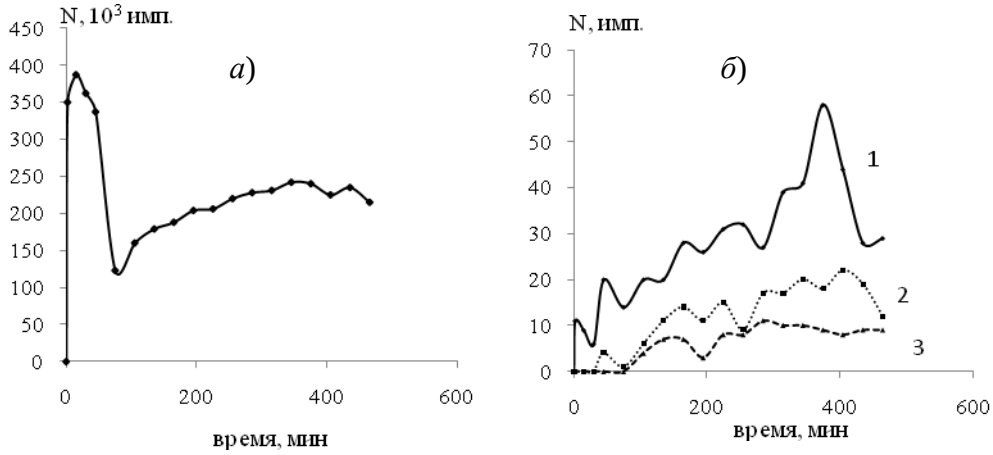


Рис. 2. Акустическая активность при наводороживании с плотностью тока 600 мА/см^2 при уровнях дискриминации 20 dB (а), 28 dB (*б*1), 30 dB (*б*2) и 31 dB (*б*3)

Несколько иное поведение АЭ характерно для уровней дискриминации сигналов в 28, 30 и 31 dB (рис. 2, *б*). В этом случае акустическая активность возрастает по мере увеличения длительности наводороживания с самого начала эксперимента и лишь после 7 часов наводороживания стала заметна тенденция к ее снижению. Следует отметить, что кинетика акустической активности носит немонотонный характер, то есть наблюдаются на кинетической кривой локальные минимумы и максимумы при сохранении общей тенденции поведения АЭ. Как и при наводороживании с плотностью катодного тока в 400 мА/см^2 акустические сигналы при уровнях дискриминации 30 и 31 dB фиксируются только после некоторого инкубационного периода, который зависел от величины уровня дискриминации и достигал ≈ 45 мин для 30 dB и ≈ 90 мин для 31 dB.

При наводороживании с плотностью тока 200 мА/см^2 было изучено влияние на акустическую активность различных факторов, таких как длительный перерыв между циклами наводороживания, смена электролита, добавка в уже использованный в течение нескольких циклов электролит свежего стимулятора наводороживания. Наводороживание выполняли на одном и том же образце. Ниже приведены условия наводороживания для каждого цикла:

- первый цикл выполнялся в свежем электролите;
- второй цикл был проведен после 25-суточной выдержки на воздухе наводороженного в первом цикле образца;
- в третьем цикле наводороживали через сутки в прежнем электролите с добавкой тиокарбамида;
- в четвертом цикле условия по сравнения с третьим циклом не изменялись;
- в пятом цикле использовали свежий электролит;
- в шестом цикле наводороживали в электролите, использованного в пятом цикле.

После второго и последующих циклов образец в промежутке между циклами оставался в электролите при отключенном источнике катодного тока.

Акустическая активность для уровня дискриминации АЭ 16 dB при наводороживании с плотностью катодного тока 200 мА/см^2 приведена на рис. 3, *а*. Поведение активности АЭ в первом цикле наводороживания качественно совпадает с результатами, полученными при наводороживании с плотностями катодного тока 400 мА/см^2: после резкого роста АЭ в начальный момент наблюдалось ее снижение и последующее возрастание (рис. 3, *а*, кривая 1). Отличие лишь в том, что возрастание активности АЭ при плотности тока 400 мА/см^2 начиналось через один час наводороживания, а при 200 мА/см^2 через 4 часа. Характер поведения акустической активности во втором цикле такой же, как в первом цикле, но ее величина оказалась почти в 10 раз меньше (на рис. 3, *а* не приводится). К числу причин такой низкой акустической активности следует отнести наличие оксидной пленки, образовавшейся на поверхности сплава в перерыве между первым и вторым циклами, и, соответственно, снижение ее адсорбционной способности по отношению к водороду. Добавка тиокарбамида в электролит приводит к повышению акустической активности (третий цикл наводороживания). Этот процесс интенсивно продолжался и в течение четвертого цикла (рис. 3, *а*, кривая 4). Характер поведения акустической активности после замены электролита (циклы 5 и 6) практически не отличается от поведения активности АЭ в циклах 3 и 4 (рис. 3, *а*), то есть решающее влияние на акустические шумы при малых уровнях дискриминации оказывает активизатор наводороживания независимо от способа его добавки в раствор кислоты. Аналогичные кинетические зависимости получены для уровней дискриминации в 20 и 24 dB.

Отличительной особенностью кинетических зависимостей акустической активности при больших уровнях дискриминации является их ярко выраженный немонотонный характер (рис. 3, *б*). В большинстве циклов для первого часа наводороживания характерно малое число импульсов акустической эмиссии. Исключением являются третий и четвертый циклы, в которых акустическая активность резко возрастала в первые минуты наводороживания, а затем быстро уменьшалась. Такое поведение акустической активности в этих циклах связано с визуально наблюдаемым интенсивным из-за высокого содержания стимулятора наводороживания образованием на поверхности металла газовых пузырей, их отрывом и схлопыванием на поверхности электролита. На заключительных стадиях первого, четвертого, пятого и шестого циклов акустические активности были практически одинаковыми (шестой цикл на рис. 3, *б* не приведен). Следует заметить, что характер изменения акустической активности при больших уровнях дискриминации не всегда совпадает с таковым, полученным на малых уровнях дискриминации.

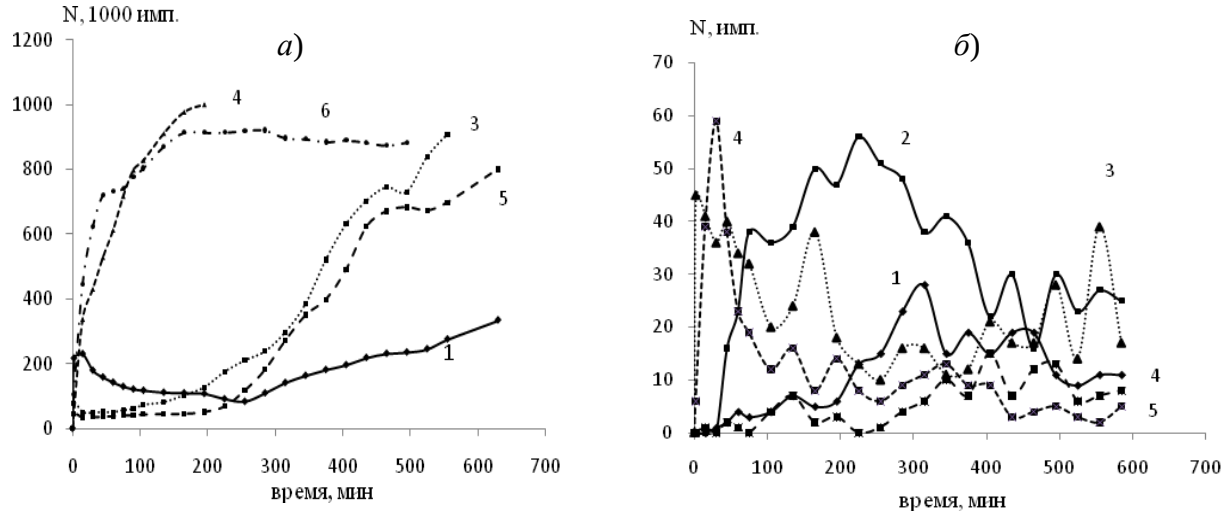


Рис. 3. Акустическая активность при наводороживании с плотностью тока 200 мА/см^2 при уровнях дискриминации 16 dB (*а*) и 31 dB (*б*)

Несколько иное поведение акустической активности наблюдалось во втором цикле наводороживания. В этом случае резкое возрастание акустической эмиссии происходило через 30 минут после начала цикла и высокая активность сохранялась в течение 6 часов. К концу цикла акустическая активность приближалась к значениям, полученным в других циклах. Одной из причин такого поведения акустической активности во втором цикле может быть растворение оксидной пленки, образовавшейся на образце в процессе длительной паузы после первого цикла наводороживания.

При больших уровнях дискриминации немонотонность изменения акустической активности наблюдался во всех исследованных режимах наводороживания. При непрерывной регистрации сигналов проявляется дискретный характер АЭ. На рис. 4 приведена акустограмма, полученная путем непрерывной записи акустических сигналов в течение 13 минут после 6 часов наводороживания (плотность катодного тока 100 мА, уровень дискриминации 30 dB). На акустограмме четко выражены области как повышенной, так и низкой (вплоть до нулевой) активностей АЭ.

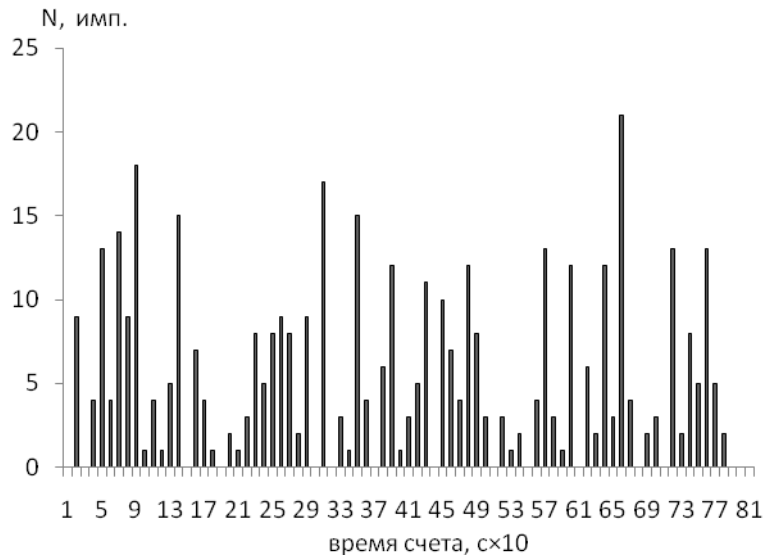


Рис. 4. Акустограмма при непрерывной записи импульсов акустической эмиссии

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что в результате 8-часового катодного наводороживания на поверхности сплава формировалась гидридная пленка, состоящая из δ-гидрида $ZrH_{1,58}$. В диффузионной зоне, состоящей из твердого раствора водорода в цирконии, гидридов металлографически обнаружить не удалось (травление в реактивах, предложенных в [15]). Вероятно это связано с тем, что наводороживание проводили при постоянной температуре, близкой к 20 °С. Как отмечается в большинстве литературных источников, выделение гидридов из твердого раствора наблюдается в результате циклических изменений температуры, напряжений в сплаве и давления в водородсодержащей газовой среде [1]. При электролитическом наводороживании эти параметры остаются неизменными, что приводит к формированию лишь гидридной пленки и ее росту на поверхности сплава. Предпосылок к образованию гидридов внутри металла нет.

В общем случае акустическая эмиссия является интегральной характеристикой, то есть является следствием различных физических процессов, которые накладываются друг на друга и их трудно детально различить. Такими процессами, влияющими на акустическую активность в процессе наводороживания, могут быть образование пузырьков водорода на поверхности катода, их рекомбинация и схлопывание; схлопывание пузырьков газов на поверхности электролита; образование гидридов в сплаве, в том числе гидридной пленки на поверхности сплава; образование трещин в гидриде и выход их в наводороживаемый металл; затухание ультразвуковых колебаний в наводороженном металле и снижение наводороживающей способности электролита с течением времени. Образование пузырьков

газа на поверхности электродов и их схлопывание на поверхности электролита наблюдалось визуально; образование гидридной пленки на поверхности сплава подтверждено результатами рентгеноструктурного и металлографического анализов. Для выяснения вклада каждого источника в общую картину АЭ необходимо провести дополнительные исследования.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований экспериментально установлено, что интенсивность акустической эмиссии возрастает с увеличением плотности катодного тока. Зависимость АЭ от времени наводороживания изменяется немонотонно и определяется уровнем дискриминации сигналов акустической эмиссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат, 1981. 232 с.

2. Никулина А. В. Цирконийниобиевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 8. С. 7-13.

3. Motta A. T., Chen L.-Q. Hydride formation in zirconium alloys // Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2012, vol. 64, no. 12, pp. 1403-1408.

4. Puls M. P. Fracture initiation at hydrides in zirconium // Metallurgical transactions A, 1991, vol. 22, iss. 10, pp. 2327-2337.

5. Иванова С. В., Шиков А. К., Бочаров О. В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации – фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 8. С. 40-47.

6. Баранов В. М. Акустические измерения в атомной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.

7. Неклюдов И. М., Папиров И. И., Борц Б. В., Ванжа А. Ф., Стоев П. И. Акустическая эмиссия при индентирования циркония // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 2. С. 79-84.

8. Ли Э. В., Котенева М. В., Никулин С. А., Рожнов А. Б., Белов В. А. Структура и разрушение циркониевых сплавов после окисления в различных условиях // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 4(718). С. 37-44.

9. Стоев П. И., Белоус В. А., Воеводин В. Н., Куприн А. С., Леонов С. А., Овчаренко В. Д., Тихоновский М. А., Хороших В. М. Механические свойства и акустические параметры твэльных труб из сплава Zr1%Nb с защитными покрытиями // Вопросы атомной науки и техники. 2015. № 5(99). С. 87-97.

10. Стоев П. И., Воеводин В. Н., Папиров И. И., Тихоновский М. А., Виноградов Д. В., Вьюгов Н. П. Влияние наводороживания на анизотропию механических свойств твэльных труб из сплава Zr-1%Nb // Вопросы атомной науки и техники. 2016. № 2(102). С. 38-45.

11. Barron A., Rowland C. Acoustic emission monitoring of hydride cracking in zirconium // Journal of acoustic emission, 2000, vol. 18, pp. 87-95. URL: http://www.ndt.net/article/jae/papers/18-087.pdf (дата обращения 11.10.2017).

12. Khanzhin V. G., Shtremel M. A. Diagnostics of fracture processes by measurement of acoustic emission. URL: http://www.ndt.net/article/Simndt2010/papes/13_Khanzhin.pdf (дата обращения 11.10.2017).

13. Munch E., Duisabeau L., Fregonese M., Fournier L. Acoustic emission detection of environmentally assisted cracking in zircaloy-4 alloy.
URL: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/105/36105030.pdf (дата обращения 29.10.2017).

14. Казаченок М. С., Панин А. В., Оскомов К. В., Чернов И. П., Лидер А. М., Никитенков Н. Н., Черданцев Ю. П., Гаранин Г. В. Влияние злектролитического наводороживания на деформационное поведение циркониевого сплава Э-125 // Физическая мезомеханика. 2006. № 9(S1). С. 115-118.

15. Абрамов К. А., Бурнышев И. Н. Связь акустической эмиссии с водородопроницаемостью и степенью повреждаемости стали 08кп при электролитическом наводороживании // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 4. С. 475-481.

16. Ищенко Н. И., Чубарова Я. А. Способы подготовки образцов циркониевых сплавов для металлографических исследований // Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 6(14). С. 181-184.

INVESTIGATION OF BEHAVIOR OF ACOUSTIC EMISSIONS AT CATHODE HYDROGENATION OF ZIRCONIUM ALLOY E125

[1]Burnyshev I. N., [1]Kaluzhy D. G., [2]Fukalov V. A.

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

SUMMARY. The behavior of acoustic emission (AE) during cathodic hydrogenation of zirconium alloy E125 was studied. Hydrogenation was performed at room temperature in a 1M solution of sulfuric acid (density of cathode current 100, 200, 400 and 600 mA/cm^2). Hydrogenation was carried out in several cycles with a duration of 8 hours. It was experimentally established that the intensity of acoustic emission increases with increasing cathode current density. It was found that the activity of acoustic emission changes monotonically at low levels of discrimination of signals. The AE varies non-monotonically at high levels of discrimination. As levels of discrimination increases, non-monotony increases. A discrete character of acoustic emission is observed at the continuous detection of AE pulses at high levels of discrimination In this case, the acoustogram has areas of increased and zero activity of the AE. AE increased in the first cycle of hydrogenation at all levels of discrimination. The tendency to decrease the number of acoustic signals is noticeable in subsequent cycles. The causes of changes in acoustic activity during cathodic hydrogenation of zirconium alloy was analyzed. Such causes that affect the acoustic activity during the process of hydrogenation can be the formation of hydrogen bubbles on the surface of the cathode, their recombination and collapse; collapse of gas bubbles on the surface of the electrolyte; the formation of hydrides in the alloy, including the hydride film on the surface of the alloy; the formation of cracks in the hydride and their release into the hydrogenated metal; attenuation of ultrasonic vibrations in the hydrogenated metal and reduction of the hydrogenation ability of the electrolyte over time. The formation of gas bubbles on the surface of the electrodes and their collapse on the surface of the electrolyte was observed visually; the formation of a hydride film on the surface of the alloy was confirmed by the results of X-ray structural and metallographic analyzes. To determine the contribution of each source to the overall picture of the AE additional studies are needed.

KEYWORDS: zirconium alloy, cathodic hydrogenation, hydrides, acoustic emission, pulse counting rate, discrimination level.

REFERENCES

1. Zimovskiy A. S., Nikulina A. V., Reshetnikov N. G. *Zirconievye splavy v atomnoy promyshlennosti* [Zirconium alloys in the nuclear industry]. Moscow: Energoizdat Pabl., 1981. 232 p.

2. Nikulina A. V. Zirconium-Niobium Alloys for Core Elements of Pressurized Water Reactors. *Metal science and heat treatment*, 2003, vol. 45, iss. 7-8, pp. 287-292. https://doi.org/10.1023/A:1027388503837

3. Motta A. T., Chen L.-Q. Hydride formation in zirconium alloys. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2012, vol. 64, no. 12, pp. 1403-1408. doi: 10.1007/s11837-012-0479-x

4. Puls M. P. Fracture initiation at hydrides in zirconium. *Metallurgical transactions A*, 1991, vol. 22, iss. 10, pp. 2327-2337. https://doi.org/10.1007/BF02664999

5. Ivanova S. V., Shikov A. K., Bocharov O. V. Hydrogen charging of zirconium parts in the process of manufacturing and operation: a factor limiting their live in VVÉR and RBMK reactors. *Metal science and heat treatment*. 2003, vol. 45, iss. 7-8, pp. 321-327. https://doi.org/10.1023/A:1027301006562

6. Baranov V. M. *Akustitheskie izmerenija v atomnoi energetike* [Acoustic measurements in nuclear energy]. Moscow: Energoatomizdat Pabl., 1990. 320 p.

7. Neklyudov I. M., Papirov I. I., Borz B. V., Vanzha A. F., Stoev P. I. Akustitheskaja emissija pri indentirovanii zirkonija [Acoustic emission under Zr indentation]. *Fizika i khimija obrabotki materialov* [Physics and chemistry of materials processing]. 2010, no. 2, pp. 79-84.

8. Li É. V., Koteneva M. V., Nikulin S. A., Rozhnov A. B., Belov V. A. Structure and fracture of zirconium alloys after oxidation under various conditions. *Metal Science and Heat Treatment*, 2015, vol. 57, no. 3-4, pp. 215-221. doi: 10.1007/s11041-015-9864-8

9. Stoev P. I., Belous V. A., Voevodin V. N., Kuprin A. S., Leonov S. A., Ovcharenko V. D., Tikhonovskiy M. A., Khoroshikh V. M. Mekhanicheskie svoystva i akusticheskie parametry tvel'nykh trub iz splava Zr1%Nb s zashchitnymi pokrytiyami [Mechanical properties and acoustic parameters tubes of zirconium alloy Zr1%Nb with a protective coatings]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* [Problems of atomic science and technology], 2015, no. 5(99), pp. 87-97.

10. Stoev P. I., Voevodin V. N., Papirov I. I., Tikhonovskiy M. A., Vinogradov D. V., V'yugov N. P. Vliyanie navodorozhivaniya na anizotropiyu mekhanicheskikh svoystv tvel'nykh trub iz splava Zr-1%Nb [The effect of hydrogenation on the anisotropy of mechanical properties telnyh tubes of alloy Zr-1% Nb]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* [Problems of atomic science and technology], 2016, no. 2(102), pp. 38-45.

11. Barron A., Rowland C. Acoustic emission monitoring of hydride cracking in zirconium. *Journal of acoustic emission*, 2000, vol. 18, pp. 87-95. URL: http://www.ndt.net/article/jae/papers/18-087.pdf (accessed October 11, 2017).

12. Khanzhin V. G., Shtremel M. A. *Diagnostics of fracture processes by measurement of acoustic emission*. URL: http://www.ndt.net/article/Simndt2010/papes/13_Khanzhin.pdf (accessed October 11, 2017).

13. Munch E., Duisabeau L., Fregonese M., Fournier L. *Acoustic emission detection of environmentally assisted cracking in zircaloy-4 alloy*.

URL: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/105/36105030.pdf (accessed October 29, 2017).

14. Kazachenok M. S., Panin A. V., Oskomov K. V., Chernov I. P., Lider A. M., Nikitenkov N. N., Cherdantsev Yu. P., Garanin G. V. Vliyanie elektroliticheskogo navodorozhivaniya na defornatsionnoe povedenie zikonievogo splava E-125 [Effect of electrolytic hydrogenation on strain-induced behavior of zirconium alloy]. *Fizicheskaya mesomehanika* [Physical Mesomechanics], 2006, no. 9(S1), pp. 115-118.

15. Abramov K. A., Burnyshev I. N. Svyaz akusticheskoy emissii s vodorodopronitsaemostyu i stepenyu povrezhdaemosti stali 08kp pri elektroliticheskom navodorozhivanii [Relationship of acoustic emission with hydrogen permeability and the degree of damage of 08kp steel during electrolytic hydrogenation]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical physics and mesoscopy], 2008, vol. 10, no. 4, pp. 475-481.

16. Ishchenko N. A., Chubarova Y. A. Sposoby podgotovki obraztsov zirkonievykh splavov dlya metallograficheskikh issledovaniy [The methods of zirconium alloys preparation for metallographic research]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* [Problems of atomic science and technology], 2004, no. 6(14), pp. 181-184.

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

Калюжный Дмитрий Геннадьевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел. (3412) 216611, e-mail: dikdik@mail.ru

Фукалов Владислав Анатольевич, магистрант УдГУ

УДК 544.032.4:546.26`72:669.01

СМАЧИВАЕМОСТЬ ФУЛЛЕРИТА И ГРАФИТА ЖИДКИМ ЖЕЛЕЗОМ

НИКОНОВА Р. М., ЛАДЬЯНОВ В. И.

Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, Кирова, 132

АННОТАЦИЯ. Впервые исследована смачиваемость фуллеритов расплавом железа. Показано, что в результате контактного взаимодействия Fe с углеродными подложками при температурах более 1200 °С независимо от формы углерода (фуллерит и графит) наблюдается изменение структуры металла с образованием значительного количества графита, перлита и незначительного количества цементита. Отличия проявляются в разном количественном соотношении графитовых выделений, а также величине угла смачивания углеродной подложки расплавом Fe, что объясняется разной пористостью углеродного материала и вызвано аморфизацией фуллерита при температурах нагрева выше 1000 °С.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фуллерит, графит, смачивание, расплав.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллериты и их производные, существенно отличающиеся от других углеродных структур, являются перспективными нанообъектами для создания новых материалов. Они уже находят применение в различных областях техники, в частности, для создания оптоэлектронных устройств, алмазоподобных пленок, основы для создания запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации, присадок для ракетных топлив и смазочного материала и др. [1 – 3].

Актуальными также являются исследования возможности применения фуллеритов в жидко-фазных металлургических технологиях получения новых конструкционных углеродсодержащих материалов с высокими механическими свойствами. Поэтому важным является вопрос о смачиваемости фуллеритов расплавами различных металлов и сплавов. При этом фундаментальные исследования контактного взаимодействия расплавов с фуллеритами, которые определяются в значительной степени их смачиваемостью, вообще отсутствуют.

В связи с этим в настоящей работе проведены сравнительные исследования контактного взаимодействия жидкого железа с фуллеритом и графитом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования было выбрано железо рафинированное марки ЖР6 с суммарным содержанием примесей не более 0,26 мас.%. Исходя из размеров подложки масса образца металла составляла 0,30 – 0,35 г.

В качестве подложек применяли графит и фуллерит. Графитовые подложки готовились из графитовых стержней марки ОСЧ диамером 10 мм таким образом, чтобы обе поверхности были плоскопараллельными. Фуллеритовые подложки получали прессованием на лабораторном прессе марки «400 kN» при давлении 5 МПа.

Исходный материал фуллеритовой подложки представлял собой смесь фуллеритов $C_{60/70}$ с преимущественным содержанием C_{60} и C_{70} (82,18 и 14,08 % соответственно). $C_{60/70}$ получали по стандартной методике Кретчмера–Хаффмана с последующей экстракцией из раствора толуола [4]. Плотность сравниваемых фуллеритовых и графитовых подложек в исходном состоянии при комнатной температуре 1,59 г/см^3 и 1,53 г/см^3 соответственно.

Для изучения контактного взаимодействия металла с углеродной подложкой использовался метод лежащей капли [5, 6]. На рис. 1 представлены общий вид образца металла на подложке до (*а*) и после расплавления до образования капли (*б*). Мерой контактного взаимодействия расплава металла с материалом подложки является угол смачивания θ.

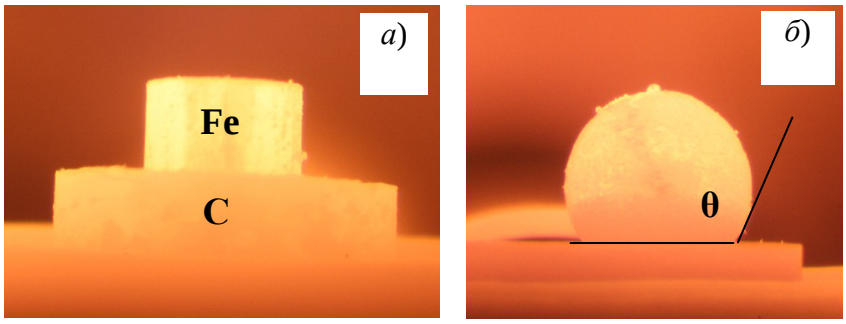


Рис. 1. Образец железа на углеродной подложке до (*а*) и после (*б*) его расплавления

Нагрев образцов осуществляли в среде очищенного гелия (двухступенчатая система очистки) в условиях избыточного давления ~ 0,4 атм. С целью уменьшения влияния магнитного поля от молибденового нагревателя изначально нагрев образцов проводили в условиях вакуума. Однако нагрев в условиях вакуума при использовании фуллеритовой подложки привел к полному ее разрушению (в случае графита этого не наблюдается). Разрушение подложки при исследуемых температурах вызвано значительной сублимацией фуллерита, и, как следствие, возрастания давления насыщенных паров фуллерита. В частности, при T = 1200 °C, отличие в давлении насыщенных паров фуллерита и графита составляет 26 порядков [7]. По результатам сравнительных экспериментов при различных избыточных давления гелия установлено, что фуллеритовая подложка сохраняет свою целостность при давлении не менее 0,4 атм.

Максимальная температура нагрева составляла T_{max} = 1500 °C. Процесс плавления наблюдали через оптическую систему установки с помощью фотоаппарата EOS 350D DIGITAL. Программное обеспечение фотоаппарата позволяет вести автоматическую съемку. О характере взаимодействия расплава и углеродной подложки судили по изменению краевого угла смачивания поверхности подложки и результатам последующего рентгеноструктурного и металлографического анализа образцов. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-6 (монохроматическое Cu–Kα излучение). Для металлографического анализа образцы металла до и после контактного взаимодействия с углеродной подложкой заливались в оправе эпоксидной смолой. Угол смачивания определялся с помощью обработки фотоснимков образцов, ошибка измерения угла составляет 1,2 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ смачиваемости фуллерита и графита расплавом железа показал, что разные модификации углерода смачиваются по-разному. Данные о значительном отличии смачивания графитовой и фуллеритовой подложек расплавом железа представлены на рис. 2, иллюстрирующие зависимость краевого угла смачивания от времени выдержки при определенных температурах для обеих углеродных подложек. Видно разную тенденцию изменения угла: на графите наблюдается рост θ, а на фуллерите его снижение. Здесь же для наглядности представлены данные по смачиваемости для Fe-фуллеритовой и Fe-графитовой подложке при температуре 1300 °C. Аналогичная картина наблюдается и при других температурах.

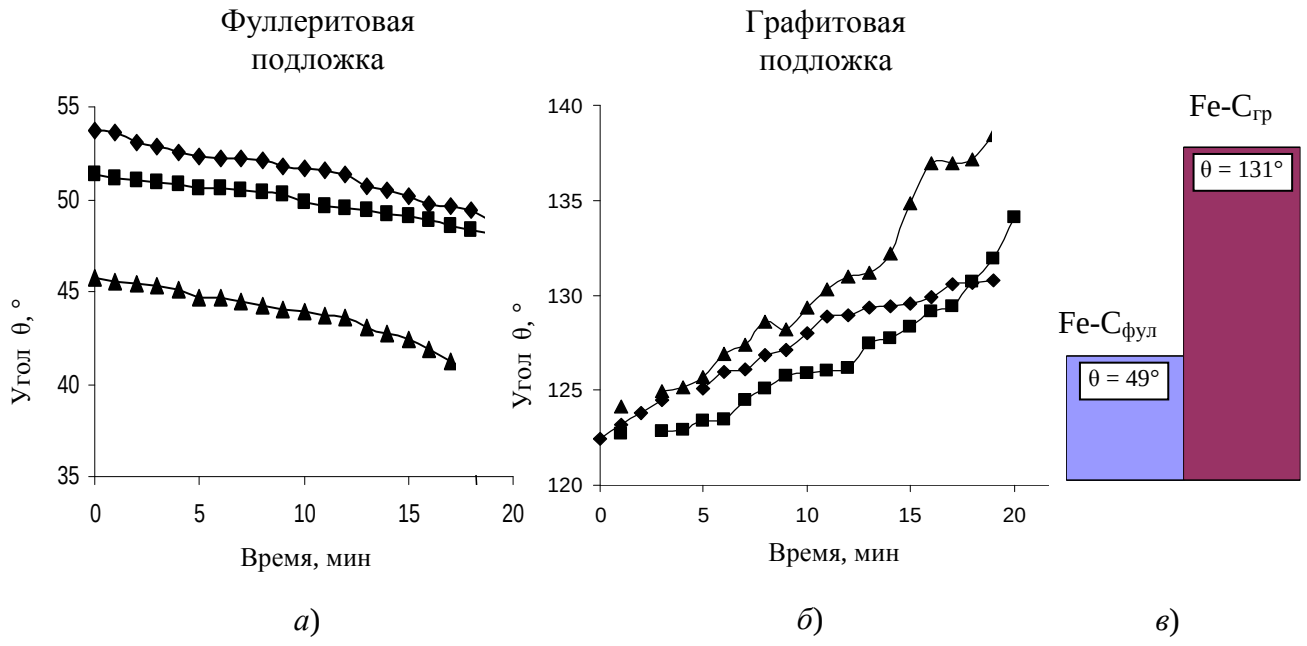


Рис. 2. Влияние времени выдержки расплава Fe на фуллеритовой (*а*) и графитовой (*б*) подложках на изменение угла смачивания θ при различных температурах:
♦ – 1300 °C, ■ – 1400 °C, ▲ – 1500 °C; *в* – угол смачивания θ при 1300 °C

Указанные различия в равновесном угле смачивания расплавом графитовой и фуллеритовой подложек могут быть вызваны разными причинами. Одной из них является разная исходная пористость подложек. Расчет пористости с учетом объемных термических коэффициентов расширения материалов β ($\beta_{графита} = 8{,}8\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$, $\beta_{фуллерита} = 6{,}1\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$) показал, что при температуре 1300 °С пористость графита Е равна 36,7 %, фуллерита – 17,4 %. Таким образом, графит, имея большую пористость, должен был бы лучше смачиваться расплавом. Однако экспериментальные данные этого не подтверждают. В связи с этим были проведены эксперименты по отжигу графитовых и фуллеритовых подложек при температурах 1000 °С и 1300 °С (нагрев без металла). Исходная пористость при комнатной температуре для графита составила 29,6 %, для фуллерита 13,0 %. После отжига при температурах 1000 °С пористость графитовой подложки практически не изменилась и составила 29,9 %, тогда как в случае фуллеритовой подложки эти изменения существенны – пористость подложки возросла более, чем в 3 раза и составила 42,0 %. После нагрева до 1300 °С их пористость сохраняется на этом же уровне.

Рентгеноструктурные исследования показали, что такое значительное увеличение пористости исходно фуллеритовой подложки вызвано ее структурными изменениями при нагреве. После высокотемпературного нагрева на дифрактограмме наблюдается рентгеноаморфное гало – распад фуллерита с образованием аморфного углерода (сажи) после нагрева до 1000 °С (рис. 3), что согласуется с данными работ [8, 9] – предельная температура стабильности фуллеритов $C_{60/70}$ соответствует 850 °С. Следовательно, в экспериментах по определению угла смачивания при выбранных температурах эксперимента происходит контактное взаимодействие расплава уже не с фуллеритом (пористость 24,4 %), а фактически с сажей (пористость 42 %), что объясняет и лучшую смачиваемость расплавом Fe.

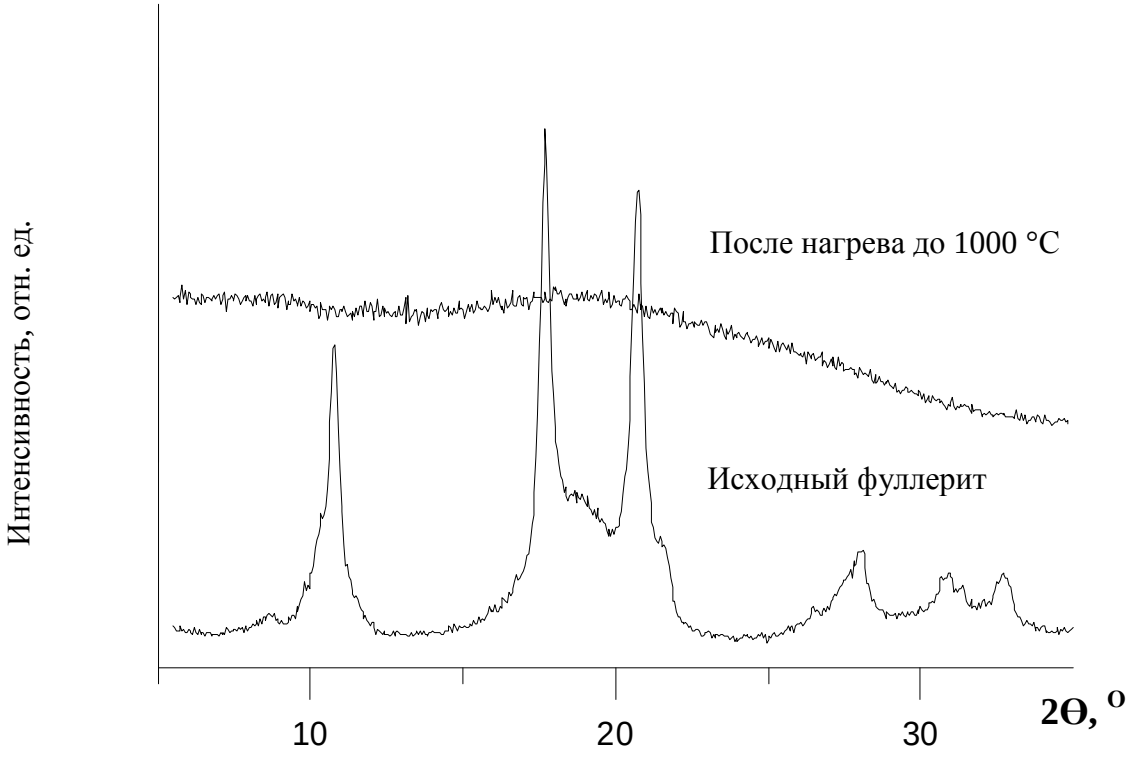


Рис. 3. Изменение структуры фуллеритовой подложки при нагреве до 1000 °С

Хорошая смачиваемость углеродных материалов (как графита, так и фуллерита) расплавом железа приводит к структурным изменениям металла, на что указывают данные металлографического анализа. На рис. 4 представлены результаты металлографических исследований образцов железа после нагрева до температуры 1450 °С. Микроструктура по сечению всей капли характеризуется наличием α-Fe, выделением графита (присутствует пластинчатый, шаровидный, вермикулярный графит), пластинчатого цементита и перлита (α-Fe+Fe_3C). При этом наблюдаемые отличия сравниваемых систем с графитом и фуллеритом проявляются лишь в количестве графитовых включений. Вблизи графитовых выделений наблюдается более светлая область, соответствующая α-Fe, перлит отсутствует, то есть в указанных областях структура металла обеднена по углероду.

Для учета адгезионного взаимодействия была рассчитана работа сил адгезии жидкости к твердой поверхности W_a на формирование границы раздела жидкость – твердое тело в процессе взаимодействия: $W_a = \sigma_{жг}(1+\cos\theta)$, где поверхностное натяжение жидких металлов на границе с газом $\sigma_{жг}$ является константой и для железа составляет – $\sigma_{жг}(Fe) = 1{,}82$ Дж/м^2 [10]. Рассчитанные данные по изменению работы адгезии W_a представлены в таблице. Видно, что с ростом температуры в случае взаимодействия расплава Fe с графитовой подложкой наблюдается существенное уменьшение работы адгезии W_a от 2,14 до 0,46 (~ 5 раз), что указывает на значительные изменения в структуре железа. Во втором случае более низкие значения θ и, соответственно, более высокая величина W_a указывают на бóльшую затраченную работу адгезии на границе раздела жидкость – твердое тело. Последнее, по-видимому, обусловлено помимо взаимодействия с углеродом (что приводит к изменению структуры железа), также и бóльшим механическим взаимодействием (проникновением) расплава металла в углеродную подложку в результате большей пористости исходно фуллеритовой подложки (сажи при температурах эксперимента).

Исходное Fe

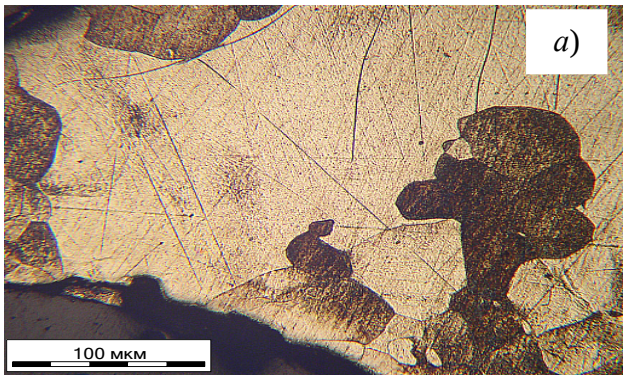
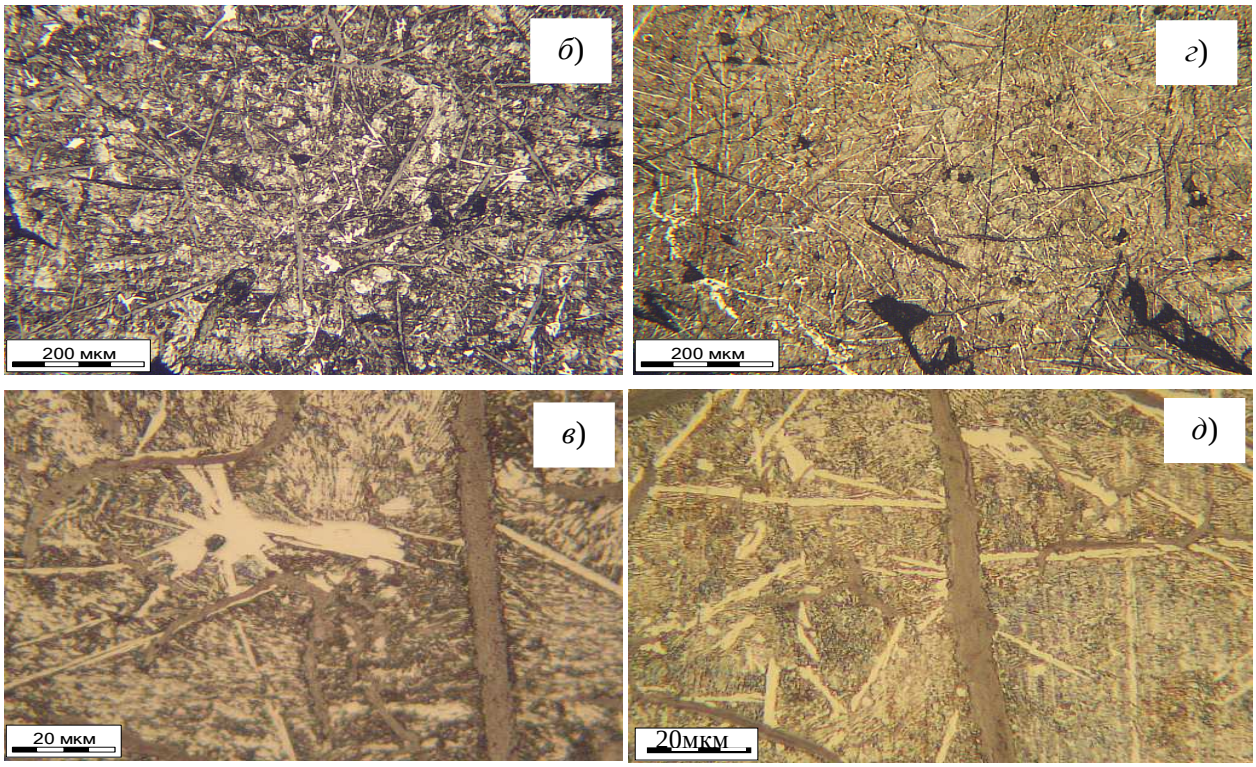


Рис. 4. Изменение структуры Fe в результате контактного взаимодействия с графитовой (*б, в*) и фуллеритовой (*г, д*) подложками (после травления); *а*) – исходное Fe. Температура нагрева – 1450 °С

Графитовая подложка

Фуллеритовая подложка



Таблица

Работа сил адгезии Wa жидкого железа с подложкой при различных температурах

Температура, °С	Фуллеритовая подложка		Графитовая подложка	
	Θ, град.	Wa, Дж/м^2	Θ, град.	Wa, Дж/м^2
1250	-	-	-	2,14
1300	49	3,01	131	0,62
1400	48	3,04	134	0,56
1500	14	3,59	139	0,46

Выявленные различия смачивания графитовой и фуллеритовой подложек расплавом железа представлены схематически на рис. 5. В результате контактного взаимодействия расплава Fe в обоих случаях наблюдается существенное науглероживание металла с формированием углеродсодержащих фаз, следствием которого происходит изменение структуры металла с образованием перлита, незначительного количества цементита и графита (результат структурных изменений на рис. 5 выделен голубым цветом). Различия между сравниваемыми подложками наблюдаются только в количественном соотношении сформировавшихся структур, что объясняется разной пористостью подложек при температурах их контактного взаимодействия.

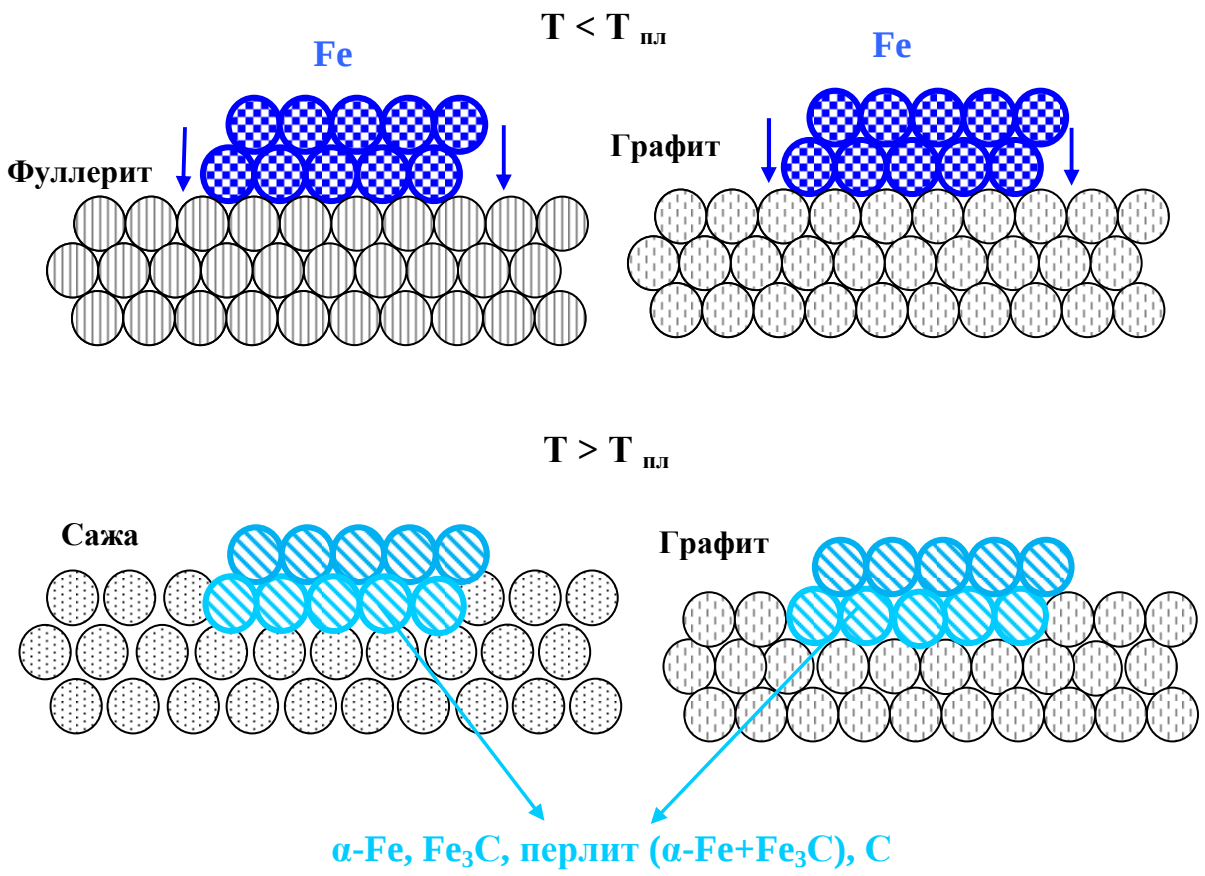


Рис. 5. Схема контактного взаимодействия расплава Fe с фуллеритовой и графитовой подложками с учетом изменения их пористости

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована смачиваемость фуллеритов расплавом железа. Показано, что в результате контактного взаимодействия Fe с углеродными подложками при температурах более 1200 °C независимо от формы углерода (фуллерит и графит) наблюдается изменение структуры металла с образованием значительного количества графита (пластинчатый, шаровидный, вермикулярный), перлита и незначительного количества цементита. Отличия проявляются в разном количественном соотношении структурных составляющих, главным образом, графитовых выделений, а также величине угла смачивания углеродной подложки расплавом Fe, что объясняется разной пористостью углеродного материала и вызвано аморфизацией фуллерита (образованием сажи) при температурах нагрева выше 1000 °C.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. А.Л. Бельтюкову за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shinar J. Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials. New York: Marcel Dekker, 2000. 380 p.

2. Guld D. M., Martin N. Fullerenes: from synthesis to optoelectronic properties. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ., 2002 P. 440 p.

3. Kadish K. M., Ruoff R. S. Fullerenes: chemistry, physics, and technology. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. 968 p.

4. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C_{60}: a new form of carbon // Nature, 1990, vol. 347. pp. 354-358.

5. Ниженко В. И., Флока М. И. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова думка, 1972. 360 с.

6. Miller K. E., Synovec R. E. Review of Analytical Measurements Facilitated by Drop Formation Technology // Talanta, 2000, vol. 51(5), pp. 921-933.

7. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены: учебное пособие. М: Изд-во Экзамен, 2005. 690 с.

8. Nikonova R. M., Merzlyakova M. A., Lad'yanov V. I., Aksenova V. V. X-ray Diffraction and UV/Vis Spectroscopic Study on Thermal Stability of Fullerenes/Fullerites // Inorganic Materials: Applied Research, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 44-47.

9. Никонова Р. М., Мерзлякова М. А., Ладьянов В. И., Аксенова В. В. Особенности термического поведения смеси фуллеренов $C_{60/70}$ // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 7. С. 1238-1244.

10. Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Хакимова Д. К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978, 208 с.

WETTABILITY OF FULLERITE AND GRAPHITE BY LIQUID IRON

Nikonova R. M., Lad'yanov V. I.

Physical-Technical Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The wettability of fullerites by iron melt is studied for the first time. It is shown that, as a result of the contact interaction of Fe with carbon substrates at temperatures of more than 1200 ° C, regardless of the shape of carbon (fullerite and graphite), the structure of the metal changes with the formation of a significant amount of graphite, perlite and a small amount of cementite. The differences are manifested in the different quantitative ratio of graphite precipitates, as well as the angle of wetting of the carbon substrate by the Fe melt, which is explained by the different porosity of the carbon material and is caused by amorphization of fullerite at heating temperatures above 1000 ° C.

KEYWORDS: fullerite, graphite, wetting, melt.

REFERENCES

1. Shinar J. *Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials*. New York: Marcel Dekker, 2000. 380 p.

2. Guld D. M., Martin N. *Fullerenes: from synthesis to optoelectronic properties*. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ., 2002 P. 440 p.

3. Kadish K. M., Ruoff R. S. *Fullerenes: chemistry, physics, and technology*. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. 968 p.

4. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C_{60}: a new form of carbon // *Nature*, 1990, vol. 347. pp. 354-358. doi: 10.1038/347354a0

5. Nizhenko V. I., Floka M. I. *Smachivaemost' i poverkhnostnye svoystva rasplavov i tverdykh tel* [Wetability and surface properties of melts and solids]. Kiev: Naukova dumka Publ., 1972. 360 p.

6. Miller K. E., Synovec R. E. Review of Analytical Measurements Facilitated by Drop Formation Technology. *Talanta*, 2000, vol. 51(5), pp. 921-933. https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00358-6

7. Sidorov L. N., Yurovskaya M. A., Borshchevskiy A. Ya., Trushkov I. V., Ioffe I. N. *Fullereny:* uchebnoe posobie [Fullerenes: a study guide]. Moscow: Ekzamen Publ., 2005. 688 p.

8. Nikonova R. M., Merzlyakova M. A., Lad'yanov V. I., Aksenova V. V. X-ray Diffraction and UV/Vis Spectroscopic Study on Thermal Stability of Fullerenes/Fullerites. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 44-47. doi: 10.1134/S2075113312010091

9. Nikonova R. M., Lad'Yanov V. I., Aksenova V. V., Merzlyakova M. A. Thermal behavior of a mixture of fullerenes and fullerites $C_{60/70}$. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 86, no. 7, pp. 1121-1127. https://doi.org/10.1134/S0036024412070205

10. Fedorov V. B., Shorshorov M. Kh., Khakimova D. K. *Uglerod i ego vzaimodeystvie s metallami* [Carbon and its interaction with metals]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1978, 208 p.

Никонова Роза Музафаровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ФТИ УрО РАН тел. (3412) 21-69-55, e-mail: RozaMuz@yandex.ru

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, ФТИ УрО РАН, заведующий отделом, тел. +7(3412)21-65-77, e-mail: las@ftiudm.ru

УДК 539.89

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ВНХ-Л-407

[1]РЕШЕТНИКОВ С. М., [3]АЛЦЫБЕЕВА А. И., [2]КАНУННИКОВА О. М., [2]АКСЕНОВА В. В., [2]ЛУБНИН А. Н., [4]СОЛОВЬЕВ А. А., [2]МУХГАЛИН В. В., [2]ВОРОБЬЕВ В.Л., [2]ЛАДЬЯНОВ В. И., [1]МАКСИМОВА М. А.

[1]Удмуртский государственный университет, 426034, Ижевск, ул.Университетская, 1
[2] Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, Кирова, 132
[3]НПО «Нефтехим», 196158, г. С-Петербург, Пулковская ул., 10, к. 1
[4]Ижевская государственная медицинская академия, 426034, г. Ижевск, ул. Коммунаров, 281

АННОТАЦИЯ. Методами рентгеновской дифракции ИК-, УФ- и рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что механоактивация ингибитора ВНХ-Л-407 в течение 18 ч приводит к изменению его молекулярной структуры. Происходит разрушение гетероциклической структуры, уменьшение числа ненасыщенных связей N=N. Установлено, что в результате механоактивации наблюдается повышение защитных свойств и снижение токсичности ингибитора. Улучшение ингибирующих свойств механоактивированного ингибитора связывается с повышенным содержанием непротонированных форм в растворе.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: механоактивация, рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, растворы, электролиты, коррозия.

ВВЕДЕНИЕ

Использование ингибиторов по сравнению с другими методами защиты от коррозионного разрушения имеет ряд преимуществ, основными среди которых являются следующие: не требуется изменения существующих технологических процессов, возможна замена дефицитных, дорогостоящих сталей обычными углеродистыми [1]. В настоящее время ингибиторы применяют практически во всех отраслях промышленности: нефте- и газодобывающей, металлургической, машиностроении, пищевой, фармацевтической и др. Условия эксплуатации трубопроводов и металлоконструкций становятся все более жесткими (условия Крайнего Севера, освоение морских месторождений нефти и газа, глубоководное прокладки, эксплуатация конструкций и трубопроводов при температурах выше 100 °С, в условиях высоких давлений и деформационных воздействий). Важным моментом является экологическая безопасность ингибиторов и продуктов их деструкции в процессе использования [2, 3]. Особое место в ряду ингибиторов коррозии занимают летучие ингибиторы, способные защищать изделия сложной формы из широкого класса материалов [4]. Одним из наиболее перспективных и современных летучих ингибиторов является ВНХ-Л-407 (1-фенил – 1-циклогексиламинометил – бензотриазол) [4 – 6]. Следует заметить, что главной проблемой большинства коррозионных испытаний является отдаленность получаемых результатов, от реальных эксплуатационных показателей. В основном, это связано с тем, что не моделируются все условия эксплуатации (повышенные температуры, давление, деформационные воздействия).

В данной работе проведено исследование устойчивости ингибитора ВНХ-Л-407 в условиях близких к реальным условиям эксплуатации. Для моделирования ингибитор подвергался механоактивации в шаровой планетарной мельнице. При механоактивации образец подвергается термическим и деформационным воздействиям, которые можно сравнить с воздействиями на стальные конструкции используемые, например, в нефтепромысловом оборудовании. Необходимо выяснить, во-первых, как эти воздействия повлияют на защитные свойства ингибитора коррозии, и, во-вторых, появятся ли в результате воздействия токсичные вещества, которые могут загрязнять окружающую среду и оказывать негативное действие на людей и животных.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся ингибитор ВНХ-Л-407 (1-фенил – 1-циклогексиламинометил – бензотриазол), который был синтезирован во Всероссийском научно-исследовательском институте нефтехимических процессов. Структура молекулы ВНХ-Л-407 показана на рис. 1. Температура плавления ингибитора 144 ºС, растворимость в воде 0,5 г/100 г воды.

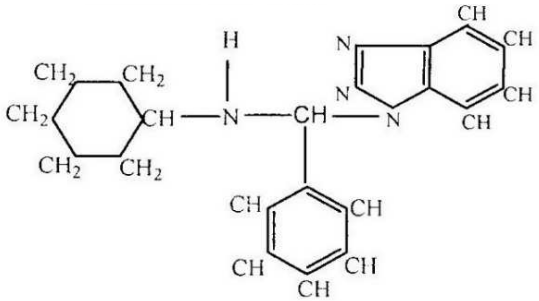


Рис. 1. Химическая структура ингибитора ВНХ-Л-407

Механоактивация проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2. Скорость вращения барабанов мельницы составляла 600 об/мин.

Структура образцов ингибитора исследована методом рентгеновской дифракции на спектрометре D8 Advance (Bruker AXS) в геометрии параллельного CuKα пучка. Зеркало Гёбеля 2-го поколения (PGM2) на первичном пучке, горизонтальная щель соллера 0,12 град и полупроводниковый Si(Li) детектор на вторичном. Съемку проводили по методу переменной скорости сканирования (VCT) в варианте Shankland: время экспозиции возрастало с увеличением угла 2θ.

Химическое состояние образцов анализировалось методами оптической спектроскопии (в ИК- и УФ-диапазоне). ИК-спектры получали на ИК Фурье спектрометре ФСМ 1202 (С.-Петербург) с разрешением 1 $см^{-1}$ и усреднением по 16 сканам. Для получения ИК-спектров пропускания порошки компактировали с KBr в соотношении 1:250. УФ-спектры получены на двухлучевом спектрофотометре Lambda 650 (PerkinElmer). Электронные спектры водных растворов регистрировали в кварцевой кювете толщиной 10 мм при комнатной температуре. Измерения проводили относительно дистиллированной воды.

Исследования скорости коррозии проведены методом косвенного измерения коррозионного сопротивления с помощью коррозиметра МОНИКОР-1. В качестве корродирующего материала выбраны железо-армко, сталь 20 (С 0,17-0,24 %, Si 0,17-0,37 %, Mn 0,35-0,65 %; Cu и Ni не более 0,25 %, As не более 0,08 %, S не более 0,04 %, P 0,035 %) и сталь 40 (С 0,37-0,45 %, Si 0,17-0,37 %, Mn 0,5-0,8 %; Cu и Ni не более 0,3 %, As не более 0,08 %, S не более 0,04 %, P не более 0,035 %, Cr 0,25 %). Скорость коррозии в боратном буферном растворе ($Na_2B_4O_7$ + H_3BO_3, pH 6,6) и в растворе, имитирующем атмосферную коррозию (NaCl + Na_2SO_4, pH = 6,0). Скорость коррозии металлических образцов в коррозионных средах без ингибитора принята за 1. Время экспозиции каждого образца 3 ч.

Потенциодинамические поляризационные кривые получены на потенциостате «ПИ-50-1.1» с цифровой приставкой «Е14-140 Lcard». Перед съемкой электрод поляризовали в течение 500 с при -0,7 В. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Все потенциалы приведены относительно хлорид-серебряного электрода.

Степень ингибиторной защиты рассчитывалась для потенциала -0,45 мВ по формуле:

$Z = (i_f - i_{ing}) / i_f$, где i_f – ток коррозии в коррозионной среде без добавления ингибитора; i_{ing} – ток коррозии в коррозионной среде с добавлением ингибитора (0,4 г/л в составе этанольно-бутанольной смеси). Эффективность ингибитора рассчитывалась для потенциала -0,45 мВ по формуле: $\gamma = i_f / i_{ing}$.

Токсичность образцов ингибитора исследована методом микроэлектрофореза при исследовании взаимодействия растворов веществ с буккальными клетками (эпителиоцитами). Сущность метода микроэлектрофореза заключается в измерении амплитуды колебания клеток в поле зрения микроскопа. В электрофоретической камере клетки совершают вынужденные возвратно-поступательные движения при смене знака напряжения на электродах (10 В, с частотой 0,1 Гц). Частота колебаний клеток равна частоте смены знаков на электродах, но амплитуда колебаний может быть различной в зависимости от заряда клеточной поверхности, который является показателем физиологического состояния клетки. Исследование проводили с использованием комплекса «Цитоэксперт».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние механоактивации на структуру ингибитора ВНХ-Л-407. Механоактивация не приводит к изменению типа кристаллической решетки ингибитора, о чем говорит сохранение набора дифракционных пиков. Изменения на дифрактограммах связаны с уменьшением размеров кристаллитов и ростом уровня микроискажений.

Механоактивированный порошок ингибитора ВНХ-Л-407 не изменяет характер химических связей вплоть до 18 ч обработки, о чем свидетельствуют инфракрасные спектры порошков ингибитора коррозии (рис. 2) [7].

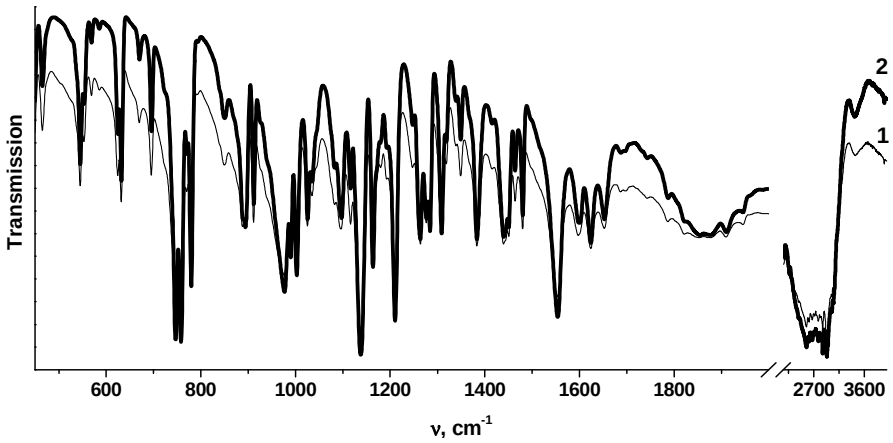


Рис. 2. ИК-спектры механоактивированных порошков ВНХЛ-407: исходный (1), 18 ч (2)

УФ-спектр поглощения исходного образца имеет характерные для ароматических соединений: два максимума поглощения: при 200 – 220 нм и 240 – 300 нм. При этом широкий пик при 240 – 300 нм без ярко выраженных экстремумов может свидетельствовать о присутствии ряда веществ с сопряженными ароматическими структурами. В результате механоактивации переходы в ароматических структурах сохраняются, а электронный переход при ~ 190 нм является особенностью только исходного образца. УФ-спектр раствора 18-часового образца (рис. 3, спектр 6) (механоактивированного в твердом состоянии), аналогичен спектрам механоактивированных растворов (рис. 3, спектры 1-5) [7].

В РФЭС C1s спектре исходного образца присутствуют компоненты от углерода в составе адсорбированного слоя ($(CH_2)_n$ с $E_{св}$ = 285,0 эВ) и углерода, связанного с кислородом и азотом (C-O и C=N группы с $E_{св}$ 286,0 эВ и 287,0 эВ, соответственно). Слабоинтенсивный C1s пик в области 291,0 – 292,0 эВ свидетельствует о наличии ароматического кольца в составе молекулы ингибитора. Компонента O1s спектра с энергией связи 535,5 эВ соответствуют атомам кислорода в составе адсорбированного слоя, компонента с энергией связи 533,5 эВ – атомам кислорода в составе C-O групп. В N1s-спектре присутствуют компоненты от атомов азота ароматического гетероцикла (399,0 эВ), в составе групп N-N=C и CH_2-N=CH_2 (400,5 эВ) и в адсорбированном слое (402,0 эВ). После механоактивации в 2 раза уменьшается количество атомов азота в гетероцикле и увеличивается число атомов азота в группах N-N=C и CH_2-N=CH_2.

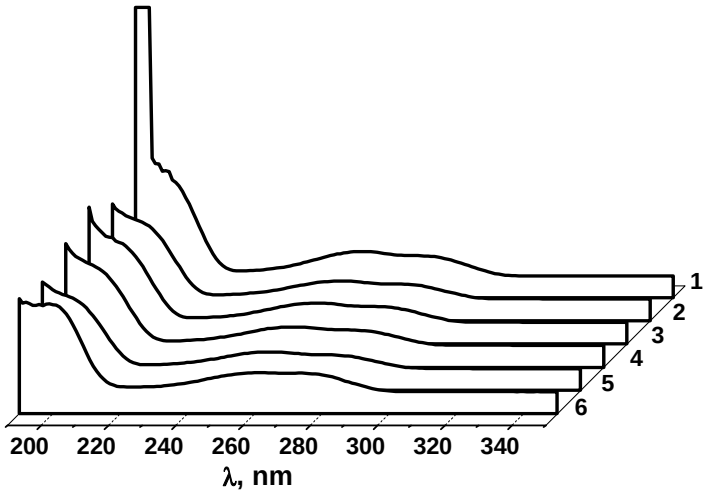


Рис. 3. УФ-спектры механоактивированных водных растворов (0,5 %) ингибитора: исходный (1); 15 мин (2); 30 мин (3); 1 ч (4); 1,5 ч (5); раствор порошка ингибитора после 18 ч механоактивации

Таким образом, механоактивация сопровождается химическими превращениями – происходит снижение числа гетероциклов с ненасыщенными связями N=N. Однако наблюдаемые превращения происходят лишь в поверхностных слоях частиц порошка и вследствие этого не наблюдаются в ИК-спектрах и рентгеновских дифрактограммах.

Исследование микроэлектрофоретической подвижности эпителиоцитов в растворах исходного и механоактивированного ингибитора ВНХ-Л-407. Для исследования биологической токсичности использовался метод микроэлектрофоретической подвижности эпителиоцитов. Он заключается в следующем. Буккальный эпителий является своеобразным «зеркалом», отражающим состояние всего организма, контактирующего с веществом. Проведение теста на буккальных эпителиоцитах представляет интерес в связи с отсутствием необходимости в специальном лабораторном оборудовании для культивирования клеток, а также в связи со сравнительной простотой, быстротой и дешевизной анализа [8].

Раствор исходного ингибитора приводил к полному блокированию биоэлектрической активности живых эритроцитов и лейкоцитов. В растворе механоактивированных образцов (при соотношении «кровь – концентрированный раствор вещества» 1:1) биоэлектрическая активность эритроцитов и лейкоцитов сохранялась (табл. 1).

Таким образом, ингибитор ВНХ-Л-407 после механоактивации проявляет повышенные биологические свойства и меньшую токсичность в отношении эпителиоцитов по сравнению с исходным ингибитором.

Таблица 1

Микроэлектрофоретическая подвижность эпителиоцитов в растворах ингибитора

Время механоактивации, ч	Доля активных клеток, %	Амплитуда колебаний клеток, мкм	Амплитуда колебаний ядер, мкм
0	28,7 ± 1,1	1,3 ± 0,2	0
1	37,7 ± 1,2	1,2 ± 0,2	0
2	62,0 ± 2,0	2,3 ± 0,5	0
18	72,5 ± 2,2	4,5 ± 0,7	2,6 ± 0,2

Коррозионные испытания. Результаты измерения скорости коррозии с помощью коррозиметра МОНИКОР показаны в табл. 2. Как видно, механоактивация ингибитора приводит к усилению его защитного действия – понижению скорости коррозии в боратной и хлоридно-сульфатной среде.

Потенциодинамические кривые железа армко приведены на рис. 4. Как видно из кривых эффект от применения ингибиторов наблюдается лишь в боратной среде,

а в хлоридно-сульфатной он минимален. Степень ингибиторной защиты (Z) в боратном буфере составила 64 % и 81 % для исходного и механоактивированного ингибитора, соответственно. Эффективность ингибитора (γ) в боратном буфере принимает значения 2,8 и 5,1 для исходного и механоактивированного ингибитора, соответственно. Таким образом, метод потенциодинамических поляризационных кривых показывает увеличение защитного действия ингибитора в боратной среде, после предварительной механоактивации ингибитора. В свою очередь в хлоридно-сульфатной среде эффект от применения ВНХ-Л-407 не наблюдается.

Таблица 2

Скорость коррозии железа, стали 20 и стали 40 в растворах боратного буфера и хлоридно-сульфатном, измеренная на приборе МОНИКОР

Коррозионная среда		Скорость коррозии		
		Fe	St 20	St 40
Раствор боратного буфера	без ингибитора	1	1	1
	исходный ингибитор	0,52	0,52	0,52
	18 ч МА	0,32	0,42	0,40
Хлоридно-сульфатный раствор	без ингибитора	1	1	1
	исходный ингибитор	0,54	0,54	0,54
	18 ч МА	0,44	0,44	0,40

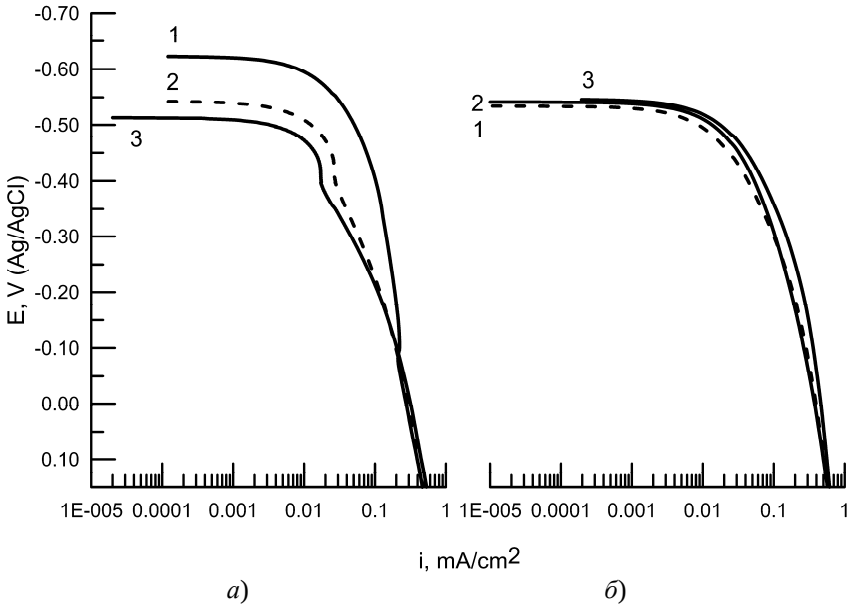


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые железа, полученные в боратном буферном (*а*) и хлоридно-сульфатном (*б*) растворах

Как видно, результаты коррозионных испытаний с применением двух методов согласуются для экспериментов в боратных растворах. Наблюдаемые отличия в хлоридно-сульфатных средах можно объяснить высокой коррозионной активностью хлорид-анионов и различным временем съемки. Защитный эффект ингибиторов был зафиксирован лишь при выдержке 3 ч (коррозиметр), тогда как при ускоренном эксперименте (30 мин, потенциостат) он не проявляется.

Для выяснения механизмов повышения защитного действия механоактивированного ингибитора ВНХ-Л-407 целесообразно провести анализ происходящих кислотно-основных равновесий. Это обусловлено, тем, что защитное действие ВНХЛ-407 определяется адсорбцией непротонированной формы ингибитора на поверхности железа [4]. Схема расчета соотношения форм ингибитора на примере раствора аммиака (NH_3) имеет следующий вид [4]. Известно, что раствор NH_3 концентрации 1 моль/л имеет pH=12:

$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

$[OH^-] = 10^{-2}\ [NH_4^+] = 10^{-2}$

$K_{равн} = [NH_4^+]\cdot[OH^-]/NH_3 = 10^{-2}\cdot 10^{-2}/[1-10^{-2}] \approx 10^{-4}/1 = 10^{-4}$

Процесс протонизации:

$NH_3 + H^+ = NH_4^+$

При $K_{равн} = 10^{-4}$ для данных условий: $K_{прот} = K_{равн}/[H^+]\ [OH^-] = 10^{-4}/10^{-14} = 10^{10}$

$[NH_4^+]/NH_3 = K_{прот}\cdot[H^+] = 10^{10}\cdot 10^{-12} = 10^{-2}$

То есть для 1М раствора NH_3 протонированной формы в 100 раз меньше непротонированной. Увеличение pH приведет к росту концентрации непротонированной формы.

В табл. 3 приведены значения pH и рассчитанные соотношения протонированной и непротонированной форм ингибитора (RNH_3^+/RNH_2) для наших условий. В качестве растворителей использовались – дисстилированная вода, смесь воды и этилового спирта в соотношении 1:1, смесь боратного буферного раствора с этиловым спиртом (10:1), смесь хлоридно-сульфатного раствора с этиловым спиртом (10:1). Концентрация ингибитора во всех растворах составляла 0,3 вес.%. Как видно из табл. 3, предварительная механоактивация ингибитора приводит к увеличению pH.

Таблица 3

Величины pH и соотношение протонированной и непротонированной форм ингибитора в растворах разного состава

Образец	Состав раствора							
	вода		вода +этиловый спирт (1:1)		раствор боратного буфера+этилового спирта (10:1)		хлоридно-сульфатный раствор+этиловый спирт (10:1)	
	pH	W*	pH	W*	pH	W*	pH	W*
Исходный	7,14	4,87	7,58	4,43	7,26	4,75	7,19	4,82
18 ч	8,35	3,66	8,88	3,12	7,36	4,69	7,41	4,64

Примечание: здесь W – соотношение протонированной и непротонированной форм ингибитора, выраженное в виде отрицательного десятичного логарифма.

Уменьшение pH приведет к уменьшению концентрации протонированной формы.

Увеличение величины pH должно сопровождаться повышением доли непротонированной формы ингибитолра. Еще одной причиной изменения pH может быть деструкция молекулы ингибитора с образованием «осколков» радикального типа. Такие осколки, по мнению авторов [9 – 14] могут образовываться при взаимодействии ингибитора с поверхностью металла и именно они формируют защитный слой. Как при адсорбции, так и при механоактивации «осколки» молекул ингибиторов образуются в результате разрыва наиболее слабых связей в молекуле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции ИК-, УФ- и рентгеноэлектронной спектроскопии исследованы структурно-химические превращения ингибитора ВНХ-Л-407 (на основе циклогесиламина и бензотриазола). Механоактивация в течение 18 ч не приводит к изменению типа кристаллической решетки ингибитора. При этом по данным рентгеноэлектронной и ИК-спектроскопии происходит разрушение гетероциклической структуры и уменьшение числа ненасыщенных связей N=N. Анализ потенциодинамических кривых и скорости коррозии железа в боратно-буферном растворе свидетельствует о

повышении защитных свойств ингибитора, механоактивированного в течение 1 ч и 18 ч. Улучшение ингибирующих свойств механоактивированного ингибитора может быть обусловлено, во-первых, повышением содержания непротонированных форм ингибитора в растворе, во-вторых, образование в результате механоактивированной деструкции «осколков» радикального типа, обладающих повышенной реакционной способностью по отношению к железу.

В хлоридно-сульфатном растворе скорости коррозии железа и стали (St20 и St40) уменьшаются примерно в 2 раза. Однако при этом наблюдается одинаковая форма потенциодинамических поляризационных кривых железа. Одной из возможных причин этого может быть разная продолжительность коррозионных испытаний – 3 ч при измерении скорости коррозии и 20 мин при съемке потенциодинамических кривых. Возможно, что боратно-буферной среде для формирования ингибирующего слоя необходимо меньшее время, чем в хлоридно-сульфатной среде.

Анализ микроэлектрофоретической подвижности эпителиоцитов свидетельствует о более благоприятном воздействии растворов механоактивированного ингибитора на живые клетки по сравнению с раствором исходного ингибитора.

Работа поддержана грантом РФФИ р_а № 16-42-180814.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ингибиторная защита трубопроводов. https://neftegaz.ru/tech_library/view/4206-Ingibitornaya-zaschita-truboprovodov (дата обращения 16.11.2017).

2. Вопросы защиты от коррозии металлических конструкций, оборудования и установок с использованием ингибиторов. http://transenergostroy.ru/blog/voprosy_zashhity_ot_korrozii_metallicheskih_konstrukciy_ oborudovaniya_i_ustanovok_s_ispolzovaniemi (дата обращения 16.11.2017).

3. Захаров В. М., Чубинишвили А. Т. Мониторинг здоровья среды на охраняемых природных территориях. М.: Центр экологической политики России, 2001. 68 с.

4. Федорова Н. С. Продукты сложной конденсации азотсодержащих соединений с альдегидами – летучие ингибиторы атмосферной коррозии черных и цветных металлов: дисс. канд. хим. наук. СПб., 2011. 213 с.

5. Алцыбеева А. И., Бурлов В. В., Кузинова Т. М., Палатик Г. Ф., Решетников С. М. Особенности поведения амидоимидазолиновых ингибиторов коррозии в водно-углеводородных средах // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 1. С. 25-31.

6. Алцыбеева А. И., Бурлов В. В., Федорова Н. С., Решетников С. М. Летучие ингибиторы атмосферной коррозии черных и цветных металлов. Часть 5. Исследование адсорбции ингибиторов на стали в водном растворе электролита // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 4. С. 33-38.

7. Reshetnikov S. M., Lubnin A. N., Kanunnikova O. M., Aksenova V. V, Muhgalin V. V, Solovyev A. A, Altsybeeva A. I, Ladyanov V. I. Effect of mechanoactivation on the corrosion inhibitor efficiency of 1-phenyl – 1 - cyclohexylmethyl – benzotriazole // IJRDO-Journal of Applied Science, 2017, vol. 3, no. 11, pp. 32-43.

8. Калаев В. В., Нечаева М. С., Калаева В. А. Микроядерный тест буккального эпителия ротовой полости человека. Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2016. 136 с.

9. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.

10. Плетнев М. А., Решетников С. М., Тернавцева И. В. и др. Особенности ингибирующего действия четвертичных солей аммония, фосфония и арсония при коррозии железа в серной кислоте // Защита металлов. 1990. Т. 26, № 1. С. 144-147.

11. Решетников С. М., Плетнев М. А., Макарова Л. Л. Особенности влияния четвертичных солей аммония на анодное растворение железа в соляной кислоте // Тезисы Девятого всесоюзного симпозиума «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах». Тарту: Изд-во Тартуского гос. ун-та, 1991. С. 152-154.

12. Плетнев М. А., Широбоков И. Б., Бутолина О. В., Решетников С. М. Влияние тетраалкиламмониевых солей на электропроводность кислых бромидных растворов // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 1137.

13. Широбоков И. Б., Корепанова Т. А., Плетнев М. А., Решетников С. М. Влияние неорганических и органических катионов на электропроводность кислых бромидных растворов // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 6. С. 620-623.

14. Плетнев М. А., Широбоков И. Б., Овечкина О. Е., Решетников С. М. Влияние солей тетраалкиламмония на катодное выделение водорода в концентрированных кислых бромидных растворах // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 4. С. 351-355.

EFFECT OF BALL MILLING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CORROSION INHIBITOR VNH-L-407

[1]Reshetnikov S. M., [3]Altsybeeva A. I., [2]Kanunnikova O. M., [2]Aksenova V. V., [2]Lubnin A. N., [4]Solovyev A. A., [2]Muhgalin V. V., [2]Vorobyev V. L., [2]Ladyanov V. I., [1]Maksimova M. A.

[1]Udmurt State University, Izhevsk, Russia
[2]Physical-Technical Institute UrB RAS, Izhevsk, Russia
[3]Scientific-production Association "Neftekhim", St- Petersburg, Russia
[4]Izhevsk State Medical Academy, Izhevsk, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The structural-chemical transformations of the inhibitor VNKH-L-407 (based on cyclohexylamine and benzotriazole) were investigated using x-ray diffraction, IR, UV and x-ray photoelectron spectroscopy. The activation for 18h does not change the type of crystalline lattice of the inhibitor. According to the x-ray photoelectron and IR spectroscopy the destruction of the heterocyclic structure and the decrease in the number of unsaturated bonds such as N=N is observed. Analysis of the potentiometric curves and the corrosion rate of iron in borate-buffered saline indicates an increase in the protective properties of the inhibitor, ball milled for 1h and 18h. Improvement of inhibitory properties ball milled inhibitor may be due to, first, increase the content of unprotonated forms of inhibitor in solution, and secondly, education in the result of mechanically activated destruction "fragments of a radical type" exhibiting high reactivity with respect to iron. In chloride-sulphate solution the rate of corrosion of iron and steel (St20 and St40) decreases about 2 times. However, we have observed the same forms of potentiometric polarization curves of iron. One possible reason for this may be different duration of corrosion testing – 3 h in the measurement of corrosion rate and 20 min. when shooting potentiometric curves. It is possible that borate buffer environment for forming the inhibiting layer needs less time than in chloride-sulfate environment. Analysis microelectrophoretic motility of epithelial cells indicates a more favorable impact of solutions mekhanoaktivirovannykh inhibitor in living cells compared with the solution of the initial inhibitor.

KEYWORDS: mechanical activation, x-ray diffraction, IR spectroscopy, UV spectroscopy, solutions, electrolytes, corrosion.

REFERENCES

1. *Ingibitornaya zaschita truboprovodov* [Inhibitor protection of pipelines]. https://neftegaz.ru/tech_library/view /4206 (accessed November 16, 2017).

2. *Voprosy zaschity ot corrozii metallicheskih konstrukcii, oborudovaniya i ustanovok s ispolzovaniem ingibitorov* [The questions of the protection against corrosion of metal structures, equipment and installations with the use of inhibitors]. http://transenergostroy.ru/blog/voprosy_zashhity_ot_korrozii_metallicheskih_ konstrukciy_ oborudovaniya_i_ustanovok_s_ispolzovaniemi (accessed November 16, 2017).

3. Zaharov V. M., Chubinishvili A. T. *Monitoring zdorovya sredy na ohranyaemyh prirodnyh territorii* [Monitoring the health of the environment in protected natural areas]. Moscow: Centr ecologicheskoi politiki Rossii Publ., 2016. 68 p.

4. Fedorova N. S. *Producty slozhnoi condensacii azotsoderzhaschih soedineni s aldegidami – letuchie ingibitory atmosphernoy corrosii chernyh i cvetnyh metallov* [Products of complex condensation of nitrogen-containing compounds with aldehydes – volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals]. St-Petersburg, 2011. 213 p.

5. Altsybeeva A. I., Burlov V. V., Kosinova T. M., Palatic G. F., Reshetnikov S. M. Osobennosti povedeniya aminoimidazolinovyh ingibitorov corrosii v vodno- uglevodorodnyh sredah [Behaviors aminoimidazole corrosion inhibitors in water-hydrocarbon environments]. *Corrosia: materialy, zaschita* [Corrosion of materials and protection], 2006, no. 1, pp. 25-31.

6. Altsybeeva I. A., Burlov V. V., Fedorova N. S., Reshetnikov S. M. Letuchie ingibitory atmosphernoi corrosii chernyh i cvetnyh metallov. Ch. 5. Issledovanie adsorbcii ingibitorov na stali v vodnom rastvore electrolita [Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. Part 5. Study of the adsorption of inhibitors on steel in aqueous electrolyte solution]. *Corrosia: materialy, zaschita* [Corrosion of materials and protection], 2011, no. 4, pp. 33-38.

7. Reshetnikov S. M., Lubnin A. N., Kanunnikova O. M., Aksenova V. V, Muhgalin V. V, Solovyev A. A, Altsybeeva A. I, Ladyanov V. I. Effect of mechanoactivation on the corrosion inhibitor efficiency of 1-phenyl – 1 - cyclohexylmethyl – benzotriazole. *IJRDO-Journal of Applied Science*, 2017, vol. 3, no. 11, pp. 32-43. http://www.ijrdo.org/index.php/as/article/view/1391/1316

8. Kalaev V. V., Nechaeva M. S., Kalaev V. A. *Microyadernyi test buccalnogo epitheliya rotovoy polosticheloveka* [Micronucleus test of buccal epithelium of the human oral cavity]. Voronezh: VGU Publ., 2016. 138 p.

9. Reshetnikov S. M. *Ingibitory kislotnoy corrosii metallov* [Inhibitors of acid corrosion of metals]. Leningrad: Chimia Publ., 1986. 144 p.

10. Pletnev M. A., Reshetnikov S. M., Ternavtsev I. V. et al. Osobennosti ingibiruyuschego deistviya chetvertichnyh soley ammoniya, phosphoniya I areoniya pri corrozii zheleza v sernoi kislpte [Peculiarities of the inhibiting action of Quaternary ammonium salts, phosphonium and arsonia during corrosion of iron in sulfuric acid]. *Zaschita metallov* [Protection of metalls], 1990, vol. 26, no. 1, pp. 144-147.

11. Reshetnikov S. M., Pletnev M. A., Makarova L. L. Osobennosti vliyaniya chetvertichnyh soley ammoniya na anodnoe rastvorenie zheleza v solyanoy kislote [Features of the influence of Quaternary ammonium salts on the anodic dissolution of iron in hydrochloric acid]. *Dvoinoy sloy I adsorbciya na tverdyh electrolitah* [Double layer and adsorption on solid electrodes]. Tartu: TU Publ., 1991. pp. 152-154.

12. Pletnev M. A., Shirobokov I. B., Butorina O. V., Reshetnikov S. M. Vliyanie tetraalkilammonievyh solei na electroprovodnost kislyh bromidnyh rastvorov [Tetraalkylammonium influence of salts on the electrical conductivity of acidic bromidic solutions]. *Electrochimiya* [Electrochemistry], 1993, vol. 29, pp. 1137.

13. Shirobokov I. B., Korepanova T. A., Pletnev M. A., Reshetnikov S. M. Vliyanie neorganicheskih I organicheskih kationov na electroprovodnost kislyh bromidnyh rastvorov [The effect of inorganic and organic cations on the conductivity of acidic bromidic solutions]. *Zaschita metallov* [Protection of metalls], 1994, vol. 30, no. 6, pp. 620-623.

14. Pletnev M. A., Shirobokov I. B., Ovechkin O. E., Reshetnikov S. M. Vliyanie soley tetraalkilammoniya na katodnoe vydelenie vodoroda v concentrirovannyh kislyh bromidnyh rastvorah [The influence of salts of tetraalkylammonium on the cathodic evolution of hydrogen in concentrated acidic bromidic solutions]. *Zaschita metallov* [Protection of metalls], 1995, vol. 31, no. 4, pp. 351-355.

Решетников Сергей Максимович, доктор химических наук, профессор кафедры Фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. 8(3412)916-437, e-mail: smr41@mail.ru

Алцыбеева Алла Ивановна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник НПО «Нефтехим», тел. 8(81368)411-44-14, e-mail: altsybeeva@yandex.ru

Канунникова Ольга Михайловна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Отдела структурно-фазовых превращений ФТИ УрО РАН, тел. 8(3412)217-833, e-mail: olam313597@gmail.com

Аксенова Валерия Викторовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Отдела структурно-фазовых превращений ФТИ УрО РАН, тел. 8(3412)217-833, e-mail: vava777@yandex.ru

Лубнин Алексей Николаевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Отдела структурно-фазовых превращений ФТИ УрО РАН, тел. 8(3412)217-833, e-mail: qrcad@mail.ru

Соловьев Александр Александрович, кандидат медицинских наук, доцент кафедры Гистологии, эмбриологии и цитологии ИГМА, тел. 8(3412)658-569 доб.1442, e-mail: solcyto@udm.ru

Мухгалин Владислав Викторович, младший научный сотрудник Отдела структурно-фазовых превращений ФТИ УрО РАН, тел. 8(3412)217-833, e-mail: muhgalin@gmail.com

Воробьев Василий Леонидович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Отдела физики и химии поверхности ФТИ УрО РАН, тел. 8(3412)431-573, e-mail: vasily_l.84@mai.ru

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, зав. Отделом структурно-фазовых превращений ФТИ УрО РАН, 8(3412)216-577, e-mail: las@ftiudm.ru

Максимова Мария Алексеевна, бакалавр УдГУ, ИМИТиФ, e-mail: masha.maksimova.maksimova@mail.ru

УДК 669.715.1

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ СВЕРХМАЛЫМИ ДОБАВКАМИ СКАНДИЯ

[1]РЫБИН С. В., [2]ПУШКАРЕВ Б. Е., [2]МИХАЙЛОВА С. С., [2]ЛАДЬЯНОВ В. И., [1]СТРЕЛКОВ В. В.

[1]ОАО «Элеконд», 427968, г. Сарапул, ул. Калинина, 3
[2]Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, Кирова, 132

АННОТАЦИЯ. Проведено исследование микроструктуры и прочностных характеристик промышленной Al фольги и Al фольги, легированной малым количеством Sc (0,001 вес.%). Установлено, что легирование столь малым количеством Sc приводит к изменению микроструктуры Al матрицы и повышает прочностные характеристики сплава. Показано, что различия в микроструктуре поверхности, вызванные легированием, влияют на формирование микроструктуры при электролитическом травлении фольг.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Al фольга, легирование Sc, микроструктура, прочностные свойства, электролитическое травление.

ВВЕДЕНИЕ

Весьма перспективным для повышения прочностных свойств, жаропрочности и других эксплуатационных характеристик Al и его сплавов является их легирование металлами, имеющими малую растворимость в твердом состоянии, но образующими при этом интерметаллические соединения. Таким сплавам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики, управляя размерами и формой частиц интерметаллидных фаз, образующихся в процессе кристаллизации и термообработки. Согласно диаграмме состояний в системе Al-Sc термодинамически устойчивым является интерметаллид Al_3Sc. Было установлено, что сплавы Al с малым содержанием Sc обладают высокими прочностными свойствами, высокой свариваемостью, что делало их весьма перспективными в промышленном применении [1, 2]. Например, легирование алюминия 0,1 – 0,6 вес.% Sc значительно увеличивает прочность и теплостойкость алюминиевых сплавов, причем они становятся способными к свариванию [3].

Легирование алюминия скандием приводит в процессе кристаллизации и термообработки сплава к формированию когерентных с матрицей дисперсоидов Al_3Sc фазы. При кристаллизации сплавов в заэвтектической области (~ 0,6 вес.% Sc и более) выпадение первичных частиц Al_3Sc фазы, которые являются центрами кристаллизации алюминиевой матрицы, приводит к существенному уменьшению размера зерна Al фазы и к повышению прочностных свойств сплава. При кристаллизации сплавов в доэвтектической области в режиме непрерывного литья [1] имеет место образование пересыщенного твердого раствора. Дальнейшая термообработка приводит при распаде твердого раствора к выделению вторичных мелкодисперсных частиц Al_3Sc фазы, обладающих высокой твердостью, что обеспечивает упрочнение алюминиевой матрицы сплава (дисперсионное упрочнение). Кроме того, они стабилизируют размер зерна алюминиевой матрицы, препятствуя рекристаллизации при последующих деформационных воздействиях. Однако все исследования влияния малых добавок Sc на свойства Al сплавов в доэвтектической области проводились при содержании скандия не менее 0,05 вес.%. Широкому использованию легированных даже небольшим количеством Sc сплавов Al с высокими прочностными свойствами и эксплуатационными характеристиками препятствует высокая стоимость Sc. В связи с этим возникает вопрос, а будет ли введение в Al сверхмалых добавок Sc (порядка 0,001 вес.%) обеспечивать повышение прочностных характеристик таких сплавов.

В настоящей работе проведено исследование влияния сверхмалых добавок Sc на прочностные свойства и микроструктуру Al фольги и предложен механизм формирования микроструктуры, обеспечивающий повышение прочностных характеристик Al сплава при столь малых добавках Sc.

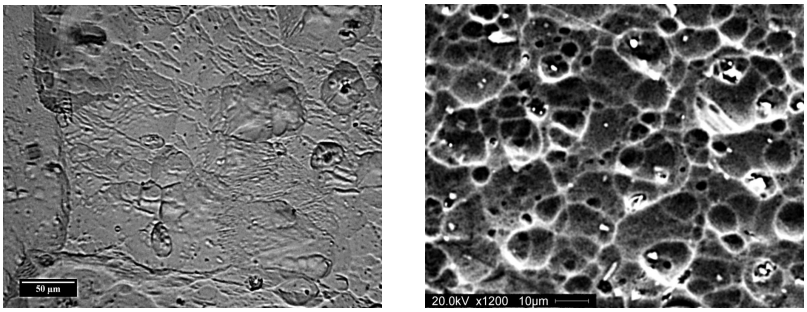
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения легированной Sc в количестве 0,001 вес.% Al фольги использовался Al (99,99 %) с примесями Zn < 0,003 %, Si < 0,003 %, Cu < 0,002 %, Fe < 0,001 %, Mg < 0,001 %, Ti < 0,001 %, Ga < 0,0006 %, Mn < 0,0001 % и лигатура Al-2 вес.% Sc в соотношении от 1:2000. Легированная фольга была получена методом полунепрерывного литья из перегретого до 720 °C расплава. После гомогенизации слитков проводилась горячая прокатка (380 – 460 °C), а затем холодная прокатка. Для сравнения использовалась промышленная Al фольга (99,4 %), содержащая примеси Fe < 0,225 %, Ti < 0,017 %, Mn < 0,132 %, Cu < 0,231 %, Zn < 0,005 %, Si < 0,052 %. Поскольку Al фольги используются при производстве оксидно-электрических конденсаторов, то исследованные фольги были подвергнуты электролитическому травлению в водном электролите (этап в технологии производства конденсаторов) следующего состава: NaCl (150 – 300 г/л), Na_2SO_4 (15 – 30 г/л), полиэтиленгликоль (0,1 – 1,0 г/л) при температуре 85 – 95 ºC и плотности тока 0,5 – 0,7 А/см^2. Для указанных выше фольг были проведены испытания механической прочности на разрыв с шириной полосы фольги 10 мм, а также механической прочности на изгиб при нагрузке 50 г. Микротвердость измерялась при нагрузке 50 г, как для исходных фольг, так и для фольг после электролитического травления. Микроструктура поверхности фольг была исследована с помощью оптического микроскопа Neophot 21 и растрового электронного микроскопа Philips SEM-515. Для устранения сформированного прокаткой рельефа при получении фольги поверхностный слой толщиной 10 мкм удалялся травлением в плазме тлеющего разряда в среде аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение результатов по микротвердости фольг показало, что легирование Sc приводит к ее небольшому росту с 31,95 кг/мм^2 для промышленной Al фольги до 36,04 кг/мм^2 для Al фольги, легированной Sc. Если сравнить данные по микротвердости после электролитического травления, то для промышленной фольги эта величина падает более чем в 2 раза (15,19 кг/мм^2), в то время как для легированной фольги лишь на 12 % (29,49 кг/мм^2). Таким образом, после электролитического травления микротвердость легированной Sc фольги практически вдвое выше по сравнению с промышленной Al фольгой, а предельная прочность на разрыв для легированной фольги (1350 кгс/см^2) в 2,4 раза выше по сравнению с промышленной фольгой (555 кгс/см^2). Полученные данные по прочностным характеристикам для двух фольг после их электролитического травления показывают, что введение столь малого количества Sc обеспечивает повышение прочностных характеристик Al.

На рис. 1 приведена микроструктура поверхности промышленной алюминиевой фольги после стравливания поверхностного слоя в плазме тлеющего разряда, чтобы избавиться от сформированного в процессе получения фольги при прокатке рельефа, где довольно четко проявилась зеренная структура с размером зерна 50 – 150 мкм и неправильной формой (рис. 1, *а*).



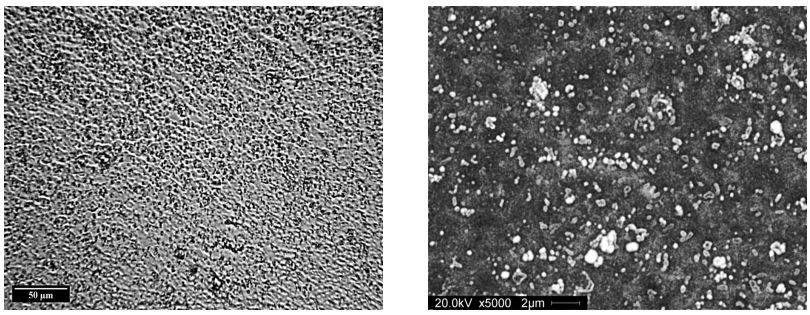
а) *б*)

Рис. 1. Микроструктура поверхности исходной промышленной Al фольги (*а*) и ее электронно-микроскопическое изображение (*б*)

Поскольку наиболее дефектными участками поверхности являются границы зерен и выходы дефектов упаковки и дислокаций на поверхность, то стравливание поверхностного слоя в плазме происходит преимущественно по этим участкам.

Для Al фольги, легированной Sc, после удаления поверхностного слоя (рис. 2, *а*) изображение характеризуется мелкими яркими контрастными элементами, идентифицировать зеренную структуру Al матрицы не удается, что свидетельствует о малом размере зерна. Структурные элементы в большинстве не превышают 1 мкм. На электронно-микроскопическом изображении Al фольги, легированной Sc (рис. 2, *б*), выделяются объекты микроструктуры размерами ~ 200 – 300 нм. Наряду с высококонтрастными структурными элементами на изображении присутствует слабый диффузный контраст без резких контрастных границ, что связано, скорее всего, с незначительным рельефным контрастом.

.



а) *б*)

Рис. 2. Микроструктура поверхности Al фольги, легированной Sc (*а*) и ее электронно-микроскопическое изображение (*б*)

Результаты исследования прочностных свойств и микроструктуры промышленной Al фольги и Al фольги, легированной малым количеством Sc (0,001 вес.%), показали, что введение даже такого малого количества легирующего элемента приводит к изменению вышеприведенных свойств металла. Al фольги с большим содержанием Sc в настоящей работе исследованы не были, но как следует из работ [4, 5], увеличение содержания Sc в сплавах с Al приводит к росту прочностных характеристик. Исходный Al, использованный в настоящей работе для получения сплава со скандием, содержал сопоставимое количество примесных элементов. В упомянутых выше работах содержание примесных элементов в исследуемых сплавах с различным содержанием Sc было примерно одинаково, что свидетельствует об определяющем влиянии Sc на прочностные свойства. Кроме того, в работе [6] при анализе результатов влияния Sc на свойства Al сплавов подчеркивается, что по сравнению со Sc другие переходные металлы, а также Si, оказывают существенно меньшее влияние на формирование микроструктуры сплавов и их прочностные характеристики. При столь малом количестве скандия и примесных элементов в исследуемом сплаве взаимодействие между ними и формирование такого рода интерметаллидов крайне маловероятно, поскольку в процессе кристаллизации в их ближайшем окружении будут присутствовать лишь атомы Al.

Увеличение прочностных свойств сплавов Al с малым содержанием Sc обусловлено малым размером зерна Al матрицы и выпадением наноразмерных частиц диперсоидов интерметаллида Al_3Sc при термической обработке сплавов, являющихся пересыщенными твердыми растворами [2, 3, 6]. Размерно-структурное соответствие кристаллической решетки Al и Al_3Sc способствует формированию малых дисперсных частиц Al_3Sc при распаде пересыщенного твердого раствора при термической и деформационной обработке, что приводит к повышению прочностных свойств Al матрицы и повышению температуры рекристаллизации. Однако исследования структуры и свойств сплавов с содержанием Sc менее 0,01 вес.% в настоящее время отсутствуют.

Легированный малым количеством Sc алюминий для производства фольги, исследованной в данной работе, был получен по технологии плавления, которая обеспечивает при выплавке формирование пересыщенного твердого раствора [1]. В процессе

распада твердого раствора при получении исследованной легированной фольги с использованием термической обработки и горячей прокатки структура ее должна представлять матрицу Al с достаточно малым размером зерна с включением дисперсоидов Al_3Sc, что обеспечивает повышение прочностных характеристик [6]. Поскольку содержание Sc в исследованной в настоящей работе легированной фольге составляет лишь 0,001 вес.%, то количество частиц дисперсоидов Al_3Sc, которые должны выпасть при распаде пересыщенного твердого раствора в структуре такой фольги, должно быть крайне мало, чтобы оказывать упрочняющее действие.

Известно, что при распаде пересыщенного твердого раствора в ходе последующей термообработки при различных режимах будут образовываться наноразмерные частицы Al_3Sc фазы [6]. Так, в работах [7, 8] было показано, что в сплавах с содержанием Sc от 0,1 вес.% до 0,3 вес.% при распаде твердого раствора в ходе термообработки образуются частицы дисперсоидов Al_3Sc размерами ~ 2 – 9 нм. Фаза Al_3Sc имеет ГЦК решетку типа Cu_3Au ($L1_2$) с параметром A = 4,1 Å. В первой координационной сфере вокруг атома Sc расположены 6 атомов Al на расстоянии 0,29 нм. Если предположить, что Al_3Sc частица размером 2 нм имеет кубическую форму, то она будет включать в себя 5 параметров решетки интерметаллида, а количество атомов скандия в такой частице при её стехиометрическом составе будет равно 125. Тогда в 1 мкм^3 сплава Al с 0,001 вес.% Sc будет содержаться всего 5 таких частиц.

Другим фактором, обеспечивающим повышение прочностных свойств Al сплавов со Sc, является уменьшение размера зерна Al матрицы, которое для доэвтектических сплавов может быть достигнуто при деформационных воздействиях. Так, в работе [9] установлено, что деформационное воздействие на сплав Al-0,2 % Sc, который после отливки был гомогенизирован, приводило к уменьшению зерна Al матрицы до ~ 1 мкм. Обе исследованных в настоящей работе фольги были получены при деформационном воздействии. Однако размер зерна Al для легированной Sc фольги существенно меньше, чем для промышленной Al фольги.

Температура плавления интерметаллида Al_3Sc – 1320 °C. Поскольку в первой координационной сфере кристаллической решетки интерметаллида Al_3Sc вокруг атомов скандия располагаются 6 атомов алюминия на расстоянии 0,29 нм, то можно предположить, что при получении сплава с содержанием 0,001 вес.% Sc в расплаве при температуре 720 °C присутствуют кластеры типа $\{Al_6Sc\}$ и они могут быть довольно устойчивыми (рис. 3).

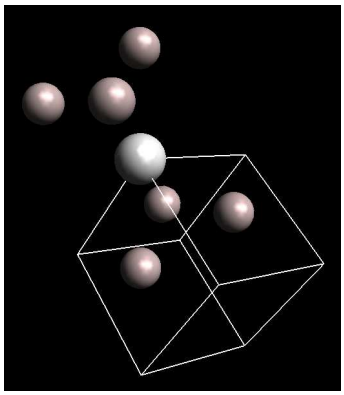
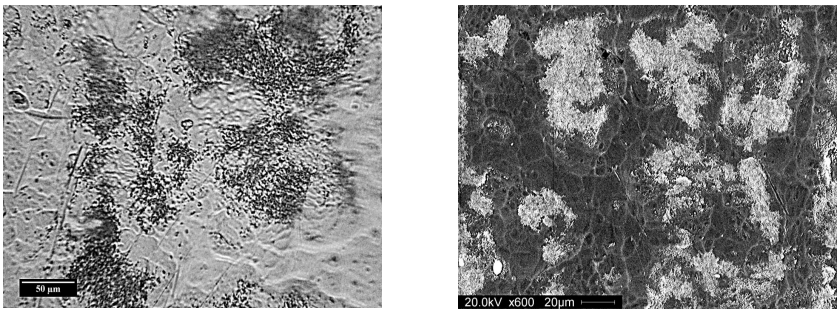


Рис. 3. Модель кластера $\{Al_6Sc\}$

Именно такие кластеры и будут становиться центрами кристаллизации для Al. При концентрации 0,001 вес.% Sc таких центров кристаллизации в расплаве будет более 600 на мкм^3.

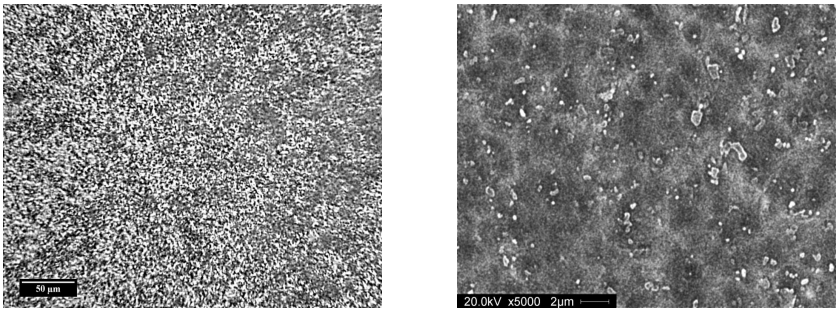
На поверхности промышленной Al фольги после ее электрохимического травления (рис. 4, *а*) можно выделить сформировавшиеся в результате этого травления области резкого темного контраста, которые представляют собой точечные и сетчатые структуры. Кроме того, просматривается зёренная структура металла. При этом наблюдается в основном сетчатая структура области травления. На электронно-микроскопическом изображении (рис. 4, *б*) четко выделяются области начального вытравливания (темные пятна), «очаговость» травления становится ещё более заметной. Наряду с рыхлыми областями, подвергшимися электрохимическому травлению (светлые участки), присутствуют достаточно большие области, практически не затронутые электрохимическим травлением (темные участки).



а) *б*)

Рис. 4. Микроструктура поверхности промышленной Al фольги после электролитического травления (*а*) и ее электронно-микроскопическое изображение (*б*)

Микроструктура поверхности легированной Sc Al фольги после ее электролитического травления (рис. 5, *а*) мало отличается от структуры поверхности легированной фольги до электрохимического травления (рис. 4, *а*). Наблюдается достаточно однородная структура, что говорит о достаточно равномерном характере травления вследствие малого размера зерна и статистического распределения дефектов. На электронно-микроскопическом изображении легированной Sc Al фольги после ее электролитического травления (рис. 5, *б*) наблюдаются четкие структурные элементы (светлые участки), слабый диффузный контраст, напоминающий ячейки с нерезкими границами, и слабый контраст в виде мелкой ряби.



а) *б*)

Рис. 5. Микроструктура поверхности Al фольги, легированной Sc, после электролитического травления (*а*) и ее электронно-микроскопическое изображение (*б*)

Ранее было показано [10], что Al фольга при травлении в смеси кислот испытывает питтинговую коррозию, которая начинается в областях выхода на поверхность дефектов упаковки и дислокаций. Подвергнутый травлению поверхностный слой фольги имеет туннельную структуру, вследствие чего увеличивается его удельная поверхность, что приводит к повышению электроемкости фольги после травления.

В настоящей работе исследуемые Al фольги подвергались электролитическому травлению в более «мягких растворах» по сравнению с растворами, используемыми в работе [10], с точки зрения коррозионного воздействия. В этом случае питтинговая коррозия также начинается в областях выхода на поверхность дефектов упаковки и дислокаций, и распространяется вдоль дефектов, образуя туннельную структуру. Когда туннели доходят до соприкосновения с соседними клубками дислокаций, то в этой области начинается коррозионный процесс. Участки поверхности промышленной Al фольги, где плотность дефектов мала, существенно меньше подвергаются действию коррозионной среды, в результате чего наблюдаются области, мало затронутые коррозией (рис. 4). В областях интенсивной питтинговой коррозии (рис. 4) происходит формирование туннельной структуры со значительно меньшими размерами пор и большей их плотностью по сравнению с травлением, которое применялось в работе [10].

Коррозия легированной Sc Al фольги приводит к образованию «сетки» туннелей вследствие большой доли межзеренных границ, а также к более высокой плотности дефектов, поскольку размер зерна Al существенно меньше по сравнению с нелегированной фольгой. В результате, вместо «очагов» коррозии, наблюдаемых в Al фольге (рис. 4), в легированной фольге в результате травления формируется сплошная сетка пор, что формирует микроструктуру, приведенную на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования Al фольг впервые показали, что легирование Al столь малым количеством Sc приводит к изменению микроструктуры Al матрицы и повышению прочностных характеристик сплава. Наблюдаемые изменения микроструктуры фольги свидетельствуют о резком уменьшении размера зерна, что по всей вероятности обусловлено присутствием в легированном сплаве когерентных кристаллической решетке Al кластеров $\{Al_6Sc\}$, являющихся центрами кристаллизации для Al. Формирование Al матрицы с малым размером зерна в легированном сплаве приводит к повышению его прочностных характеристик.

Изменение микроструктуры сплава при легировании Sc влияет на характер коррозии при электрохимическом травлении. Если для промышленной Al фольги коррозия имеет «очаговый» характер, то для Al фольги, легированной Sc, в процессе коррозии образуется сплошная сетка пор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елагин В. И., Захаров В. В., Ростова Т. Г. Алюминиевые сплавы, легированные скандием // Металловедение и термическая обработка металлов. 1992. № 1. С. 24-28.
2. Davydov V. G., Elagin V. I., Zakharov V. V., Rostova T. D. About scandium and zirconium additives in aluminum alloys // Металловедение и термическая обработка металлов. 1996. № 8(702). С. 25-30.
3. Захаров В. В., Ростова Т. Г. Упрочнение алюминиевых сплавов, легированных скандием // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 12. С. 24-29.
4. Lohar A. K., Rafaja D., Klemm V., Panigrahi S. C. Microstructural investigations on as-cast and annealed Al–Sc and Al–Sc–Zr alloys // Materials Characterization, 2009, vol. 60, pp. 1387-1394.
5. Venkateswarlu K., Pathak L. C., Ray A. K., Das G., Verma P. K., Kumar M., Ghosh R. N. Microstructure, tensile strength and wear behavior of Al–Sc alloy // Materials Science and Engineering A. 2004, vol. 383, pp. 374-380.
6. Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // International Materials Reviews, 2005, vol. 50, no. 1, pp. 19-44.
7. Seidman D. N., Marquis E. A., Dunand D. C. Precipitation Strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys // Acta Materialia, 2002, vol. 50, iss. 16, pp. 4021-4035.
8. Mariquis E. A., Seidman D. N. Nanoscale structural evolution of Al_3Sc precipitates in Al(Sc) alloys // Acta Materialia, 2001, vol. 49, iss. 11, pp. 1909-1919.
9. Furukawa M., Utsunomiya A., Matsubara K., Horita Z., Langdon T.G. Influence of magnesium on grain refinement and ductility in a dilute Al-Sc alloy // Acta Materialia, 2001, vol. 49, iss. 18, pp. 3829-3838.
10. Ладьянов В. И., Старостин С. П., Карбань О. В., Пушкарев Б. Е., Лебедев В. П., Канунникова О. М. Микро- и наноструктура поверхности и катодная емкость алюминиевой фольги на последовательных стадиях травления // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18, № 3. С. 421-427.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF Al WITH SMALL ADDITION OF Sc

[1]Rybin S. V., [2]Pushkarev B. E., [2]Mikhailova S. S., [2]Lad'yanov V. I., [1]Strelkov V. V.

[1] JSC Elecond, Sarapul, Russia
[2] Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The effect of small additive of Sc at mechanical properties and microstructure of Al foil was studied. Two type of Al foil was taken for investigation, namely, industrial foil (94 wt.%) and pure Al foil (99.99 wt.%), which was alloyed with 0.001 wt.% Sc by semicontinuous casting followed by homogenization, hot rolling at 380-460 °C and cold rolling. Both foils were exposed to electrolytic etching. It was shown that tensile strength for Al foil with Sc is twofold higher then that for industrial Al foil. The microhardness of industrial Al foil falls twice after electrolytic

etching while it decreases by 12 % for Al foil with Sc. Thus the microhardness of etched Al foil with Sc is twice higher then that of industrial AL foil. It was demonstrated that addition of Sc results the change of microstructure of Al matrix as follows from microscopic data. The observed peculiarities are indicative of sharp decline of grain size. It is supposed that the formation of Al_6Sc clusters is responsible for this phenomenon. These clusters serve as the nucleus for Al crystallization under heat treatment. The grain size refinement of Al matrix leads to the rising of mechanical properties of Al foil with the addition of the small quantity of Sc (0.001 wt.%). It was ascertained the influence of microstructure change of Al foil with Sc on corrosion behavior under electrolytic etching. For industrial Al foil the «hearths» appear after corrosion, while for Al foil with Sc the network of pours arises under corrosion.

KEYWORDS: Al foil, alloying with Sc, microstructure, mechanical properties, electrolytic etching.

REFERENCES

1. Elagin V. I., Zakharov V. V., Rostova T. G. Alyuminievye splavy, legirovannye skandiem [Aluminum alloys doped with scandium]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallurgy and heat treatment of metals], 1992, no. 1, pp. 24-28.

2. Davydov V. G., Elagin V. I., Zakharov V. V., Rostova T. D. About scandium and zirconium additives in aluminum alloys. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallurgy and heat treatment of metals], 1996, no. 8(702), pp. 25-30.

3. Zakharov V. V., Rostova T. G. Uprochnenie alyuminievykh splavov, legirovannykh skandiem [Hardening of aluminum alloys upon alloying them with scandium]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallurgy and heat treatment of metals], 2013, no. 12, pp. 24-29.

4. Lohar A. K., Rafaja D., Klemm V., Panigrahi S. C. Microstructural investigations on as-cast and annealed Al–Sc and Al–Sc–Zr alloys. *Materials Characterization*, 2009, vol. 60, pp. 1387-1394. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.06.012

5. Venkateswarlu K., Pathak L. C., Ray A. K., Das G., Verma P. K., Kumar M., Ghosh R. N. Microstructure, tensile strength and wear behavior of Al–Sc alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2004, vol. 383, pp. 374-380. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.075

6. Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*, 2005, vol. 50, no. 1, pp. 19-44. doi: 10.12691/msme-4-1-2

7. Seidman D. N., Marquis E. A., Dunand D. C. Precipitation Strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, iss. 16, pp. 4021-4035. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00201-X

8. Mariquis E. A., Seidman D. N. Nanoscale structural evolution of Al_3Sc precipitates in Al(Sc) alloys. *Acta Materialia*, 2001, vol. 49, iss. 11, pp. 1909-1919. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00116-1

9. Furukawa M., Utsunomiya A., Matsubara K., Horita Z., Langdon T.G. Influence of magnesium on grain refinement and ductility in a dilute Al-Sc alloy. *Acta Materialia*, 2001, vol. 49, iss. 18, pp. 3829-3838. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00262-2

10. Lad'yanov V. I., Starostin S. P., Karban' O. V., Pushkarev B. E., Lebedev V. P., Kanunnikova O. M. Mikro-I nanostruktura poverkhnosti i katodnaya emkost' alyuminievoy fol'gi na posledovatel'nykh stadiyakh travleniya [Micro- and nanostructure of the surface and cathode capacitance aluminum foil on the sequential stages of etching]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2016, vol. 18, no. 3, pp. 421-427.

Рыбин Сергей Васильевич, заместитель главного инженера по науке и технике, ОАО «Элеконд», тел. +79127500406, e-mail: rybinsv@elcudm.ru

Пушкарев Бажен Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФТИ УрО РАН, тел. +79043153708, e-mail: bazhen@idz.ru

Михайлова Софья Сергеевна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФТИ УрО РАН, тел. +79120031476, e-mail: ssmikh@hotbox.ru

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, заведующий отделом ФТИ УрО РАН, тел. +79128564596, e-mail: V.I.Lad@mail.ru

Стрелков Виктор Валентинович, доктор химических наук, советник-консультант главного инженера по химическим технологиям, ОАО «Элеконд», тел. +79647657946, e-mail: vvs@inorg.ru

УДК 621.385.833

ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТМ-ЗОНДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНООБЪЕКТОВ ПРИ БЫСТРЫХ РЕЖИМАХ СКАНИРОВАНИЯ

[1,2]ШЕЛКОВНИКОВ Е. Ю., [1]ГУЛЯЕВ П. В., [1]ТЮРИКОВ А. В., [2]СЯКТЕРЕВ В. Н.

[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. Рассмотрены методика и устройство для изготовления атомарно острых высокожестких СТМ-зондов методом комбинированного травления вольфрамовых заготовок с автоматическим отключением процесса электрохимического травления. Определены состав и соотношение смеси для многоступенчатого травления вольфрамовой заготовки в комбинированном режиме (электрохимическое и химическое травление). Показано, что применение предложенного пьезопривода в качестве актуатора подачи позволяет в автоматизированном режиме с высокой точностью контролировать степень погружения заготовки зонда в электролит для стабильного воспроизводства оптимального профиля зонда.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сканирующий туннельный микроскоп, зондирующее острие, комбинированное травление, высокожесткие СТМ-зонды.

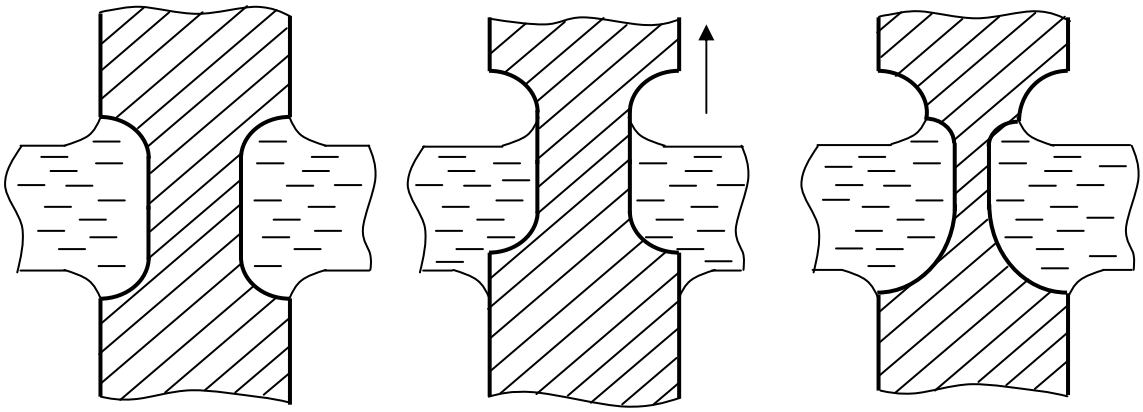
ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время травление является одним из основных методов изготовления качественных зондов сканирующих туннельных микроскопов (СТМ). Данный метод позволяет получать достаточно острые СТМ-зонды для проведения исследований с атомарным разрешением, что обусловлено наличием нановыступов на кончике зондирующего острия (ЗО), образующихся при разрушении заготовки в процессе ее перетравливания [1]. Исследованию вопросов изготовления СТМ-зондов методом травления посвящено большое количество печатных работ, в частности [1 – 4]. Эти исследования выявили, что на качество полученных в эксперименте СТМ-топографий влияет не только наличие нановыступов ЗО, но также и макроскопическая форма СТМ-зонда. В ряде случаев, когда исследование нанообъектов в туннельном микроскопе производится с большой скоростью сканирования (например, в режиме постоянного туннельного зазора) или в вязких средах (например, при электрохимических исследованиях), необходимо обеспечивать высокую жесткость СТМ-зонда при сохранении его основных характеристик. Это позволяет избежать значительных колебаний кончика острия, приводящих в наиболее неблагоприятных случаях к резонансным колебаниям, что является недопустимым при проведении СТМ-исследований с высоким пространственным разрешением. Таким образом, разработка методики и устройства для получения высокожестких СТМ-зондов является актуальной задачей.

МЕТОДИКА И УСТРОЙСТВО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОЖЕСТКИХ СТМ-ЗОНДОВ МЕТОДОМ КОМБИНИРОВАННОГО ТРАВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ ЗАГОТОВОК

Анализ показал, что одним из наиболее перспективных материалов для изготовления СТМ-зондов методом травления является вольфрам, поэтому рассмотрим основные особенности этого процесса. Изготовление вольфрамовых ЗО посредством электрохимического травления применяется давно и имеет ряд преимуществ, таких как хорошая управляемость процессом изготовления, высокая скорость травления, полировка и очистка поверхности заготовки. Однако при этом возникает сложность изготовления атомарно острых ЗО, так как после разрушения заготовки в процессе электрохимического травления, полученные нановыступы (определяющие пространственное разрешение СТМ)

подвергаются электрохимической полировке. Последствия электрополировки ЗО можно минимизировать путем отключения электрического тока, но полностью избежать ухудшения качества ЗО при их изготовлении методом электрохимического травления в настоящее время невозможно. Основным достоинством химического травления является возможность сохранения атомарно острых нановыступов ЗО, так как этот процесс протекает значительно медленнее [3, 4]. Поэтому совмещение этих двух процессов является наиболее перспективным для изготовления высокожестких СТМ-зондов, поскольку, с одной стороны, можно использовать высокую скорость электрохимического травления для формирования шейки и повышения производительности изготовления СТМ-зондов, а с другой стороны, избежать электрохимической полировки нановыступов ЗО при химической стадии перетравливания шейки. Для получения высокожестких СТМ-зондов предложен следующий способ формирования макроформы его острия. На первом этапе заготовка из вольфрамовой проволоки травится некоторое время в пленке проточного электролита методом электрохимического травления и формируется начальная форма шейки заготовки (рис. 1, *а*). Затем с помощью специального привода заготовка перемещается вверх на небольшое расстояние (рис. 1, *б*) и процесс травления продолжается (рис. 1, *в*).



а) *б*) *в*)

Рис. 1. Схема формирования многоступенчатых высокожестких СТМ-зондов

Далее процесс повторяется и формируемое при этом острие имеет многоступенчатую форму, что обеспечивает его высокую эксплуатационную жесткость. На втором этапе, когда шейка заготовки становится достаточно тонкой, начинается процесс маятникообразного колебательного движения нижней части заготовки под действием ее веса, который регистрируется блоком управления, осуществляющим переход на химическое дотравливание заготовки в том же растворе электролита для сохранения необходимых нановыступов.

Как известно, традиционно применяемые для изготовления игл туннельного микроскопа щелочные растворы KOH и NaOH не могут быть использованы для химического травления вольфрамовой проволоки. Для этих целей подходит красная кровяная соль $K_3Fe(CN)_6$, плавиковая кислота (HF) и ряд растворов на основе плавиковой кислоты с растворами щелочей и кислот. При этом, скорость травления в смеси концентрированных кислот HNO_3 и HF в соотношении 1:3 определена экспериментально и составляет 12 мкм/мин. Необходимо отметить, что плавиковая кислота и растворы на ее основе являются очень токсичными. Поэтому этот электролит исключен из дальнейших исследований. Проведены испытания соли $K_3Fe(CN)_6$ (красная кровяная соль), которые показали, что она пригодна для химического травления вольфрама. Так, для 20%-ного раствора $K_3Fe(CN)_6$ скорость травления составляет 1,4 мкм/мин., а для 10% – 3,1 мкм/мин. Однако при этом скорость травления электрохимическим способом крайне невелика по сравнению с щелочными растворами. Использование смеси $K_3Fe(CN)_6$ с одной из щелочей

(KOH или NaOH) позволяет осуществлять травление вольфрама в двух режимах: химическом и электрохимическом. Для поиска оптимального соотношения компонентов раствора были определены динамические ВАХ для различных растворов в электрохимической ячейке. Анализ показал, что при использовании раствора $K_3Fe(CN)_6$ режим пассивации возникнуть не может, а по мере увеличения концентрации KOH диапазон напряжений, при которых возникает режим пассивации, увеличивается. В результате проведенных исследований был определен оптимальный состав раствора: смесь 10%-ных растворов KOH и $K_3Fe(CN)_6$ в соотношении 1:6 (с учетом скорости травления вольфрама). Данная смесь обладает следующими преимуществами:

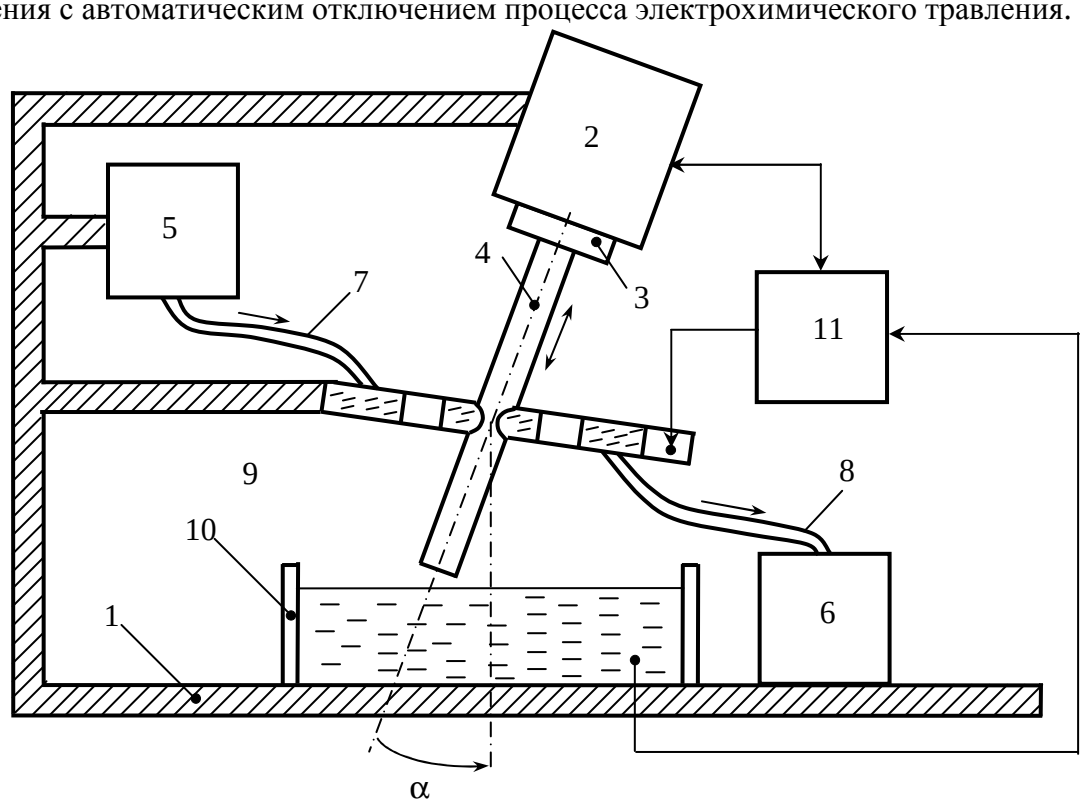
– возможностью осуществлять в одном растворе электрохимическое и химическое травление;

– высокой скоростью травления вольфрамовых заготовок СТМ-зондов при небольших напряжениях с высокими токами травления;

– возможностью задавать рабочую точку в диапазоне до 20 В (но возможно повышенное газообразование);

– малым диапазоном напряжений, при которых возможно возникновение режима пассивации.

На рис. 2 представлена обобщенная структурная схема разработанного устройства для изготовления высокожестких игл при наклонном положении заготовки на первом этапе травления с автоматическим отключением процесса электрохимического травления.



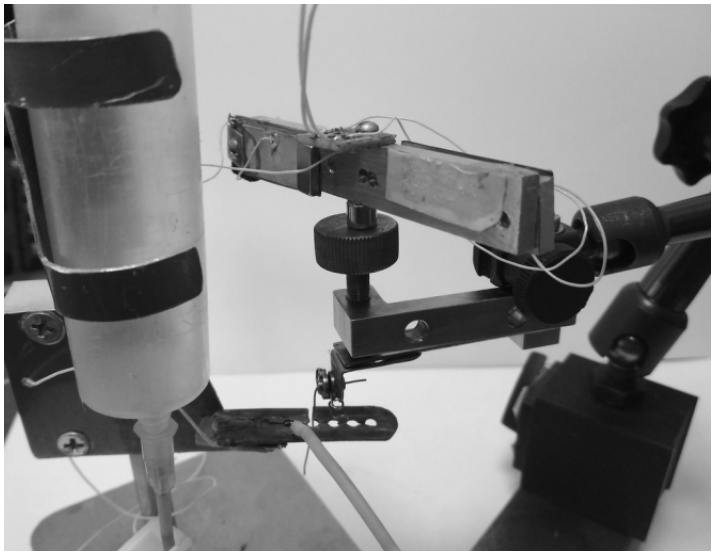
1 – основание; 2 – блок микрометрической подачи заготовки; 3 – иглодержатель; 4 – вольфрамовая заготовка; 5, 6 – резервуары для питающего и отработанного электролита; 7, 8 – капиллярные трубки для подвода и стока электролита; 9 – медная пластина с отверстиями; 10 – ванна с проводящим раствором; 11 – микропроцессорный блок управления травлением

Рис. 2. Обобщенная структурная схема устройства изготовления высокожестких игл при наклонном положении заготовки

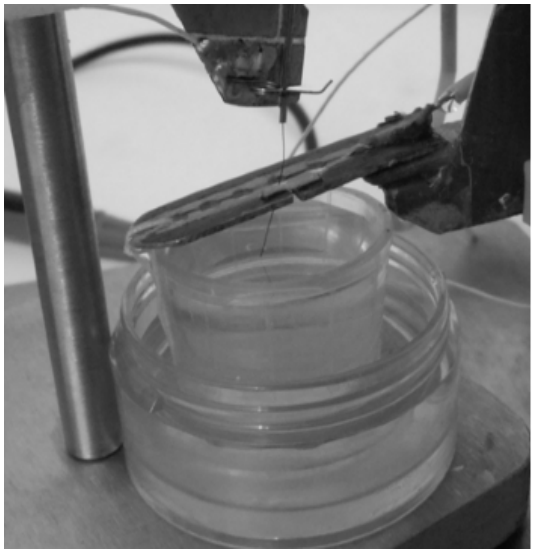
Устройство содержит неподвижное основание 1, на котором закреплены блок 2 микрометрической подачи заготовки с встроенным иглодержателем 3 и установленной в него вольфрамовой проволочной заготовкой 4, питающий резервуар 5 для свежего электролита и приемный резервуар 6 для стока отработанного электролита, капиллярные

трубки 7 и 8 для подвода и стока электролита, медная пластина с отверстиями 9, закрепленная на основании 1 под небольшим углом α (~10 – 30°), ванна 10 с проводящим раствором, микропроцессорный блок управления травлением 11. Устройство работает следующим образом. Сначала заготовка из вольфрамовой проволоки 4 устанавливается в иглодержатель 3 и вводится в центральное отверстие пластины 9. Блок 2 микрометрической подачи заготовки снабжен механизмом поворота, что позволяет зафиксировать заготовку под некоторым углом к вертикальной оси так, чтобы ее нижний конец находился на расстоянии 1 – 1,5 мм от поверхности проводящей жидкости ванны 9. Затем осуществляется электрохимическое локальное травление проволочной заготовки 4 в электроде из медной пластины 11 в ее центральном отверстии пленкой из проточного электролита, формируемой с помощью соединенных прорезями с центральным отверстием – двух боковых, предназначенных соответственно для подачи свежего и приема отработанного электролитов. При этом пластина 9 (из медного листа толщиной 0,2 мм и шириной 8 мм) является первым электродом, а заготовка из вольфрамовой проволоки – вторым (электрический контакт осуществляется через иглодержатель). По специальной программе микропроцессорного блока управления травлением 11 осуществляется формирование СТМ-зонда в виде последовательности ступеней с последующим образованием макроформы острия в виде шейки на последней ступени. Когда шейка заготовки становится настолько тонкой, что нижняя часть заготовки под действием собственного веса начинает маятникообразное колебательное движение относительно шейки, происходит ее касание с проводящим раствором ванны 9, которое регистрируется блоком управления 11 и на этом этап электрохимического травления завершается. Под действием блока управления поворотный механизм возвращает заготовку 4 в вертикальное положение и далее осуществляется химическое дотравливание заготовки до полного отрыва ее нижней части, что позволяет исключить процесс электрополировки, и дает возможность сохранить все атомарные нановыступы на кончике острия.

На рис. 3, *а* представлен общий вид устройства для изготовления игл с автоматическим отключением процесса электрохимического травления, на рис. 3, *б* – медная пластина с отверстиями и наклонным положением заготовки иглы.



а)



б)

Рис. 3. Внешний вид устройства для изготовления высокожестких игл с автоматическим отключением процесса электрохимического травления:
а) – общий вид устройства; *б*) – наклонное положение медной пластины и заготовки иглы

Для стабильного воспроизводства оптимального профиля зонда необходимо применение привода, обеспечивающего управляемость величиной и плавностью перемещений заготовки зонда.

Обеспечить такие характеристики могут пьезоэлектрические актуаторы, устанавливаемые непосредственно на винт блока микрометрической подачи заготовки. В качестве актуаторов могут применяться инерцоидные пьезоэлектрические приводы [5 – 7], имеющие относительную простоту конструкции и высокую точность перемещения.

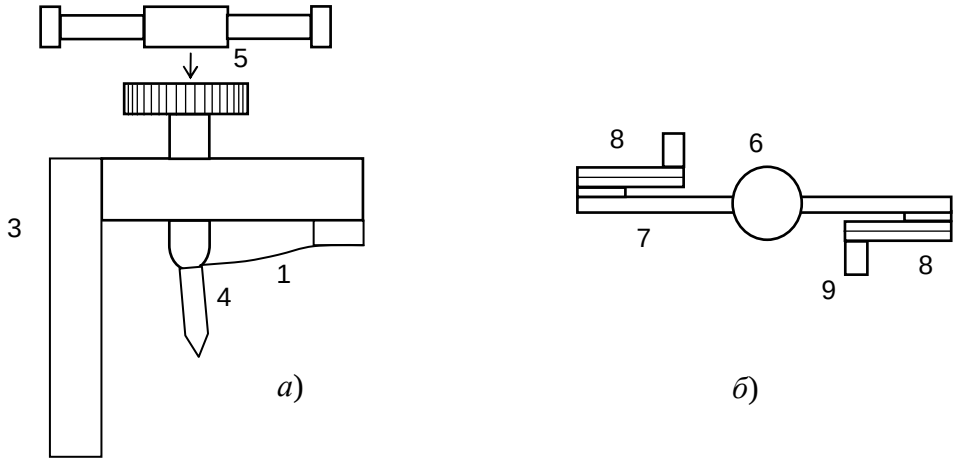


Рис. 4. Блок микрометрической подачи заготовки зонда:
***а*) – схема; *б*) – конструкция актуатора**

Для использования возможностей инерцоидных приводов механическая подача должна быть лишена люфтов, для устранения которых могут использоваться винтовые или плоские пружины. В системе позиционирования, представленной на рис. 4, *а*, плоская пружина 1 установлена между парой винт-гайка 2, закрепленной на держателе 3. Заготовка 4, устанавливаемая на пружине 1, подается в область обработки с помощью винта или актуатора 5, устанавливаемого на винт.

Достоинство применения плоской пружины заключается в создании сухого трения между торцом винта и поверхностью пружины, необходимого для устойчивой работы инерцоида. Инерцоидный привод 5 (рис. 4, *б*) в простейшем случае состоит из основания 6 (с магнитом для крепления к винту 4), рамы 7, двух пьезоэлементов 8 и инерционных элементов 9. Пьезоэлементы изготовлены из звуковых мембранных пьезоизлучателей. Пьезоэлементы крепятся к раме винтами через отверстия в мембране, что упрощает сборку-разборку актуатора и обеспечивает возможность изменения положения пьезоэлементов. В качестве основных инерционных элементов используются неодимовые магниты, что позволяет оперативно нарастить инерционную массу за счет добавления дополнительных грузов. Блок микрометрической подачи, представленный на рис. 4, позволяет быстро установить заготовку в зону обработки с помощью ручного управления, а последующую обработку вести в режиме автоматической подачи с высокой точностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, разработаны методика и устройство для изготовления высокожестких СТМ-зондов методом комбинированного травления, определены состав и соотношение смеси для травления вольфрамовой заготовки в комбинированном режиме (электрохимическое и химическое травление). На рис. 5, *а*, *б* представлены теоретические профили СТМ-зондов, полученные традиционным методом и методом многоступенчатого травления, а на рис. 5, *в* – профиль, полученный с применением разработанной установки. Анализ показал, что зонды, имеющие многоступенчатый профиль обладают гораздо более высокой жесткостью, что позволяет проводить стабильные исследования нанообъектов сканирующим туннельным микроскопом при самых высоких скоростях сканирования и работе в вязких средах. При этом сохраняется высокая разрешающая способность за счет сохранения атомарных нановыступов.

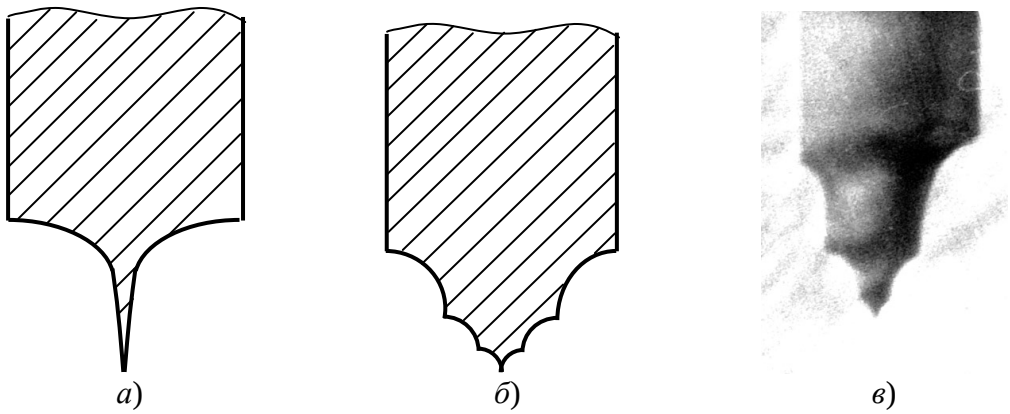


Рис. 5. Профили формируемого методом комбинированного травления СТМ-зонда: *а*) – традиционным методом; *б*) – методом многоступенчатого травления; *в*) – экспериментально

Применение в разработанном устройстве в качестве актуатора подачи инерцоидного привода позволяет получить ряд дополнительных преимуществ:

– установка зонда непосредственно на винт подачи позволяет реализовать вращательно-поступательную траекторию движения заготовки в зоне обработки для нивелирования изменений температуры и концентрации электролита в зоне обработки;

– инерцоидные приводы имеют, кроме шагового, асинхронный режим перемещений [8], позволяющий в автоматизированном режиме с высокой точностью контролировать степень погружения заготовки зонда в электролит для стабильного воспроизводства оптимального профиля зонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюриков А. В., Шелковников Е. Ю., Гуляев П. В., Жуйков Б. Л., Липанов С. И. Исследование влияния макроскопической формы перетравливаемой шейки заготовки СТМ-зонда на его нанотопологию // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 3. С. 482-487.

2. Липанов А. М., Тюриков А. В., Шелковников Е. Ю., Гудцов Д. В., Гуляев П. В. Численные исследования микротопологии острия зондирующей иглы СТМ при его формировании электрохимическим методом // Ползуновский Альманах. 2006. № 4. С. 45-46.

3. Шелковников Е. Ю., Тюриков А. В., Жуйков Б. Л., Липанов С. И. Исследование влияния процесса теплопереноса на геометрическую форму острий СТМ-зондов в процессе их травления // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 6, № 4. С. 632-636.

4. Шелковников Е. Ю., Тюриков А. В., Гуляев П. В, Жуйков Б. Л., Липанов С. И. Исследование трехмерной диффузионно-конвективной модели химического травления зондирующих острий СТМ // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 2. С. 304-309.

5. Быков В. А., Голубок А. О., Котов В. В., Сапожников И. Д. Инерционный двигатель // Патент РФ № 2297072, 2007.

6. Гуляев П. В. Низковольтный инерционный пьезоэлектрический привод вращательно-поступательного типа // Электротехника. 2014. № 7. С. 12а-16.

7. Гуляев П. В., Шелковников Ю. К., Тюриков А. В., Осипов Н. И. Высокоточный инерционный пьезоэлектрический привод вращательно-поступального типа // Электротехника. 2010. № 10. С. 8-11.

8. Гуляев П. В., Шелковников Е. Ю., Тюриков А. В. Асинхронный режим работы инерционного пьезоэлектрического привода // Ползуновский вестник. 2011. № 3-1. С. 86-88.

FEATURES OF PRODUCTION OF STM-PROBES FOR RESEARCHING THE NANOSCOPIC OBJECTS AT THE FAST MODES OF SCANNING

[1,2]Shelkovnikov E. Yu., [1]Gulyaev P. V., [1]Tyurikov A. V., [2]Syakterev V. N.

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

SUMMARY. In paper the technique and the device for manufacture atomically sharp high rigid STM-probes are considered with method of the combined etching of tungsten blanks with automatic shutdown of process of electrochemical etching. It is shown that in some cases when the research of nanoobjects in a tunnel microscope is made

with the high speed of scanning or in viscid environments, it is necessary to provide a high rigidity of the STM-probe when saving its main characteristics. It allows avoiding the considerable fluctuations of a tip of an edge bringing in the most adverse cases to resonance fluctuations that is inadmissible when carrying out STM-researches with high spatial resolution. For receiving high rigid STM-probes the next way of formation of a macroscopic shape of its edge is offered. At the first stage a tungsten wire blank is etched some time in a film of flowing electrolyte with method of electrochemical etching and the initial shape of a neck of the blank is formed. Then by means of the special drive the blank moves up to small distance and process of etching continues. Further process repeats and formed edge has the multistage form that provides its high operational rigidity. At the second stage when the neck of the blank becomes thin enough, process of pendulum oscillating motion begins of the bottom of the blank under the influence of its weight which is registered the control unit which is carrying out transition to a chemical etching of the blank in the same solution for preservation of necessary nanoscopic ledges. The structure and a ratio of mix for multistage etching of the tungsten blanks in the combined mode are defined. The analysis showed that the probes having a multistage profile have much higher rigidity that allows carrying out stable researches of nanoscopic objects using the scanning tunnel microscope at the most high speed of scanning and within viscid environments. At the same time high resolving ability remains due to preservation of atomic nanoscopic ledges. It is shown that application of the offered piezodrive as the actuator of supplying allows with a high precision in the automated mode to control degree of immersion of the blank of the probe in electrolyte for stable reproduction of an optimum profile of the probe.

KEYWORDS: scanning tunnel microscope, probe tip, combined etching, high rigid STM-probes.

REFERENCES

1. Tyurikov A. V., Shelkovnikov E. Yu., Gulyaev P. V., Zhuykov B. L., Lipanov S. I. Issledovanie vliyaniya makroskopicheskoy formy peretravlivaemoy sheyki zagotovki STM-zonda na ego nanotopologiyu [Research of the influence of the macroscopic shape of the etching neck of the STM probe blank at its nanoscale topology]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2015, vol. 17, no. 3, pp. 482-487.

2. Lipanov A. M., Tjurikov A. V., Shelkovnikov E. Yu., Gudcov D. V., Guljaev P. V. Chislennye issledovanija mikrotopologii ostrija zondirujushhej igly STM pri ego formirovanii jelektrohimicheskim metodom [Numerical studies mikrotopologii STM probe tip at its formation by electrochemical method]. *Polzuovskij al'manah* [Polzunovsky vestnik], 2006, no. 4. pp. 45-46.

3. Shelkovnikov E. Yu., Tyurikov A. V., Zhuykov B. L., Lipanov S. I. Issledovanie vliyaniya processa teploperenosa na geometricheskuyu formu ostrij STM-zondov v processe ih travleniya [Study of the influence of heat transfer on the geometric forms of the tip of STM probe while their etching]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 4, pp. 632-636.

4. Shelkovnikov E. Yu., Tyurikov A. V., Gulyaev P. V, Zhuykov B. L., Lipanov S. I. Issledovanie trekhmernoy diffuzionno-konvektivnoy modeli khimicheskogo travleniya zondiruyushchikh ostriy STM [Features of applying the surface curvature detectors for analysis of the size of nanoparticles]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2013, vol. 15, no. 2, pp. 304-309.

5. Bykov V. A., Golubok A. O., Kotov V. V., Sapozhnikov I. D. Inertsionnyy dvigatel' [Inertial motor]. *Patent RU 2297072*, 2007.

6. Gulyaev P. V. A low-voltage inertial piezoelectric drive of rotationally forward type. *Russian Electrical Engineering*, 2014, vol. 85, no. 7, pp. 429-433. https://doi.org/10.3103/S1068371214070050

7. Gulyaev P. V., Shelkovnikov Yu. K., Tyurikov A. V., Osipov N. I. Vysokotochnyj inercionnyj pezoehlektricheskij privod vrashchatelno-postupalnogo tipa [High-accuracy inertial rotation-linear piezoelectric drive]. *Elektrotekhnika* [Electrical Engineering], 2010, no. 10, pp. 8-11.

8. Gulyaev P. V., Shelkovnikov E. Yu., Tyurikov A. V. Asinhronnyj rezhim raboty inercionnogo pezoehlektricheskogo privoda [Asynchronous operating mode of inertial piezoelectric drive]. Polzunovskij almanah. 2011, no. 3-1, pp. 86-88. http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pv2011_03_01/pdf/086gulyaev.pdf

---

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

Гуляев Павел Валентинович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail:lucac@e-izhevsk.ru

Тюриков Александр Валерьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: alex.tyurikov@mail.ru

Сяктерев Виктор Никонович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Вычислительная техника» ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: syaktereva_vika@mail.ru

РЕФЕРАТЫ

УДК 544.452.2+536.2+519.6

ОЦЕНКИ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТУРБУЛЕНТНОГО ПЛАМЕНИ ВВЕРХ ПО ПОВЕРХНОСТИ ПММА. Карпов А. И., Шаклеин А. А., Болкисев А. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 499-506.

Работа посвящена изучению процесса распространения пламени вверх по вертикальной поверхности горючего материала. Проведено всестороннее исследование – процесс рассмотрен как экспериментально, так и численно. С помощью экспериментальной установка удалось оценить скорость распространения пламени визуальным способом. Учитывающая основные физико-химические процессы, сформулированная математическая модель и разработанный алгоритм, ориентированный на решение задачи в сопряженной постановке «газ – твердый горючий материал», позволили провести численные расчеты с целью установления базовых закономерностей процесса распространения пламени. Так, сравнение измеренных и расчетных результатов по скорости распространения пламени с известными экспериментальными данными показало хорошее согласование.

УДК 536.46:66.091.3

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ ТИТАНА С БОРОМ В СРЕДЕ АЗОТА. Тарасов А. Г., Студеникин И. А., Карозина Ю. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 507-512.

Было проведено исследование закономерностей горения смесей титана с бором насыпной плотности, помещенных в кварцевую трубку в среде азота. Поток газа (спутная фильтрация) обеспечивался наличием на торцах засыпки фиксированного перепада давлений. Для исследований был выбран интервал молярных отношений реагентов: [Ti]/[B] от 2,0 до 0,5. В результате проведенных экспериментальных исследований была определена зависимость скорости горения, химического и фазового состава конденсированных продуктов от состава шихты, предварительной термовакуумной обработки (ТВО) порошка титана и потока азота через горящий образец. Установлено, что при горении порошковых смесей титана и бора в среде азота происходило последовательное превращение: первой протекала реакция титана с бором, а затем с азотом.

УДК 622.272:516.02

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЫГОРАНИЯ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПЫЛЕГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ, ДВИЖУЩИХСЯ В ВОЗДУШНЫХ ПОТОКАХ ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК. Черданцев С. В., Ли Х. У., Филатов Ю. М., Шлапаков П. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 513-523.

Рассмотрен процесс выгорания грубодисперсных пылегазовоздушных смесей, находящихся в атмосфере горных выработок. Представлена формула, определяющая длину зоны выгорания грубодисперсных пылегазовоздушных смесей. Построены графики и выполнен анализ влияния некоторых параметров смесей на длину зоны выгорания.

УДК 536.1:536.46:544.3

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ. Чумаков Ю. А., Князева А. Г., Прибытков Г. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 524-537.

В настоящей работе реализован процесс синтеза композита в системе Ti-C с избытком титана и обнаружено, что в условиях послойного распространения реакции всегда образуется нестехиометрический карбид титана. На основе классических представлений теории твердофазного горения с суммарной реакцией численно реализована модель, которая, в отличие от известных моделей, учитывает нестехиометрический состав исходной смеси, зависимость свойств от состава и стадию поджигания воспламенителя. Получено частичное соответствие данным эксперимента, что говорит о необходимости учета при моделировании большего набора физических и химических явлений. В том числе, схема реакции и набор соответствующих кинетических уравнений должны учитывать формирование неравновесных фаз, нестехиометрического карбида, раствора углерода в титане.

УДК 536.2.02

РАСЧЕТ МАКРОХАРАКТЕРИСТИК НАНОСИСТЕМ. Часть 2. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОСИСТЕМ. Вахрушев А. В., Северюхин А. В., Северюхина О. Ю. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 538-546.

В работе приведены различные методики расчета и результаты численного исследования коэффициента теплопроводности многокомпонентных (неоднородных) наносистем. В качестве примера двухкомпонентной системы исследовались структуры Si-Ge с различным объемным содержанием элементов. Расчеты показали, что разные методики определения теплопроводности двухкомпонентных структур в диапазоне температур от 300 до 1000 К дают близкие результаты. Зафиксированы разные значения коэффициента теплопроводности для разных объемных концентраций кремния и германия. При уменьшении процентного содержания германия с 50 до 20 % теплопроводность системы также уменьшается. Проанализирован характер кривых температурной зависимости теплопроводности систем $Si_{1-x}Ge_x$ от температуры и состава наносистемы.

УДК 538.945.7

ЗАВИСИМОСТЬ СИММЕТРИИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕГРАЛА ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА. Гильмутдинов В. Ф., Тимиргазин М. А., Аржников А. К. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 547-558.

Рассматривается конкуренция между сверхпроводящими состояниями с *s*– и *d*–симметрией параметра порядка. В рамках приближения среднего поля двумерной однозонной модели с притяжением между электронами, находящимися на соседних узлах, показано формирование сверхпроводимости со смешанной *s*+*id*-симметрией параметра порядка, а также смена симметрии параметра порядка при понижении температуры. Построены фазовые диаграммы модели в переменных отношения интегралов переноса электронов на вторую и первую координационную сферу t'/t и числа электронов n для разных значений параметра притяжения V_0, а также в переменных температуры T и n при различных значениях t'/t.

УДК 536.24:519.63

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННОГО ТЕПЛООБМЕНА ПРИ НЕРЕГУЛЯРНОМ РЕЖИМЕ ОХЛАЖДЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЗАГОТОВКИ ПОТОКОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СРЕДЫ В ВЕРТИКАЛЬНОМ КОЛЬЦЕВОМ КАНАЛЕ. Макаров С. С., Липанов А. М., Карпов А. И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 559-568.

Приводятся результаты численного моделирования сопряженного теплообмена при нерегулярном режиме охлаждения высокотемпературной металлической заготовки потоком газожидкостной среды в вертикальном кольцевом канале. Результаты получены на основе математической модели сопряженного теплообмена потока газожидкостной среды и металлического цилиндра в двухмерной нестационарной постановке, учитывающей симметричность течения потока охлаждающей среды относительно продольной оси цилиндра. Получены результаты расчетов параметров сопряженного теплообмена при охлаждении металлической заготовки цилиндрической формы ламинарным газожидкостным потоком с учетом парообразования в жидкости. Анализируется интенсивность изменения температуры сопрягаемых веществ, скорости потока газожидкостной среды, объемной концентрации пара в потоке жидкости, удельной массовой скорости парообразования в жидкости, скорости охлаждения металлической заготовки в зависимости от времени процесса охлаждения.

УДК 544.171. 44

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ. Кодолов В. И., Тринеева В. В., Копылова А. А., Мустакимов Р. В., Пигалев С. А., Теребова Н. С., Махнева Т. М., Шабанова И. Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 569-580.

Дано обоснование условий проведения механохимической модификации медь- и никель/углеродных нанокомпозитов такими веществами, как силикагель (кремнезем), полифосфат аммония (полифосфорная кислота), сульфит аммония (сера). Приведены результаты исследований структуры модифицированных металл/углеродных нанокомпозитов с помощью, рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК спектроскопии, а также просвечивающей электронной микроскопии. При этом определены изменения в атомном магнитном моменте металлов при введении кремния, фосфора и серы.

УДК 532.696:534.121.1

ВОЗБУЖДЕНИЕ ВИХРЕВЫХ ТЕЧЕНИЙ В МЫЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ НА ОТВЕРСТИЯХ В ПЛАСТИНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗГИБНЫХ КОЛЕБАНИЙ. Александров В. А., Копысов С. П., Тонков Л. Е. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 581-587.

Экспериментально исследовано поведение мыльной пленки воды, нанесенной на круглое и квадратные отверстия в пластине при изгибных колебаниях, возбужденных пьезопреобразователем. Вибрации пластины приводят к возбуждению капиллярных колебаний в пленке, при этом в ней часть жидкости перетекает к участкам с пучностью колебаний, в вертикально расположенной пленке обнаруживается левитация капли жидкости капиллярными волнами. Двумерные колебания создают в пленке вихревые течения с направлением движения, зависящим от частоты вибраций пластины. При высокочастотных вибрациях пластины жидкость перетекает от края отверстия тонкими струйками к центру пленки.

УДК 620.193,541.13

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО-АЗОТНЫХ ПЛЕНОК НА АРМКО-ЖЕЛЕЗЕ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ. Бакиева О. Р., Борисова Е. М., Воробьев В. Л., Гильмутдинов Ф. З., Картапова Т. С., Михеев Г. М., Михеев К. Г., Решетников С. М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 588-599.

Потенциодинамическим методом изучено электрохимическое поведение в нейтральной среде боратно-буферного раствора тонких 30-35 нм углеродно-азотных пленок, полученных на поверхности железа магнетронным распылением углеродной мишени в среде рабочего газа Ar с последующей бомбардировкой ионами азота и магнетронным распылением углеродной мишени в смеси газов Ar + 20% N_2. Аттестация химического состава и структурного состояния образцов проведена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

УДК 532.13+546.62’74

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Al-Ni С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ. Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И., Корепанов А. Ю., Бельтюков И. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 600-609.

Методом крутильных колебаний получены температурные зависимости (от ликвидуса до 1200 °С) кинематической вязкости жидких алюминия и сплавов Al-Ni с содержанием никеля до 1 ат. %. Для всех исследованных жидких сплавов температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают. Для жидкого алюминия и расплавов с содержанием никеля до 0,5 ат. % включительно обнаружено отклонение политерм вязкости от аррениусовской зависимости. Построены концентрационные зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения. Увеличение содержания никеля в расплаве приводит к росту значений вязкости и энергии активации вязкого течения.

УДК 539.217.3:620.179.17

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ КАТОДНОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э125. Бурнышев И. Н., Калюжный Д. Г., Фукалов В. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 610-618.

Проведены исследования акустической эмиссии циркониевого сплава Э125 в процессе катодного наводораживания. Изучено влияние плотности катодного тока на интенсивность акустической эмиссии. Установлено, что вид зависимости акустической эмиссии от времени наводороживания определяется уровнем дискриминации сигналов акустической эмиссии. Проанализированы причины изменения акустической активности при катодном наводороживании сплава.

УДК 544.032.4:546.26`72:669.01

СМАЧИВАЕМОСТЬ ФУЛЛЕРИТА И ГРАФИТА ЖИДКИМ ЖЕЛЕЗОМ. НИКОНОВА Р. М., ЛАДЬЯНОВ В. И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 619-625.

Впервые исследована смачиваемость фуллеритов расплавом железа. Показано, что в результате контактного взаимодействия Fe с углеродными подложками при температурах более 1200 °С независимо от формы углерода (фуллерит и графит) наблюдается изменение структуры металла с образованием значительного количества графита, перлита и незначительного количества цементита. Отличия проявляются в разном количественном соотношении графитовых выделений, а также величине угла смачивания углеродной подложки расплавом Fe, что объясняется разной пористостью углеродного материала и вызвано аморфизацией фуллерита при температурах нагрева выше 1000 °С.

РЕФЕРАТЫ

УДК 539.89

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ВНХ-Л-407. Решетников С. М., Алцыбеева А. И., Канунникова О. М., Аксенова В. В., Лубнин А. Н., Соловьев А. А., Мухгалин В. В., Воробьев В. Л., Ладьянов В. И., Максимова М. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 626-634.

Методами рентгеновской дифракции ИК-, УФ- и рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что механоактивация ингибитора ВНХ-Л-407 в течение 18 ч приводит к изменению его молекулярной структуры. Происходит разрушение гетероциклической структуры, уменьшение числа ненасыщенных связей N=N. Установлено, что в результате механоактивации наблюдается повышение защитных свойств и снижение токсичности ингибитора. Улучшение ингибирующих свойств механоактивированного ингибитора связывается с повышенным содержанием непротонированных форм в растворе.

УДК 669.715.1

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ СВЕРХМАЛЫМИ ДОБАВКАМИ СКАНДИЯ. Рыбин С. В., Пушкарев Б. Е., Михайлова С. С., Ладьянов В. И., Стрелков В. В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 635-641.

Проведено исследование микроструктуры и прочностных характеристик промышленной Al фольги и Al фольги, легированной малым количеством Sc (0,001 вес.%). Установлено, что легирование столь малым количеством Sc приводит к изменению микроструктуры Al матрицы и повышает прочностные характеристики сплава. Показано, что различия в микроструктуре поверхности, вызванные легированием, влияют на формирование микроструктуры при электролитическом травлении фольг.

УДК 621.385.833

ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТМ-ЗОНДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНООБЪЕКТОВ ПРИ БЫСТРЫХ РЕЖИМАХ СКАНИРОВАНИЯ. Шелковников Е. Ю., Гуляев П. В., Тюриков А. В., Сяктерев В. Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2017. Т. 19, № 4. С. 642-648.

Рассмотрены методика и устройство для изготовления атомарно острых высокожестких СТМ-зондов методом комбинированного травления вольфрамовых заготовок с автоматическим отключением процесса электрохимического травления. Определены состав и соотношение смеси для многоступенчатого травления вольфрамовой заготовки в комбинированном режиме (электрохимическое и химическое травление). Показано, что применение предложенного пьезопривода в качестве актуатора подачи позволяет в автоматизированном режиме с высокой точностью контролировать степень погружения заготовки зонда в электролит для стабильного воспроизводства оптимального профиля зонда.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

Приглашаем Вас в число авторов журнала «Химическая физика и мезоскопия».
Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и ученой степени доктора наук, международную реферативную базу данных Chemical Abstracts, систему цитирования РИНЦ и базу 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.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

А) Статья (общим объемом не менее 5 и не более 15 страниц машинописного текста) представляется в одном экземпляре на листах формата А4, шрифт – Times New Roman размером 12 пунктов, междустрочный интервал 1,0, все поля по 2,0 см, отступ 1 см (к статье прилагается электронная копия):

– УДК в левом верхнем углу (не менее 7 значащих символов)

– через пробел название статьи прописными буквами, шрифт полужирный

– через пробел фамилии и.о. авторов прописными буквами (если авторы из разных организаций, то следует поставить слева в надстрочном индексе одинаковые цифры для соответствующих организаций)

– через пробел название организации с указанием почтового индекса и адреса (или организаций с соответствующими цифровыми надстрочными индексами слева вверху)

– через пробел под чертой **АННОТАЦИЯ.** Текст аннотации размером 10 пунктов не более 700 символов, характеризующий содержательную часть статьи

– через пробел под чертой **КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** не более 7 терминов размером 10 пунктов

– текст статьи в соответствии с рекомендуемыми разделами: введение (с указанием опорных литературных данных и формулировкой цели работы); экспериментальная часть (с указанием материалов, реагентов, аппаратуры и методики работы); результаты и обсуждение; выводы; список литературы. Названия разделов пишутся прописными буквами, шрифт полужирный

– через пробел под чертой на английском языке (весь текст размером 10 пунктов!) в указанном выше формате: название статьи, фамилии и.о. авторов, название организации (организаций), расширенная аннотация (не менее 2000 знаков, допускается включать рисунки, формулы), ключевые слова, список литературы в транслите.

– через пробел под чертой (курсив, размер 10 пунктов): фамилия, имя, отчество (полностью) авторов, ученая степень, ученое звание, должность, организация (можно применять аббревиатуру), телефон, электронный адрес.

Б) Иллюстративные материалы представляются в следующем виде:

– растровые изображения (фотографии) отдельными файлами в формате BMP, TIF, JPG с разрешением 300 dpi или вставленными в текст; иллюстрации, созданные средствами Word, должны быть сгруппированы; векторные изображения, созданные в Coral Draw, Adobe Illustrator – в отдельных файлах

– рисунки и таблицы необходимо пронумеровать и подписать (Рис. 1, Табл. 1, шрифт полужирный, размер 10 пунктов). Если в статье один рисунок (таблица), то они не нумеруются. Текст должен содержать ссылки на иллюстрации (таблицы).

В) Написание формул, единиц измерений, список литературы:

– каждая строка формул набирается как отдельный элемент редактора формул Equation Editor 3.0; не рекомендуется применять в формулах индексы из букв русского алфавита; в десятичных дробях ставятся запятые

– единицы измерений физических величин приводить в соответствии с ГОСТ 8.417-2002

– список литературы приводится в порядке упоминания источников в тексте в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008; ссылки на источники указываются в квадратных скобках.

Г) Вместе с оригиналом статьи представляется экспертное заключение на публикацию и лицензионный договор (один от всех авторов).

Статья должна быть тщательно отредактирована и подписана всеми авторами. Редакция оставляет за собой право не рассматривать статьи, оформленные некорректно, не по правилам.

Научное издание
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Подписано в печать 23.11.2017
Формат 60×84 ⅛ . Бумага «Снегурочка».
Усл.печ.л. 17,88. Усл.изд.л. 19,44.
Тираж 400 экз.
Компьютерная верстка – Вершинина Е.Г.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации:
ПИ № 77-14173 от 20.12.2002 г., Эл № 77-6666 от 10.12.2002 г. в Министерстве Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций

Лицензиат: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт механики Уральского отделения Российской академии наук
ISSN: 1727-0227 (Print), 1727-0529 (Online)
Адрес в сети: http://www.udman.ru/journal
Отпечатано на полиграфической базе Института механики УрО РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, тел. (3412)-203-514.