ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ, 2018, Том 20, № 2

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
УДМУРТСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Том 20, № 2

Ижевск-2018

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,
Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН

Редакционная коллегия:
М.Ю. Альес – заместитель главного редактора, д.ф.-м.н., профессор,
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

В.И. Кодолов – заместитель главного редактора, д.х.н., профессор,
Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова

А.К. Аржников, А.А. Берлин, А.Л. Бучаченко, А.В. Вахрушев,
Е.Г. Вершинина, В.Б. Дементьев, Л.М. Капуткина, А.И. Карпов,
М.А. Корепанов, А.И. Коршунов, В.И. Ладьянов, Г.М. Михеев, С.М. Молин,
В.В. Тринеева, А.В. Трубачев, В.Ю. Трубицын, В.В. Устинов, И.Н. Шабанова,
Ю.К. Шелковников

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, УдмФИЦ УрО РАН,
тел. (3412)20-35-14, e-mail: xfm@udman.ru

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

© **УдмФИЦ УрО РАН, 2018**

СОДЕРЖАНИЕ

Бабук В. А., Зеликов А.Д., Страшевский Д. Г.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ, В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ…… 177

Галкин Н. Г., Ян Д. Т., Галкин К. Н., Боженко М. В.
ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОГРУЖЕНИЯ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ БРОМИДА ЛИТИЯ И НИТРАТА ЖЕЛЕЗА НА СТАБИЛЬНОСТЬ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ……. 188

Диденко В. Н., Фахразиев И. И., Мерзлякова К. С.
МЕТОД РАСЧЕТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНИЦ НЕСТАБИЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ГАЗОПОРШНЕВЫХ УСТАНОВКАХ…….. 202

Жиров Д. К., Липанов А. М.
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ……. 211

Корепанов М. А., Шаклеин А. А., Альес М. Ю.
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ИНФРАКРАСНЫХ ГАЗОВЫХ НАГРЕВАТЕЛЯХ…… 220

Семенов В. И., Михеев К. Г., Шурбин А. К., Михеев Г. М.
КОНСТРУИРОВАНИЕ ОРТОГОНАЛЬНЫХ ВЕЙВЛЕТОВ В ЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ КРАТНОМАСШТАБНОГО АНАЛИЗА СИГНАЛОВ……. 230

Быстров С. Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ…….. 239

Канунникова О. М., Аксенова В. В., Трубачев А. В., Назаров М. М., Кропачева Т. Н., Кожевников В. И.
ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С НАНОПУЗЫРЬКОВОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ……... 247

Маратканова А. Н., Сюгаев А. В., Шаков А. А., Ломаева С. Ф.
СИНХРОТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ПОЛИБУТАДИЕНОМ И ПЕРФТОРНОНАНОВОЙ КИСЛОТОЙ……... 259

Холзаков А. В., Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И.
ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА $Fe_{83}P_{17}$ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ…… 278

Язовских К. А., Ломаева С. Ф., Шаков А. А., Коныгин Г. Н., Немцова О. М., Загайнов А. В.
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЫ РАЗМОЛА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ Fe-Si……. 284

Петров В. Г., Шумилова М. А.
ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ САНАЦИИ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ АРСЕНИТОМ НАТРИЯ……. 297

Зонов Р. Г., Саушин А. С., Стяпшин В. М., Михеев Г. М.
ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА СМЕЩЕНИЯ НА ФОТОТОК В Ag/Pd НАНОКОМПОЗИТНОЙ ПЛЁНКЕ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАКАЧКЕ…….. 305

Гуляев П. В., Шелковников Ю. К., Тюриков А. В., Егоров С. Ф.
ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ КООРДИНАТНОЙ ПРИВЯЗКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНООБЪЕКТОВ ДЕСКРИПТОРАМИ РАЗМЕРОВ И УГЛОВ ПОВОРОТА ОСОБЫХ ТОЧЕК……... 317

РЕФЕРАТЫ…….. 323

Требования к оформлению статей…… 328

УДК 544.31

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ, В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

БАБУК В. А., ЗЕЛИКОВ А.Д., СТРАШЕВСКИЙ Д. Г.

Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, 190005, г. Санкт-Петербург, ул. 1-я Красноармейская, д. 1

АННОТАЦИЯ. В статье рассмотрена возможность использования малоразмерных наночастиц, стабилизированных полимером, в качестве горючего ракетных топлив. Проведен анализ различных расчетных методов определения характеристик малоразмерных наночастиц. Разработана методика расчетного определения параметров стабилизированных наночастиц. Изложены результаты численного моделирования свойств наночастиц и топлив на их основе. Представлены результаты, свидетельствующие о возможности применения подобных топлив в ракетных двигательных установках. Сделан вывод о целесообразности их использования в двигателях гибридного типа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанодисперсный компонент, наночастица, нанотермодинамика, полимерная стабилизация наночастиц, гибридный ракетный двигатель.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из объектов исследования современной науки являются наночастицы, которые используют или предполагают использовать для решения самых разнообразных задач. Широкие перспективы использования подобных объектов можно объяснить тем, что они обладают принципиально новыми свойствами, нехарактерными для традиционных материалов. Одним из потенциальных направлений применения наночастиц является использование их в качестве компонента ракетных топлив [1].

Обычно под наночастицами понимаются частицы размером до сотен нанометров. Однако уникальные свойства проявляются только для частиц из области наименьших размеров (приблизительно менее 10 нм), так называемых малоразмерных наночастиц (далее по тексту под термином «наночастица» следует понимать именно малоразмерные наночастицы). Особенности подобных объектов связаны с изменением характера межмолекулярного взаимодействия микроскопических частиц – микрочастиц (атомов, молекул, ионов) и ростом влияния поверхностных микрочастиц на их характеристики. Не вызывает сомнения тот факт, что при уменьшении размера частицы значительно возрастает вклад «периферийных» микрочастиц в энергетический потенциал подобной частицы. Это открывает возможности для получения объектов с гораздо более высоким запасом энергии в сравнении с классическими энергетическими материалами, использующими химическую энергию. Таким образом, применение нанодисперсных компонентов способно значительно увеличить энергетический потенциал ракетных топлив.

В настоящее время в ракетных топливах широко используются дисперсное металлическое горючее. Очевидно, введение этого горючего в составе малоразмерных наночастиц способно увеличить энергетические возможности топлива. Однако существует ряд проблем, которые препятствуют созданию подобных топлив. Одной из наиболее значимых из них является проблема стабилизации наночастиц. Кроме того, остается открытым вопрос об адекватности описания свойств наночастиц.

В настоящей работе рассматриваются свойства малоразмерных наночастиц, стабилизированных полимером, и определяются условия их оптимального использования как компонента ракетных топлив.

ОПИСАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Учитывая свойства малоразмерных наночастиц, вопрос определения характеристик подобных частиц, по-прежнему, остается актуальным. В настоящее время практически отсутствуют экспериментальные данные об их свойствах (размере, строении, энтальпии образования и пр.). Вследствие этого для определения разнообразных характеристик наночастиц широко применяется компьютерное моделирование, базирующееся на различных методах описания свойств наночастиц, которые можно разделить на две группы: квантово-химические методы и методы, базирующиеся на классической механике [2].

В соответствии с квантово-химическими методами состояние частицы задается волновой функцией $\psi(\vec{r}, t)$, являющейся аналогом уравнения движения в классической механике. Эта функция может быть определена посредством решения фундаментального уравнения квантовой механики – волнового уравнения Шредингера.

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi, \quad (1)$$

где $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка; m – масса частицы; U – внешняя по отношению к частице потенциальная энергия в точке фазового пространства – $\vec{r}\,(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

Точное решение уравнения Шредингера принципиально может быть получено только для водородоподобных частиц, поэтому в рамках квантовой механики разработан целый ряд методов, обеспечивающих описание многоэлектронных атомов и атомных систем. К ним относятся метод Хартри-Фока (ROHF, HF), метод функционала плотности (DFT, PBE0) и полуэмпирические методы. В полуэмпирических методах для упрощения решения молекулярного уравнения Шредингера используются приближенные выражения и различные параметры, основанные либо на экспериментальных данных (например, потенциал ионизации), либо не имеющие физического смысла, но обеспечивающие хорошее согласование результатов расчета с экспериментальными данными. Среди полуэмпирических методов можно выделить: метод сильной связи (TBTE) и методы нулевого дифференциального перекрывания (MNDO, MSINDO, AM1, PM3).

В рамках методов, базирующихся на классической механике, электроны в явном виде не рассматриваются, изучается взаимное положение ядер атомов. При этом закономерности поведения данных объектов соответствуют положениям классической механики. Наиболее существенной проблемой данной группы методов является корректное описание межмолекулярного (межатомного) взаимодействия (как правило, используются парные потенциалы взаимодействия и экспериментальные данные). К этим методам относятся: метод молекулярной механики, метод молекулярной динамики и метод нанотермодинамики.

Метод молекулярной механики обеспечивает определение строения и энергии молекулярной системы. Поверхность потенциальной энергии аппроксимируется различными эмпирическими функциями, содержащими параметры, численное значение которых выбирается в согласии с экспериментальными данными. В качестве подобных параметров могут выступать равновесные длины связей и валентные углы, а также силовые постоянные, то есть коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов [3].

В основе метода молекулярной динамики лежит расчет классических (ньютоновских) траекторий движения взаимодействующих классических частиц в фазовом пространстве их координат и импульсов. Основу метода составляет численное решение классических уравнений Ньютона для системы взаимодействующих частиц.

$$m_i\frac{d^2x_i(t)}{dt^2} = F_i(x), i = 1, 2, \ldots, N, \quad (2)$$

где m_i – масса i-ой частицы; t – время; N – количество частиц; F_i – суммарная сила, действующей на частицу со стороны остальных частиц

$$F_i(x) = -\frac{\partial U(x)}{\partial x_i} + F_i^{in}, \quad (3)$$

где U – потенциал взаимодействия; F_i^{in} – сила взаимодействия частиц с окружающее средой.

В рамках метода нанотермодинамики [4] равновесному состоянию наночастицы соответствует минимум некоторой термодинамической функции, а направление взаимодействия и его скорость определяются знаком и абсолютным значением химического сродства. Отыскание структуры и размера наночастиц базируется на использовании оптимизационной процедуры, в рамках которой для твердого состояния целевой функцией является потенциальная энергия, а для жидкого – энергия Гельмгольца.

В настоящий момент опубликовано большое количество работ, посвященных компьютерному моделированию наночастиц алюминия с использованием вышеуказанных методов [4 – 7]. Для сравнения результатов полученных при использовании различных подходов, они были систематизированы и приведены к одним и тем же физическим величинам:

- энергии атомизации наночастицы

$$E_{at} = \sum_{i=1}^{n} E_i - E_{np}(n), \quad (4)$$

где n – количество атомов в наночастице; E_i – потенциальная энергия i-го атома; $E_{np}(n)$ – потенциальная энергия наночастицы, состоящей из n атомов.

- удельной энтальпии образования наночастиц при стандартных условиях

$$\Delta H_{f,np}^0 = \Delta H_{f,at}^0 - \frac{E_{at}}{m_{np}}, \quad (5)$$

где $\Delta H^0_{f,at}$ – удельная энтальпия образования атома вещества, из которого состоит наночастица ($\Delta H^0_{f,Al}$ = 12,2198 МДж/кг [8]); m_{np} – масса наночастицы.

Энергия атомизации и удельная энтальпия образования наночастиц Al_{13} представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энергия атомизации и удельная энтальпия образования наночастиц Al_{13}

№ п/п	*	Метод / Базисный набор	E_{at}, эВ/нч	$\Delta H^0_{f,Al13}$, МДж/кг	№ п/п	*	Метод / Базисный набор	E_{at}, эВ/нч	$\Delta H^0_{f,Al13}$, МДж/кг
1	[5]	ROHF/STO-3G	25,45	5,22	8	[6]	PBE0/MG3	32,55	3,27
2	[5]	ROHF/3-N21	15,00	8,09	9	[6]	AM1	32,08	3,40
3	[5]	ROHF/6-N31	10,91	9,22	10	[6]	TBTE	39,02	1,49
4	[5]	ROHF/DZV	12,51	8,78	11	[6]	MNDO	17,91	7,29
5	[5]	ROHF/MC	12,62	8,75	12	[6]	MSINDO	23,89	5,65
6	[4]	Нанотерм.	12,76	8,71	13	[6]	MSINDO/*xd*	20,33	6,63
7	[6]	PBE0/6-31+G(d)	32,10	3,39	14	[6]	PM3	17,19	7,49

* Источник, содержащий результаты моделирования характеристик наночастиц.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что энергии атомизации Al_{13}, полученные при использовании рассмотренных методов, являются величинами одного порядка. Значения E_{at}, полученные при использовании метода ROHF с базисным набором MC (строка 5, табл. 1) и метода нанотермодинамики (строка 6, табл. 1), находятся в хорошем соответствии между собой. В то же время эти значения в 2,5 раза меньше, чем значения, полученные методом функционала плотности PBE0/MG3 (строка 8, табл. 1), и в 1,3 – 3,1 раз меньше, чем значения, полученные различными полуэмпирическими методами (строки 9 – 14, табл. 1).

Полученные результаты затрудняют однозначный выбор в пользу того или иного метода, как самого точного. С одной стороны, схематизация положений квантовой механики в рамках полуэмпирических методов должна приводить к погрешностям при определении характеристик наночастиц, но с другой стороны параметризация этих методов согласована с экспериментальными данными, что должно обеспечивать получение более реалистичных результатов. Очевидно отличие между методами квантовой химии и методами, базирующимися на классической механике (например, метод нанотермодинамики), однако вопрос о возможности с помощью методов первой группы описания наночастиц как больших молекул остается открытым.

Следует также отметить существенное значение точности численного решения. В основе определения рассматриваемых характеристик лежит отыскание полной энергии наночастицы Al_{13}. Эта энергия на несколько порядков больше энергии атомизации. Незначительная погрешность расчета полной энергии (сотые доли процента) может приводить к значительным отличиям в величинах E_{at}, и разброс значений E_{at} (табл. 1) может быть нивелирован.

Тем не менее, проведенный анализ позволяет сделать некоторые предварительные выводы. Использование методов квантовой химии для многоатомных (многоэлектронных) систем не обеспечивает возможность получения *практически значимых результатов*. Характерно, что по мере усложнения базисных наборов в рамках метода Хартри-Фока получаемые результаты стремятся к результатам, полученным при использовании метода нанотермодинамики. Полуэмпирический метод РМ-3, базирующийся на *экспериментальных данных*, также обеспечивает получение близких результатов. Таким образом, существуют основания полагать, что метод нанотермодинамики может служить «инструментом» для оценки характеристик наночастиц, содержащих в своем составе десятки атомов.

СТАБИЛИЗАЦИЯ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Большой запас энергии наночастиц является причиной высокого значения химического потенциала наночастиц, что делает их чрезвычайно «активными»: они взаимодействуют как между собой, так и с окружающей средой. Для сохранения запаса энергии наночастиц в составе ракетного топлива чрезвычайно важно сохранить их характеристики.

Факторами, способствующими снижению высоких энергетических характеристик наночастиц при "переносе" их в состав ракетных топлив, являются коагуляция наночастиц и взаимодействие наночастиц с окружающей средой. В результате коагуляции наночастиц происходит укрупнение наночастиц и уменьшение их количества в составе ракетного топлива, т.е. снижение его энергетического потенциала. Взаимодействие наночастиц с окружающей средой может иметь различный механизм: физическая адсорбция, химическая адсорбция (хемосорбция) и гетерогенная реакция по всему объему наночастицы; и в зависимости от реализуемого механизма приводить как к незначительному уменьшению запаса энергии наночастиц (физическая адсорбция), так и к разрушению наночастиц (гетерогенная реакция по всему объему наночастицы).

Для сохранения свойств наночастиц необходимо исключить (частично или полностью) влияние указанных выше факторов на свойства наночастиц. Возможными путями обеспечения агрегативной устойчивости (стабилизации) наночастиц являются:

- электростатическая стабилизация наночастиц;
- стерическая (полимерная) стабилизация наночастиц.

Механизм электростатической стабилизации наночастиц реализуется путем ионизации поверхностных атомов наночастиц. Анализ влияния электростатической стабилизации наночастиц на коагуляцию наночастиц проводился в работе [1] и показал, что ионизация поверхностных атомов наночастиц лишь в некоторой степени препятствует коагуляции наночастиц, но не обеспечивает устранение данного фактора, т.е. термодинамическая вероятность коагуляции наночастиц при наличии между ними контакта остается весьма

высокой. В то же время ионизация поверхностных атомов наночастиц не препятствует их взаимодействию с окружающей средой. Таким образом, электростатическая стабилизации наночастиц не обеспечивает агрегативную устойчивость наночастиц.

Механизм стерической (полимерной) стабилизации реализуется путем адсорбции на поверхности наночастиц макромолекул стабилизирующего полимера (боковых функциональных групп), образующих защитный слой [9]. Присоединение макромолекул может осуществляться различными способами. Если цепочки полимера прикреплены к наночастице одним или двумя концами, то их называют «хвостами» или «петлями», соответственно. Макромолекулы, прикрепленные к наночастице несколькими звеньями, называют «эшелонами». Макромолекулы полимера защищают наночастицы от взаимодействия друг с другом и с окружающей средой, при этом степень защиты определяется полнотой покрытия поверхности наночастиц полимером и энергией взаимодействия между поверхностными атомами наночастиц и макромолекулами полимера.

ОПИСАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ

Методика определения характеристик малоразмерных наночастиц, стабилизированных макромолекулами полимера, базируется на положениях нанотермодинамики и является развитием методики определения характеристик индивидуальных наночастиц, изложенной в работе [4].

В рамках разработанной методики рассматривается объект, представляющий собой наночастицу, покрытую макромолекулами стабилизирующего полимера (рис. 1).

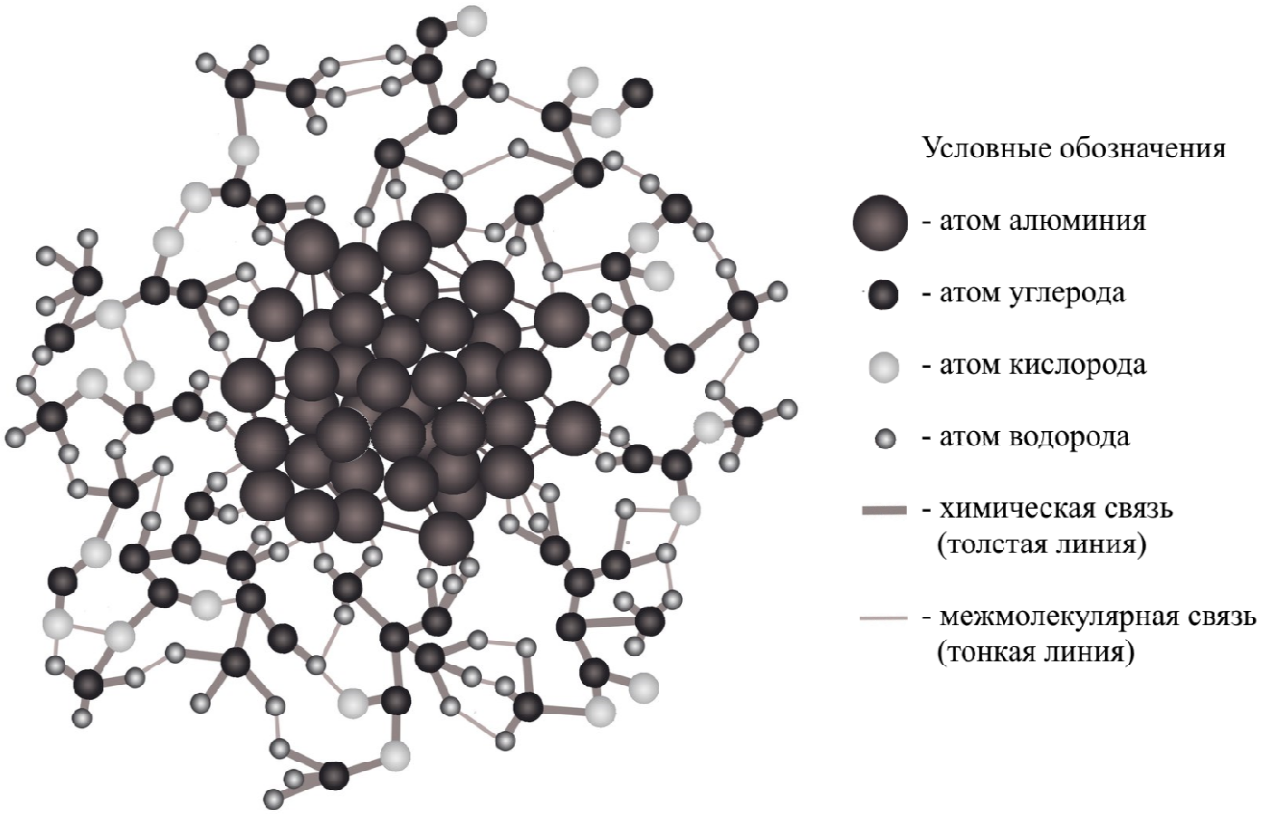


Рис. 1. Схематическое изображение наночастицы Al_{60}, покрытой макромолекулами полиметилметакрилата

В соответствии с положениями нанотермодинамики, условие равновесия такого объекта определяется исходя из минимума некоторой термодинамической функции. Когда речь идет о твердом состоянии, такой функцией является потенциальная энергия, которая может быть вычислена при использовании парных потенциалов взаимодействия, позволяющих определить энергию взаимодействия, как функцию расстояния межу атомами. Потенциальная энергия рассматриваемого объекта может быть записана следующим образом

$$U = \sum_{i}^{n} \sum_{\substack{j \\ j>i}}^{n} \varepsilon_{ij}^{np} + \sum_{i}^{n} \sum_{j}^{m} \varepsilon_{ij}^{np-pol_j} + \sum_{i}^{m} \sum_{\substack{j \\ j>i}}^{m} \varepsilon_{ij}^{pol_{ij}}, \quad (6)$$

где ε_{ij}^{np} – парный потенциал взаимодействия *i*-го и *j*-го атомов наночастицы; $\varepsilon_{ij}^{np-pol_j}$ – парный потенциал взаимодействия *i*-го атома наночастицы и *j*-го атома макромолекулы полимера; $\varepsilon_{ij}^{pol_{ij}}$ – парный потенциал взаимодействия *i*-го и *j*-го атомов макромолекулы полимера; *n* – количество атомов в наночастице; *m* – количество атомов в макромолекулах полимера.

Так как рассматриваются в первую очередь наночастицы, взаимодействующей с макромолекулами полимера, а не сами макромолекулы, то используются следующие дополнительные допущения:

- вклад энергии взаимодействия макромолекул полимера между собой в потенциальную энергию рассматриваемого объекта является неизменной величиной;
- учитывается взаимодействие наночастицы только с одним ближайшим («прикрепленным») звеном макромолекулы полимера, а не со всей макромолекулой;
- звено макромолекулы полимера имеет жесткую структуру.

Для описания состояния равновесия наночастицы, покрытой макромолекулами полимера, необходимо решить оптимизационную задачу, заключающуюся в поиске минимального значения целевой функции. Целевая функция с учетом соотношения (6) и принятых допущений имеет следующий вид.

$$U = \sum_{i}^{n} \sum_{\substack{j \\ j>i}}^{n} \varepsilon_{ij}^{np} + \sum_{i}^{n} \sum_{j}^{m} \varepsilon_{ij}^{np-pol'_j}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_{ij}^{np-pol'_j}$ – парный потенциал взаимодействия *i*-го атома наночастицы и *j*-го атома «прикрепленного» звена макромолекулы полимера.

Варьируемыми параметрами являются координаты атомов, образующих наночастицу, и координаты, описывающие пространственное положение звеньев макромолекул полимера.

Функциональными ограничениями оптимизационной задачи являются отсутствие пересечений между атомами рассматриваемого объекта (т.е. атомы не могут сближаться на расстояние, меньшее некоторой величины, характерной для каждой пары атомов и зависящей от свойств электронных оболочек рассматриваемых атомов).

С целью обеспечения стабильного выполнения расчета в рамках разработанной методики процедура оптимизации проводится поэтапно и включает следующие этапы: предварительная оптимизация, геометрическая оптимизация и энергетическая оптимизация.

На этапе предварительной оптимизации производится определение количества звеньев макромолекул полимера, которые необходимо разместить на поверхности наночастицы для обеспечения максимально сплошного ее покрытия полимером и задание начального размещения макромолекул полимера на поверхности наночастицы. Максимальное теоретическое количество звеньев макромолекул полимера необходимое для полного покрытия наночастицы первоначально определяется, как отношение площади наночастицы к площади, занимаемой одним звеном макромолекулы полимера. После этого вокруг

наночастицы описывается сфера. Равномерно по поверхности данной сферы распределяются точки. Количество точек соответствует максимальному количеству звеньев макромолекул полимера необходимого для сплошного покрытия данной наночастицы. В сферической окрестности каждой точки располагается звено макромолекулы полимера. Для каждого звена в отдельности рассчитывается энергетически оптимальное положение относительно наночастицы. При этом в качестве целевой функции выступает условие минимума энергии взаимодействия наночастицы и звена макромолекулы полимера, а варьируемыми параметрами являются координаты, определяющие положение звена полимера в пространстве относительно наночастицы.

Этап геометрической оптимизации является промежуточным, необходимым для упрощения проведения расчетов, и заключается в уплотнении объекта, полученного на этапе предварительной оптимизации. Целевой функцией является условие минимума суммы расстояний между атомами наночастицы и звеньями макромолекул полимера, а варьируемыми параметрами – координаты атомов наночастицы и звеньев макромолекул полимера.

На этапе энергетической оптимизации осуществляется определение строения объекта, обеспечивающего минимум целевой функции (7). В качестве варьируемых параметров выступают координаты атомов наночастицы и звеньев макромолекул полимера.

Описанная оптимизационная процедура реализована в среде MathworksMatlab R2010a. С помощью разработанных программных средств был произведен расчет характеристик наночастиц Al_n, стабилизированных полиметилметакрилатом (ПММА). Для описания взаимодействия атомов наночастицы между собой использовался потенциал Морзе [10], атомов наночастицы и атомов ПММА – потенциал Леннарда-Джонса и правила комбинирования парного потенциала взаимодействия разнородных атомов. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты численного расчета характеристик наночастиц Al_n, стабилизированных полиметилметакрилатом

n	13	15	20	25	30	35	40	45
Число звеньев ПММА	9	10	11	13	14	16	18	20
u_{np}', 10^{-18}Дж	-2,055	-2,439	-3,687	-4,919	-6,390	-7,757	-9,074	-10,649
u_{np}, 10^{-18}Дж	-1,900	-2,408	-3,280	-3,533	-4,645	-5,595	-7,004	-7,810
$u_{np\text{-}pol}$, 10^{-18}Дж	-3,220	-3,360	-3,870	-4,120	-4,780	-5,830	-9,780	-11,900
g_{Al}	0,278	0,288	0,329	0,339	0,364	0,369	0,373	0,376
ΔH^0_f, МДж/кг	-2,613	-2,500	-2,012	-1,525	-1,374	-1,432	-2,175	-2,312

Примечание: u_{np}' – потенциальная энергия взаимодействия атомов в наночастице (при отсутствии слоя полимера), u_{np} – потенциальная энергия взаимодействия атомов в наночастице (при наличии слоя полимера), $u_{np\text{-}pol}$ – потенциальная энергия взаимодействия атомов наночастицы и атомов звеньев макромолекул полимера, g_{Al} – массовая доля металла, ΔH^0_f – энтальпия образования стабилизированных полимером наночастиц.

Полученные результаты показывают, что в результате взаимодействия между наночастицей и слоем стабилизирующего полимера потенциальная энергия наночастицы уменьшается, что свидетельствует о разуплотнении наночастицы. Она становится более рыхлой. Величина потенциальной энергии взаимодействия атомов наночастицы и атомов звеньев макромолекул полимера в 1,5 – 1,7 раз больше, чем потенциальная энергия наночастицы. При этом, чем больше наночастица, тем меньше отличие указанных величин. Использование полимерной стабилизации приводит к уменьшению содержания металла в частицах. Это содержание растет при увеличении количества атомов металла (размера частицы).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СОСТАВЕ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Характеристики двигательных установок в значительной мере определяются свойствами используемого топлива, важнейшими из которых являются плотность его компонентов, температура продуктов сгорания и их молекулярный вес. Для выявления наиболее эффективных топлив необходимо рассматривать такие комбинации компонентов, которые имеют большую исходную плотность, обеспечивают протекание химического взаимодействия с наибольшим тепловыделением и дают продукты сгорания с возможно меньшим молекулярным весом.

Одним из возможных вариантов применения рассматриваемых наночастиц является вариант с использованием в составе ракетного топлива металлических малоразмерных наночастиц. Как было показано ранее, эти частицы обладают значительным избытком энергии. Вследствие этого может быть достигнуто увеличение энергетического потенциала топливной композиции. В качестве связующего при этом целесообразно использовать полимерные соединения, выполняющие также функцию стабилизатора наночастиц.

При создании топлива необходимо учитывать специфику использования нанодисперного компонента. Она определяется следующими факторами:

а) Количество атомов в составе наночастицы. От этого количества зависит значение избытка энергии, обусловленного нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов наночастиц.

б) Тип полимера-стабилизатора и его структура. Полимер должен обладать приемлемыми энергетическими характеристиками как горючее и быть приемлемым компонентом топлива для обеспечения его эксплуатационных свойств. Кроме того, необходимо учитывать, что полимер оказывает влияние на энергетические характеристики наночастицы, стабилизированной полимером.

в) Массовая доля наночастиц в составе топлива. Увеличение этой доли приводит к увеличению энергетического потенциала топлива.

Принципиально возможно создание двух различных типов топлива на основе нанодисперсного компонента:

- смесевое твердое ракетное топливо (СТРТ) на основе нанодисперсного компонента;
- гибридное ракетное топливо с твердым горючим на основе нанодисперсного компонента.

В состав СТРТ на основе нанодисперсного компонента входят следующие основные компоненты: горючее (включающее нанодисперсный компонент с полимером-стабилизатором), дисперсный окислитель. Следует подчеркнуть, что полимер выполняет функции связующего в составе топлива. Однако, учитывая, что массовая доля полимера в составе стабилизированных наночастиц достаточно велика (см. табл. 2), создание топлива с высокими энергетическими характеристиками становится неразрешимой задачей. В целом, можно сделать вывод, что использование в составе СТРТ нанодисперсного металлического горючего, стабилизированного полимером, нецелесообразно.

В гибридных ракетных двигателях (ГРД) компоненты находятся в различных агрегатных состояниях. При использовании нанодисперсного компонента в составе ГРД прямой схемы (твердое горючее, жидкий окислитель) наночастицы и полимер-стабилизатор составляют основу твердого компонента, размещаемого в виде заряда непосредственно в камере сгорания, жидкий компонент располагается отдельно. Следует отметить, что рассматриваемые частицы, благодаря своим свойствам, предоставляют широкие технологические возможности для создания подобного заряда.

Для оценки характеристик гибридного топлива на базе нанодисперсного компонента был произведен термодинамический расчет для гибридного топлива на базе нанодисперсного компонента (твердое горючее – наночастицы алюминия,

стабилизированные ПММА; жидкий окислитель – кислород) и гибридного топлива аналогичного состава, но без нанодисперсного компонента – (твердое горючее – микродисперсные частицы алюминия и ПММА; жидкий окислитель – кислород). В результате расчетов были определены параметры продуктов сгорания в камере и величина удельного импульса тяги, некоторые из полученных результатов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты термодинамического расчета ГРД с топливом на базе нанодисперсных компонентов

n	$g_{ок}$*	T_0, K	T_a, K	$J_{уд}$, м/с	$\Delta J_{уд}$, %
13	0,53	4142,4	2622,0	2923,8	1,38
15	0,51	4126,1	2512,2	2927,9	1,72
20	0,49	4231,2	2606,1	2949,7	2,49
25	0,48	4287,7	2654,8	2978,9	3,57
30	0,46	4305,8	2656,1	2982,8	3,84
35	0,46	4312,8	2670,4	2977,6	3,61
40	0,48	4310,1	2718,2	2926,2	1,56
45	0,48	4303,8	2714,0	2916,2	1,21

Примечания:

1. Представленные результаты получены для наночастиц максимально плотно покрытых монослоем полимера.

2. $g_{ок}$ – массовая доля жидкого кислорода в составе топлива, * – содержание выбиралось из условия обеспечения максимального значения удельного импульса тяги. T_0 – температура в камере сгорания, T_a – температура на срезе сопла, $J_{уд}$ – удельный импульс тяги при степени расширения по давлению 200/1, $\Delta J_{уд}$ – прибавка удельного импульса тяги по сравнению с гибридным топливом аналогичного состава без наноразмерных компонентов.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что использование нанодисперсных компонентов в составе гибридных топлив позволяет увеличить удельный импульс тяги ГРД. При этом эффект от использования нанодисперсных компонентов зависит от количества атомов, входящих в состав наночастицы, и достигает максимальных значений для наночастиц Al_{30}. Подобный характер зависимости связан со следующими обстоятельствами. С одной стороны, при увеличении количества атомов в наночастице происходит уменьшение массовой доли стабилизирующего полимера, а с другой – уменьшение энтальпии металлического «ядра» стабилизированных наночастиц.

Количество вещества полимера необходимое для стабилизации наночастиц может отличаться от рассматриваемого как в большую, так и в меньшую сторону в зависимости от геометрии соединения звеньев полимера между собой. Для повышения энергетических возможностей рассматриваемой системы необходимо формирование устойчивой структуры полимерного соединения, обеспечивающей стабилизацию наночастиц при минимальном количестве вещества полимера.

Отметим значительный уровень температуры продуктов сгорания в камере двигателя, который приводит к необходимости решения проблемы тепловой защиты двигателя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что использование малоразмерных наночастиц металла, стабилизированных полимером, в качестве твердого горючего ГРД обеспечивает значимый рост энергетических возможностей гибридных топлив. Прирост величины удельного импульса тяги гибридных топлив на базе наноразмерных компонентов в сравнении с топливами аналогичного состава без наноразмерных компонентов составляет величину порядка 4 %. Стабилизирующий полимер в составе гибридных топлив выполняет не только защитные, но технологические функции, обеспечивая возможность создания заряда горючего.

Энергетические характеристики топлива базе наночастиц зависят от типа полимера и способа его нанесения на поверхность частиц. Необходимо продолжить исследования с целью отыскания условий создания нанодисперсных компонентов оптимального состава.

Целесообразно проведение исследований с целью разработки принципов технологии создания наночастиц, стабилизированных полимером, и зарядов твердого горючего для ГРД на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабук В. А., Салимуллин Р. М., Зеликов А. Д., Ванеева О. В. Принципы использования малоразмерных наночастиц в составе высокоэнергетических материалов // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 3. С. 356-362.

2. Ибрагимов И. М., Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем. СПб.: Изд-во «Лань», 2010. 384 с.

3. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика / пер. с англ. В. С. Мастрюкова. М.: Мир, 1986. 364 с.

4. Бабук В. А., Зеликов А. Д., Салимуллин Р. М. Нанотермодинамика как инструмент описания малоразмерных объектов естественного мира // Журнал технической физики. 2013. Т. 83, № 2. С. 1-7.

5. Бабук В.А., Ванеева О.В., Зеликов А.Д. Анализ расчетных методов определения характеристик малоразмерных объектов естественного мира // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 3. С. 350-357.

6. Schultz N. E., Staszewska G., Staszewski P., Truhlar D. G. Validation of theoretical methods for the structure and energy of aluminum clusters // Journal of Physical Chemistry B, 2004, vol. 108, iss. 15, pp. 4850-4861.

7. Li Zh. H., Jasper A. W., Truhlar D. G. Structures, rugged energetic landscapes, and nanothermodynamics of Al_n ($2 \le n \le 65$) particles // Journal of the American Chemical Society, 2007, vol. 129, iss. 48, pp. 14899-14910.

8. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Том 1 / под. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1971. 266 с.

9. Бабук В. А., Зеликов А. Д. Нанокомпоненты как источник повышения энергетического потенциала химических топлив // Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук. 2016. № 4(94). С. 120-125.

10. Girifalco L. A., Weizer V. G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals // Physical Review, 1959, vol. 114, no. 3, pp. 687-690.

THE USE OF FINE NANOPARTICLES STABILIZED BY POLYMER AS A COMPONENT OF ROCKET PROPELLANT

Babuk V. A., Zelikov A. D., Strashevskiy D. G.

Baltic State Technical University «VOENMEH» named after D.F. Ustinov, St. Petersburg, Russia

SUMMARY. The possibility of using fine nanoparticles stabilized by polymer as fuel for rocket propellant is considered in the paper. The analysis of various calculation methods for determining the characteristics of fine nanoparticles: quantum-chemical methods (Hartree-Fock method, density functional method, semi-empirical methods) and methods based on classical mechanics (molecular mechanics method, molecular dynamics method, nanothermodynamics method) is carried out. The results obtained for Al_{13} nanoparticles using various methods are systematized, they made it possible to obtain some characteristics (nanoparticle atomization energies and specific enthalpy of nanoparticle formation under standard conditions). The comparison of these values shows that the method of nanothermodynamics can serve as an "instrument" for calculation the characteristics of nanoparticles consisting of dozens of atoms. It is noted that the coagulation of nanoparticles and the interaction between nanoparticles and the environment contribute to a decrease in the energetic characteristics of nanoparticles in their practical application. The possibility of electrostatic and polymer stabilization of nanoparticles is considered. It is shown that electrostatic stabilization does not eliminate the influence of negative factors. The technique for calculating the characteristics of nanoparticles stabilized by macromolecules of the polymer has been developed. This technique is based on the postulates of nanothermodynamics and consists in determining the structure of a nanoparticle that provides a minimum of the objective function. The objective function depends on the interaction energy of the nanoparticle atoms with each other and with the macromolecules of the polymer. The software based on this technique is realized. The results of numerical simulation of the properties of nanoparticles, which show the type of the dependence of the energetic characteristics of nanoparticles on the number of atoms in the nanoparticle, are presented. Features related to the use of nanosized components in the rocket fuels are considered. The inexpediency of using a composite solid propellant in connection with the high mass fraction of the stabilizing polymer has been revealed. The thermodynamic calculation of hybrid propellants based on the nanosized component (solid fuel – fine aluminum nanoparticles stabilized by

polymethylmethacrylate (PMMA); liquid oxidizer – oxygen) and hybrid fuel of the same composition, but without the nanosized component (solid fuel – microsized aluminum particles and PMMA, liquid oxidizer – oxygen) was carried out. The analysis of the results shows that the use of nanosized components makes it possible to increase the specific impulse of hybrid rocket motors. The conclusion about the expediency of using propellants based on fine metal nanoparticles stabilized by macromolecules of the polymer in hybrid rocket motors is made.

KEYWORDS: nanodispersed component, nanoparticle, nanothermodynamics, polymeric stabilization of nanoparticles, hybrid motors.

REFERENCES

1. Babuk V. A., Salimullin R. M., Zelikov A. D., Vaneeva O. V. Printsipy ispol'zovaniya malorazmernykh nanochastits v sostave vysokoenergeticheskikh materialov [Principles of using fine nanoparticles in high-energy materials] *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2011, vol. 13, no. 3, pp. 356-362.

2. Ibragimov I. M., Kovshov A. N., Nazarov Yu. F. *Osnovy komp'yuternogo modelirovaniya nanosistem* [Fundamentals of computer simulation of nanosystems]. St. Petersburg: Lan' Publ., 2010. 384 p.

3. Burkert U., Allinger N. L. *Molecular Mechanics.* American Chemical Society, Washington, D C, 1982.

4. Babuk V. A., Zelikov A. D., Salimullin R. M. Nanothermodynamics as a tool to describe small objects of nature. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 58, no. 2, pp. 151-157. https://doi.org/10.1134/S1063784213020023

5. Babuk V. A., Vaneeva O. V., Zelikov A. D. Analiz raschetnykh metodov opredeleniya kharakteristik malorazmernykh ob"ektov estestvennogo mira [The analysis of calculated methods of definition of characteristics of small size objects of the natural world]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 3, pp. 350-357.

6. Schultz N. E., Staszewska G., Staszewski P., Truhlar D. G. Validation of theoretical methods for the structure and energy of aluminum clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, iss. 15, pp. 4850-4861. doi: 10.1021/jp0370223

7. Li Zh. H., Jasper A. W., Truhlar D. G. Structures, rugged energetic landscapes, and nanothermodynamics of Al_n ($2 \leq n \leq 65$) particles. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, iss. 48, pp. 14899-14910. doi: 10.1021/ja073129i

8. *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoystva produktov sgoraniya. Tom 1* [Thermodynamic and thermophysical properties of combustion products. Volume 1]. Pod. red. V.P. Glushko. Moscow: VINITI Publ., 1971. 266 p.

9. Babuk V. A., Zelikov A. D. Nanokomponenty kak istochnik povysheniya energeticheskogo potentsiala khimicheskikh topliv [Nanocomponents as a source of increasing of the energy potential of chemical propellants]. *Izvestiya Rossiyskoy akademii raketnykh i artilleriyskikh nauk* [Izvestiya Rossiiskoi Akademii Rocket and Artillery Sciences], 2016, no. 4(94), pp. 120-125.

10. Girifalco L. A., Weizer V. G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals. *Physical Review*, 1959, vol. 114, no. 3, pp. 687-690. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.114.687

Бабук Валерий Александрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой А3,
БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, тел. +7(921) 311-31-49, e-mail: babuk@peterlink.ru

Зеликов Артем Дмитриевич, младший научный сотрудник кафедры А3,
БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, тел. +7 (950) 030-01-63, e-mail: artemdmitrievi4@yandex.ru

Страшевский Даниил Геннадьевич, магистрант, БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова,
тел. +7 (953) 351-72-52, e-mail: strashev@yandex.ru

УДК 535.016+535.231.12

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОГРУЖЕНИЯ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ БРОМИДА ЛИТИЯ И НИТРАТА ЖЕЛЕЗА НА СТАБИЛЬНОСТЬ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

[1]ГАЛКИН Н. Г., [2]ЯН Д. Т., [1]ГАЛКИН К. Н., [1]БОЖЕНКО М. В.

[1] Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

[2] Дальневосточный государственный университет путей сообщения, 680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47

АННОТАЦИЯ. В процессе сравнительного исследования погружения слоев пористого кремния в водные растворы бромида лития и нитрата железа и последующего их хранения до 150 дней обнаружено: 1) значения концентраций бромида лития (S/2 – S/3) и нитрата железа (0,2М) обеспечивают максимальное увеличение интенсивности фотолюминесценции за счет формирования связей Si-O-Li и Si-O-Fe, что оптимально для повышения устойчивости слоев пористого кремния при хранении; 2) при средней концентрации (0,3М) нитрата железа наблюдаются сильное гашение сигнала фотолюминесценции и «голубой» сдвиг положения максимума фотолюминесценции, что связано с неполным закрытием поверхности атомами лития и окислением слоя пористого кремния при хранении; 3) при максимальной концентрации (0,7М – 0,8М) нитрата железа обеспечивается защита слоя пористого кремния, но образующиеся кластеры железа снижают проникновение излучения внутрь пористого кремния и снижают интенсивность фотолюминесценции.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пористый кремний, бромид лития, нитрат железа, погружение, хранение, фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Соли бромида лития (LiBr) и нитрата железа ($Fe(NO_3)_3$) характеризуются значительной степенью диссоциации в водных растворах и высокой реактивностью. Взаимодействие пористого кремния с водными растворами LiBr и $Fe(NO_3)_3$ с различными концентрациями приводит к проникновению ионов металла внутрь пор в кремнии, формированию металлических покрытий различной толщины, к увеличению интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) и улучшению в пассивации поверхности ПК [1 – 4], которые являются необходимыми для создания оптоэлектронных приборов на основе пористого кремния. Поскольку LiBr и $Fe(NO_3)_3$ являются очень распространенными и не дорогими химическими реагентами, то процессы с их участием при стабилизации пористого кремния могут получить широкое технологическое применение. Однако сравнительные исследования пассивации пористого кремния в двух типах водных растворах указанных солей не проводились и вопросы длительного хранения не исследовались.

При обработке слоев ПК методом погружения в растворы солей необходимо определить их воздействие на спектральный состав излучения, интенсивность ФЛ и кинетику их изменения при длительном хранении в атмосферных условия, а также – определить диапазон концентраций солей, обеспечивающий максимальную защищенность поверхности ПК.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения пористого кремния использовался монокристаллический кремний Si(100) р-типа проводимости с удельным сопротивлением 1 – 10 Ом·см. В результате анодного травления были получены одиннадцать образцов ПК в растворе HF: C_2H_5OH = 1:1 при плотности тока 10 мА/см^2 в течение 10 минут [5]. Один из образцов (далее называемый эталоном) использовался для сравнения и поэтому не подвергался последующей процедуре.

Четыре образца ПК погружали в водные растворы с различными концентрациями LiBr (далее ПК-Li): S/2, S/3, S/4 и S/10 в течение 5 минут при комнатной температуре (где S = 1,66 г/мл – растворимость LiBr в воде при 20 °C). Шесть других образцов ПК поочередно погружались в водные растворы с различными молярными (M) концентрациями нитрата железа (Fe $(NO_3)_3$): 0,1M; 0,2M; 0,3M; 0,5M; 0,7M и 0,8M в течение фиксированного времени (5 минут) при комнатной температуре (1 моль (1M) эквивалентен 241,861 грамма $Fe(NO_3)_3$, растворенного в 1 литре воды при 20 °C).

Все образцы затем промывали в деионизованной воде и продували потоком азота без дальнейшей сушки при повышенной температуре. Запись спектров ФЛ образцов проводилась при комнатной температуре и возбуждении лазером с длиной волны $\lambda = 405$ нм. Регистрация вышедшего излучения проводилась с помощью монохроматора MS-3504i в диапазоне энергий 1,3 – 2,3 эВ и в течение периода хранения от двух до 150 дней. Спектры отражения от части образцов, погруженных в $Fe(NO_3)_3$ (далее ПК-Fe), регистрировались при комнатной температуре на спектрофотометре Hitachi U-3010 с интегрирующей сферой в диапазоне энергий фотонов 1,3 – 6,5 эВ. Спектры пропускания от трех образцов ПК-Fe и спектры отражения от шести образцов ПК-Fe и четырех образцов ПК-Li регистрировались на Фурье-спектрофотометре Bruker Vertex 80v в диапазоне длин волн 2,5 – 25,0 мкм. Исследование морфологии и микроструктуры слоев пористого кремния, в том числе в поперечном сечении, проводилось с помощью сканирующих электронных микроскопов Hitachi S3400 type II и Zeiss EVO 60 после предварительного травления фокусированным пучком для выявления деталей структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОСЛЕ ПОГРУЖЕНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В РАСТВОРЫ БРОМИДА ЛИТИЯ

До начала исследования погружения в соли лития и брома методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована морфология слоя ПК. Установлено, что слой ПК на подложке Si(111) после анодного травления представляет собой систему (рис. 1, *а*), которая на поверхности имеет заметную шероховатость и небольшие поры (до травления), а после ионного травления сфокусированным пучком под поверхностью находится разветвленная сеть наностенок на всю толщину пористого слоя, микро- и нанопор (рис. 1, *а*), центральная часть). Наностенки и нанокристаллы в них и отвечают за квантово-размерные эффекты. На подложке Si(100) формируется многоуровневая слоистая структура с порами между слоями (рис. 1, *а*, *б*). Толщина слоев составляет от 100 до 200 нм.

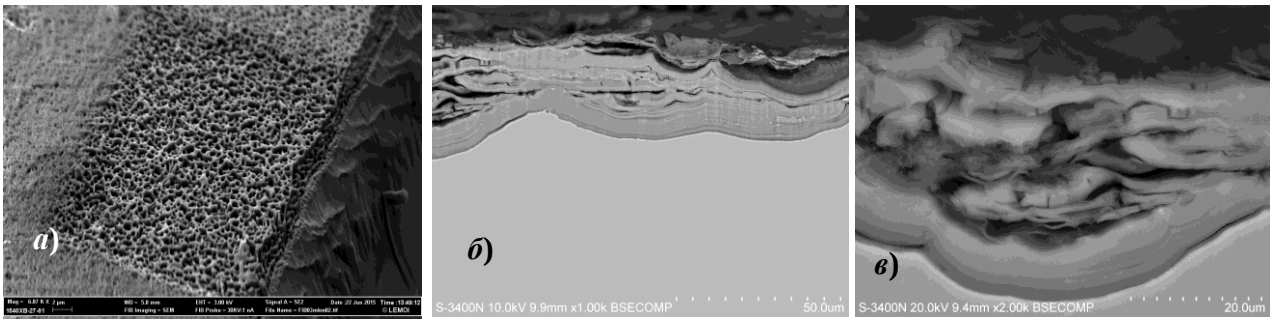


Рис. 1. Изображения в сканирующем электронном микроскопе, вид сверху образца Si(111) со слоем пористого кремния без травления (слева) и с травлением (центр) фокусированным ионным пучком (*а*), а также СЭМ изображения поперечного среза пористого кремния на подложке Si(100) с различным увеличением ×1000 (*б*) и ×2000 (*в*)

Из-за малого увеличения тонкая структура не видна, но подобные слои распространяются на всю толщину слоя ПК (15 – 25 мкм). Следовательно, в процессе анодного травления подложки Si(100) наноструктурные элементы с размерами в единицы нанометров формируются в образующихся продольных слоях, которые имеют микропоры, что определяет их недостаточную прочность и адгезию. В такие микропоры могут легко проникать ионы солей после погружения в их водные растворы, что необходимо учитывать при анализе фотолюминесцентных и оптических свойств.

Все образцы пористого кремния исследовались в течение нескольких дней (1 – 14) после их погружения и выдержки в водных растворах LiBr (ПК-Li) и Fe $(NO_3)_3$ (ПК-Fe), а затем после хранения в течение 90 и 150 дней путем регистрации спектров ФЛ и спектров пропускания (отражения) методом оптической спектроскопии в широком диапазоне длин волн.

Образцы ПК-Li изучали через 1 – 14, 90 и 150 дней после погружения в водные растворы LiBr. Поскольку условия регистрации спектров фотолюминесценции несколько отличались во второй и третий периоды из-за частичного изменения оптической схемы и юстировки, то будем свидетельствовать о тенденциях изменения интенсивности ФЛ (больше, меньше) и оценивать возможные изменения, а точно регистрировать – только сдвиги максимума в спектрах ФЛ в течение такого длительного периода хранение образцов пористого кремния.

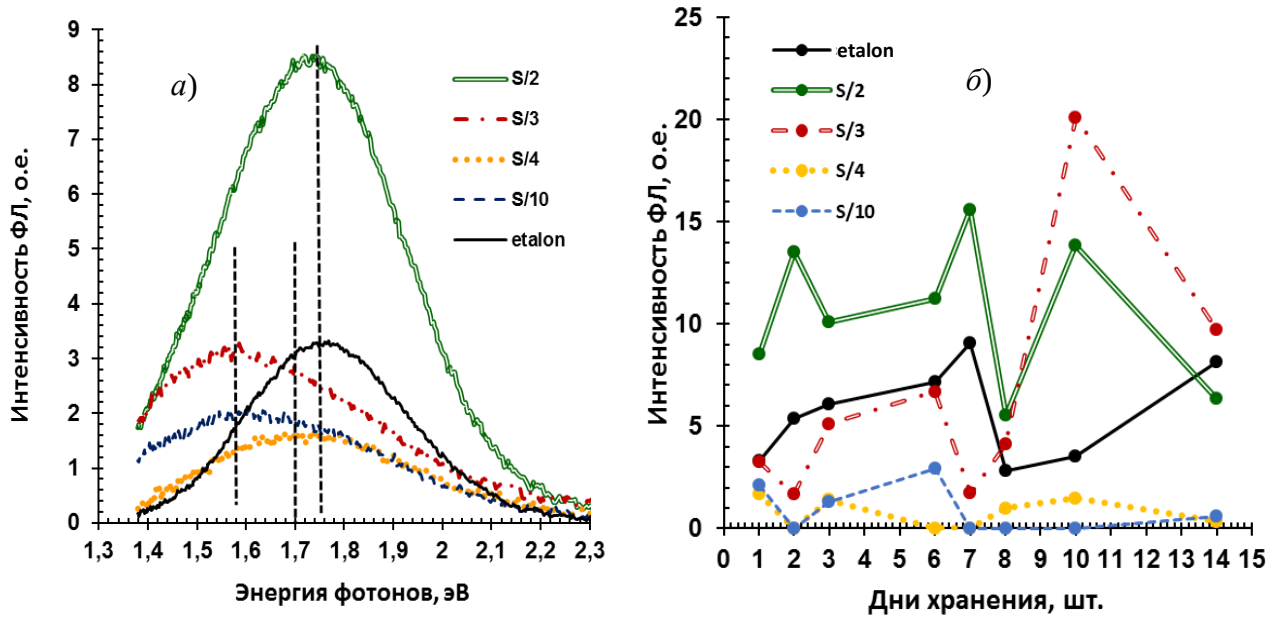


Рис. 2. *а*) – спектры ФЛ от образцов ПК-Li и эталона ПК в первый день хранения после анодного травления; *б*) – зависимость интенсивности максимума в спектре ФЛ образцов ПК-Li с различной концентрацией LiBr и эталона ПК от длительности хранения в период 1-14 дней

Четыре серии измерений, выполненных для образцов S/2, S/3, S/4, S/10 и образца эталона ПК показали, что изменения амплитуды пика ФЛ были немонотонными. После одного дня хранения только у образца S/2 интенсивность ФЛ в максимуме была примерно в три раза больше, чем у эталона ПК, а максимумы спектров находились при разных энергиях фотонов (рис. 2, *а*). Со второго дня хранения по седьмой интенсивность ФЛ возрастала для всех образцов, включая образец эталона ПК (рис. 2 *б*), с 8-го дня по 14-й она немонотонно изменялась (рис. 2, *б*). Минимальную интенсивность ФЛ показали образцы S/4 и S/10, а у образца S/3 наблюдалось резко немонотонное изменение интенсивности ФЛ с первого по четырнадцатый день хранения. То есть два образца с концентрациями S/2 и S/3 проявили сравнимые или большие, чем у эталона интенсивностями ФЛ, что показывает влияние встраивания ионов лития в решетку ПК и изменения структуры связей на границах нанокристаллов при данных концентрациях бромида лития. При меньших концентрациях

лития (S/4 и S/10) в образцах ПК-Li такие перестройки, по-видимому, не произошли. Дополнительную информацию для анализа предоставляют данные о положении максимумов в спектрах ФЛ (табл. 1) после 1 и 14 дней хранения. Образец S/2 и эталон ПК показали одинаковые значения: 1,75 эВ (1 день) и 1,76 эВ (14 дней), что свидетельствует об одинаковых размерах нанокристаллов (НК) в ПК до и после обработки в LiBr. Минимальные положения пиков ФЛ после 1 дня хранения наблюдались для образцов S/3 (1,57 эВ), S/10 (1,62 эВ) и S/4 (1,70 эВ), что свидетельствует о превалировании вкладов в спектр ФЛ от НК с большими размерами после обработки и начального этапа хранения по сравнению с эталоном ПК и блокировки вкладов от малых НК в ПК. Через 15 дней хранения наблюдались «голубые» сдвиги для образцов S/3 (1,73 эВ) и S/4 (1,74 эВ), а для образца S/10 эти изменения были незначительны (1,66 эВ). Поэтому можно предположить начало процесса окисления НК в ПК и уменьшение их реальных размеров и неравномерное увеличение эффективной ширины запрещенной зоны ПК для данных образцов. Наименее выраженные изменения для образца S/10 свидетельствуют о слабом окислении НК в ПК.

Таблица 1

Положение пика ФЛ в эВ для образцов, погруженных в водные растворы LiBr с последующим их хранением на воздухе

Образцы ПК-Li	Срок хранения, дни			
	1	14	90	150
S/2	1,75	1,76	1,79	1,80
S/3	1,57	1,73	1,79	1,80
S/4	1,70	1,74	1,70	1,68
S/10	1,62	1,66	1,77	1,77
Эталон ПК	1,75	1,76	1,75	1,73

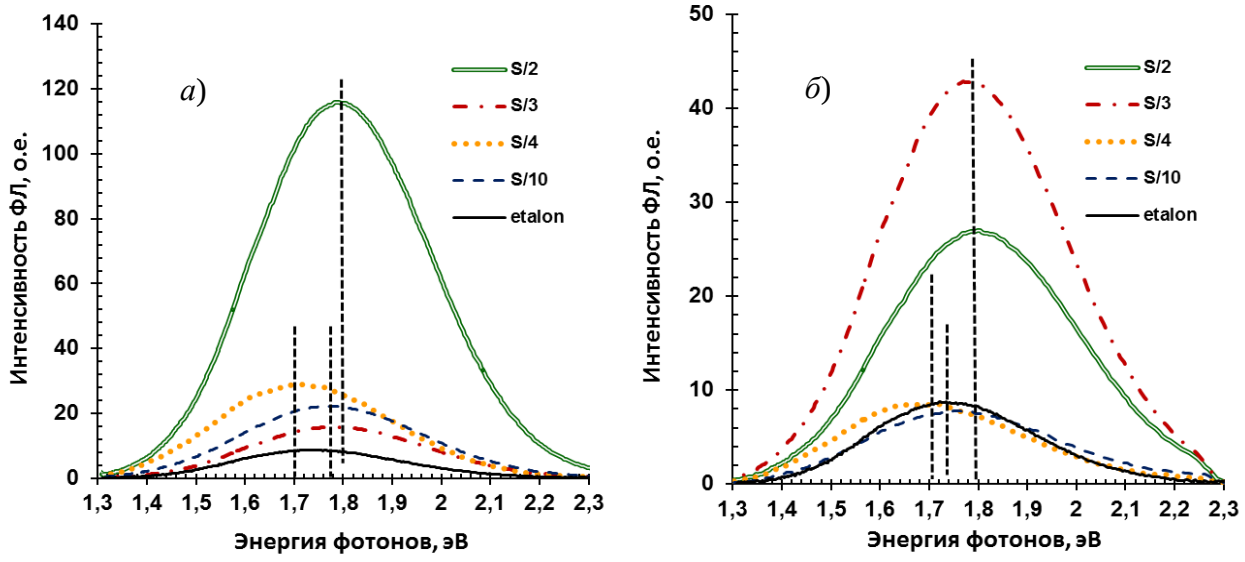


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов ПК-Li с различной концентрацией LiBr и эталона ПК через 90 (*а*) и 150 (*б*) дней хранения

Дальнейшие измерения ФЛ после 90 дней хранения показали, что наблюдалось резкое увеличение интенсивности ФЛ для всех образцов (рис. 3, *а*) по сравнению с 15 днями хранения (рис. 2). Максимум интенсивности ФЛ показал образец с концентрацией LiBr: S/2, что коррелируют с данными ФЛ в образцах ПК-Li в работах [3, 4]. В течение 90 дней интенсивность ФЛ образца S/2 увеличивалась в примерно 18 раз (с 6,3 до 113),

S/3 – в 1,6 раза (от 9,8 до 16), S/4 – в 20,5 раз (от 1,4 до 28,7), S/10 – в 11 раз (от 2,0 до 22). Поэтому минимальную интенсивность ФЛ для рассмотренных сроков хранения имеет образец S/10, что примерно в 2,5 раза больше, чем для эталона ПК. То есть образец с минимальной концентрацией лития при хранении ведет себя лучше, чем эталон ПК по интенсивности, а также имеет близкое к нему значение положения максимума пика ФЛ. Многократное превышение интенсивности ФЛ образца S/2 в 13,2 раза по сравнению с эталоном ПК, вероятно, связано с избытком числа пассивированных Li связей (Si-Li) по сравнению с числом оборванных связей, возникших в результате дегидрирования поверхности ПК и образования центров безызлучательной рекомбинации ($n_{Si\text{-}Li} / n_{Si\text{-}} > 1$) Для образцов с концентрациями S/2, S/3 и S/10 наблюдается постепенное увеличение энергии пика ФЛ с увеличением времени хранения (1,77 – 1,79 эВ, табл. 1, «голубой» сдвиг). Это соответствует уменьшению среднего размера нанокристаллов (НК) в слоях ПК и реализации квантово-размерного эффекта – увеличения ширины запрещенной зоны [6]. Наиболее резкие изменения в интенсивности ФЛ произошли для образца S/4 (рис. 3, *а*), что сопровождалось с началом сдвига пика ФЛ в «красную» область спектра (1,70 эВ, табл. 1) и соответственно вкладом в спектр ФЛ от НК с более крупными размерами. Столь резкий рост интенсивности ФЛ в процессе хранения может быть связан только с подавлением центров безызлучательной рекомбинации (оборванных связей) на поверхности НК в слое ПК-Li (S/4), например, за счет диффузии атомов лития по поверхности и вглубь слоя ПК и образования связей Si-Li при длительном хранении (90 дней). Наблюдаемые при хранении сдвига пиков ФЛ в «красную» и «голубую» стороны связаны с перераспределением вкладов от отдельных НК.

После 150 дней хранения была проведена повторная юстировка измерительной системы и введена возможность одновременного контроля мощности лазерного излучения и сигнала ФЛ. Возникшее примерно двух-, трехкратное уменьшение интенсивностей ФЛ для всех образцов (рис. 3, *б*) может быть связано с уменьшением падающей мощности лазерного излучения на образец и снижением измеряемой амплитуды сигнала ФЛ. Тем не менее, рассмотрим возникшие изменения в спектрах ФЛ образцов ПК-Li после 150 дней их хранения в атмосферных условиях. Максимальное уменьшение в интенсивности ФЛ (в 4,4 раза) претерпел образец S/2, который после 90 дней хранения имел максимальную амплитуду пика ФЛ (рис. 3, *а*). С учетом возможной потери мощности лазерного излучения в установке (в 2 – 3 раза) интенсивность пика ФЛ для образца S/2 уменьшилась примерно в 1,4 – 2,2 раз. При этом пик незначительно сдвинулся в область меньших энергий («красный» сдвиг). Интенсивности пиков ФЛ образцов S/4 и S/10 уменьшились примерно в два раза, что свидетельствует об их вероятной стабилизации на низком уровне (меньше, чем у эталона ПК) после третьего этапа хранения. При этом реальное увеличение интенсивности ФЛ наблюдалось для образца S/3 (примерно в три раза), которое сопровождалось «голубым» сдвигом пика ФЛ.

Рассмотрим оптические свойства образцов ПК-Li после 90 дней хранения по данным ИК спектроскопии. Спектры отражения были записаны для образцов S/2, S/3, S/4, S/10 и эталона ПК, поскольку на обратной стороне оставался непрозрачный металлический контакт после процедуры анодного травления. В образцах с различными концентрациями LiBr на спектрах отражения (рис. 4, *а*) сохранились пики при 1100 $см^{-1}$, около 900 $см^{-1}$, 610 – 660 $см^{-1}$ [7, 8], которые, относятся к ранее идентифицированным в ПК колебательным состояниям режима растяжения связей Si-O-Si (1100 $см^{-1}$), режима ножниц связей $Si\text{-}H_2$ (900 $см^{-1}$), а также – смеси режима растяжения с поворотом связей Si-Si и режима растяжения связей $Si\text{-}H_n$ (n = 1 и n = 2) при 610 – 660 $см^{-1}$. При больших волновых числах для образцов S/4 и S/10 сохраняется линия 2160 $см^{-1}$, которая относится к связям Si-H [7], где первый атом кремния соединен с другим атомом кремния уже из подложки. Однако такие связи подавлены в образцах S/2 и S/3 (рис. 4, *а*), что свидетельствует о дегидратации их на поверхности при длительном хранении. Дополнительно в образцах, обработанных в водных растворах LiBr после 90 дней хранения остались колебательные состояния с волновыми

числами 466 – 474 см$^{-1}$ (рис. 4, *а*), которые просматриваются для образцов S/2, S/3 и S/4 (с уменьшением интенсивности пиков), но практически незаметны для образца S/10. Эти пики, как сообщалось ранее [9, 10] можно отнести к сформированным колебательным состояниям металл-кислород-кремний. Поэтому обнаруженные пики при 466 – 474 см$^{-1}$ следует отнести к сформировавшимся связям Li-O-Si. Они появляются за счет разрушения части связей Si-H_n (n = 1 и n = 2). Следовательно, данные связи формируются в большей степени для концентрации LiBr: S/2, а также – в меньшей степени (меньшая интенсивность пиков) для образцов S/3, S/4 и S/10. Это коррелирует с большей интенсивностью пиков ФЛ для образца S/2 и меньшей интенсивностью для остальных трех образцов.

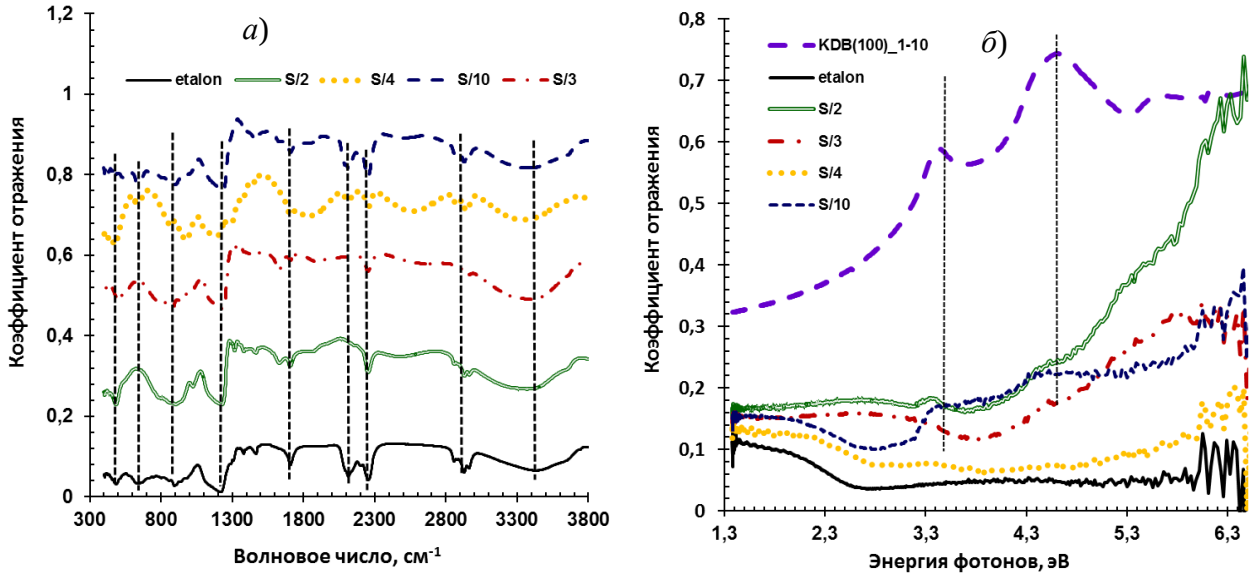


Рис. 4. *а*) – Фурье-спектры отражения образцов ПК-Li и эталона ПК в области фононных колебаний; *б*) – спектры отражения в области первых межзонных переходов от монокристаллического кремния, ПК-Li и эталона ПК

Увеличение срока хранения до 150 дней привело к перераспределению интенсивностей ФЛ. Максимум стал наблюдаться для образца S/3, что подтверждено данными ИК спектроскопии и увеличением вклада колебательных состояний с волновыми числами 466-474 см$^{-1}$ (спектры не приведены). Образцы S/2 и S/3 помимо максимумов интенсивности ФЛ имеют еще и максимальное смещение в область высоких энергий фотонов («голубой» сдвиг). Известно, что «голубой» сдвиг соответствует уменьшению части нанокристаллов в матрице ПК [11] из-за интенсификации процесса дополнительного окисления кремния при длительном хранении и увеличения эффективной ширины запрещенной зоны ПК за счет реализации квантово-размерного эффекта [6]. Учитывая, что за максимум ФЛ отвечают колебательные состояния связей Li-O-Si и это коррелирует с «голубым» сдвигом, то окисление внутрь НК в ПК происходит преимущественно через указанные связи, а не через связи Si-H (образцы S/4 и S/10).

С аналогичных позиций рассмотрим спектры отражения в видимой и ультрафиолетовой части спектра (рис. 4, *б*) для серии образцов ПК-Li после длительного хранения в течение 90 дней на воздухе. На рис. 4, *б* видно, что образцы ПК до и после обработки в бромиде лития сильно теряют в величине коэффициента отражения по сравнению с монокристаллическим кремнием. Это связано с потерей большой части материала при анодном окислении монокристаллического кремния, а значит и плотности состояний, которые отвечают за коэффициент преломления. Но при этом образцы ПК-Li имеют заметно больший коэффициент отражения по сравнению с эталоном ПК во всем диапазоне энергий фотонов, что свидетельствует о дополнительном вкладе от адсорбированных на и в слое ПК-Li атомов лития. Максимальным в диапазоне энергий фотонов 1,3 – 3,5 эВ коэффициентом отражения обладает образец с концентрацией S/2

с максимальным «голубым» сдвигом максимума пика ФЛ (1,80 эВ, рис. 3, *а*). При этом он выше в 2 – 4 раза по сравнению с эталоном ПК. Выше, чем у эталона ПК, имеют отражение в этой части спектра образцы S/3, S/4 и S/10. Такое поведение соответствует росту на поверхности ПК разных толщин слоя лития при обработке в LiBr в зависимости от его концентрации, а учитывая различный спектральный состав ФЛ, еще и неоднородность слоя адсорбированного лития. Наиболее оптимальной с этой точки зрения является концентрация S/2, обеспечивающая более однородное покрытие поверхности атомами лития. Увеличение отражения для всех образцов ПК-Li в области более 4,0 эВ связано с особенностями регистрации спектров отражения с использованием интегрирующей сферы (ИС). Монохроматический свет поступает на образец, а системой фотоприемника ИС регистрируется весь отраженный сигнал, включая возможный от возбуждения спектра ФЛ при 1,38 – 3,10 эВ. В области энергий фотонов более 4,0 эВ такое возбуждение обязательно возникает, поэтому увеличение отражения в этой области нельзя отнести к внутренним особенностям зонной структуры образцов ПК после обработки в растворах соли, как это ранее интерпретировалось для слоев ПК-Li, обработанных погружением в раствор LiBr [2]. Сопоставление этих данных со спектрами ФЛ рассмотренных образцов (рис. 4, *б*) показывает существование максимального отражения с области выше 4,0 эВ (рис. 4, *б*), которым обладает образец S/2, что соответствует максимуму для этого образца в спектре ФЛ (рис. 3, *а*). Другие образцы (S/3, S/4 и S/10) также имеют в области энергий фотонов выше 4,0 эВ коэффициент отражения выше, чем у эталона ПК (рис. 4, *б*). Следовательно, можно подтвердить, что при погружении в водный раствор LiBr в слое пористого кремния формируется адсорбированный слой (монослой) лития со связями Li-O-Si. Площадь покрытия литием возрастает с увеличением концентрации LiBr в ряду S/10 – S/4 – S/3 – S/2. В этом же ряду возрастает плотность связей Li-O-Si и интенсивность ФЛ. Подобная картина наблюдалась при адсорбции атомов переходных и щелочных металлов на пористом кремнии [2 – 4, 11, 12], когда при различных концентрациях солей металлов формировался монослой или доля монослоя адсорбированных атомов металла (Me) со связями Si-O-Me. Поверх этого монослоя формируются слои или кластеры металлов, что приводит, в том числе, и к увеличению коэффициента отражения в ближней ИК- и видимой области спектра (рис. 4, *б*) в образцах ПК-Li, сформированных в данной работе.

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОСЛЕ ПОГРУЖЕНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В РАСТВОРЫ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА

Исследование кинетики изменений спектров ФЛ после обработки слоев ПК в водных растворах нитрата железа ($Fe(NO_3)_3$) показало, что в течение первого дня только образцы с двумя молярными концентрациями (0,2М и 0,8М) превышают в разы (рис. 5, *а*) интенсивность ФЛ для эталона ПК. В то время как остальные образцы, обработанные в нитрате железа, дают сопоставимые с эталоном ПК интенсивности ФЛ, за исключением образца 0,5М. При этом положение максимумов пиков ФЛ для всех образцов лежит в области меньших энергий фотонов, чем для эталона ПК (рис. 5, *а*). При этом наблюдается достаточно сильный разброс по этим значениям от 1,64 до 1,74 эВ в зависимости от молярной концентрации нитрата железа, что, по-видимому, связано с различными вкладами от поверхностных состояний, связанных с атомами железа. Хранение в течение 5 дней образцов ПК, обработанных в нитрате железа, привело к увеличению интенсивности ФЛ по сравнению с эталоном ПК (рис. 5, *б*). Основное изменение произошло с образцами с молярными концентрациями 0,2М и 0,8М. Обнаружено почти трехкратное возрастание для образца 0,2М и полуторакратное уменьшение интенсивности ФЛ для образца 0,8М без изменения энергетического положения пиков (табл. 2). Положение и интенсивность пиков других образцов изменилось незначительно.

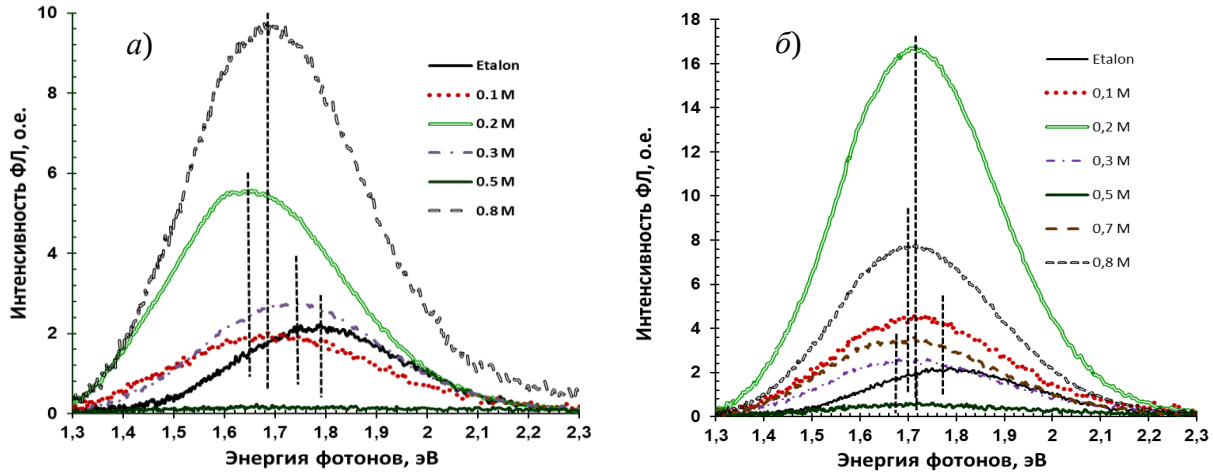


Рис. 5. Спектры ФЛ образцов ПК-Fe с различной концентрацией $Fe(NO_3)_3$ и эталона ПК через 1 (*а*) и 5 (*б*) дней хранения

После первого этапа длительного (90 дней) хранения сигнал ФЛ возрастает примерно в 10 раз по сравнению с 5 днями хранения (рис. 6, *а*) без изменения энергетического положения максимумов пиков ФЛ. При этом интенсивность пика ФЛ для эталона ПК возросла примерно в 4 раза и для него обнаружен незначительный «красный» сдвиг энергетического положения пика ФЛ с 1,79 эВ до 1,75 эВ (табл. 2). То есть темп роста интенсивности ФЛ образцов ПК-Fe примерно в 2,5 раза выше, чем для эталона ПК. Обнаружена молярная концентрация нитрата железа (0,5М), при которой интенсивность ФЛ уменьшается по сравнению с эталоном ПК.

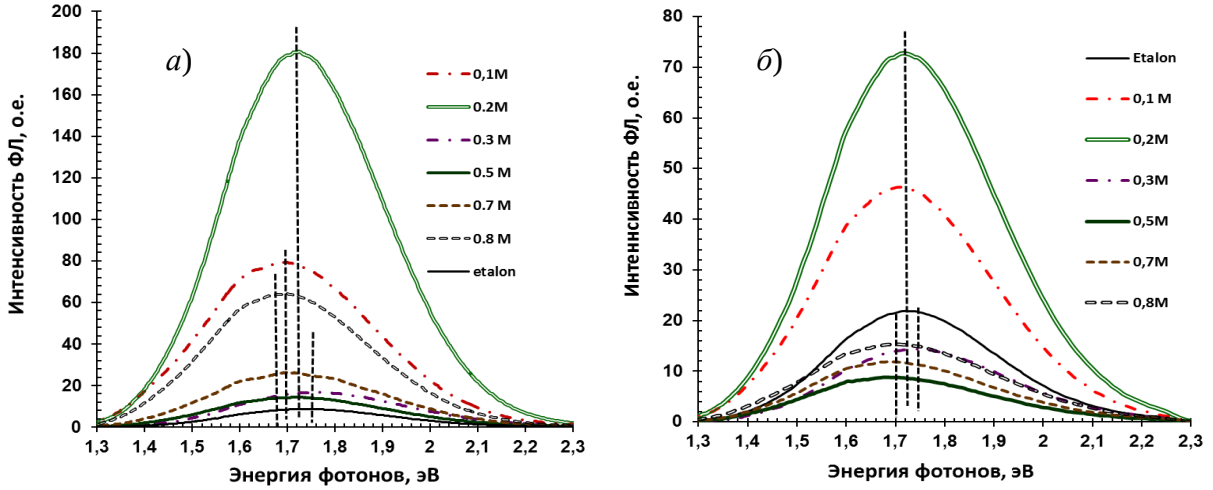


Рис. 6. Спектры ФЛ образцов ПК-Fe с различной концентрацией $Fe(NO_3)_3$ и эталона ПК через 90 (*а*) и 150 (*б*) дней хранения

Таблица 2

Положение пика ФЛ в эВ для образцов, погруженных в водные растворы $Fe(NO_3)_3$ с последующим их хранением на воздухе с 5 до 150 дней

Образцы ПК/ срок хранения (дни)	Эталон	0,1М	0,2М	0,3М	0,5М	0,7М	0,8М
5	1,79	1,72	1,71	1,71	1,73	1,69	1,71
90	1,75	1,70	1,72	1,75	1,73	1,71	1,70
150	1,73	1,71	1,72	1,75	1,71	1,71	1,71

Для всех остальных мольных концентраций интенсивность ФЛ выше, чем у эталона ПК независимо от срока хранения. Это продемонстрировано на рис. 7, на котором представлены зависимости интенсивности максимума пика ФЛ в зависимости от мольной концентрации нитрата железа при трех сроках хранения: 5, 90 и 150 дней.

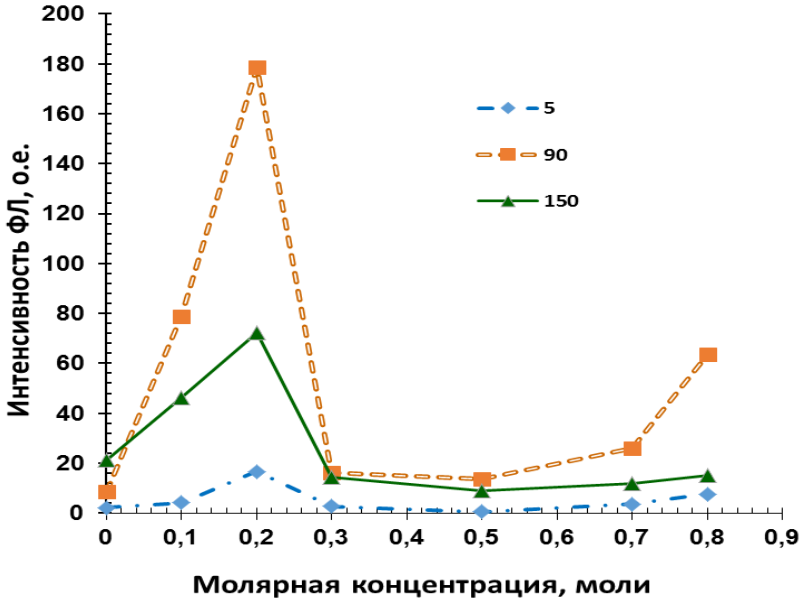


Рис. 7. Зависимости максимума интенсивности в спектре ФЛ от мольной концентрации в водном растворе $Fe(NO_3)_3$ при трех сроках хранения: 5, 90 и 150 дней

Видно, что основной пик интенсивности ФЛ наблюдается для мольной концентрации 0,2М при сроках хранения от 5 до 150 дней. Распределение интенсивностей максимумов пиков ФЛ в зависимости от сроков хранения представлены в табл. 3. Необходимо учитывать, что перед измерениями спектров ФЛ обеих серий образцов (ПК-Li и ПК-Fe) после 150 дней хранения производилась перестройка оптической схемы для регистрации спектров ФЛ и одновременной записи интенсивности лазерного излучения, которая привела к двух-, трехкратному уменьшению опорного сигнала и, соответственно, снижению интенсивности фотолюминесценции. Из анализа данных табл. 3 можно сделать вывод, что интенсивность пика ФЛ для эталона ПК монотонно растет со временем хранения. Образцы ПК-Fe не имеют монотонного роста интенсивности ПК со временем хранения даже с учетом указанного выше падения интенсивности возбуждающего лазерного излучения. Тем не менее, существует две мольные концентрации нитрата железа (0,2М и 0,1М), которые дают в разы большую интенсивность ФЛ по сравнению с оной для эталона ПК и с достаточно стабильным положением максимума ФЛ (1,70 – 1,71 эВ, табл. 2) вплоть до максимального срока хранения. Заметное повышение интенсивности ФЛ при 90 днях хранения наблюдалось и для максимальной концентрации (0,8М). Отличительной чертой по сравнению с образцами ПК-Li является стабильность энергетического положения пика ФЛ (табл. 2) при указанных мольных концентрациях лития.

Таблица 3

Интенсивность пика ФЛ в относительных единицах для образцов, погруженных в водные растворы $Fe(NO_3)_3$ с последующим их хранением на воздухе с 5 до 150 дней

Дни/моль	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8
5	2,16	4,2	16,6	2,6	0,6	3,6	7,6
90	8,4	78,6	178,8	16,3	13,6	25,8	63,6
150	21,4	46,2	72,2	14,4	14,4	15,2	15,2

Для анализа поведения образцов ПК-Fe привлечем спектры пропускания в ИК области и спектроскопии на отражение в области первых межзонных переходов. В образцах с молярными концентрациями нитрата железа 0,3М; 0,5М и 0,7М на спектрах пропускания (рис. 8, *а*) наблюдались пики поглощения при 1100 $см^{-1}$, около 900 $см^{-1}$, 610 – 660 $см^{-1}$ [7, 8], которые относятся к ранее определенным в ПК колебательным состояниям для режима растяжения связей Si-O-Si (1100 $см^{-1}$), режима ножниц связей $Si-H_2$ (900 $см^{-1}$). Большая колебательная зона при 610 – 660 $см^{-1}$ является смесью режима растяжения с поворотом связей Si-Si и режима растяжения связей $Si-H_n$ (n = 1 и n = 2). При больших волновых числах просматриваются линии 2100 – 2160 $см^{-1}$, которые относятся к связям Si-H, где атом кремния соединен с другим атомом кремния из подложки. Дополнительно в образцах, обработанных в водных растворах $Fe(NO_3)_3$ после 90 дней хранения, остались колебательные состояния с волновыми числами 466 – 474 $см^{-1}$, которые наблюдались для малых (0,1М) и больших (0,5М; 0,7М) молярных концентраций нитрата железа как в спектрах пропускания (рис. 8, *а*), так и в спектрах отражения (не показано). Эти пики, как сообщалось ранее [9, 10] можно отнести к сформированным колебательным состояниям металл-кислород-кремний. Поэтому обнаруженные пики при 466 – 474 $см^{-1}$ следует отнести к сформировавшимся связям Fe-O-Si. Они появляются за счет разрушения части связей $Si-H_n$ (n = 1 и n = 2). На спектре поглощения в ИК-области образца 0,3М (рис. 8, *а*) не просматриваются пики при 466 – 474 $см^{-1}$ и сильно ослаблена интенсивность пика при 2160 $см^{-1}$, что коррелирует с минимумом в спектре ФЛ (рис. 6, *а*), минимумом на зависимости интенсивности пика от мольной концентрации (рис. 7) и наличием «голубого» сдвига пика ФЛ (табл. 2, 0,3М). Известно, что «голубой» сдвиг соответствует уменьшению части нанокристаллов в матрице ПК [11] из-за интенсификации процесса дополнительного окисления кремния при длительном хранении и увеличению эффективной ширины запрещенной зоны ПК за счет реализации квантово-размерного эффекта [6]. Поскольку остальная часть образцов, обработанная в растворах нитрата железа с меньшими (0,2М) или большими (0,7М; 0,8М) молярными концентрациями $Fe(NO_3)_3$, не характеризуется сдвигом положения пика ФЛ (табл. 2), то обработка в растворах со средней молярной концентрацией $Fe(NO_3)_3$ (0,3М) приводит к преимущественному разрушению связей $Si-H_n$, но не обеспечивает создание устойчивых связей Fe-O-Si. Это приводит при длительном хранении к усилению окисления слоя ПК и уменьшению размера кристаллитов ПК без увеличения интенсивности ФЛ.

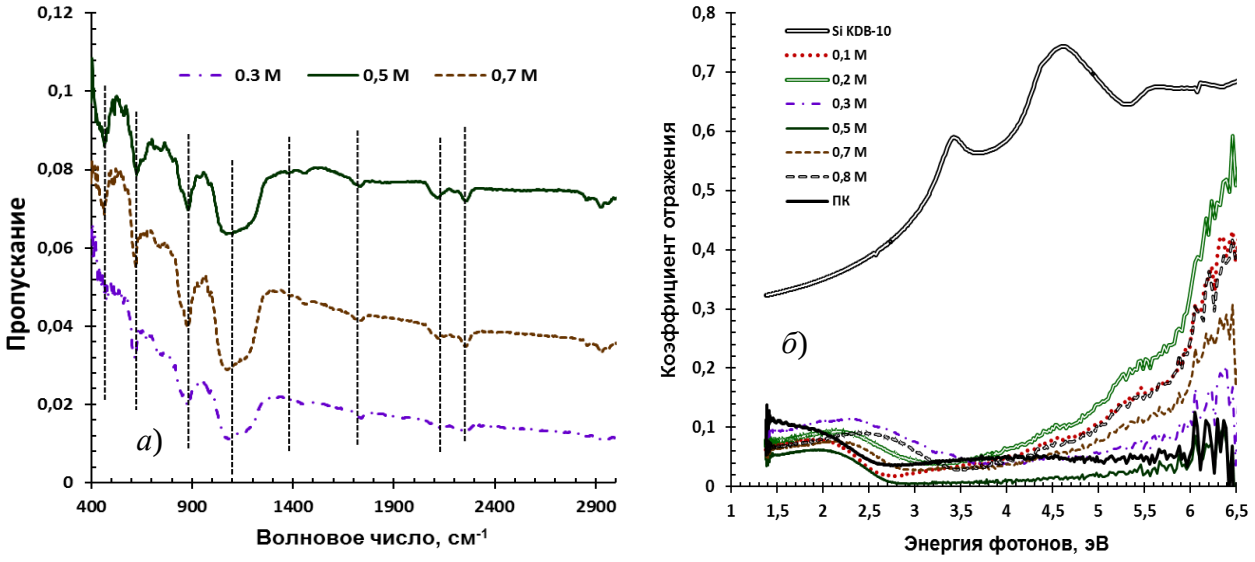


Рис. 8. *а*) – Фурье-спектры пропускания части образцов ПК-Fe и эталона ПК в области фононных колебаний; *б*) – спектры отражения в области первых межзонных переходов от монокристаллического кремния, ПК-Fe и эталона ПК после 90 дней хранения на воздухе

Рассмотрим спектры отражения (рис. 8, *б*) в области видимого и ультрафиолетового света для серии образцов ПК-Fe после длительного хранения в течение 90 дней на воздухе. На рис. 8, *б* видно, что образцы ПК до и после обработки в нитрате железа сильно теряют в величине коэффициента отражения по сравнению с монокристаллическим кремнием, что связано с потерей большой части материала при анодном окислении. Увеличение отражения в области выше 4,5 эВ, как и в случае с ПК-Li (рис. 4, *б*), связано с особенностями регистрации спектров отражения с использованием интегрирующей сферы и регистрации также дополнительно сигнала ФЛ при возбуждении ее в слое ПК. При прямом сравнении спектров отражения (рис. 8, *б*) и спектров ФЛ при сроке хранения в 90 дней (рис. 6, *а*) для образцов 0,1М; 0,2М и 0,8М такая корреляция хорошо видна. Максимальным коэффициентом отражения в диапазоне энергий фотонов 1,4 – 3,5 эВ обладает образец 0,3М с максимальным «голубым» сдвигом максимума пика ФЛ (табл. 2). При этом он выше, чем для необработанного ПК. Выше, чем у необработанного ПК, имеют отражение в части спектра образцы 0,2М и 0,8М. Но их коэффициент отражения меньше, чем у образца ПК-Fe 0,3М. Такое поведение соответствует росту на поверхности ПК разных толщин слоя железа при обработке в нитрате железа в зависимости от его концентрации, а учитывая различный спектральный состав ФЛ, еще и неоднородность слоя адсорбированного железа.

Основной рабочей гипотезой, с учетом опыта адсорбции атомов переходных и щелочных металлов на пористом кремнии [2 – 4, 11, 12], является формирование при малых концентрациях нитрата железа (0,1М – 0,2М) адсорбированного монослоя железа со связями Si-O-Fe. При увеличении молярной концентрации нитрата железа от 0,3М до 0,5М происходит формирование долей монослоя железа с уменьшенным количеством связей Si-O-Fe, а также формирование нанометровых кластеров железа, которые непрозрачны для света в видимом диапазоне. Последнее приводит также к существенному снижению интенсивности ФЛ от ПК за счет поглощения излучения лазера в нанокластерах железа. Причиной «голубого» сдвига является неполное покрытие железом нанокристаллитов внутри слоя ПК или на поверхности, их дальнейшее окисление при длительном хранении.

Второй гипотезой является предположение, что при достижении концентрации нитрата железа до 0,7М – 0,8М адсорбция железа протекает более быстро и равномерно, что приводит к образованию сначала большой плотности связей Si-O-Fe, а затем некоторого количества кластеров железа поверх полного монослоя. В этом случае частично снижается интенсивность пиков ФЛ за счет поглощения части лазерного излучения в адсорбированном слое железа, а «красный» сдвиг пиков ФЛ (рис. 6, *а*) можно объяснить отсутствием дополнительного окисления нанокристаллов ПК, защищенного слоем железа, и уменьшением вклада в спектр ФЛ от нанокристаллов кремния с меньшими размерами. То есть речь идет об относительном уменьшении доли нанокристаллов кремния с меньшими размерами за счет снижения темпов их окисления и росте вклада в спектр ФЛ от кластеров большего размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительные исследования воздействия водных растворов LiBr и $Fe(NO_3)_3$ при погружении в них слоев пористого кремния на стабилизацию и усиление сигналов фотолюминесценции показали, что в период хранения до 150 дней наблюдается заметное увеличение интенсивности ФЛ для выбранных концентраций водных растворов.

Установлено, что существует ряд концентраций солей лития и железа, которые обеспечивают максимальное увеличение интенсивности ФЛ. В случае водного раствора LiBr эти концентрации варьируются от 1/2 до 1/3 предельной растворимости (S) LiBr в воде при сроках хранения от 90 до 150 дней. В процессе хранения в дополнение к увеличению интенсивности ФЛ наблюдается синее смещение пика ФЛ, что соответствует частичному уменьшению размеров нанокристаллов в слое ПК, например, из-за проникновения ионов лития в нижележащие НК. Однако при меньших концентрациях LiBr (S/4 и S/10)

наблюдается сложный характер изменения энергетического положения пика ФЛ (увеличение, либо уменьшение), что отражает перераспределение вкладов в сигнал ФЛ от малых и больших НК в слое ПК при увеличении времени хранения до 150 дней. Когда слой ПК погружался в раствор нитрата железа, наблюдалась также концентрационная зависимость интенсивности пика ФЛ. Наивысшая интенсивность и отсутствие сдвига максимума пика ФЛ при длительном хранении наблюдались для образца 0,2М, что связано с полным поверхностным покрытием ионами железа с образованием связей Si-O-Fe и блокированием окисления НК в слое ПК. При промежуточной концентрации (0,3М) наблюдалась минимальная интенсивность ФЛ с «голубым» сдвигом максимума пика ФЛ, что связано с неполным покрытием атомами железа, поверхности за счет кластерообразования, снижения плотности связей Si-O-Fe и частичного окисления свободного от атомов железа слоя пористого кремния. С увеличением концентрации железа до 0,7М – 0,8М поверхность полностью покрыта связями Si-O-Fe, что обеспечивает стабилизацию размеров НК в слое ПК, а сформированные объемные кластеры железа отражают часть падающего излучения и частично уменьшают интенсивность пика ФЛ по сравнению с концентрацией 0,2М. Оптимальными концентрациями для пассивации пористого кремния методом погружения в растворы солей являются: LiBr с концентрацией S/2 и $Fe(NO_3)_3$ с мольной концентрацией 0,2М.

Работа выполнена с финансовой поддержкой государственного бюджета по теме ИАПУ ДВО РАН в 2018 году (№ 0262-2018-0019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao W., White J. M. Dramatically improving polymer light-emitting diode performance by doping with inorganic salt // Applied Physics Letters, 2005, vol. 87, iss. 10, pp. 103503.

2. Rahmani M., Moadhen A., Zaibi M.-A., Elhouichet H., Oueslati M. Photoluminescence enhancement and stabilization of porous silicon passivated by iron // Journal of Luminescence, 2008, vol. 128, iss. 11, pp. 1763-1766.

3. Zhu D., Chen Q., Zhang Y. Transport properties in iron-passivated porous silicon // Applied Surface Science, 2002, vol. 191, iss. 1-4, pp. 218-222.

4. Lee D. Y., Park J. W., Leem J. Y., Kim J. S., Kang S. K., Son J. S., Kang H. B., Mun Y. H., Lee D. K., Kim D. H., Bae I. H. Strong and stable red photoluminescence from porous silicon prepared by Fe-contaminated silicon // Journal of Crystal Growth, 2004, vol. 260, iss. 3-4, pp. 394-399.

5. Yan D. T., Galkin N. G. On the mechanism of luminescence from porous silicon nanostructures // Optics and Spectroscopy, 2015, vol. 119, iss. 5, pp. 766-769.

6. Canham L. T., Houlton M. R., Leong W. Y., Pickering C., Keen J. M. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature // Journal of Applied Physics, 1991, vol. 70, iss. 1, pp. 422.

7. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // Surface Science Reports, 2000, vol. 38, iss. 1-3, pp. 1-126.

8. Garbanyuk T. I., Evtukh A. A., Litovchenko V. G., Solnsev V. S., Pakhlov E. M. Porous silicon microstructure and composition characterization depending on the formation conditions // Thin Solid Films, 2006, vol. 495, iss. 1-2, pp. 134-138.

9. Parler C. M., Ritter J. A., Amiridis M. D. Infrared spectroscopic study of sol–gel derived mixed-metal oxides // Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, vol. 279, iss. 2-3, pp. 119-125.

10. Hamadache F., Renaux C., Duvail J.-L., Bertrand P. Interface investigations of iron and cobalt metallized porous silicon: AES and FTIR analyses // Physica Status Solidi (a), 2003, vol. 197, iss. 1, pp. 168-174.

11. Li X. J., Zhu I. De, Chen Q. W., Zhang Y. H. Strong- and nondegrading-luminescent porous silicon prepared by hydrothermal etching // Applied Physics Letters, 1999, vol. 74, iss. 3, pp. 389.

12. Haddadi I., Amor S. B., Bousbih R., Whibi S. E., Bardaoui A., Dimassi W., Ezzaouia H. Metal deposition on porous silicon by immersion plating to improve photoluminescence properties // Journal of Luminescence, 2016, vol. 173, pp. 257-262.

EFFECT OF IMMERSION OF THE POROUS SILICON LAYER IN AQUEOUS SOLUTIONS OF LITHIUM BROMIDE AND IRON NITRATE ON THE STABILITY AND INTENSITY OF PHOTOLUMINESCENCE

[1]Galkin N. G., [2]Yan D. T., [1]Galkin K. N., [1]Bozhenko M. V.

[1]Institute of Automation and Control Processes of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

[2] Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russia

SUMMARY. The salts of lithium bromide (LiBr) and iron nitrate ($Fe(NO_3)_3$) are characterized by a considerable degree of dissociation in aqueous solutions and high reactivity. The interaction of porous silicon with aqueous solutions of LiBr and $Fe(NO_3)_3$ with different concentrations leads to the penetration of metal ions into pores in silicon, the formation of metallic coatings of various thicknesses, to an increase in the photoluminescence intensity of PCs and to an improvement in the passivation of the PC surface, which are necessary for the creation of optoelectronic devices based on porous silicon. Since LiBr and $Fe(NO_3)_3$ are very common and not expensive chemical reagents, the processes involving them with the stabilization of porous silicon can be widely used in technology. However, comparative studies of passivation of porous silicon in two types of aqueous solutions of these salts have not been carried out and the issues of long-term storage have not been investigated. In this paper, comparative studies of the effect of aqueous solutions of LiBr and $Fe(NO_3)_3$ on immersing porous silicon (PS) layers in them on the stabilization and amplification of photoluminescence signals were carried out. It is shown that during the storage period up to 150 days there is a noticeable increase in the intensity of PL for the selected concentrations of aqueous solutions. It was established that there are a number of concentrations of lithium and iron salts that provide the maximum increase in PL intensity. In the case of an aqueous solution of LiBr, these concentrations range from 1/2 to 1/3 of the limiting solubility (S) of LiBr in water at storage times of 90 to 150 days. In the storage process, in addition to an increase in the PL intensity, a blue shift of the PL peak is observed, which corresponds to a partial decrease in the dimensions of the nanocrystals (NCs) in the PS layer, for example, due to the penetration of lithium ions into the underlying NCs. However, at a lower concentration of LiBr (S/4 and S/10), a complex change in the energy position of the PL peak (increase or decrease) is observed, which reflects the redistribution of the PL contributions from small and large NCs in the PS layer with an increase in storage time to 150 days. When the PS layer was immersed in the solution of iron nitrate, the concentration dependence of the intensity of the PL peak was also observed. The highest intensity and the absence of a shift in the maximum of the PL peak during prolonged storage were observed for the sample of 0.2 Mole concentration, which is associated with total surface coverage of iron ions with the formation of Si-O-Fe bonds and blocking the oxidation of NCs in the PS layer. At an intermediate concentration (0.3 Mole), the minimum PL intensity was observed with the "blue" shift of the maximum of the PL peak, which is due to the incomplete coating of iron atoms, the surface due to cluster formation, reduction of the Si-O-Fe bond density and partial oxidation of the porous silicon free of iron atoms. With an increase in the iron concentration to 0.7-0.8 Mole, the surface is completely covered with Si-O-Fe bonds, which ensures the stabilization of the NCs dimensions in the PS layer, and the formed bulk iron clusters reflect a part of the incident radiation and partially reduce the intensity of the PL peak in comparison with the 0.2 Mole concentration. Optimal concentrations for passivation of porous silicon by immersion in solutions of salts are: LiBr with a concentration of S/2 and $Fe(NO_3)_3$ with a molar concentration of 0.2 Mole.

KEYWORDS: porous silicon, lithium bromide, iron nitrate, immersion, storage, photoluminescence.

REFERENCES

1. Zhao W., White J. M. Dramatically improving polymer light-emitting diode performance by doping with inorganic salt. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, iss. 10, pp. 103503. https://doi.org/10.1063/1.2035319

2. Rahmani M., Moadhen A., Zaibi M.-A., Elhouichet H., Oueslati M. Photoluminescence enhancement and stabilization of porous silicon passivated by iron. *Journal of Luminescence*, 2008, vol. 128, iss. 11, pp. 1763-1766. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.04.003

3. Zhu D., Chen Q., Zhang Y. Transport properties in iron-passivated porous silicon. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 191, iss. 1-4, pp. 218-222. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00193-9

4. Lee D. Y., Park J. W., Leem J. Y., Kim J. S., Kang S. K., Son J. S., Kang H. B., Mun Y. H., Lee D. K., Kim D. H., Bae I. H. Strong and stable red photoluminescence from porous silicon prepared by Fe-contaminated silicon. *Journal of Crystal Growth*, 2004, vol. 260, iss. 3-4, pp. 394-399. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.09.008

5. Yan D. T., Galkin N. G. On the mechanism of luminescence from porous silicon nanostructures. *Optics and Spectroscopy*, 2015, vol. 119, iss. 5, pp. 766-769. https://doi.org/10.1134/S0030400X15110272

6. Canham L. T., Houlton M. R., Leong W. Y., Pickering C., Keen J. M. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 70, iss. 1, pp. 422. https://doi.org/10.1063/1.350293

7. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 2000, vol. 38, iss. 1-3, pp. 1-126. https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00012-6

8. Garbanyuk T. I., Evtukh A. A., Litovchenko V. G., Solnsev V. S., Pakhlov E. M. Porous silicon microstructure and composition characterization depending on the formation conditions. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 495, iss. 1-2, pp. 134-138. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.188

9. Parler C. M., Ritter J. A., Amiridis M. D. Infrared spectroscopic study of sol-gel derived mixed-metal oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, vol. 279, iss. 2-3, pp. 119-125. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00401-4

10. Hamadache F., Renaux C., Duvail J.-L., Bertrand P. Interface investigations of iron and cobalt metalized porous silicon: AES and FTIR analyses. *Physica Status Solidi (a)*, 2003, vol. 197, iss. 1, pp. 168-174. https://doi.org/10.1002/pssa.200306494

11. Li X. J., Zhu I. De, Chen Q. W., Zhang Y. H. Strong- and nondegrading-luminescent porous silicon prepared by hydrothermal etching. *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 74, iss. 3, pp. 389. https://doi.org/10.1063/1.123080

12. Haddadi I., Amor S. B., Bousbih R., Whibi S. E., Bardaoui A., Dimassi W., Ezzaouia H. Metal deposition on porous silicon by immersion plating to improve photoluminescence properties. *Journal of Luminescence*, 2016, vol. 173, pp. 257-262. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.01.020

Галкин Николай Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научно-образовательной и инновационной деятельности ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 310421, e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

Ян Дмитрий Тхякбонович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ДВГУПС, тел. 7 914-547-81-83, e-mail: dmitry_yan@mail.ru

Галкин Константин Николаевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: galkinkn@iacp.dvo.ru

Боженко Михаил Викторович, аспирант лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, e-mail: bozhenko_m_v@bk.ru

УДК 662.612.12+662.612.15

МЕТОД РАСЧЕТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНИЦ НЕСТАБИЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ГАЗОПОРШНЕВЫХ УСТАНОВКАХ

ДИДЕНКО В. Н., ФАХРАЗИЕВ И. И., МЕРЗЛЯКОВА К. С.

Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова,
426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

АННОТАЦИЯ. Разработан метод расчетного определения степеней сжатия природного газа на границах трех областей: бездетонационной, с нестабильной и гарантированной детонацией. Детонация газа в цилиндре газопоршневой установки рассматривается как одновременное воспламенение всей сжимаемой газовой смеси при достижении температуры самовоспламенения. Полагается, что температура самовоспламенения природного газа с высоким содержанием метана (96-98 % по объему) полностью определяется температурой самовоспламенения метана. Температура газо-воздушной смеси при ее сжатии определялась по уравнению политропы с учетом необратимости реальных процессов. Границы области нестабильной детонации графически находились как точки пересечения кривой изменения температуры при сжатии газовой смеси с кривыми верхнего и нижнего пределов температуры самовоспламенения этой смеси при различных степенях сжатия. Рассмотрены два случая задания зависимости верхнего и нижнего пределов температуры самовоспламенения: с использованием формулы Н.Н.Семенова и известной опытной кривой температуры самовоспламенения углеводородных газов при различных давлениях. В первом случае получено хорошее согласование расчетных и опытных значений степеней сжатия, ограничивающих область с нестабильной детонацией. Во втором случае дополнительно полагалось, что кривые верхнего и нижнего пределов температуры самовоспламенения эквидистантны при всех степенях повышения давления сверх атмосферного. В этом случае расчеты хорошо согласуются с опытными значениями по бездетонационным степеням сжатия и удовлетворительно – по размеру области с нестабильной детонацией.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: газопоршневая установка, детонация, природный газ, температура самовоспламенения, степень сжатия, показатель политропы, необратимость.

Интерес авторов к вопросам детонации смесей углеводородов с воздухом обусловлен проводимыми в ИжГТУ исследованиями по утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) на месторождениях Удмуртской Республики. Наиболее рациональный способ утилизации ПНГ в условиях Удмуртии – это использование его в качестве топлива для газопоршневых установок (ГПУ) при выработке электроэнергии [1]. Главной проблемой такого применения ГПУ является детонация газовоздушной смеси при некоторых режимах ее сжатия. Газовое топливо, по сравнению с жидким, как правило, имеет более высокую температуру самовоспламенения, поэтому допускает большие степени сжатия, чем у двигателей внутреннего сгорания (ДВС), работающих по циклу Отто. По этой причине считается целесообразным перевод на газовое топливо дизельных двигателей с дооснащением их системой искрового зажигания и некоторым уменьшением степени сжатия. Последнее достигается увеличением объема цилиндра за счет выточек в поршне и в головке цилиндра. Причиной детонации в ГПУ является одновременное самовоспламенение газо-воздушной смеси по всему объему, происходящее вследствие повышения температуры смеси при ее сжатии до температуры самовоспламенения. Температура самовоспламенения газа не является его физико-химической постоянной, так как зависит от различных факторов [2 – 3]. Но анализ опытных данных, в частности представленных в табл. 1, показывает, что влияние этих факторов на температуру самовоспламенения углеводородных газов укладывается в определенные температурные границы.

Таблица 1

Границы температуры самовоспламенения некоторых углеводородных газов при атмосферном давлении*

Температура самовоспламенения, °C	Газ				
	Метан CH_4	Этан C_2H_6	Пропан C_3H_8	Бутан C_4H_{10}	Пентан C_5H_{12}
t_{CB}^{H}	545	530	504	430	284
t_{CB}^{B}	800	694	588	570	510

* $P_{ATM} = 0{,}101325$ МПа [4].

Таким образом, можно ввести понятие о нижнем и верхнем пределах температуры самовоспламенения углеводородных газов. Из всех углеводородов, входящих в состав природного газа, метан имеет самый высокий верхний предел температуры самовоспламенения (800 °C). Основным компонентом природного газа является метан (96 – 98 % по объему), температура самовоспламенения которого исследована достаточно хорошо. Достоверное определение температуры самовоспламенения смеси углеводородных газов произвольного состава возможно только в специальных опытах, поэтому для расчетного определения границ бездетонационного сжатия природного газа полагалось, что его физико-химические свойства полностью соответствуют метану. Авторами были выполнены расчеты по определению температуры самовоспламенения метана при атмосферном давлении с использованием известных формул тепловой теории самовоспламенения газов [5]:

$$\Theta_B = 0{,}6 \cdot \exp(0{,}04 \cdot Arr), \qquad (5 < \mathrm{Arr} < 10); \tag{1}$$

$$\Theta_B = \frac{T_{CB}}{T_A}, \tag{2}$$

$$Arr = \frac{E}{R \cdot T_A}, \tag{3}$$

где Θ_B – безразмерная температура самовоспламенения; T_A – адиабатная температура горения, К; T_{CB} – температура самовоспламенения, К; Arr – критерий Аррениуса; E – эффективная энергия активации предпламенных реакций; R – универсальная газовая постоянная.

Эффективная энергия активации предпламенных реакций в смесях метана с воздухом принималось значением $E = 124024$ кДж/кмоль [6]. При P_{ATM} получено расчетное значение температуры самовоспламенения метана $t_{CB} = 1694$ °C, в несколько раз превосходящее опытные значения (545 – 800 °C). Таким образом, определение T_{CB} по формулам тепловой теории самовоспламенения дает плохое количественное согласование с имеющимися опытными данными, что объясняется проявлением цепного механизма самовоспламенения углеводородных газов. Как показывают опыты, температура самовоспламенения углеводородных газов существенно зависит от давления. При повышении давления температура самовоспламенения снижается, так как сближение молекул реагирующих газов между собой и увеличение числа столкновений между ними в единицу времени приводит к увеличению скорости реакций воспламенения.

Для учета влияния давления на T_{CB} академиком Н.Н. Семеновым, предложена зависимость [7]:

$$\ln \frac{P_{CB}}{T_{CB}^2} \approx \frac{E}{2RT_{CB}} + B, \tag{4}$$

где B – постоянная величина, зависящая от состава смеси и условий теплоотдачи; P_{CB} – давление газо-воздушной смеси при самовоспламенении, МПа.

В уравнении (4) постоянная B определялась по опытным значениям температуры самовоспламенения метана при атмосферном давлении (табл. 1).

Для нижнего и верхнего пределов температуры самовоспламенения метана получены соответственно значения B = -23,20 и B = -24,82.

На рис. 1 приведены кривые нижнего и верхнего пределов температуры самовоспламенения метана при различных степенях сжатия, построенные соответственно из начальных точек с координатами ($\varepsilon = 1$, $t_{CB} = 545\,^{\circ}\mathrm{C}$) и ($\varepsilon = 1$, $t_{CB} = 800\,^{\circ}\mathrm{C}$) по преобразованному уравнению (4):

$$T_{CB} \approx \frac{E}{2R\left[Ln\left(\varepsilon^n \frac{P_{ATM}}{T_{CB}^2} \right) - B \right]}. \tag{5}$$

Здесь ε – степень сжатия газа:

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2},$$

где V_1 – начальный объем газа при сжатии (объем цилиндра); V_2 – конечный объем газа при сжатии (объем камеры сгорания).

Связь между степенью сжатия ε газа от начального давления P_1 до конечного P_2 определяется соотношением (6):

$$\varepsilon = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{n}} = \left(\frac{P_2}{P_{ATM}} \right)^{\frac{1}{n}}, \tag{6}$$

где n – показатель политропы сжатия.

Величина показателя политропы сжатия в ГПУ, зависит от принятой системы охлаждения цилиндра, времени теплообмена, обусловленного частотой вращения коленчатого вала, конструктивных особенностей двигателя и теплопроводности материалов поршня, головки цилиндров и гильзы, продолжительностью непрерывной работы ГПУ и т.д. В табл. 2 приведены значения политропы сжатия, взятые из различных источников.

Таблица 2

Значения показателя политропы сжатия

Предельные значения n	Источник		
	[8 – 9]	[10]	[11]
$n_{\min}$	1,35	1,37	1,34
$n_{\max}$	1,38	1,39	1,36

Значения политропы сжатия, приведенные в табл. 2, соответствуют работе газового двигателя с полной нагрузкой и при максимальной частоте вращения коленчатого вала. В режиме холодного запуска показатель политропы сжатия будет уменьшаться.

Учет необратимости реального процесса политропного сжатия газовоздушной смеси в цилиндре ДВС при расчете конечной температуры сжатия производился по формуле (7):

$$T_{2необр} = \frac{T_1}{1 + \frac{1}{\varepsilon^{n-1}} - \eta_{oi}^{ц}}, \text{К}. \tag{7}$$

Эта формула следует из известных соотношений для температуры в политропном процессе, термического КПД обратимых и необратимых циклов ДВС:

$$T_2 = T_1 \cdot \varepsilon^{n-1}, \text{К}, \tag{8}$$

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{n-1}}, \tag{9}$$

$$\eta^{необр} = \eta_t \cdot \eta_{oi}^{ц}, \tag{10}$$

где T_1, T_2 – начальная и конечная температура сжатия газа, К; $\eta_t, \eta^{необр}$ – термические КПД обратимого и необратимого циклов Отто; $\eta_{oi}^{ц}$ – внутренний относительный КПД цикла ($\eta_{oi}^{ц} \le 1$).

Температура газа в конце необратимого политропного сжатия также может быть выражена через степень повышения давления при сжатии λ:

$$\lambda = \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_2}{P_{ATM}}, \tag{11}$$

$$T_{2необр} = T_1 \cdot \left(1 + \frac{\lambda^{\frac{n-1}{n}} - 1}{\eta_{oi}^{ц}} \right), \text{К}. \tag{12}$$

На рис. 1 точки пересечения кривых верхнего и нижнего пределов температуры самовоспламенения метана с температурными кривыми политропного сжатия ограничивают слева и справа область ε с нестабильной детонацией. Так при показателе политропы $n = 1,36$ и $\eta_{oi}^{ц}$ = 0,95 область с нестабильной детонацией ограничивается значениями ε = 9 и ε = 12,8. При $\varepsilon < 9$ детонация при сжатии газа отсутствует, при $\varepsilon \ge 12,8$ детонация будет всегда, а в интервале от $\varepsilon = 9$ до $\varepsilon = 12,8$ детонация будет нестабильной. Нестабильность детонации объясняется влиянием факторов, приводящих к разнообразию опытных значений температуры самовоспламенения.

В работе [12] опытным путем установлено, что при степенях сжатия до $\varepsilon = 9$ в газовом ДВС обеспечивается заведомо бездетонационное сгорание топлива. В работе [13] при конвертации дизельного двигателя в безнаддувный газовый экспериментально установлено, что максимальные значения степени сжатия без детонации находится в пределах от $\varepsilon = 9$ до $\varepsilon = 12,4$. Эти опытные данные хорошо согласуются с результатами расчетов, приведенными выше.

Из анализа результатов расчетов также сделан вывод о том, что все факторы, уменьшающие величину показателя политропы сжатия, способствуют увеличению значения максимальной бездетонационной степени сжатия и расширению области ε с нестабильной детонацией. Уменьшению показателя политропы сжатия в ГПУ способствует улучшение охлаждения цилиндра, уменьшение времени теплообмена за счет увеличения частоты вращения коленчатого вала, изготовление поршня, головки цилиндров и гильзы из материалов с высокой теплопроводностью, уменьшение времени непрерывной работы ГПУ и т.д.

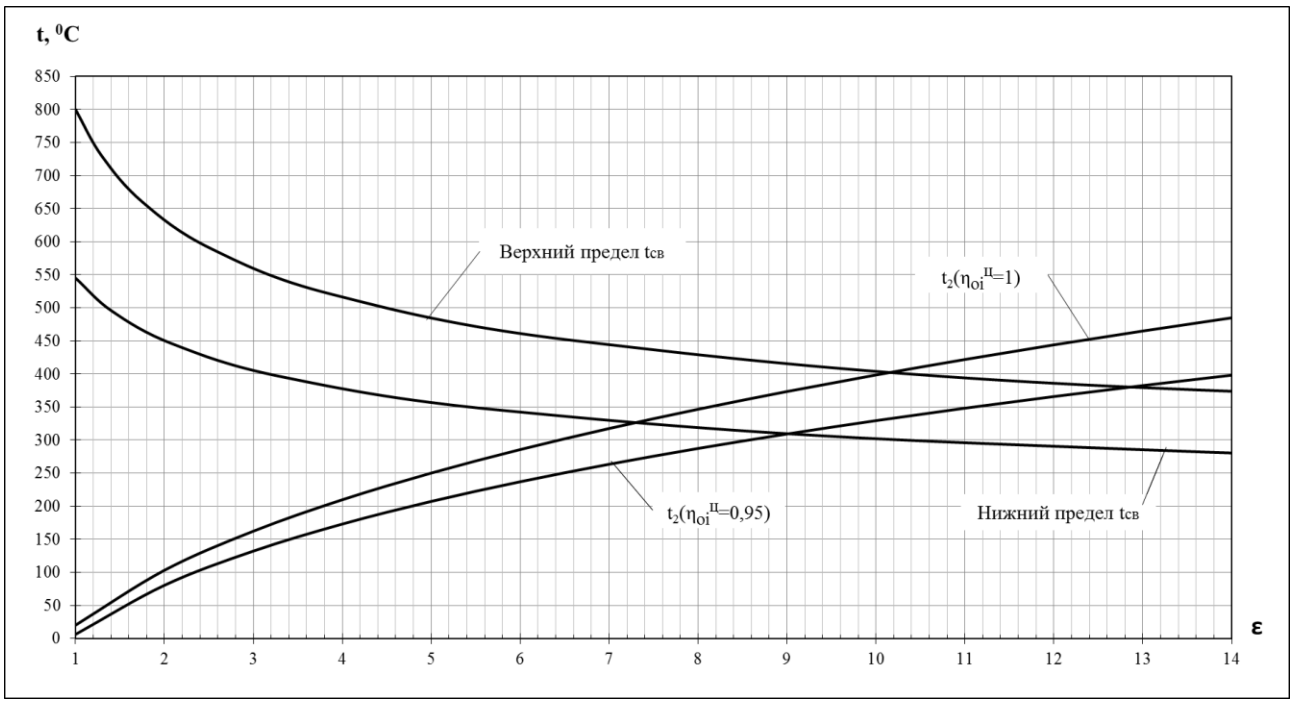


Рис. 1. Определение границ нестабильной детонации природного газа с использованием формулы Н.Н. Семенова [7]. ($n = 1,36$, $\eta_{oi}^{u} = 1$ и $\eta_{oi}^{u} = 0,95$)

В работах [2 – 3] приводится пограничная кривая области самовоспламенения смеси углеводородных газов с воздухом, полученная в опытах при различных давления смеси (рис. 2). На этом рисунке область самовоспламенения лежит выше кривой ABCDEF.

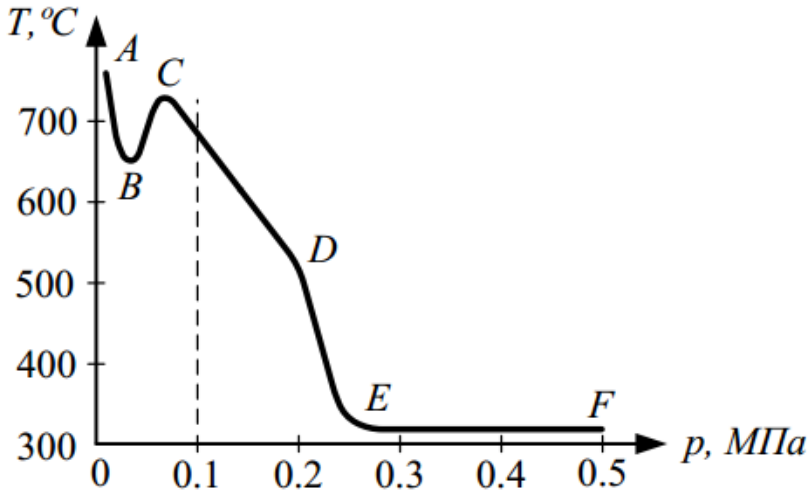


Рис. 2. Экспериментальная пограничная кривая области самовоспламенения углеводородных газов в зависимости от давления смеси [2]

В предлагаемом методе определения границ нестабильной детонации кривая ABCDEF рассматривается как универсальный нижний предел температуры самовоспламенения углеводородных газов. Для удобства анализа, пограничная кривая ABCDEF перестраивалась в координатах t – ε (температура – степень сжатия) с использованием соотношения (6). Для построения кривой верхнего предела температуры самовоспламенения потребовались дополнительные предположения. Из графиков на рис. 1, полученных с использованием формулы Н.Н. Семенова, следует, что кривая верхнего предела температуры самовоспламенения располагается выше расчетной кривой нижнего предела, не

эквидистантна ей, но имеет такой же характер. Для конкретизации характера расположения этой кривой по отношению к экспериментальной кривой нижнего предела температуры самовоспламенения было сделано предположение об их эквидистантности. На рис. 3 кривая верхнего предела температуры воспламенения построена из начальной точки с координатами ($\varepsilon = 1$ и $t = 800$ °C) эквидистантна кривой универсального нижнего предела температуры самовоспламенения углеводородных газов.

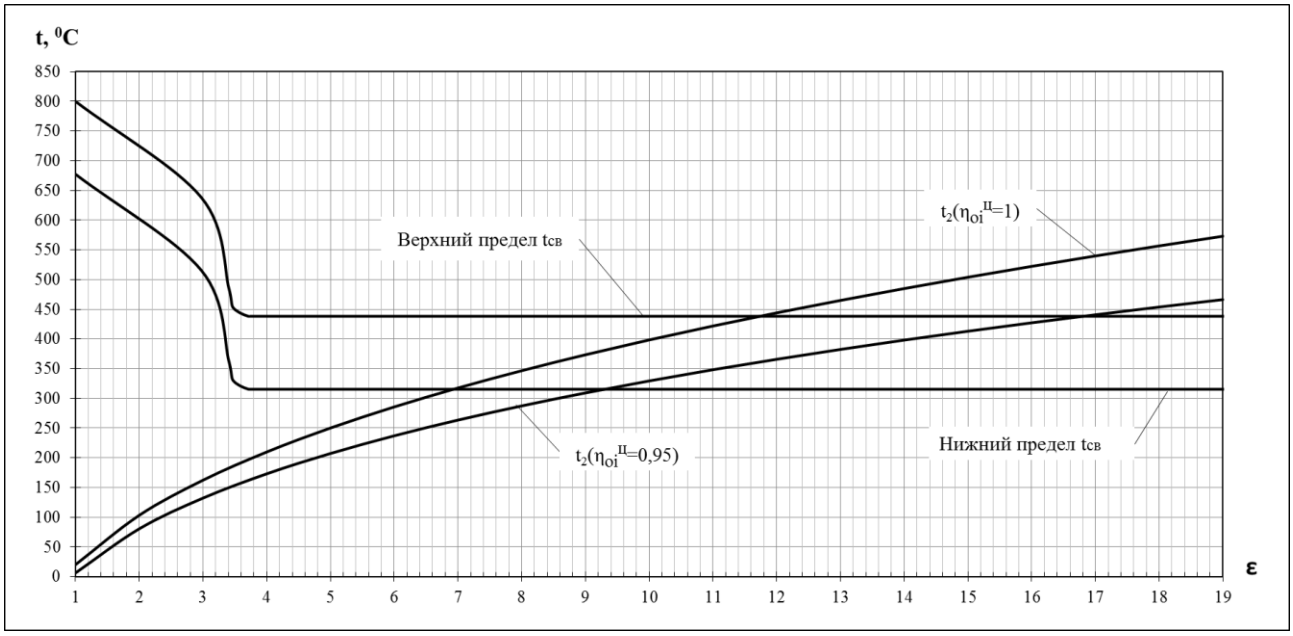


Рис. 3. Определение границ нестабильной детонации природного газа с использованием экспериментальной пограничной кривой области самовоспламенения углеводородных газов в зависимости от давления смеси [2]. ($n = 1,36$, $\eta_{oi}^{u} = 1$ **и** $\eta_{oi}^{u} = 0,95$)

Из рис. 3 следует, что при сжатии углеводородных газов с показателем политропы $n = 1,36$ и η_{oi}^{u} = 0,95, границами области с нестабильной детонацией являются значения $\varepsilon = 9$ и $\varepsilon = 16,6$. При $\varepsilon < 9$ детонация исключена, в интервале от $\varepsilon = 9$ до $\varepsilon = 16,6$ детонация возможна, а при $\varepsilon > 16,6$ детонация будет всегда.

Таким образом, результаты расчетов с использованием экспериментальной пограничной кривой области самовоспламенения углеводородных газов [2] хорошо согласуются с опытными данными [12, 13] по значению ε начала детонации и удовлетворительно – по протяженности области ε с нестабильной детонацией. Если использовать только часть экспериментальной пограничной кривой области самовоспламенения углеводородных газов, соответствующую степеням сжатия $\varepsilon \geq 4$, характерным для ГПУ, то значения ε, ограничивающие область с нестабильной детонацией, определяются по формуле (13) при $T_{2необр} = 588,55$ К и $T_{2необр} = 711,25$ К:

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{\frac{T_1}{T_{2необр}} - 1 + \eta_{oi}^{u}} \right)^{\frac{1}{n-1}}, \text{ К} \qquad (13)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен механизм детонации, заключающийся в одновременном воспламенении всего объема газа, равномерно нагретого до определенной для данного давления температуры самовоспламенения. На примере метана показано плохое количественное согласование значения температуры самовоспламенения, рассчитанной по формулам тепловой теории воспламенения, с имеющимися опытными данными. Это объясняется доминированием цепного механизма развития химических реакций при воспламенении газа над тепловым. Разработан метод расчетного определения значений степени сжатия природного газа с содержанием метана $96-98\,\%$ по объему для границ трех областей: бездетонационной, с нестабильной детонацией и с гарантированной (100%-ной) детонацией. На основании анализа имеющихся опытных данных введено понятие верхнего и нижнего пределов температуры воспламенения. Разогрев газовой смеси в ГПУ описывается уравнением необратимого политропного сжатия с показателем политропы $n=1,35-1,39$. Уменьшение величины показателя политропы сжатия, способствует увеличению значения максимальной бездетонационной степени сжатия и расширению области ε с нестабильной детонацией.

Рассмотрены два случая задания зависимости нижнего предела температуры воспламенения от степени сжатия с использованием формулы Н.Н. Семенова и по экспериментальной пограничной кривой области самовоспламенения углеводородных газов при различных давлениях смеси. В первом случае получено хорошее согласование расчетных и опытных значений степени сжатия на границах области с нестабильной детонацией. Во втором случае предполагалась эквидистантность кривых верхнего и нижнего пределов температуры самовоспламенения газа при всех степенях сжатия, начиная с единицы. При этом допущении результаты расчетов хорошо согласуются с опытными данными по значению максимальной степени бездетонационного сжатия и удовлетворительно – по значениям степени сжатия на границах области с нестабильной детонацией.

Следующей задачей на пути определения областей нестабильной детонации смесей ПНГ с воздухом в ГТУ должна стать разработка методики расчетного определения температуры самовоспламенения произвольных смесей углеводородных газов при различных степенях сжатия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фахразиев И. И., Мерзлякова К. С., Диденко В. Н. Исследование возможности применения газотурбинных установок для утилизации попутного нефтяного газа с высоким содержанием азота на нефтяных месторождениях Удмуртской Республики // Интеллектуальные системы в производстве. 2017. Т. 15, № 4. С. 109-118.

2. Архипов В. А., Синогина Е. С. Горение и взрывы. Опасность и анализ последствий: Учебное пособие. Томск: Изд-во ТГПУ, 2007. 124 с.

3. Демидов П. Г., Саушев В. С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. М.: РИО Высшей инженерной пожарно-технической школы МВД СССР, 1975. 280 с.

4. Земенков Ю. Д., Васильев Г. Г., Дудин С. М. Справочник инженера по эксплуатации нефтегазопроводов и продуктопроводов: Учебно-практическое пособие. М.: Инфра-Инженерия, 2006. 928 с.

5. Померанцев В. В., Арефьев К. М., Ахмедов Д. Б., Конович М. Н., Корчунов Ю. Н., Рундыгин Ю. А., Шагалова С. Л., Шестаков С. М. Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Энергоатомиздат, 1986. 312 с.

6. Диденко В. Н., Варфоломеева О. И., Касимов Р. З. Воспламенение природного газа: учебно-методическое пособие по выполнению курсовой работы по дисциплинам «Физико-химические основы горения топлива» и «Теория горения и взрыва» для направления 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника». Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2013. 24 с.

7. Семенов Н. Н. Цепные реакции. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука. 1986. 535 с.

8. Кадыров С. М., Никитин С. Е. Автомобильные и тракторные двигатели: Учебник для студентов технических вузов / под ред. А.А. Муталибова. Ташкент: Укитувчи, 1990. 488 с.

9. Луканин В. Н. Двигатель внутреннего сгорания. В 3 кн. Кн. 1. Теория рабочих процессов: Учебник для вузов / 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2005. 479 с.

10. Гаврилов А. А., Игнатов М. С., Эфрос В. В. Расчет поршневых двигателей внутреннего сгорания. Ч. 1. Расчет циклов и нагрузок, действующих в кривошипно-шатунном механизме: Учебное пособие. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2002. 142 с.

11. Филькин Н. М., Музафаров Р. С. Тепловой, кинематический и динамический расчеты четырехтактных поршневых автотракторных двигателей: Учебно-методическое пособие по выполнению студентами курсовой работы по дисциплинам "Рабочие процессы и расчет механизмов автомобилей", "Основы расчета и эксплуатации автотракторных двигателей" направлений "Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов" и "Наземные транспортно-технологические средства" профиля "Автомобили и автомобильное хозяйство". Ижевск: Изд-во ИжГТУ им. М. Т. Калашникова, 2015. 30 с.

12. Кузьменко А. П. Улучшение показателей малолитражного газового двигателя с искровым зажиганием за счёт выбора параметров, определяющих процесс сгорания: Автореф. дис. канд. техн. наук. Харьков, 2012. 20 с.

13. Абрамчук Ф. И., Грицюк А. В., Кабанов А. Н., Бойчук М. В. Выбор и обоснование степени сжатия газового двигателя, конвертированного с дизеля 4ДТНА1 // Автомобильный транспорт (Харьков), 2014. № 34. С. 49-54 с.

METHOD OF CALCULATING DEFINITION OF BORDERS OF UNSTABLE DETONATION OF NATURAL GAS IN GAS-STANDING INSTALLATIONS

Didenko V. N., Fakhraziev I. I., Merzlyakova K. S.

Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. A method has been developed for calculating the values of the compression ratio of a natural gas for the boundaries of three isolated regions: a non-detonation, unstable detonation and guaranteed (100%) detonation. The detonation of gas in the cylinder of a gas piston unit is considered as the simultaneous ignition of the entire compressible gas mixture when the autoignition temperature is reached. It is believed that the autoignition temperature of natural gas with high methane content (96-98% by volume) is completely determined by the autoignition temperature of methane. Based on the analysis of experimental data, the concept of the upper and lower limits of the autoignition temperature of hydrocarbon gases is introduced. The temperature of the gas-air mixture upon its compression was determined from the polytropic equation, taking into account the irreversibility of the real processes. The boundaries of the region of unstable detonation were graphically located as points of intersection of the curve of temperature change upon compression of the gas mixture with the curves of the upper and lower limits of the autoignition temperature of this mixture at different compression ratios. Two cases of determining the dependence of the upper and lower limits of the autoignition temperature of methane on the compression ratio are considered: using the N.N. Semenov's formula and the known experimental curve of the self-ignition temperature of hydrocarbon gases at different pressures. In the first case, a good agreement was obtained between the calculated and experimental values of the compression ratios limiting the region with unstable detonation. In the second case, when using the universal experimental curve of the self-ignition temperature of hydrocarbon gases, it was additionally assumed that the curves of the upper and lower limits of the autoignition temperature are equidistant at all pressures above atmospheric pressure. In this case, the calculations are in good agreement with the experimental values for the no-knock compression ratios and satisfactorily in the size of the region with unstable detonation.

KEYWORDS: gas reciprocating unit, detonation, natural gas, auto ignition temperature, rate of compression, polytropic coefficient, inconvertibility.

.

REFERENCES

1. Fakhraziev I. I., Merzlyakova K. S., Didenko V. N. Issledovanie vozmozhnosti primeneniya gazoturbinnykh ustanovok dlya utilizatsii poputnogo neftyanogo gaza s vysokim soderzhaniem azota na neftyanykh mestorozhdeniyakh Udmurtskoi Respubliki [Investigation of Possibility of Applying Gas Turbine Installations for Utilization of Associated Petroleum Gas with High Nitrogen Content at Oil Fields of Udmurt Republic]. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve* [Intelligent Systems in Manufacturing], 2017, vol. 15, no. 4, pp. 109-118. https://doi.org/10.22213/2410-9304-2017-4-109-117

2. Arkhipov V. A., Sinogina E. S. *Gorenie i vzryvy. Opasnosti analiz posledstvii* [Burning and explosions. Danger and impact analysis]. Uchebnoe posobie. Tomsk: TGPU Publ., 2007. 124 p.

3. Demidov P. G., Saushev V. S. *Gorenie i svoistva goryuchikh veshchestv* [Combustion and properties of combustible substances]. Uchebnoe posobie. Moscow: RIO Vysshey inzhenernoy pozharno-tekhnicheskoy shkoly MVD SSSR Publ., 1975. 280 p.

4. Zemenkov Yu. D., Vasil'ev G. G., Dudin S. M. *Spravochnik inzhenera po ekspluatatsii neftegazoprovodov i produktoprovodov* [Reference book of the engineer for the operation of oil and gas pipelines and product pipelines]. Uchebno-prakticheskoe posobie. Moscow: Infra-Inzheneriya Publ., 2006. 928 p.

5. Pomerantsev V. V., Aref'ev K. M., Akhmedov D. B., Konovich M. N., Korchunov Yu. N., Rundygin Yu. A., Shagalova S. L., Shestakov S. M. *Osnovy prakticheskoy teorii goreniya* [Basics of the practical theory of combustion]. Uchebnoe posobie dlya vuzov. 2-e izd., pererab. i dop. Leningrad: Energoatomizdat Publ., 1986. 312 p.

6. Didenko V. N., Varfolomeeva O. I., Kasimov R. Z. *Vosplamenenie prirodnogo gaza* [Ignition of natural gas]. Uchebnoe metodicheskoe posobie dlya vypolneniya kursovoi raboty Fiziko-khimicheskie osnovy goreniya topliva i teoriya goreniya i vzryva dlya napravleniya 140100 «Teploenergetika i teplotekhnika». Izhevsk: Kalashnikov Izhevsk State Technical University Publ., 2013. 24 p.

7. Semenov N. N. *Tsepnye reaktsii* [Chain Reactions]. 2-e izd., ispr. I dop. Moscow: Nauka Publ., 1986. 535 p.

8. Kadyrov S. M., Nikitin S. E. *Avtomobil'nye i traktornye dvigateli* [Automotive and tractor engines]. Uchebnik dlya stud. tekhn. vuzov. Pod red. A.A. Mutalibova. Tashkent: Ukituvchi Publ., 1990. 488 p.

9. Lukanin V. N. *Dvigatel' vnutrennego sgoraniya. V 3 kn. Kn. 1. Teoriya rabochikh protsessov* [Internal combustion engine. In 3 books. Book 1. Theory of work processes]. Uchebnik dlya vuzov. 2-e izd., pererab. i dop. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2005. 479 p.

10. Gavrilov A. A., Ignatov M. S., Efros V. V. *Raschet porshnevykh dvigatelei vnutrennego sgoraniya. Ch. 1. Raschet tsiklov i nagruzok, deistvuyushchikh v krivoshipno-shatunnom mekhanizme* [Calculation of reciprocating internal combustion engines. Part 1. Calculation of cycles and loads acting in the crank mechanism]. Uchebnoe posobie. Vladimir: VlGU Publ. 2002. 142 p.

11. Fil'kin N. M., Muzafarov R. S. *Teplovoi, kinematicheskii i dinamicheskii raschety chetyrekhtaktnykh porshnevykh avtotraktornykh dvigatelei.* Uchebno-metodicheskoe posobie po vypolneniyu studentami kursovoi raboty po distsiplinam: Rabochie protsessy i raschet mekhanizmov avtomobilei, Osnovy rascheta i ekspluatatsii avtotraktornykh dvigatelei, napravlenie: Ekspluatatsiya transportno-tekhnologicheskikh mashin i kompleksov i Nazemnye transportno-tekhnologicheskie sredstva, profil' Avtomobili i avtomobil'noe khozyaistvo [Thermal, kinematical and dynamic calculations of four-stroke reciprocating autotractor engines: an instructional manual on the performance by students of the course work on the disciplines: Work processes and calculation of vehicle mechanisms, Basics of calculation and operation of automotive tractor engines, directions: Operation of transport-technological machines and complexes and Ground transport and technological means, profile Automobiles and Automobile Economy]. Izhevsk: IzhGTU im. M. T. Kalashnikova, 2015. 30 p.

12. Kuz'menko A. P. *Uluchshenie pokazatelei malolitrazhnogo gazovogo dvigatelya s iskrovym zazhiganiem za schet vybora parametrov, opredelyayushchikh protsess sgoraniya*: Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk [Improving the performance of a small-displacement gas engine with spark ignition due to the choice of parameters that determine the combustion process: The author's abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences]. Kharkiv, 2012. 20 p.

13. Abramchuk F. I., Gritsyuk A. V., Kabanov A. N., Boychuk M. V. Vybor i obosnovanie stepeni szhatiya gazovogo dvigate-lya, konvertirovannogo s dizelya 4DTNA1 [Choosing and substantiation of compression ratio of the gas engine converted on the basis of the 4ДТНА1 diesel engine]. Avtomobil'nyi transport. Khar'kov [Automobile transport. Kharkiv], 2014, no. 34, pp. 49-54 p.

Диденко Валерий Николаевич, доктор технических наук, профессор, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, e-mail: rsg07-9624@udm.net

Фахразиев Ильшат Индусович, магистрант, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

Мерзлякова Кристина Сергеевна, магистрант, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

УДК 622.73:519.6

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

[1]ЖИРОВ Д. К., [2]ЛИПАНОВ А. М.

[1] Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2] Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 4

АННОТАЦИЯ. Проанализированы с позиции энергозатрат вопросы теории деформирования и разрушения многокомпонентных поликристаллов. Обоснована модель многоступенчатого (многоразового) деформирования и разрушения многокомпонентных поликристаллов с позиции снижений энергозатрат. Проведенный анализ и полученные математически обоснованные выводы позволяют определять научные направления в создании энергосберегающих устройств для базовых перерабатывающих отраслей промышленности и сельского хозяйства. Проведенный анализ показал множество недостатков в существующих методиках применительно к моделированию процесса измельчения в многоступенчатых центробежных мельницах. Была разработана методика разрушения частиц серией ударов, при условии суммарно прикладываемой энергии за цикл ударов не более требуемой для разрушения частиц с одного удара. Данная методика позволяет наиболее достоверно моделировать процесс разрушения частиц в многоступенчатых центробежно-ударных мельницах и позволяет определять необходимую скорость разгона частиц материала, оптимальный режим разрушения и ожидаемый гранулометрический состав при заданных параметрах работы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: энергосбережение, деформация, разрушение, микронапряжения, случайные параметры, ресурсосбережение.

Многокомпонентные материалы характеризуют по механическим параметрам: твердость, хрупкость, объемная масса, а также по их химическому составу. Если рассмотреть многокомпонентный материал как исходное сырье для последующей переработки, то, как правило, это твердые частицы, между которыми в пустотах находится воздух. Расстояние между частицами в материале при его переработке непрерывно меняется. В результате чего объемная масса твердых частиц материала является непостоянной величиной. Можно значительно сократить расстояние между твердыми частицами, если приложить сжимающую статическую или динамическую нагрузку к материалу. Динамическая нагрузка, в отличие от статической, позволяет в большей степени уплотнить материал. Измельчение материалов может быть произведено различными способами, наиболее распространенные: раздавливание, разламывание, удар, истирание, резание и комбинация этих способов.

Анализ выполненных исследований по статическому и динамическому нагружениям различных материалов показывает, что из всех способов разрушения наиболее эффективным для большинства многокомпонентных структурно-неоднородных материалов является свободный удар. В работах [1 – 5] представлены математические модели, позволяющие описывать процесс движения разрушаемых частиц в измельчающих установках, реализующих принцип разрушения свободным ударом. Реальные многокомпонентные поликристаллы представляют собой систему, состоящую из множества кристаллических зерен, размеры, форма, структура и ориентация кристаллографических осей которых имеет случайных характер. Многокомпонентный кристалл в своем первоначальном состоянии можно рассматривать как однородное и изотропное тело. При нагружении в пределах упругой деформации поликристалла атомы, выведенные из исходных равновесных положений приложенными силами, будут возвращаться в исходные положения после прекращения их действия. Необратимые же деформации после приложения внешних сил будут оставаться. Сущность необратимых деформаций, различных для каждого компонента поликристалла, будет состоять в том, что в результате пластического сдвига, определенного

величиной приложенных внешних сил, атомы перейдут из одной конфигурации в другую. Первоначальная конфигурация будет отделена от вновь образованной другим энергетическим барьером. Преодоление энергетического барьера возможно только по достижении напряжениями критического значения, при котором их работа по деформациям становится равной высоте энергетического барьера. Наличие в кристаллических решетках различных компонентов, составляющих поликристалл, многочленных структурных дефектов неоднородных по своей природе, образованию и расположению понижает предел текучести, который он имел бы, если его решетка была однородной. Неоднозначность структурных дефектов отдельных компонентов реальных поликристаллов, исключающих их изотропность, определяет неоднозначность величины затрат энергии источника внешних сил.

Неравномерность пластической деформации реальных поликристаллов минерального или техногенного образований определяется различной зернистостью отдельных компонентов, неравномерностью распределения дефектов в их атомных решетках, индивидуальностью системы макроупругих сил каждого компонента.

Индивидуальность каждого поликристалла при деформации и разрушении, определяющая различные пределы текучести при теоретическом анализе, смоделирована статистикой изотропных частиц, обладающих различными пределами текучести. Существенную роль определяет гипотеза Крепера, согласно которой локальные отклонения напряжений от их средних значений линейно связаны с аналогичными отклонениями пластических деформаций [6]. Определяющие соотношения теории строятся на основе следующих допущений:

- локальный закон пластического течения, связывающий напряжения и деформации, содержит один или несколько случайных параметров;

- обобщающая функция распределения случайных параметров задана и определяется с учетом экспериментальных данных;

- справедливы обобщенные соотношения Крепера.

Уравнения теории, построенные с учетом принятых допущений для модели этапа активного пластического деформирования поликристалла, представлены следующим образом:

$$\left\langle \sigma_{ij} \right\rangle = \tau \frac{de_{ij}^{p}}{d\lambda} + k e_{ij}^{p};$$

$$e_{ij} = e_{ij}^{y} + e_{ij}^{p}; \qquad (1)$$

$$\tau = \sqrt{\tau_{ij}\tau_{ij}}\ ;\ \left\langle e_{ij}^{p} \right\rangle = \int_{0}^{\infty} e_{ij}^{p} d\Phi(\tau),$$

где $\Phi(\tau)$ – интегральная функция распределения предела текучести.

При активном неупругом деформировании уравнения теории будут записаны в виде:

$$\left\langle \sigma_{ij} \right\rangle = \tau_{ij} + m e_{ij}^{p} + \int_{0}^{\infty}\int_{\Omega} R(\tau, \tau', \lambda_{ij}, \lambda_{ij}') e_{ij}^{p}(\tau', \lambda_{ij}') d\Phi(\tau') d\Omega';$$

$$\tau_{ij} = \tau \mu_{ij}; \qquad \mu_{ij} = de_{ij}^{p} / d\lambda; \qquad e_{ijo}^{p} = e_{p}^{0} \lambda_{ij}; \qquad \lambda_{ij}\lambda_{ij} = 1; \qquad (2)$$

$$d\lambda = \sqrt{de_{ij}^{p} de_{ij}^{p}}; \qquad \left\langle e_{ij}^{p} \right\rangle = \int_{0}^{\infty}\int_{\Omega} e_{ij}^{p}(\tau', \lambda_{ij}') d\Phi(\tau') d\Omega',$$

где e_{ijo}^{p} – случайный тензор начальных микронапряжений, τ – локальный предел текучести, λ_{ij} – направляющий единичный девиатор, фиксирующий направление в девиаторном пространстве, Ω – множество направлений активного микропластического деформирования, $d\Omega'$ – дифференциальная форма («телесный угол» в пятимерном девиаторном пространстве), $\Phi(\tau)$ – интегральная функция распределения локальных пределов текучести, $\langle\ \rangle$ – знак осреднения.

Согласно гипотезе [7] $\mu_{ij} = \lambda_{ij}$, $e_{ij}^p = e_p \lambda_{ij}$, исходя из которой локальные поверхности текучести являются плоскими, они поступательно перемещаются при активном нагружении, а пластические деформации направлены по нормали к плоским поверхностям текучести. В соответствии с уравнениями (2) будем иметь:

$$\left\langle \sigma_{ij} \right\rangle = \tau_{ij} + m e_{ij}^p(\tau, \lambda_{ij}) + \int_0^\infty \int_\Omega R(\tau, \tau', \lambda_{ij}, \lambda'_{ij}) e_{ij}^p(\tau', \lambda'_{ij}) d\Omega' d\Phi(\tau'); \tag{3}$$

$$\tau_{ij} = \tau \lambda_{ij}; \qquad e_{ij}^p = e_p^0 \lambda_{ij};$$

$$\left\langle e_{ij}^p \right\rangle = \int_0^\infty \int_\Omega e_{ij}^p(\tau', \lambda'_{ij}) d\Omega' d\Phi(\tau'). \tag{4}$$

Равенства (2) имеют место только для тех направлений $\lambda_{ij} \in \Omega$, в которых происходят активные микропластические деформирования $\dot{e}_p > 0$. Из формул (2) можно получить необходимое условие трения, если их умножить на λ_{ij} и произвести суммирование с учетом условий (3). Оно будет иметь вид

$$\left\langle \sigma_{ij} \right\rangle \lambda_{ij} = \tau + m e_p(\tau, \lambda_{ij}) + \int_0^\infty \int_\Omega R_1(\tau, \tau', \lambda_{ij}, \lambda'_{ij}) e_p(\tau', \lambda'_{ij}) d\Omega' d\Phi(\tau'), \tag{5}$$

где $R_1 = R \lambda_{ij} \lambda'_{ij}$. В формуле (5) знак равенства может достигаться только для направлений активного микропластического деформирования $\lambda_{ij} \in \Omega$.

Микропластическое деформирование реальных поликристаллов по скорости, характеру, направлениям и затратам энергии при их разрушении связано с величиной $T(\tau, \lambda_{ij})$, которая характеризуется коэффициентом интенсивности разрушающих напряжений, определяющих начало и скорость развития. Величина $T(\tau, \lambda_{ij})$, как обозначение нового этапа физического процесса будет иметь вид [8]

$$T(\tau, \lambda_{ij}) = \tau + m e_p(\tau, \lambda_{ij}) + \int_0^\infty \int_\Omega R_1(\tau, \tau', \lambda_{ij}, \lambda'_{ij}) e_p(\tau', \lambda'_{ij}) d\Omega' d\Phi(\tau'), \tag{6}$$

при этом R_1 – функция процесса.

При известной величине интенсивности, скорости микропластической деформации $\dot{e}_p$ и области направлений активного микропластического деформирования Ω, макропластическая деформация может быть определена по формуле

$$\left\langle \sigma_{ij}^p \right\rangle \lambda_{ij} = \int_0^\infty \int_\Omega \dot{e}_p(\tau', \lambda'_{ij}) \lambda'_{ij} d\Omega' d\Phi(\tau'). \tag{7}$$

Для случая, когда $\langle \tau \rangle = \tau = T_0$, приведенные соотношения можно представить в виде:

$$\left\langle \sigma_{ij} \right\rangle \lambda_{ij} \le T(\lambda_{ij}); \ \left\langle \dot{\sigma}_{ij} \right\rangle \lambda_{ij} = \dot{T}(\lambda_{ij}), \tag{8}$$

где

$$T(\lambda_{ij}) = T_0 + m e_p(\lambda_{ij}) + \int_\Omega R_1(\lambda_{ij}, \lambda'_{ij}) e_p(\lambda'_{ij}) d\Omega' \tag{9}$$

или

$$\dot{T}(\lambda_{ij}) = m \dot{e}_p(\lambda_{ij}) + \int_\Omega R_2(\lambda_{ij}, \lambda'_{ij}) \dot{e}_p(\lambda'_{ij}) d\Omega';$$

$$\left\langle e_{ij}^p \right\rangle = \int_\Omega e_p(\lambda'_{ij}) \lambda'_{ij} d\Omega'; \qquad \left\langle \dot{e}_{ij}^p \right\rangle = \int_\Omega \dot{e}_p(\lambda'_{ij}) \lambda'_{ij} d\Omega'. \tag{10}$$

Приведенный в статье теоретический анализ процесса деформирования и разрушения многокомпонентных поликристаллов определяет индивидуальность их природного образования по составу и зернистости отдельных компонентов, неравномерности и стохастичности распределения дефектов в атомных решетках, системах распределения макро и микроупругих начальных напряжений. Элементы теории, необходимые для построения модели процесса активного пластического деформирования и разрушения многокомпонентных поликристаллов, определяют индивидуальный подход по величине необходимой энергии, передаваемой каждой частице внешним источником. Индивидуальность по величине энергии, необходимой каждой частице поликристалла для деформации и разрушения, определяется их различием по механическим, реологическим, термофлуктуационным характеристикам как функциями физико-химического строения, а также диссипациями энергии, которые обусловлены элементами межатомных сил.

Способность материалов противостоять измельчению в полной мере невозможно охарактеризовать его механическими свойствами (прочность, твердость, вязкость, упругость и др.). На способность материала разрушаться под действием внешних сил влияют условия, в которых происходит процесс измельчения, тип измельчающей установки и соответственно способ разрушения (свободный удар, стесненный удар, резание, истирание). Существует универсальный показатель, характеризующий способность материалов разрушаться – **измельчаемость.** Измельчаемостью называют свойство материала разрушаться на части под воздействием внешней механической нагрузки при измельчении [9].

Анализ существующих методик по определению измельчаемости показал следующие недостатки:

- методики, основанные на свободном ударе образца об отбойные поверхности (сбросе образца) пригодны лишь для очень хрупких материалов;

- в методиках разрушения образца серией стесненных ударов, в которых высота сброса ударника возрастает после каждого удара, невозможно определить достаточность или чрезмерность энергии последнего удара и влияние предшествующих ударов на эффективность разрушения;

- методики разрушения стесненным ударом, предусматривающие конкретное число ударов с определенной высоты, наиболее подходят для анализа влияния числа и энергии ударов на эффективность разрушения, однако в них предусмотрено определение гранулометрического состава конечного продукта лишь после конкретного и единого для всех образцов числа сбрасываний ударника. В ряде случаев дополнительные удары груза по образцу могут совершенно не увеличивать степень измельчения образца либо незначительно изменять ее.

Учитывая особенности измельчения в многоступенчатых центробежно-ударных мельницах [10 – 12], была разработана методика разрушения частиц серией ударов, при условии суммарно прикладываемой энергии за цикл ударов не более требуемой для разрушения частиц с одного удара.

Методика состоит из следующих этапов:

1) Определение высоты h подъема ударника массой M, достаточной для полного разрушения образца. Под полным разрушением образца понимается разрушение образца на 10 и более частей. Повторяемость эксперимента 10 ударов отбойника.

2) Определение эффективности разрушения образца серией ударов. Определение оптимального числа ударов и величины прикладываемой энергии.

3) Определение числа ударов и эквивалентных скоростей вылета частиц и с рабочих лопаток центробежной мельницы требуемых для эффективного разрушения образца до требуемых размеров.

Первоначально определяется высота, с которой необходимо отпустить ударник массой M для разрушения частицы с одного раза (рис. 1). Эта величина – высота h берется за основу. Отрезок длиной h делится на n частей, где n принимает значения 1, 2, 3… 10. Проводятся циклы ударов с высоты h/n n раз. Например, при $n = 5$ груз-ударник падает на исследуемый

образец с высоты $h/5$ 5 раз (табл. 1). Шестое сбрасывание ударника с высоты $h/5$ не проводится, так как при этом суммарные затраты энергии превышают случай разрушения с одного удара. После каждого удара измельчаемый образец фотографируется.

Таблица 1

Таблица исследования разрушения образца серией ударов

Высота удара	Серия из n ударов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$h/10$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$h/5$	+	+	+	+	+					
$h/4$	+	+	+	+						
$h/3$	+	+	+							
$h/2$	+	+								
h	+									

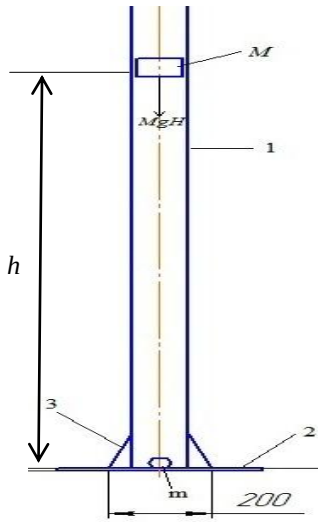
Разработанная методика позволяет определять требуемое для разрушения образца число и энергию ударов. Применительно к многоступенчатым центробежно-ударным мельницам, где процесс разрушения основан на свободном ударе частиц об отбойную деку, кроме числа ударов необходимо рассчитать и эквивалентную скорость вылета частиц с рабочих лопаток мельницы.

$$E_{уд} = Mgh = \frac{mV_{экв}^2}{2}, \tag{11}$$

где M – масса ударника; m – масса исследуемого образца; h – высота падения ударника; $V_{экв}$ – эквивалентная скорость вылета частицы с лопатки центробежной мельницы; $E_{уд}$ – энергия одного удара.

Из выражения 11 получим формулу для определения эквивалентной скорости

$$V_{экв} = \sqrt{\frac{2Mgh}{m}}, \tag{12}$$



1 – трубка; 2 – основание; 3 – крепление трубки к основанию;
h – высота; M – масса ударника; m – масса разрушаемого образца

Рис. 1. Экспериментальная установка по исследованию измельчаемости образцов

Для экспериментальных исследований по разработанной методике в качестве испытуемого образца был использован цельный горох. Опытным путем выявлено, что для полного разрушения образца при массе ударника 40 г, необходима высота h = 350 мм.

В табл. 2 представлены значения эквивалентных скоростей разгона образца при условии равенства потенциальной энергии ударника и кинетической энергии движения образца.

Были проведены исследования гранулометрического состава конечного продукта для образца, измельченного с высоты h/n n раз, где n принимает значения 1, 2, 3, 4, 5 на рассеве лабораторном У1-ЕРЛ-10 с набором сит У1-ЕСЛ-К (2,5 мм; 1,0 мм; 0,5 мм; 0,315 мм и 0,16 мм). Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 2

Энергия удара и эквивалентные скорости при разрушении образца

Относительная высота удара	Высота, мм	$E_{уд}$, Н	$v_{экв}$, м/с
h	350	0,1372	58,6
$h/2$	175	0,0686	41,4
$h/3$	117	0,0458	33,9
$h/4$	88	0,0344	29,4
$h/5$	70	0,0274	26,2
$h/6$	58	0,0227	23,8
$h/7$	50	0,0196	22,1
$h/8$	44	0,0172	20,8
$h/9$	39	0,0152	19,5
$h/10$	35	0,0137	18,5

Таблица 3

Гранулометрический состав конечного продукта при полном цикле ударов

Размер сита, мм	h	$h/2$	$h/3$	$h/4$	$h/5$	$h/6$
менее 0,16	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
0,16	0,15	0,13	0,15	0,16	0,12	0,00
0,315	0,45	0,37	0,45	0,74	0,18	0,00
0,5	1,10	1,10	1,80	1,60	0,90	0,00
1,0	21,20	28,00	20,00	18,40	14,00	0,00
2,5	77,00	70,30	77,50	79,00	84,70	99,90

Была проведена оценка экспериментов по разрушению образца. На рис. 2 представлены графики, на которых можно увидеть сравнение гранулометрического состава частиц, полученных разрушением с высот h, $h/2$, $h/3$, $h/4$, $h/5$, $h/6$. Можно увидеть, что разрушение двумя ударами с высоты $h/2$ обеспечивает более высокую степень измельчения при равных затратах энергии с разрушением одним ударом. Разрушение тремя ударами с высоты $h/3$ и четырьмя с высоты $h/4$ по эффективности практически идентично разрушению одним ударом. Однако для разрушения единичным ударом требуется разогнать образец до 58,5 м/с, тогда как для разрушения тремя ударами достаточно скорости 33,9 м/с, а четырьмя – 29,4 м/с. Вариант разрушения пятью ударами с высоты $h/5$ уже менее эффективен с позиции степени измельчения и расхода энергии. При числе ударов 6 и более измельчения образца не происходит.

Приблизительно скорость вылета частиц с лопаток центробежно-ударной мельницы определяется следующим выражением:

$$V = \omega R\sqrt{2}, \tag{13}$$

где V – скорость вылета частиц с конца рабочей лопатки, м/с; R – радиус разгонного диска с лопатками, м; ω – угловая скорость вращения ротора, рад/с.

Проведенные экспериментальные исследования подтверждают эффективность использования устройств, реализующих принцип разрушения серией ударов. В отличие от разрушения одним ударом многоразовое нагружение частиц позволяет использовать устройства с разгонными дисками значительно меньших размеров, следовательно, менее

требовательных к балансировке и позволяющих повышать рабочие обороты установки, надежность, простоту обслуживания, компактность, снизить металлоемкость, дают возможность производить вывод готового продукта после каждого этапа измельчения.

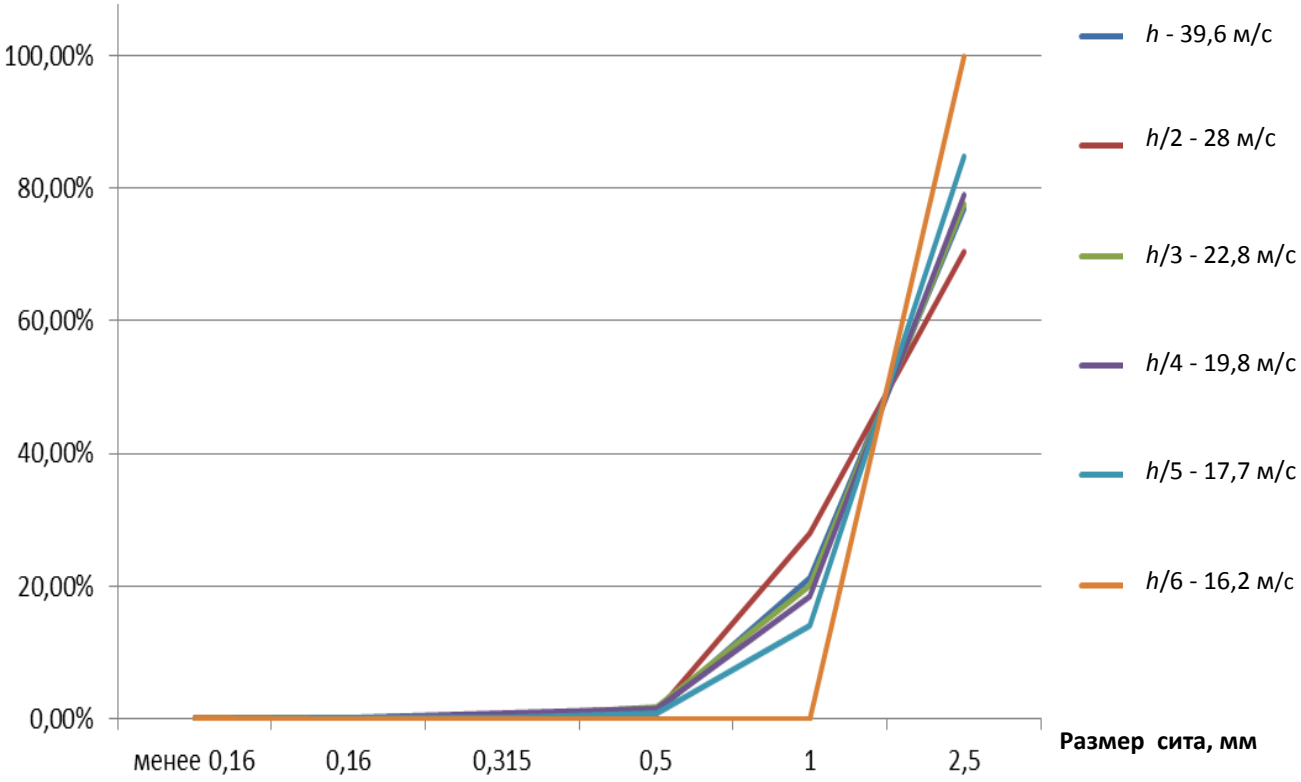


Рис. 2. Сравнение гранулометрического состава конечного продукта при различных режимах разрушения

Экспериментальные исследования показали, что разрушения образца при ударах с высоты менее $h/6$ не происходит при любом числе ударов. Это значение соответствует минимальной величине нагружения обеспечивающей появление дефектов в образце. Таким образом, применительно к центробежно-ударной мельнице для исследуемого образца минимальная скорость вылета равна 23,8 м/с, что соответствует высоте сброса ударника в 58 мм. Экспериментальные исследования подтвердили необходимость предварительной оценки размолоспособности материалов, с целью определения минимального значения прикладываемой нагрузки, знание которого позволит настроить измельчающую установку на энергоэффективное разрушение материалов без ненужного переизмельчения.

ВЫВОДЫ

1. Для практического использования элементов теории деформирования и разрушения многокомпонентных поликристаллов необходимо экспериментально определять три группы параметров: 1) механические, реологические, структурные; 2) характеристики деформирования и разрушения поликристаллов конкретных материалов многокомпонентной структуры, способ передачи энергии источником; 3) термофлуктуационные характеристики частиц в функции величины передаваемой источником энергии.

2. Оптимизация способа передачи энергии от источника частицам многокомпонентных структур будет определять эффективность процессов их деформирования и разрушения по минимуму энергозатрат в технологиях любой промышленной переработки.

3. Показатель эффективности деформирования и разрушения частиц многокомпонентных поликристаллов по минимуму энергозатрат определяет создание энергоэффективных устройств с дискретным, многоступенчатым (порционным) режимом передачи энергии.

4. Разработана методика определения показателя измельчаемости применительно к многоступенчатым центробежно-ударным мельницам, позволяющая определять необходимые число и энергию ударов для оптимизации процесса разрушения с позиции энергосбережения и качества конечного продукта.

Методика позволяет определять эквивалентные скорости вылета частиц с рабочих лопаток центробежных мельниц и число ударов необходимых для измельчения исследуемого образца до требуемых размеров с наименьшими затратами энергии.

Использование разработанной методики совместно с разработанной моделью движения частиц по разгонным лопаткам [13] может использоваться при проектировании центробежно-ударных измельчителей и для выбора оптимальных режимов работы уже существующих мельниц при измельчении различных твердо-сыпучих материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шувалов С. И., Андреев А. А. Математическое описание движения частиц в динамическом сепараторе пыли // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2005. Вып. 1. С. 25-28.

2. Гарабажиу А. А. Математическое моделирование процесса перемешивания сухих сыпучих материалов в энергосберегающем роторно-центробежном смесителе // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. 2013. № 3. С. 126-134.

3. Ширко А. В., Камлюк А. Н. Динамика частиц в ударно-метательной мельнице с разгонными лопатками разных типов // Механика машин, механизмов и материалов. 2011. № 1(14). С. 36-40.

4. Козин А. Ю., Фомин С. Н., Кутлубаев И. М., Хозей А. Б. Моделирование движения минерального сырья в ускорителе центробежного типа // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 4. С. 57-59.

5. Следченко В. А. Совершенствование технологического процесса распределения известьсодержащих материалов центробежным разбрасывателем: Автореф. дис. канд. техн. наук. Воронеж, 2012. 24 с.

6. Кадашевич Ю. П., Новожилов В. В. Об учете микронапряжений в теории пластичности // Инженерный журнал. Механика твердого тела. 1968. № 3. С. 82-91.

7. Кадашевич Ю. И., Новожилов В. В. О предельных вариантах теории пластичности, учитывающей начальные микронапряжения // Известия Академии наук СССР. Механика твердого тела. 1980. № 3. С. 93-96.

8. Малмейстер А. К. Основы теории локальности деформации: Обзор // Механика полимеров. 1965. № 4. С. 12-27.

9. Жиров Д. К. Разработка методики по определению показателя измельчаемости материалов в центробежно-ударных мельницах // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18, № 1. С. 49-60.

10. Денисов В. А. Повышение эффективности процесса измельчения зерновых компонентов комбикормов : Автореф. дис. докт. техн. наук. М., 1992. 32 с.

11. Золотарев С. В. Ударно-центробежные измельчители фуражного зерна (основы теории и расчета). Барнаул: ГИПП «Алтай», 2001. 200 с.

12. Липанов А. М., Жиров Д. К. Математическое моделирование динамики движения частиц в установках по измельчению центробежно-ударного типа. Часть 1. Математическая модель // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 1. С. 82-87.

13. Липанов А. М., Жиров Д. К. Математическое моделирование динамики движения частиц в установках по измельчению центробежно-ударного типа. Часть 2. Расчет параметров работы разгонного диска // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 1. С. 81-85.

THE ENERGY EFFICIENCY THEORETICAL ESTIMATES OF DEFORMATION AND DESTRUCTION PROCESSES OF MULTICOMPONENT MATERIALS

[1]Zhirov D. K., [2]Lipanov A. M.

[1]Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia
[2]Keldysh Institute of Applied Mathematics of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia

SUMMARY. Problems of the theory of deformation and destruction of multicomponent polycrystals have been analyzed from the standpoint of power consumption. The model of multicomponent deformation and fracture of polycrystals have been proven with position in power reduction. The analysis and obtained mathematically well-founded conclusions let identify research areas in energy-saving devices creating for basic processing industries and agriculture. The analysis of existing methods for determining the grindability index from the point of efficiency using to determine the impact energy and impact quantity on the destruction process in the multistage centrifugal impact mills is

produced. The analysis showed many shortcomings in existing methods applied to modeling the milling process in multistage centrifugal mills. The particle destruction technique a series of punches, provided for a total applied energy shock cycle less the energy required to break the particles with one shock has been developed. This technique allows the most authentically simulate the particles destruction process the in the multi-stage centrifugal impact mills, and allows you to define the required particle acceleration speed of the material, the optimal mode of destruction and the expected particle size distribution for the given parameters of work. Using developed techniques in conjunction with the developed particles motion model to disperse blades can be used in the design of centrifugal impact crushers and to select optimal modes of existing mills at crushing various solid-bulk materials.

KEYWORDS: energy efficiency, deformation, destruction, microstress, random parameters, resource-saving.

REFERENCES

1. Shuvalov S. I., Andreev A. A. Matematicheskoe opisanie dvizheniya chastits v dinamicheskom separatore pyli [The mathematical description of the motion of particles in a dynamic separator dust]. *Vestnik IGEU* [Bulletin of Ivanovo State Power University], 2005, vol. 1, pp. 25-28.

2. Garabazhiu A. A. Matematicheskoe modelirovanie protsessa peremeshivaniya sukhikh sypuchikh materialov v energosberegayushchem rotorno-tsentrobezhnom smesitele [Mathematical modelling of the process of mixing of dry bulk materials in a rotary power mixer]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya V. Promyshlennost'. Prikladnye nauki* [Bulletin of Polotsk State University. Series B. Applied sciences], 2013, no. 3, pp. 126-134.

3. Shirko A. V., Kamlyuk A. N. Dinamika chastits v udarno-metatel'noy mel'nitse s razgonnymi lopatkami raznykh tipov [Dynamics of particles in dispatch-throwing mill with dispersing shovels of different types]. *Mekhanika mashin, mekhanizmov i materialov* [Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials], 2011, no. 1(14), pp. 36-40.

4. Kozin A. Yu., Fomin S. N., Kutlubaev I. M., Khozey A. B. Modelirovanie dvizheniya mineral'nogo syr'ya v uskoritele tsentrobezhnogo tipa [Simulation of mineral raw materials in the accelerator movement of centrifugal type]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova* [Bulletin of BSTU. named after V.G. Shukhov], 2015, no. 4, pp. 57-59.

5. Sledchenko V. A. *Sovershenstvovanie tekhnologicheskogo protsessa raspredeleniya izvest'soderzhashchikh materialov tsentrobezhnym razbrasyvatelem: Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Perfection of technological process of distribution of lime materials centrifugal spreader: Author's abstract. dis. Cand. tech. science]. Voronezh, 2012. 24 p.

6. Kadashevich Yu. P., Novozhilov V. V. Ob uchete mikronapryazheniy v teorii plastichnosti [On the account of microstresses in the theory of plasticity]. *Inzhenernyy zhurnal. Mekhanika tverdogo tela* [Engineering Journal. Mechanics of a solid body], 1968, no. 3, pp. 82-91.

7. Kadashevich Yu. I., Новожилов В. В. O predel'nyh variantah teorii plastichnosti, uchityvayushchej nachal'nye mikronapryazheniya [On the limiting variants of the theory of plasticity, taking into account the initial microstresses]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Mekhanika tverdogo tela* [Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Mechanics of solids], 1980, no. 3, pp. 93-96.

8. Malmeyster A. K. Osnovy teorii lokal'nosti deformacii: Obzor [Fundamentals of the theory of locality of deformation: Overview]. *Mekhanika polimerov* [Polymer Mechanics], 1965, no. 4. pp. 12-27.

9. Zhirov D. K. Razrabotka metodiki po opredeleniyu pokazatelya izmel'chaemosti materialov v tsentrobezhno-udarnykh mel'nitsakh [The development of certain indicators grindability materials techniques in a centrifugal impact mills]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 2016, vol. 18, no. 1, pp. 49-60.

10. Denisov V. A. *Povyshenie effektivnosti protsessa izmel'cheniya zernovykh komponentov kombikormov: Avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Improving the efficiency of the process of grinding grain components of animal feed: Author's abstract. dis. Doct. tech. sciences]. Moscow, 1992, 32 p.

11. Zolotarev S. V. *Udarno-tsentrobezhnye izmel'chiteli furazhnogo zerna (osnovy teorii i rascheta)* [Shock-Centrifugal crushers feed grains (basic theory and calculation)]. Barnaul: GIPP Altay Publ., 2001. 200 p.

12. Lipanov A. M., Zhirov D. K. Matematicheskoe modelirovanie dinamiki dvizheniya chastits v ustanovkakh po izmel'cheniyu tsentrobezhno-udarnogo tipa. Chast' 1. Matematicheskaya model' [Modeling particles dynamic motion on centrifugal shock mill blades. Part 1. Mathematical model]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 2014, vol. 16, no. 1, pp. 82-87.

13. Lipanov A. M., Zhirov D. K. Matematicheskoe modelirovanie dinamiki dvizheniya chastits v ustanovkakh po izmel'cheniyu tsentrobezhno-udarnogo tipa. Chast' 2. Raschet parametrov raboty razgonnogo diska [Modeling particles dynamic motion on centrifugal shock mill blades. Part 2. The calculation of acelerating disc working parameters]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 2015, vol. 17, no. 1, pp. 81-85.

Жиров Дмитрий Константинович, кандидат технических наук, научный сотрудник,
Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: zhirov_dmitriy@mail.ru

Липанов Алексей Матвеевич, академик РАН, главный научный сотрудник, ИПМ им. М.В. Келдыша РАН,
e-mail: aml35@yandex.ru

УДК [662.61+536.24]:519.6

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ИНФРАКРАСНЫХ ГАЗОВЫХ НАГРЕВАТЕЛЯХ

КОРЕПАНОВ М. А., ШАКЛЕИН А. А., АЛЬЕС М. Ю.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Работа посвящена теоретическому исследованию газодинамических и теплофизических процессов, протекающих в инфракрасной газовой горелке, и ориентирована на выбор проектных параметров и разработку технических решений по оптимизации конструкции с целью повышения эффективности работы. Проведено численное моделирование газодинамических и теплофизических процессов в инфракрасной газовой горелке, получены поля скоростей, температур и концентраций реагирующих веществ в области вблизи горелки. На основании проведенных исследований показано, что рассматриваемая конструкция инфракрасной горелки позволяет обеспечивать заданные режимы работы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: инфракрасный газовый нагреватель, газодинамика, теплообмен, теплопередача излучением, горение, пористая среда.

ВВЕДЕНИЕ

Преобразование запасенной в ископаемых ресурсах энергии в тепловую с целью обогрева промышленных объектов с учетом современных конструкционных, противопожарных и экологических требований, предъявляемым к тепловым изделиям, и высокой конкуренции на рынке теплотехники является актуальной задачей. Рассматриваемый в настоящей работе инфракрасный газовый нагреватель предназначен для получения рабочего тела (высокотемпературных продуктов сгорания) и нагрева окружающих объектов за счет рассеяния теплового излучения с нагреваемой пламенем керамической пластины.

Описанию фундаментальных основ и подходам к моделированию процессов горения посвящено большое количество работ как отечественных [1 – 2], так и зарубежных авторов [3 – 6].

Основной особенностью изучаемого инфракрасного газового нагревателя является то, что происходящие в нем процессы образования топливной смеси, ее горения, теплообмена с элементами конструкции и течения реагирующей смеси продуктов сгорания можно разделить на отдельные задачи: смешение эжектируемого газа с воздухом с образованием топливной смеси и истечение топливной смеси через перфорированную керамическую пластину с горением и теплообменом. Методам решения задач газовой динамики и теплообмена в реагирующих потоках посвящены работы [7 – 11].

Отдельно следует выделить требования по экологии, предъявляемые к современным газогорелочным устройствам. В связи с чем, при расчете процессов в нагревателе необходимо рассматривать процессы образования загрязняющих веществ, в первую очередь угарного газа CO и оксидов азота NO_x. Описанию процессов образования загрязняющих веществ при горении и методам их моделирования посвящены работы [12 – 15].

Цель данной работы заключается в расчетно-теоретическом исследовании процессов, протекающих в инфракрасном газовом нагревателе, выборе проектных параметров и разработке технических решений по оптимизации рабочих режимов.

Светлые инфракрасные нагреватели используют в качестве излучателя керамическую перфорированную плитку, на поверхности которой и идет горение предварительно перемешанной смеси. На рис. 1 приведен вид разогретой плитки фирмы «Schwank» (Германия).

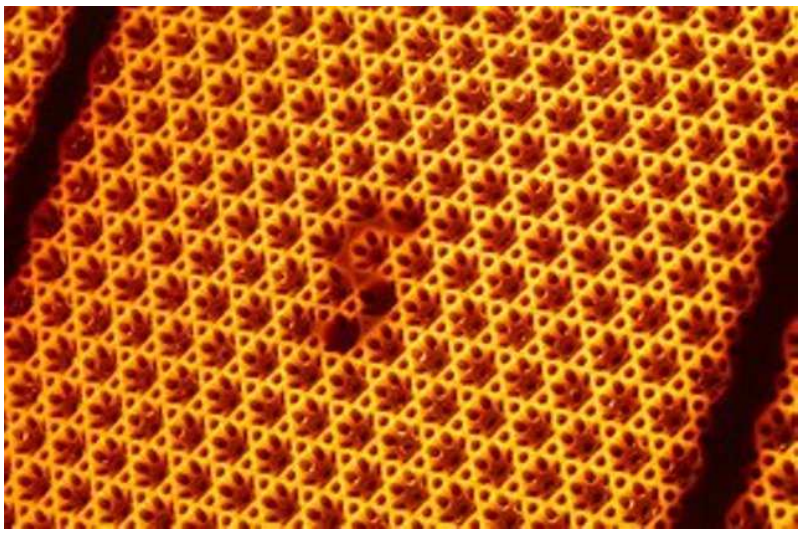


Рис. 1. Разогретая плитка фирмы «Schwank»

Модификация плитки ceraSchwank допускает нагрев горячей поверхности до температуры 960 °C, при этом за счет низкой теплопроводности керамики температура на обратной стороне составляет всего 110 °C. Выпускаемые промышленные нагреватели, основанные на использовании данных плиток, имеют широкий ряд тепловых мощностей – от 5 до 40 кВт.

Необходимо отметить, что крайне важно создать высокую температуру на поверхности излучающей плитки, т.к. лучистый тепловой поток, излучаемый поверхностью, согласно закону Стефана-Больцмана пропорционален четвертой степени от температуры излучающей поверхности $q = \varepsilon\sigma T^4$. Таким образом, чем выше температура излучающей поверхности, тем выше лучистый КПД, т.е. отношение лучистого теплового потока к полной тепловой мощности.

Для обеспечения нагрева поверхности до высокой температуры необходимо создать высокую температуру в пламени, что, в свою очередь, ограничено, во-первых, допустимым уровнем нагрева имеющейся керамики, и, во-вторых, соблюдением требований по выбросам загрязняющих веществ, в первую очередь CO и NO.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Уравнения течения. Течение реагирующей газовой смеси в общем случае при наличии пористой среды описывается системой осредненных по Фавру уравнений Навье-Стокса [7 – 9]

$$\frac{\partial \bar{\rho}\gamma}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho}\tilde{u}_j\gamma}{\partial x_j} = 0\,, \tag{1}$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}\gamma\tilde{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho}\tilde{u}_j\gamma\tilde{u}_i}{\partial x_j} = -\gamma\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\mu + \mu_t)\gamma\frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_j} + \tilde{S}_i\,, \tag{2}$$

где γ – объемная пористость (доля объема, не занятого твердым материалом), S_i – слагаемое, описывающее взаимодействие газа с твердой пористой средой.

$$\frac{\partial \bar{\rho}\gamma\tilde{h}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho}\tilde{u}_j\gamma\tilde{h}}{\partial x_j} = \gamma\frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\lambda + C_p\frac{\mu_t}{\mathrm{Pr}_t}\right)\gamma\frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} - \frac{\partial \tilde{q}_j^r}{\partial x_j} + \tilde{Q}_{s-g}\,, \tag{3}$$

где $\tilde{q}^r$ – радиационный тепловой поток, $\tilde{Q}_{s-g}$ – теплообмен газа с пористой средой.

$$\frac{\partial \bar{\rho}\gamma\tilde{Y}_F}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho}\tilde{u}_j\gamma\tilde{Y}_F}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\bar{\rho}D + \frac{\mu_t}{\mathrm{Sc}_t}\right)\gamma\frac{\partial \tilde{Y}_F}{\partial x_j}\,. \tag{4}$$

Уравнение переноса горючего компонента (4) необходимо на первом этапе решения задачи смешения.

$$\overline{p} = \overline{\rho} R \tilde{T} \,. \tag{5}$$

Система уравнений (1) – (4) замыкается моделью турбулентности $k-\omega$ SST [16 – 18], подходящей для моделирования процессов в реагирующих газовых потоках [18]

$$\frac{\partial \overline{\rho}\gamma k}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\rho}\tilde{u}_j \gamma k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{k3}}\right)\gamma \frac{\partial k}{\partial x_j} + P_k - \beta' \overline{\rho} k \omega \,, \tag{6}$$

$$\frac{\partial \overline{\rho}\gamma \omega}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\rho}\tilde{u}_j \gamma \omega}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\omega 3}}\right)\gamma \frac{\partial \omega}{\partial x_j} + (1-F_1) 2\overline{\rho} \frac{1}{\sigma_{\omega 2}\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} + \alpha_3 \frac{\omega}{k} P_k - \beta_3 \overline{\rho} \omega^2 \,. \tag{7}$$

Модель горения. Для моделирования диффузионного турбулентного горения использовалась модель flamelet [19 – 20]. Массовые концентрации компонентов определялись по рассчитанным: доле смеси ($\tilde{Z}$), вариации доли смеси ($\tilde{Z}''^2$) и скалярной скорости диссипации ($\tilde{\chi}_{st}$) с помощью библиотеки, заранее сконфигурированной на основе одномерных пламен в противотоке

$$\tilde{Y}_i = \tilde{Y}_i\left(\tilde{Z}, \tilde{Z}''^2, \tilde{\chi}_{st}\right). \tag{8}$$

Уравнение для доли смеси

$$\frac{\partial \overline{\rho}\gamma \tilde{Z}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\rho}\tilde{u}_j \gamma \tilde{Z}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_Z}\right)\gamma \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j} \,. \tag{9}$$

Уравнение для вариации доли смеси

$$\frac{\partial \overline{\rho}\gamma \tilde{Z}''^2}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\rho}\tilde{u}_j \gamma \tilde{Z}''^2}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{Z''^2}}\right)\gamma \frac{\partial \tilde{Z}''^2}{\partial x_j} + 2\frac{\mu_t}{\sigma_Z}\left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j}\right)^2 - \overline{\rho}\tilde{\chi} \,. \tag{10}$$

Скалярная скорость диссипации

$$\tilde{\chi} = C_\chi \frac{\varepsilon}{k} \tilde{Z}''^2 \,.$$

Радиационный теплоперенос. Теплоперенос излучением описывается моделью P_1 [21]. Решается уравнение относительно интеграла интенсивности излучения

$$-\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{1}{3\tilde{\kappa}}\frac{\partial \tilde{G}}{\partial x_j} = \tilde{\kappa}\left(4\sigma \tilde{T}^4 - \tilde{G}\right), \tag{11}$$

где $\tilde{\kappa} = \sum \tilde{\kappa}_i\left(\tilde{T}\right)\tilde{X}_i$ – осредненный по компонентам коэффициент поглощения газовой смеси.

При этом радиационный тепловой поток имеет вид

$$\tilde{q}_j^r = -\frac{1}{3\tilde{\kappa}}\frac{\partial \tilde{G}}{\partial x_j}, \tag{12}$$

Твердый материал. Уравнение энергии в твердой пористой среде имеет вид

$$\gamma_s \rho_s C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j}\lambda_s \gamma_s \frac{\partial T_s}{\partial x_j} + \tilde{Q}_{g-s} \,, \tag{13}$$

где $\gamma_s = 1-\gamma$, ρ_s – плотность, C_s – теплоемкость, λ_s – теплопроводность и T_s – температура твердого тела.

Сопряженный теплообмен. Теплопередача между газом и твердым материалом в перфорированной пластине описывается с помощью модели пористости. Тепловой поток между твердой и газообразной фазами определяется следующим образом

$$\tilde{Q}_{g-s} = -\tilde{Q}_{s-g} = h_t F_{g-s}\left(T_s - \tilde{T}\right), \tag{14}$$

где F_{g-s} – плотность поверхности контакта газовой и твердой фаз, h_t – коэффициент теплоотдачи поверхности пор.

На внешней границе твердого тела и газа ставилось условие равенства тепловых потоков и температур $\tilde{q} = q_s$, $\tilde{T} = T_s$.

Течение через перфорированную пластину. Для моделирования течения газообразной среды через перфорированную пластину используется подход осреднения, в рамках которого вся пластина представляется однородным телом, создающим сопротивление течению газа. Вклад в результирующую силу взаимодействия газа и твердого тела оказывают как вязкое трение, так и потери на изменение импульса

$$\tilde{S}_i = -\frac{\mu}{k_p}\tilde{u}_i - \frac{k_l}{2}\rho\left|\tilde{u}\right|\tilde{u}_i, \tag{15}$$

где k_p – коэффициент проницаемости, k_l – коэффициент потерь.

Коэффициенты проницаемости и потерь определяются на основании справочных данных по относительной проходной площади сечения и соотношению длины отверстия к его диаметру.

Граничные и начальные условия. Для задачи смешения определяется следующий набор условий:

- входное сечение форсунки: $\partial\tilde{u}_i / \partial n = 0$, $\overline{p} = p_a + p_f$, $\tilde{T} = T_a$, $\tilde{Y}_F = 1$, $\tilde{Y}_O = 0$;

- открытые границы (атмосфера): $\partial\tilde{u}_i / \partial n = 0$, $\overline{p} = p_a$, $\tilde{T} = T_a$, $\tilde{Y}_F = 0$, $\tilde{Y}_O = 1$;

- стенки: $\tilde{u}_i = 0$, $\partial\phi / \partial n = 0$, $\phi = \left\{\overline{p}, \tilde{T}, \tilde{Y}_F, \tilde{Y}_O\right\}$.

Начальные условия имеют вид ($t = 0$): $\tilde{u}_i = 0$, $\tilde{T} = T_a$, $\overline{p} = p_a$, $\tilde{Y}_F = 0$, $\tilde{Y}_O = 1$.

Для задачи горения и теплообмена определяется следующий набор условий:

- входное сечение у пластины: $\tilde{u}_i = \tilde{u}_i^I$, $\partial\overline{p} / \partial n = 0$, $\tilde{T} = T^I$, $\tilde{Z} = Z^I$, $\tilde{Z}''^2 = 0$, где индекс I обозначает значения, определенные на этапе решения первой подзадачи;

- открытые границы (атмосфера): $\partial\tilde{u}_i / \partial n = 0$, $\overline{p} = p_a$, $\tilde{T} = T_a$, $\tilde{Z} = 0$, $\tilde{Z}''^2 = 0$;

- стенки: $\tilde{u}_i = 0$, $\partial\phi / \partial n = 0$, $\phi = \left\{\overline{p}, \tilde{T}, \tilde{Z}, \tilde{Z}''^2\right\}$.

Начальные условия имеют вид ($t = 0$): $\tilde{u}_i = 0$, $\tilde{T} = T_a$, $\overline{p} = p_a$, $\tilde{Z} = 0$, $\tilde{Z}''^2 = 0$, $T_s = T_a$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчет процесса смешения. В качестве проектных параметров приняты следующие конструкционные размеры: диаметр форсунки 0,58 мм, диаметр трубки смешения 23 мм. Данные размеры обеспечивают значение коэффициента избытка окислителя $\alpha \approx 1{,}5$ при перепаде давления на форсунке $p_f = 3000$ Па.

Результаты расчетов приведены на рис. 2 – 5. Из рис. 5 видно, что топливная смесь, выходя из трубки смешения, тормозится на отражающей пластине. Отверстия в пластине подобраны таким образом, чтобы, с одной стороны, препятствовать свободному сквозному прохождению потока топливной смеси, а с другой стороны, обеспечивать равномерное распределение смеси по объему горелки.

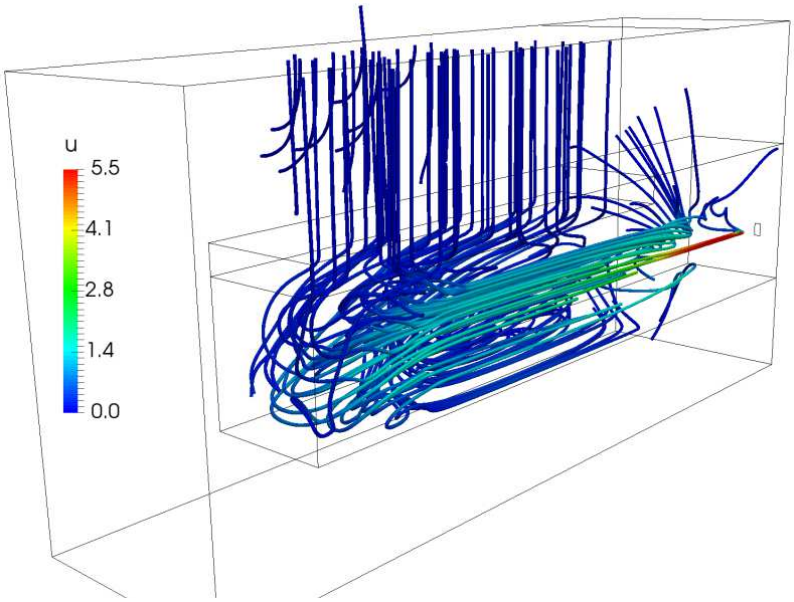


Рис. 2. Линии тока с закраской по модулю скорости

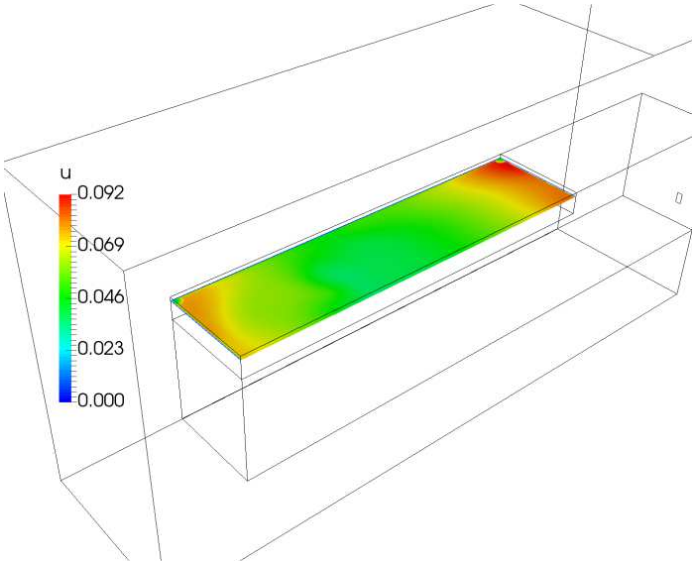


Рис. 3. Поле скорости в области перфорированной пластины

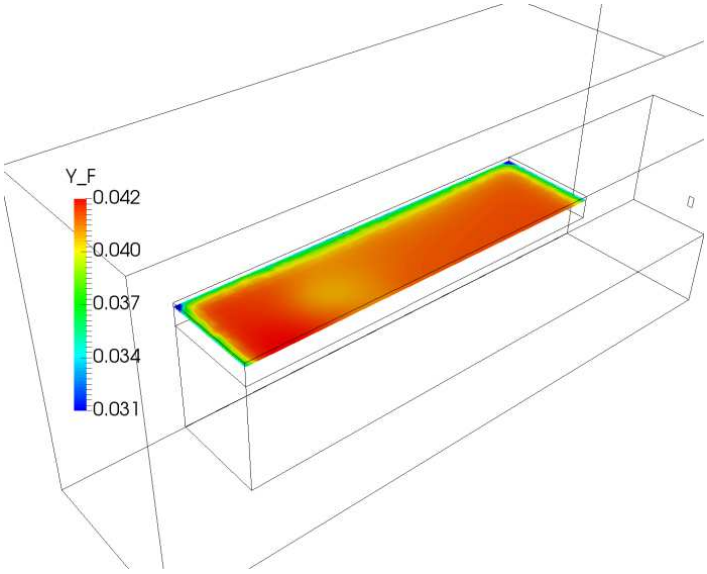


Рис. 4. Массовая доля горючего в области перфорированной пластины

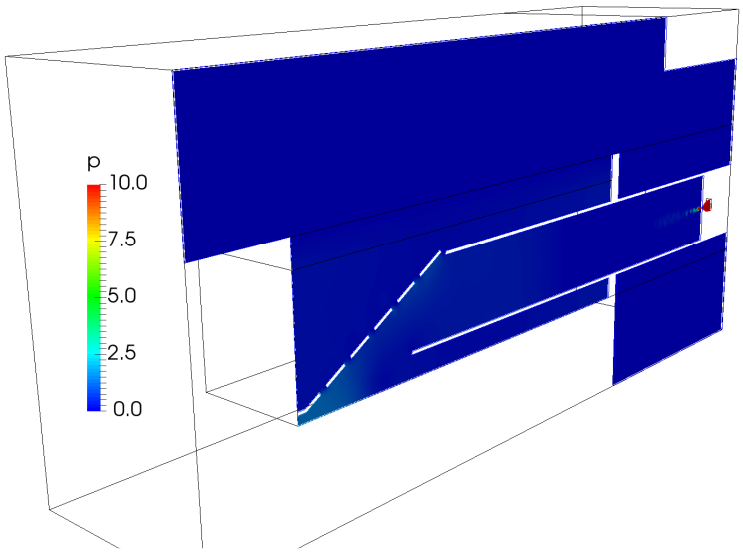


Рис. 5. Поле давления в плоскости симметрии установки

Расчет горения и теплообмена. Результаты расчетов по моделированию пламени и нагреву керамической пластины представлены на рис. 6 – 9.

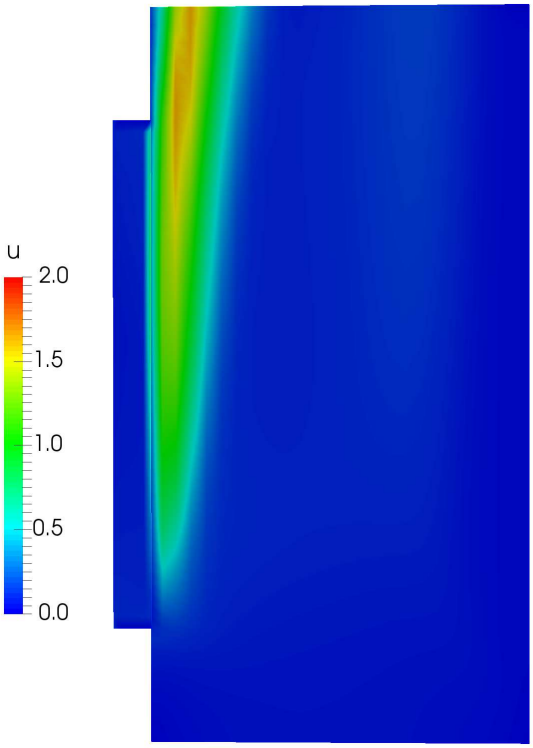
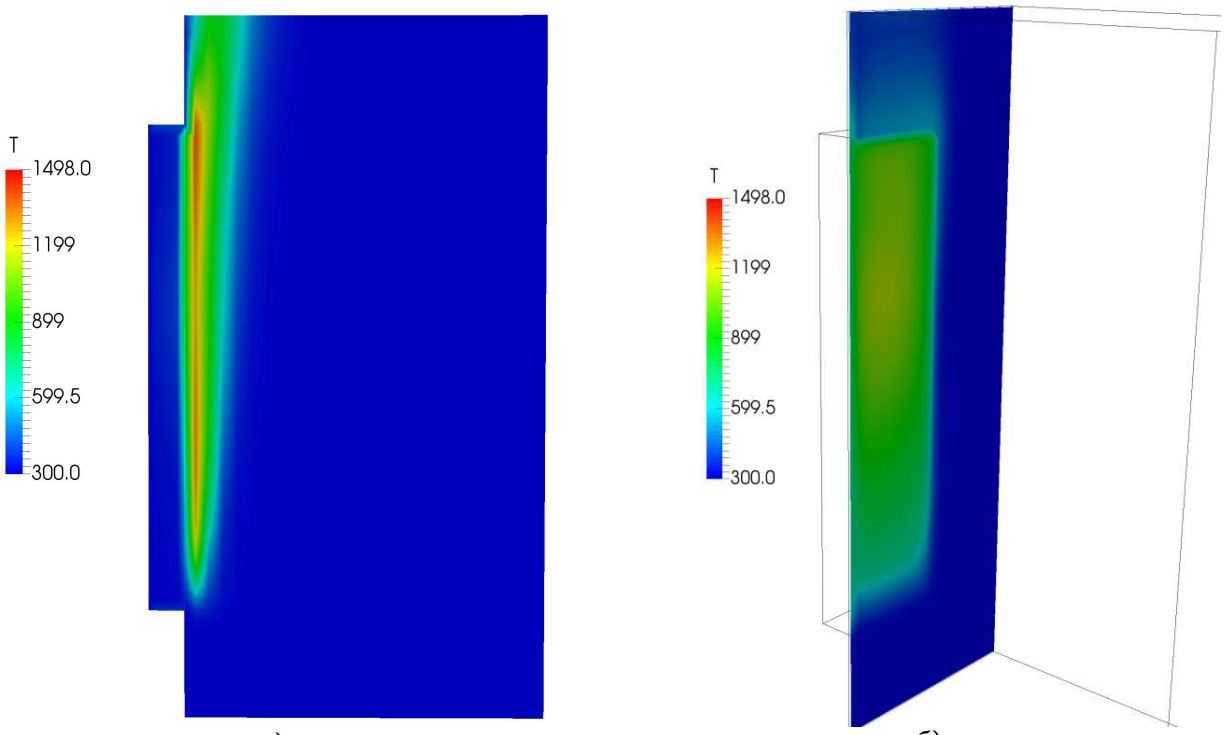


Рис. 6. Скорость продуктов сгорания

Из рис. 6 видно, что продукты сгорания разгоняются, поднимаясь вверх, за счет разности плотностей с окружающим воздухом. Максимальная скорость при этом достигается в районе верхнего края горелки.

На рис. 7 представлено распределение температуры продуктов сгорания в поперечном сечении (рис. 7, *а*) и на виде спереди на горелку (рис. 7, *б*).



а) *б)*

Рис.7. Температура продуктов сгорания: *а* – поперечное сечение, *б* – вид спереди

Из рис. 7 видно, что пламя несколько смещено вверх, что объясняется подъемом горячих продуктов сгорания вверх и затягиванием холодного воздуха снизу. Вследствие этого максимальная температура пламени достигается в верхней половине горелки, где подмешиваемый холодный воздух уже прогревается. Максимальное значение температуры пламени составило около 1500 К, что ниже адиабатной температуры сгорания, которая для данного соотношения компонентов составляет более 1800 К. Это объясняется интенсивным теплоотводом и примешиванием дополнительного воздуха из окружающей среды.

На рис. 8 приведено распределение температуры пластины.

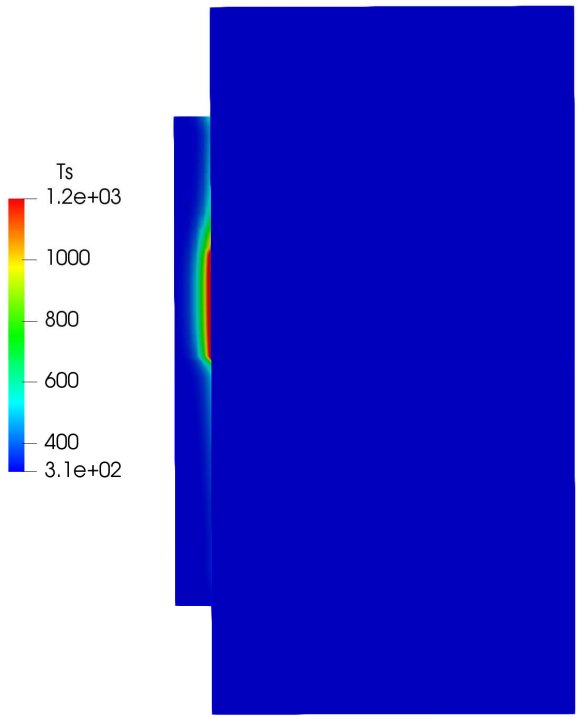


Рис. 8. Температура излучающей керамической пластины

Из рис. 8 видно, что вследствие большей температуры пламени в верхней части горелки, пластина так же разогревается неравномерно. Тем не менее полученные результаты в целом не противоречат данным по температуре керамических элементов фирмы Schwank – максимальная температура внешней поверхности составляет около 900 – 930 °С, а температура внутренней поверхности не превышает 200 °С.

На рис. 9 приведено распределение массовой доли угарного газа CO в продуктах сгорания. Необходимо отметить, что для CO массовая и объемная доля слабо отличаются, т.к. мольная масса CO практически совпадает со средней мольной массой продуктов сгорания. В связи с этим можно отметить, что максимальные значения содержания CO достигают 10^{-4} или 0,01 % по массе. Далее, смешиваясь с воздухом, CO догорает и концентрация еще снижается, значительно ниже 0,01 %.

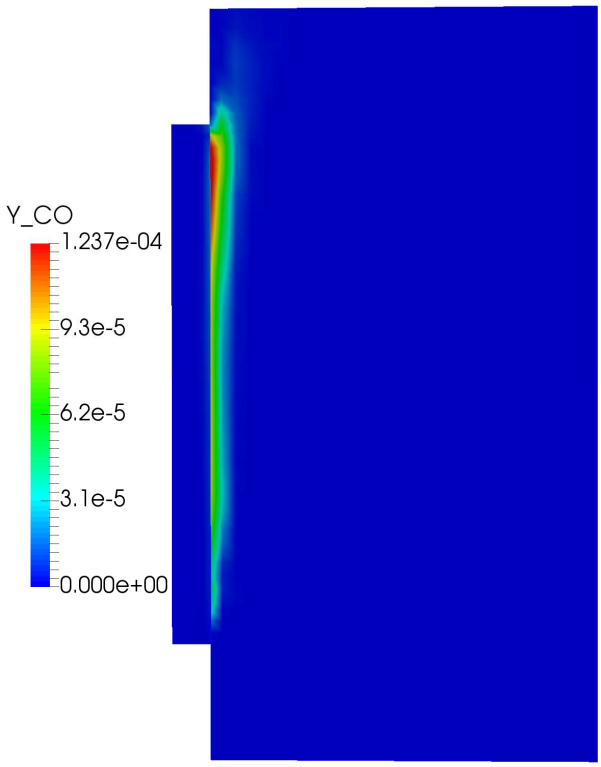


Рис. 9. Массовая доля угарного газа CO в продуктах сгорания

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате расчетов получены температура пламени и поверхности керамического излучателя, распределение содержания CO в продуктах сгорания горелки.

На основании проведенных численных исследований газодинамических и теплофизических процессов в инфракрасном газовом нагревателе определены конструктивные размеры и конфигурационные параметры зоны смешения и подготовки топливной смеси, что позволило обеспечить эффективный режим работы рассматриваемого устройства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-00110 а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Черенков А. С. Основы теории физико-химических процессов в тепловых двигателях и энергетических установках: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2000. 520 с.

2. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Крюков В. Г., Наумов В. И. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергосиловых установках. М.: Наука, 1989. 256 с.

3. Poinsot T., Veynante D. Theoretical and numerical combustion. Edwards, 2005. 522 p.

4. Spalding D. B. Combustion and mass transfer. Elsevier, 1979. 418 p.

5. Kenneth K. K., Ragini A. Fundamentals of turbulent and multiphase combustion. Wiley, 2012. 897 p.

6. Echekki T., Mastorakos E. Turbulent combustion modeling. Springer, 2011. 513 p.

7. Белоцерковский О. М. Численное моделирование в механике сплошных сред. М.: Наука, 1984. 520 с.

8. Волков К. Н., Емельянов В. Н. Моделирование крупных вихрей в расчетах турбулентных течений. М.: Физматлит, 2008. 368 с.

9. Oran E. S., Boris J. P. Numerical simulation of reactive flows. Cambridge University Press, 2005. 552 p.

10. Patankar S. V. Numerical heat transfer and fluid flow. Hemisphere, 1980. 197 p.

11. Пасконов В. М., Полежаев В. И., Чудов Л. А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука, 1984. 288 с.

12. Bowman C. T. Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion // Progress in Energy and Combustion Science, 1975, vol. 1, iss. 1, pp. 33-45.

13. Caretto L. S. Mathematical modeling of pollutant formation // Progress in Energy and Combustion Science, 1976, vol. 1, iss. 2-3, pp. 47-71.

14. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 512 с.

15. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.

16. Wilcox D. C. Turbulence modeling for CFD. D C W Industries, 2006. 522 p.

17. Menter F. R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications // AIAA Journal, 1994, vol. 32, iss. 8, pp. 1598-1605.

18. Menter F., Carregal F. J., Esch T., Konno B. The SST turbulence model with improved wall treatment for heat transfer predictions in gas turbines // Proceedings of the international gas turbine congress, Tokyo, Japan, 2003. 7 p.

19. Pitsch H., Chen M., Peters N. Unsteady flamelet modeling of turbulent hydrogen-air diffusion flames // 27th Symposium (International) on combustion, 1998, pp. 1057-1064.

20. Pitsch H., Peters N. A consistent flamelet formulation for non-premixed combustion considering differential diffusion effects // Combustion and flame, 1998, vol. 114, pp. 26-40.

21. Modest M. F. Radiative heat transfer. 3rd Edition. Academic Press, 2013. 904 p.

NUMERICAL SIMULATION OF THERMAL AND GAS DYNAMICS PROCESSES IN INFRARED GAS HEATERS

Korepanov M. A., Shaklein A. A., Alies M. Yu.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. High-quality conversion of energy stored in fossil fuels into heat highly demanded from industry is essential nowadays, especially taking into account requirements established by design, fire-prevention and ecology. The infrared gas heater considered here is designed to produce high temperature combustion products, which heat up ceramic plate irradiating energy to surrounding objects. Structure of infrared gas heater allows to study processes such as gas flow, mixing, combustion and heating exchange separately: firstly, mixing of ejected fuel gas with air and the formation of combustible gaseous substance and, secondly, mixture flow through perforated ceramic plate, combustion and heat transfer. It has to be noted that ecology requirements are substantial in this case and have to be addressed in details. In this regard, one has to choose proper combustion model in order for pollutants such as carbon and nitrogen oxides to be taken into account. Mathematical model presented covers wide range of processes taking place in infrared gas heater. Turbulent flow is described by the system of Favre-averaged Navier-Stokes equations closed by RANS k-ω SST turbulence model. Euler-Euler approach was employed in gas flow model formulation for `gas-porous medium` interaction to be properly resolved. Radiative heat transfer is modeled by P_1, the mixture absorption coefficient is evaluated based on species mole fraction and individual absorption coefficients being dependent upon temperature. Gas phase combustion is described by the flamelet approach based on mixture fraction transport and precomputed species concentration tables. Calculated velocity, temperature and concentration fields were examined in details. Carried out numerical study shows that studied infrared heater is efficient and suitable for production.

KEYWORDS: infrared gas heater, gas dynamics, heat exchange, radiative heat transfer, combustion, porous medium.

REFERENCES

1. Alemasov V. E., Dregalin A. F., Cherenkov A. S. *Osnovi teorii phisiko-chimicheskih processov v teplovih dvigatelyah i energeticheskih ustanovkah* [Theoretical fundamentals of physical and chemical processes in heat engines and power plants]. Uchebnoe posobie dlya vuzov. Moscow: Chimiya Puibl., 2000. 520 p.

2. Alemasov V. E., Dregalin A. F., Krukov V. G., Naumov V. I. *Matematicheskoe modelirovanie visokotemperaturnyh processov v energosilovyh ustanovkah* [Mathematical modeling of high temperature processes of power plants]. Moscow: Nauka Publ., 1989. 256 p.

3. Poinsot T., Veynante D. *Theoretical and numerical combustion*. Edwards, 2005. 522 p.

4. Spalding D. B. *Combustion and mass transfer*. Elsevier, 1979. 418 p. https://doi.org/10.1016/C2013-0-02947-7

5. Kenneth K.K., Ragini A. *Fundamentals of turbulent and multiphase combustion*. Wiley, 2012. 897 p.

6. Echekki T., Mastorakos E. *Turbulent combustion modeling*. Springer, 2011. 513 p. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0412-1

7. Belotserkovskiy O. M. *Chislennoe modelirovanie v mehanike sploshnyh sred* [Numerical simulation of continuum mechanics]. Moscow: Nauka Publ., 1984. 520 p.

8. Volkov K. N., Emelyanov V. N. *Modelirovanie krupnyh vihrey v raschetah turbulentnyh techeniy* [Large eddy simulation in turbulent flow calculations]. Moscow: Fizmatlit Publ., 2008. 368 p.

9. Oran E. S., Boris J. P. *Numerical simulation of reactive flows*. Cambridge University Press, 2005. 552 p.

10. Patankar S. V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Hemisphere, 1980. 197 p.

11. Paskonov V. M., Polezhaev V. I., Chudov L. A. *Chislennoye modelirovanie processov teplo- i massoobmena* [Numerical modeling of heat and mass transfer processes]. Moscow: Nauka Publ., 1984. 288 p.

12. Bowman C. T. Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion. Progress *in Energy and Combustion Science*, 1975, vol. 1, iss. 1, pp. 33-45. http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285(75)90005-2

13. Caretto L. S. Mathematical modeling of pollutant formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1976, vol. 1, iss. 2-3, pp. 47-71. doi: 10.1016/0360-1285(76)90020-4

14. Kondratiev V. N., Nikitin E. E. *Kinetika i mechanism gasofaznyh reakciy* [Kinetics and mechanism of gas-phase reactions]. Moscow: Nauka Publ., 1974. 512 p.

15. Polak L. S., Goldenberg M. Ya., Levitskiy A. A. *Vichislitelnie metody v himicheskoy kinetike* [Computational methods of chemical kinetics]. Moscow: Nauka Publ., 1984. 280 c.

16. Wilcox D. C. *Turbulence modeling for CFD*. D C W Industries, 2006. 522 p.

17. Menter F. R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA Journal*, 1994, vol. 32, iss. 8, pp. 1598-1605. doi: 10.2514/3.12149

18. Menter F., Carregal F. J., Esch T., Konno B. The SST turbulence model with improved wall treatment for heat transfer predictions in gas turbines. *Proceedings of the international gas turbine congress*, Tokyo, Japan, 2003. 7 p. http://www.zaidan.info/seikabutsu/2003/00916/pdf/igtc2003tokyo_ts059.pdf

19. Pitsch H., Chen M., Peters N. Unsteady flamelet modeling of turbulent hydrogen-air diffusion flames. *27th Symposium (International) on* combustion, 1998, pp. 1057-1064. doi: 10.1016/S0082-0784(98)80506-7

20. Pitsch H., Peters N. A consistent flamelet formulation for non-premixed combustion considering differential diffusion effects. *Combustion and flame*, 1998, vol. 114, pp. 26-40. doi: 10.1016/S0010-2180(97)00278-2

21. Modest M. F. *Radiative heat transfer*. 3rd Edition. Academic Press, 2013. 904 p. https://doi.org/10.1016/C2010-0-65874-3

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

Шаклеин Артем Андреевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: shaklein@udman.ru

Альес Михаил Юрьевич, доктор физико-математических наук, профессор, директор УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: aliesmy@mail.ru

УДК 004.934.2

КОНСТРУИРОВАНИЕ ОРТОГОНАЛЬНЫХ ВЕЙВЛЕТОВ В ЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ КРАТНОМАСШТАБНОГО АНАЛИЗА СИГНАЛОВ

[1]СЕМЕНОВ В. И., [2]МИХЕЕВ К. Г., [1]ШУРБИН А. К., [2]МИХЕЕВ Г. М.

[1]Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
428015, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15
[2]Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В статье показано, что кратномасштабный анализ сигналов возможен в частотной области. В отличие от дискретного вейвлет-преобразования (алгоритм Малла), в данной работе используются формулы прямого и обратного непрерывного вейвлет-преобразования для кратномасштабного анализа сигналов. Приведен алгоритм обратного вейвлет-преобразования сигналов в частотной области, который позволяет реконструировать сигнал с применением непрерывных вейвлетов. Разработанный алгоритм позволяет представить сигнал в виде последовательных приближений, как и при кратномасштабном анализе сигналов с применением дискретного вейвлет-преобразования. Показано, что конструирование вейвлетов в частотной области позволяет увеличить глубину декомпозиции, тем самым повышается точность анализа и синтеза сигналов. Установлено, что применение быстрого преобразования Фурье уменьшает время преобразования на четыре порядка, по сравнению прямым численным интегрированием и за счет этого время декомпозиции и реконструкции не больше, чем при кратномасштабном анализе с использованием дискретных вейвлетов. Материалы статьи могут быть полезными для обработки одномерных и двумерных сигналов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вейвлет-анализ, вейвлет-преобразование, анализ сигналов, преобразование Фурье.

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования стационарных сигналов широко применяется преобразование Фурье (ПФ). Для анализа нестационарных сигналов ПФ не пригодно, так как при такой обработке невозможно определить время изменения частоты сигнала. При разложении в спектр Фурье нестационарного сигнала разные частоты будут присутствовать в разложении сигнала, но по спектру Фурье, нельзя определить в какой момент времени, в каком порядке менялись частоты. В отличие от преобразования Фурье, локализующего частоты, но не дающего временного разрешения процесса, и от аппарата дельта-функций, локализующего моменты времени, но не имеющего частотного разрешения, вейвлет-преобразование, обладает самонастраивающимся подвижным частотно-временным окном. Вейвлет-разложение проецирует одномерный сигнал на полуплоскость время – частота, что позволяет разделять разномасштабные события и исследовать зависимость спектральных характеристик от времени, одинаково хорошо выявляет как низкочастотные, так и высокочастотные характеристики сигнала на разных временных отрезках. Вейвлет анализ способен выявить резкие изменения сигнала и самоподобие. Как при ПФ сигнал можно разложить по косинусам и синусам, так же сигнал можно разложить по вейвлет базису. Для этого вейвлеты должны быть ортогональными. Семейство вейвлет-функций $\psi_{ab}(t)$ генерируется из одной, «материнской», функции $\varphi(t)$ при помощи растяжения (сжатия) и сдвига

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{a}}\varphi\left(\frac{t-b}{a}\right)$$

за счёт операции сдвига во времени b и изменения временного масштаба a. Для заданных значений параметров a и b функция $\psi_{ab}(t)$ и есть вейвлет. Основными признаками вейвлетов являются ограниченность, локализация, автомодальность и нулевое среднее. Нулевое среднее означает, что график функции должен осциллировать (быть знакопеременным) вокруг нуля на оси времени и иметь нулевую площадь

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(t)\, dt = 0.$$

Равенство нулю площади функции $\psi(t)$, т.е. нулевого момента, приводит к тому, что преобразование Фурье $S(\omega)$ этой функции равно нулю при $\omega = 0$ и имеет вид полосового фильтра. При различных значениях масштабного коэффициента a это набор полосовых фильтров. Часто для приложений необходимо, чтобы все первые n моментов были равны нулю:

$$\int_{-\infty}^{\infty} t^n \psi(t)\, dt = 0.$$

Вейвлеты n-го порядка позволяют анализировать более тонкую (высокочастотную) структуру сигнала, подавляя медленно изменяющиеся его составляющие [1 – 5]. В настоящее время кратномасштабный анализ (КМА) сигналов производится с применением дискретных ортогональных вейвлетов, так как в научной литературе отмечается, что для непрерывного вейвлет-преобразования (ВП) анализ не является ортогональным, вейвлеты не имеют компактного носителя, отсутствует масштабирующая функция, возможность реконструкции не гарантирована. В связи этим сжатие и фильтрация сигналов производится с использованием дискретных вейвлетов [1 – 11]. Все эти вейвлеты конструируются во временной области. Для получения таких вейвлетов решается система уравнений для того, чтобы у вейвлетов были нулевые моменты n-го порядка. Так как вейвлеты конструируются во временной области, частотные характеристики их далеки от идеальных фильтров. Например, эти вейвлеты являются несимметричными и негладкими функциями, поэтому их фазочастотные характеристики не линейные. Как известно, нелинейность фазовой характеристики приводит к искажению сигнала, поэтому для компенсации искажений используются биортогональные вейвлеты. То есть декомпозиция выполняется с одним вейвлетом, а реконструкция с другим вейвлетом. В схеме компрессии фотографий JPEG-2000, применяется биортогональное преобразование 9/7. Согласно исследованиям, для сжатия, фильтрации сигналов желательно иметь ортогональные симметричные и асимметричные вейвлеты, однако таких идеальных вейвлетов не существует. В связи с этим целью данной работы является разработка алгоритма обратного вейвлет-преобразования сигналов в частотной области, кратномасштабного анализа и конструирование вейвлетов в частотной области с максимально возможным количеством нулевых моментов.

ПРИНЦИП И АЛГОРИТМ ОБРАТНОГО ВЕЙВЛЕТ-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИГНАЛОВ В ЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ

Непрерывное ВП одномерного сигнала $S(t)$ производится по формуле:

$$W(a,b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} S(t)\ \psi\left(\frac{t-b}{a}\right)\ dt, \qquad (1)$$

где первый аргумент a (временной масштаб) аналогичен периоду осцилляций, а второй b – смещению сигнала по оси времени. Реконструкция выполняется с применением формулы обратного непрерывного ВП:

$$S(t) = C_{\psi}^{-1} \int_{0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right)\ W(a,b) \frac{da db}{a^{3+k}}, \qquad (2)$$

где C_{ψ} – нормализующий коэффициент:

$$C_{\psi} = \int_{-\infty}^{\infty} |F_{\psi}(\omega)|^2 \cdot \omega^{-1} d\omega < \infty,$$

F_{ψ} (ω) – Фурье-спектр базисной функции, ω – циклическая частота, k – показатель степени масштабного множителя.

Вычисление ВП прямым численным интегрированием для больших временных последовательностей по формулам (1) и (2) занимает длительное время. Для увеличения быстродействия, авторами разработан алгоритм непрерывного быстрого ВП в частотной области с использованием быстрого преобразования Фурье (БПФ). Алгоритм численного вычисления прямого быстрого непрерывного вейвлет-преобразования в частотной области приведен в работах [8, 9]. Нормализующий коэффициент в формуле (2) непрерывного обратного вейвлет-преобразования $C = C_\psi$ в разработанном алгоритме вычисляется из аналога теоремы Парсеваля для вейвлет-коэффициентов:

$$\int S(t)S^*(t)dt = C^{-1}\iint W(a,b)W^*(a,b)\frac{dadb}{a^2}. \quad (3)$$

После определения нормализующего коэффициента C из (1) он подставляется в формулу

$$S(t) = C^{-1}\int_0^\infty\int_{-\infty}^\infty \psi\left(\frac{t-b}{a}\right)\ W(a,b)\frac{dadb}{a^2}. \quad (4)$$

Теоретической основой вычисления обратного непрерывного быстрого вейвлет-преобразования сигнала $S(t)$ в частотной области является использование формул (4) и (3). Обратным преобразованием произведения спектров вейвлет-спектра $W(a,b)$ и вейвлета $\psi(t)$ вычисляется интеграл по переменной b. Суммированием полученного интеграла по масштабному коэффициенту a рассчитывается реконструированный сигнал $S(t)$.

Алгоритм численного вычисления обратного непрерывного вейвлет-преобразования по формуле (4) в частотной области включает следующие шаги.

1. Вычисляются коэффициенты тригонометрического ряда $a_1(n)$ вейвлет-спектра $W(a,b)$ с использованием прямого БПФ по формуле:

$$a_1(n) = \frac{1}{N}\sum_{k=0}^{N-1} W(a,k)\cos\left(\frac{2\pi nk}{N}\right).$$

2. Вычисляются коэффициенты тригонометрического ряда $b_1(n)$ вейвлет-спектра $W(a,b)$ с использованием прямого БПФ по формуле:

$$b_1(n) = \frac{1}{N}\sum_{k=0}^{N-1} W(a,k)\sin\left(\frac{2\pi nk}{N}\right).$$

3. Вычисляются коэффициенты тригонометрического ряда $a_2(n)$ вейвлета $\psi(t)$ с использованием прямого БПФ по формуле:

$$a_2(n) = \frac{1}{N}\sum_{k=0}^{N-1} \psi(k)\cos\left(\frac{2\pi nk}{N}\right).$$

4. Вычисляются коэффициенты тригонометрического ряда $b_2(n)$ вейвлета $\psi(t)$ с использованием прямого БПФ по формуле:

$$b_2(n) = \frac{1}{N}\sum_{k=0}^{N-1} \psi(k)\sin\left(\frac{2\pi nk}{N}\right).$$

5. Вычисляется комплексно сопряженный спектр по формулам,

$$c_1(n) = a_1(n)\cdot a_2(n) + b_1(n)\cdot b_2(n),$$

$$c_2(n) = b_1(n)\cdot a_2(n) - a_1(n)\cdot b_2(n).$$

Большинство непрерывных вейвлетов – либо четные, либо нечетные функции. Для четных вейвлетов ряд составлен из одних косинусов, а для нечетных – из одних синусов.

Для четных вейвлетов $b_2(n) = 0$ и

$$c_1(n) = a_1(n) \cdot a_2(n), \tag{5}$$

$$c_2(n) = b_1(n) \cdot a_2(n). \tag{6}$$

Для нечетных вейвлетов, $a_2(n) = 0$ и

$$c_1(n) = b_1(n) \cdot b_2(n), \tag{7}$$

$$c_2(n) = -a_1(n) \cdot b_2(n). \tag{8}$$

6. Для четного вейвлета путем $M + 1$ обратных преобразования Фурье от комплексно сопряженного спектра (5), (6) вычисляется функция $s_m^{'}(n)$:

$$s_m^{'}(n) = \sum_{k=0}^{N-1} c(k) \exp\left(i \frac{2\pi nk}{N} \right).$$

7. Для нечетного вейвлета путем $M + 1$ обратных преобразований Фурье от комплексно сопряженного спектра (7), (8) вычисляется функция $s_m^{'}(n)$:

$$s_m^{'}(n) = \sum_{k=0}^{N-1} c(k) \exp\left(i \frac{2\pi nk}{N} \right),$$

(обозначение «‘» не обозначает дифференцирование).

8. По формуле (3) вычисляется нормализующий коэффициент C.

9. По формуле

$$S(n) = C \sum_{m=0}^{m} s_m^{'}(n)$$

реконструируется сигнал, где m – уровень декомпозиции.

Структурная схема устройства обратного непрерывного ВП приведена на рис. 1.

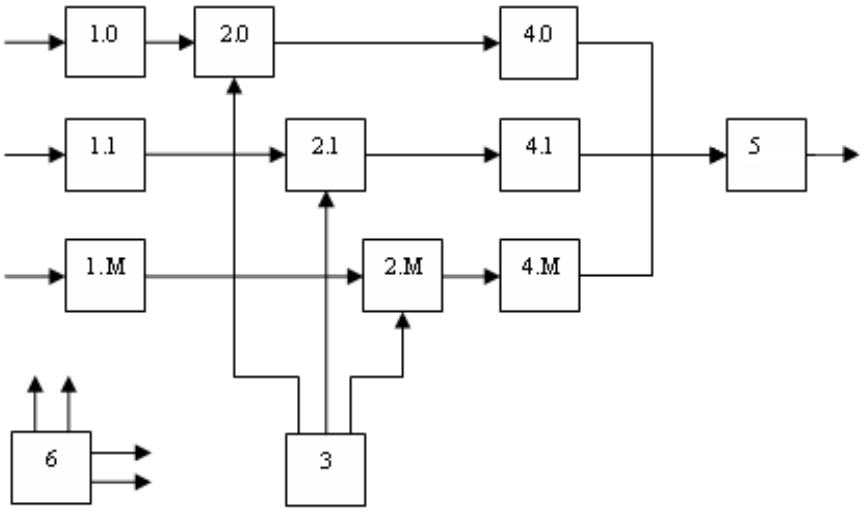


Рис. 1. Структурная схема устройства обратного вейвлет-преобразования: блоки 1.0 – 1.M – вычислители БПФ; блоки 2.0 – 2.M – умножители; блок 3 – постоянное запоминающее устройство; блоки 4.0 – 4.M – вычислители обратного БПФ; блок 5 – сумматор; блок 6 – устройство управления

Вейвлет-спектр $W(m,n)$ поступает на входы вычислителей БПФ (блоки 1.0 – 1.M), с выхода которого коэффициенты ряда $a_1(n)$, $b_1(n)$ одновременно поступают на первые входы M+1 умножителей (блоки 2.0 – 2.M). Из ПЗУ (блок 3) коэффициенты ряда $a_2(n)$ (для четных), $b_2(n)$ (для нечетных) вейвлетов поступают на вторые входы M+1 умножителей (блоки 2.0 – 2.M), с выходов которых результаты перемножения поступают на входы вычислителей обратного БПФ (блоки 4.0 – 4.M). С M выходов вычислителей обратного БПФ (блоки 4.0 – 4.M) поступают на входы сумматора (блок 5), где суммируются результаты обратного ПФ, с выхода которого снимается результат обратного ВП сигнала $S(n)$. Устройство управления (блок 6) осуществляет синхронизацию работы блоков вычислителей БПФ (блоки 1.0 – 1.M), умножителей (блоки 2.0 – 2.M), вычислителей обратного БПФ (блоки 4.0 – 0.M) и сумматора (блок 5).

КРАТНОМАСШТАБНЫЙ АНАЛИЗ СИГНАЛОВ В ЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ

Разработанный в работе алгоритм обратного быстрого непрерывного ВП позволяет любой сигнал представить в виде

$$S(t) = \sum_{m=0}^{m} s_m(t),$$

где $s_m(t) = Cs_m^{'}(t)$.

Постоянную C, можно определить проще, используя следствие формулы (3) (теоремы Парсеваля). В пространстве действительных функций плотность энергии сигнала

$$E_W(a,b) = W_l^2(a,b).$$

Локальная плотность энергии в точке t_0

$$E_\delta(a,t_0) = W_l^2(a,t_0).$$

Тогда

$$S(t_0) = C\sum_{m=0}^{m} s_m^{'}(t_0). \qquad (9)$$

Постоянная C, вычисленная по формуле (9), совпадает с постоянной, найденной по формуле (3). Чтобы при вычислении по формуле (9) не было деления на ноль или умножения на отрицательное число, постоянную C лучше вычислить для функции в максимуме.

При выполнении КМА при дискретном ВП пространство сигналов $L^2(R)$ представляется в виде системы вложенных подпространств W_m. По аналогии с дискретным ВП, разработанный алгоритм обратного ВП позволяет все пространство сигналов $L^2(R)$ представить в виде последовательности вложенных друг в друга замкнутых подпространств:

$$...\subset W_m \subset W_{m-1}...W_0.$$

«Размеры» подпространств непрерывно расширяются по мере уменьшения значения m, а объединение всех подпространств, в пределе, дает пространство $L^2(R)$.

Образуем из $s_m(t)$ функции $s_m^{''}(t)$ такие, что (символ «″» не означает двойного дифференцирования)

$$s_m^{''}(t) = s_m(t), \quad s_{m-1}^{''}(t) = s_m^{''}(t) + s_{m-1}(t) \text{ и т.д.}$$

Если сигнал $s_{m-1}^{''}(t)$ принадлежит пространству W_{m-1}, то он одновременно входит в пространство W_m, вместе с ним в этом пространстве находится и сигнал $s_m^{''}(t)$. Уменьшение номера пространства позволяет изучать все более и более мелкие детали и особенности сигнала с более высокочастотными компонентами, т.е. переходить от грубого приближения

к приближению более высокого разрешения. Тогда сигнал с самым большим временным разрешением будет равен $S(t) = s_0^{"}(t)$. Переменная *m* называется уровнем анализа. Если значение *m* большое, то функция $s_m^{"}(t)$ есть грубая аппроксимация *S*(*t*), в которой отсутствуют детали. При уменьшении значений *m* точность аппроксимации повышается. В литературе по дискретному ВП *m*-шаговое дискретное ВП называется КМА. Максимальное значение *m* называется глубиной разложения (декомпозиции) сигнала. По сравнению с КМА сигналов с применением дискретных вейвлетов, КМА в частотной области позволяет разложить сигнал на большее количество уровней, так как кратность анализа может быть меньше двух. Так как при дискретном ВП коэффициент изменения масштаба равен двум, то глубина разложения *m* ограничена длительностью сигнала, как логарифм по основанию два от выборки. Для КМА в частотной области коэффициент изменения масштаба может быть в пределах от единицы до двух и иметь дробное значение. Чем меньше этот коэффициент, тем больше глубина разложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Результаты ВП сигналов сравнивались для прямого численного интегрирования и вычисления в частотной области с использованием БПФ. Время вычисления прямым численным интегрированием и вычисления ВП с использованием БПФ сравнивалось на языке *Visual C++*. Для профилировки использовался счетчик меток реального времени, доступ к которому реализован при помощи ассемблерной команды *RDTSC* (*ReaD from Time Stamp Counter*). Счетчик меток реального времени *TSC* (*Time Stamp Counter*) – 64-разрядный регистр, содержимое которого инкрементируется с каждым тактом процессорного ядра. Каждый раз при аппаратном сбросе (сигналом *RESET*) отсчет в счетчике *TSC* начинается с нуля. Разрядность регистра обеспечивает отсчет времени без переполнения в течение сотен лет. Разрешающая способность счетчика определяется тактовой частотой процессора. Минимальный промежуток времени между двумя измерениями равен обратному значению тактовой частоты. Для использованного процессора с тактовой частотой 2,54 ГГц разрешающая способность равна 0,39 нс. Тактовая частота определена с использованием счетчика реального времени *TSC*. Команда *RDTSC* возвращает количество тактов с момента запуска процессора, помещая результат в пару регистров общего назначения *EDX*:*EAX*. Для измерения времени вычисления ВП написана программа с помощью встроенного ассемблера языка *C++*. Счетчик отградуирован с помощью стандартной функции *OC – Sleep*. Функция *Sleep* приостанавливает выполнение потока на 1000 мс, если параметр функции равен 1000. Показания счетчика *TSC* считываются перед вызовом функции *Sleep* и после возврата из нее. Разница этих показаний запоминается в переменной *t_time*. Количество машинных тактов, прошедших за одну секунду *t_time*, делится на 1000000 и запоминается в коэффициенте *n_count*, определяющем, сколько тактов содержится в одной микросекунде. Так как переменная *t_time* не равна нулю даже при отсутствии функции *Sleep*, необходимо внести поправки в переменной *t_time*. После вычисления калибровочного коэффициента *n_count* профилировка ВП осуществляется следующим образом. Показания счетчика *TSC* считываются перед вычислением ВП и после окончания преобразования, запоминаются в переменной *t_time*. Полученное значение *t_time* делится на калибровочный коэффициент *n_count* и запоминается в переменной, которая показывает время выполнения ВП в микросекундах. Использовался процессор *Celeron*® 2,53 GHz, ОЗУ 256 Mb. Исследования показывают, что за счет применения БПФ, время вычисления в частотной области уменьшается в 15000 раз для выборки сигнала более 32000 отсчетов. Время вычисления ВП можно уменьшить еще больше, конструируя вейвлеты в частотной области, так как в этом случае отпадает необходимость вычисления Фурье-спектров вейвлета для разных масштабных коэффициентов *a*. Также нет необходимости хранить в памяти компьютера Фурье-спектры вейвлетов и комплексно-сопряженный спектр вычислять проще. Кроме того, нет необходимости вычислять нормализующий коэффициент в формуле (9), так как на этапе

конструирования вейвлета мы добились того, чтобы он был равен единице. Вейвлеты для разных масштабных коэффициентов a в частотной области конструируются с учетом свойства масштабно-частотной локальности, и чтобы они имели больше нулевых моментов на всех уровнях разложения (декомпозиции) [12 – 15]. Так как ортогональные вейвлеты конструируются в частотной области, полученные вейвлеты имеют близкие к идеальным частотные характеристики, как амплитудные, так и фазовые, т.е. от теоретических характеристик отличаются только погрешностью вычисления.

На рис. 2 представлен симметричный ортогональный вейвлет $\psi(t)$ во временной области, сконструированный в частотной области.

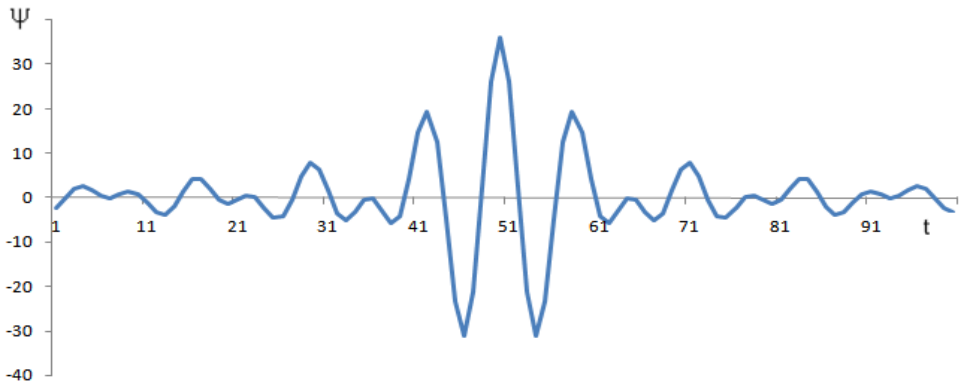


Рис. 2. Симметричный ортогональный вейвлет

На рис. 3 представлен асимметричный ортогональный вейвлет $\psi(t)$ во временной области, сконструированный в частотной области. На рис. 2 и 3 видно, что вейвлеты имеют много максимумов и минимумов. В действительности, их еще больше, так как на рисунках представлена только десятая часть вейвлетов. Для получения подобных вейвлетов во временной области, необходимо было бы решать уравнения с таким же количеством для каждого уровня декомпозиции.

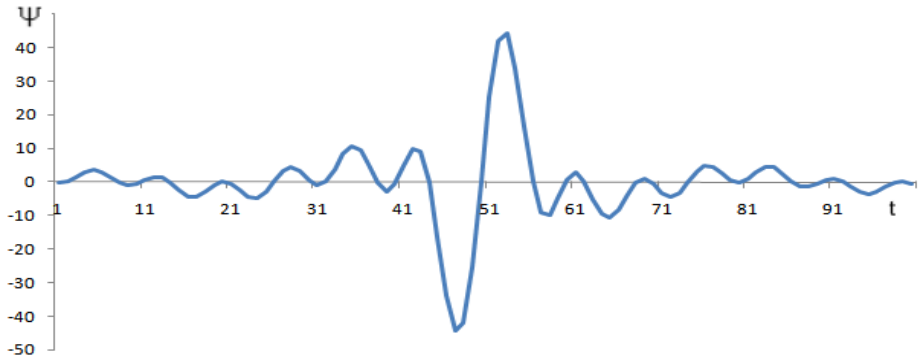


Рис. 3. Асимметричный вейвлет

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ортогональные вейвлеты, сконструированные в частотной области позволяют уменьшить время декомпозиции и реконструкции одномерных и двумерных сигналов. Также позволяют с более большой точностью реконструировать одномерные и двумерные сигналы. Коэффициент корреляции Пирсона не менее 0,999. В отличие от алгоритма Малла, который применяется для дискретного ВП, данный алгоритм позволяет получать гораздо больше уровней разложения, то есть с кратностью меньше двух, тем самым, позволяет более подробно исследовать, фильтровать сигнал. Конструирование вейвлетов с большим количеством нулевых моментов, позволяет более эффективно концентрировать информацию в сигнале в немногих значимых коэффициентах. Этот механизм концентрации является основной предпосылкой сжатия сигналов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daubechies I. Ten Lectures on Wavelets. Number 61 in CBMS-NSF Series in Applied Mathematics. Philadelphia: SIAM Publ., 1992. 378 p.

2. Astaf'eva N. M. Wavelet Analysis: Basic Theory and Some Applications // Успехи физических наук. 1996. Т. 166, № 11. С. 1170.

3. Дремин И. Л., Иванов О. В., Нечитайло В. А. Вейвлеты и их использование // Успехи физических наук. 2001. Т. 171, № 5. С. 465-501. https://doi.org/10.3367/UFNr.0171.200105a.0465

4. Яковлев А. Н. Основы вейвлет-преобразования : Учебное пособие для вузов. Конспекты лекций по радиотехническим дисциплинам, Вып. 10. М.: Сайнс-Пресс, 2003. 80 с.

5. Умняшкин С. В. Теоретические основы цифровой обработки и представления сигналов. М.: ФОРУМ, Инфра-М, 2008. 304 с.

6. Yali Liu. Image denoising method based on threshold, wavelet transform and genetic algorithm // International Journal of Signal Processing, Image Processing and Pattern Recognition, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 29-40.

7. Orachon T., Poomrittigul S., Yoshida T., Iwahashi M., Chokchaitam S. Non-separable 3D integer wavelet transform for lossless data compression // Science Journal of Circuits, Systems and Signal Processing, 2014, vol. 3(6), pp. 35-46.

8. Singh P. Wavelet transform in image processing: denoising, segmentation and compression of digital images // International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 1137-1140.

9. Xhaja B., Kalluci E., Nikolla L. Wavelet transform applied in ecg signal processing // European Scientific Journal, 2015, vol. 11, no. 12, pp. 305-312.

10. Ameen M. M., Eleyan A., Eleyan G. Wavelet transform based face recognition using surf descriptors // International Journal of Electronics and Electrical Engineering, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 94-98.

11. Wadi S. Al., Ismail M. T., Alkhahazaleh M. H., Karim S. A. A. Selecting Wavelet Transforms Model in Forecasting Financial Time Series Data Based on ARIMA Model // Applied Mathematical Sciences, 2011, vol. 5, no. 7, pp. 315-326.

12. Семенов В. И., Желтов П. В. Способ распознавания ключевых слов в слитной речи // Патент РФ № 2403628, 2010.

13. Семенов В. И., Шурбин А. К., Михеев К. Г., Михеев Г. М. Фильтрация изображений, полученных с помощью оптического микроскопа, с применением кратномасштабного анализа // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, №3. С. 399-404.

14. Semenov V. I., Khristoforov O. V., Chuchkalov S. I. Calculating the standard deviation of the size of objects in the image // Journal of Advanced Research in Technical Science, 2017, no. 4, pp. 62-64.

15. Семенов В. И., Сорокин Г. М., Шурбин А. К., Петров Н. И. Определение среднеквадратичного отклонения размера объектов на изображении // Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем (ДНДС-2017). Материалы XII Всероссийской научно-технической конференции. Чебоксары: ЧГУ им. И.Н. Ульянова, 2017. С. 99-102.

CONSTRUCTION OF ORTHOGONAL WAVELETS IN THE FREQUENCY REGION FOR A MULTISCALE SIGNAL ANALYSIS

[1]Semenov V. I., [2]Mikheev K. G., [1]Shurbin A. K., [2]Mikheev G. M.

[1]Chuvash State University, Cheboksary, Russia

[2]Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The article shows that the multiscale analysis of signals is possible in the frequency domain. In contrast to the discrete wavelet transform (the Mall algorithm), in this paper we use the formulas of direct and inverse continuous wavelet transforms for multiscale signal analysis. An algorithm for inverse wavelet transform of signals in the frequency domain is given, which allows reconstructing the signal using continuous wavelets. The algorithm developed makes it possible to represent the signal in the form of successive approximations, as in a multiscale analysis of signals using a discrete wavelet transform. It is shown that the construction of wavelets in the frequency domain allows increasing the depth of the decomposition, thereby increasing the accuracy of analysis and synthesis of signals. It is established that the application of the fast Fourier transform reduces the transformation time by four orders of magnitude, compared to direct numerical integration, and due to this, the decomposition and reconstruction time does not exceed the time in a multiscale analysis using discrete wavelets. The article materials can be useful for processing one-dimensional and two-dimensional signals.

KEYWORDS: wavelet analysis, wavelet transform, signal analysis, Fourier transform.

REFERENCES

1. Daubechies I. *Ten Lectures on Wavelets*. Number 61 in CBMS-NSF Series in Applied Mathematics. Philadelphia: SIAM Publ., 1992. 378 p.

2. Astaf'eva N. M. Wavelet Analysis: Basic Theory and Some Applications. *Physics-Uspekhi*, 1996, vol. 39, no. 11, pp. 1085-1108. https://doi.org/10.1070/PU1996v039n11ABEH000177

3. Dremin I. M., Ivanov O. V., Nechitaĭlo V. A. Wavelets and their uses. Physics-Uspekhi, 2001, vol. 44, no. 5, pp. 447-478. https://doi.org/10.1070/PU2001v044n05ABEH000918

4. Yakovlev A. N. *Osnovy veyvlet-preobrazovaniya* [Fundamentals of wavelet transform]. Uchebnoe posobie dlya vuzov (Konspekty lektsiy po radiotekhnicheskim distsiplinam Vyp. 10). Moscow: Sayns-Press Publ., 2003. 80 p.

5. Umnyashkin S. V. *Teoreticheskie osnovy tsifrovoy obrabotki i predstavleniya signalov* [Theoretical bases of digital processing and signal representation]. Moscow: FORUM, Infra-M Publ., 2008. 304 p.

6. Yali Liu. Image denoising method based on threshold, wavelet transform and genetic algorithm. *International Journal of Signal Processing, Image Processing and Pattern Recognition*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 29-40. http://dx.doi.org/10.14257/ijsip.2015.8.2.04

7. Orachon T., Poomrittigul S., Yoshida T., Iwahashi M., Chokchaitam S. Non-separable 3D integer wavelet transform for lossless data compression. *Science Journal of Circuits, Systems and Signal Processing*, 2014, vol. 3(6), pp. 35-46. doi: 10.11648/j.cssp.20140306.11

8. Singh P. Wavelet transform in image processing: denoising, segmentation and compression of digital images. *International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 1137-1140. URL: http://ijsrset.com/IJSRSET1622403.php

9. Xhaja B., Kalluci E., Nikolla L. Wavelet transform applied in ecg signal processing. *European Scientific Journal*, 2015, vol. 11, no. 12, pp. 305-312. URL: http://eujournal.org/index.php/esj/article/view/5484/5274

10. Ameen M. M., Eleyan A., Eleyan G. Wavelet transform based face recognition using surf descriptors. *International Journal of Electronics and Electrical Engineering*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 94-98. doi: 10.18178/ijeee.5.1.94-98

11. Al Wadi S., Ismail M. T., Alkhahazaleh M. H., Karim S. A. A. Selecting Wavelet Transforms Model in Forecasting Financial Time Series Data Based on ARIMA Model. *Applied Mathematical Sciences*, 2011, vol. 5, no. 7, pp. 315-326. URL: http://www.m-hikari.com/ams/ams-2011/ams-5-8-2011/alwadiAMS5-8-2011.pdf

12. Semenov V. I., Zheltov P. V. Sposob raspoznavaniya klyuchevykh slov v slitnoy rechi [The way of recognition of key words in the combined speech]. *Patent RU 2403628*, 2010.

13. Semenov V. I., Shurbin A. K., Mikheev K. G., Mikheev G. M. Fil'tratsiya izobrazheniy, poluchennykh s pomoshch'yu opticheskogo mikroskopa, s primeneniem kratnomasshtabnogo analiza [Filtration of images obtained by optical microscope using multiresolution analysis]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 3, pp. 399-404.

14. Semenov V. I., Khristoforov O. V., Chuchkalov S. I. Calculating the standard deviation of the size of objects in the image. *Journal of Advanced Research in Technical Science*, 2017, no. 4, pp. 62-64.

15. Semenov V. I., Sorokin G. M., Shurbin A. K., Petrov N. I. Opredelenie srednekvadratichnogo otkloneniya razmera ob'ektov na izobrazhenii [Determination of the root-mean-square deviation of the size of objects in the image]. *Dinamika nelineynykh diskretnykh elektrotekhnicheskikh i elektronnykh system. DNDS-2017* [Dynamics of nonlinear discrete electrical and electronic systems. DNDS-2017]. Materialy XII Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. Cheboksary: ChGU im. I.N. Ul'yanova Publ., 2017, pp. 99-102.

Семенов Владимир Ильич, кандидат технических наук, доцент кафедры общей физики факультета прикладной математики, физики и информационных технологий ЧувГУ, e-mail: syundyukovo@yandex.ru

Михеев Константин Георгиевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории лазерных методов исследований Института механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: k.mikheev@udman.ru

Шурбин Александр Кондратьевич, старший преподаватель кафедры общей физики факультета прикладной математики, физики и информационных технологий ЧувГУ

Михеев Геннадий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории лазерных методов исследований Института механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: mikheev@udman.ru

УДК 539.211:541.64:544.72.023

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

БЫСТРОВ С. Г.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомной силовой микроскопии исследованы изменения физико-химического строения исходного и модифицированного функциализированным медь-углеродным нанокомпозитом полиметилметакрилата, происходящие под действием ультрафиолетового излучения. Показано, что введение сверхмалых количеств медь-углеродных нанокомпозитов в полимерные материалы можно рассматривать как перспективный метод повышения их стойкости к воздействию ультрафиолетового излучения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиметилметакрилат, медь-углеродный нанокомпозит, ультрафиолетовое излучение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомная силовая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение радиационной стойкости полимеров является весьма актуальной задачей, решение которой позволит существенно улучшить эксплуатационные характеристики изделий и расширить области применения полимерных материалов.

Традиционно радиационную стойкость полимерных материалов повышают путем введения специальных добавок, в частности, антиоксидантов. В качестве антиоксидантов используют производные вторичных ароматических аминов и фенолов, а также органические производные фосфитов и сульфидов [1]. Содержание антиоксидантов в ненасыщенных высокомолекулярных соединениях составляет обычно 0,5 – 3,0 %. Наличие в молекуле двойных и сопряженных связей, ароматических колец и гетероциклов увеличивает радиационную стойкость полимеров. Также радиационную стойкость полимерных материалов повышают путем введения в композицию соединений тяжелых металлов (в частности, полиэтиленсиликоната свинца) [2]. Наполнитель вводился в количестве 10 масс.%. В перечисленных методах антиоксиданты вводятся в полимерные материалы в значительных количествах, что не может не влиять отрицательно на физико-механические и экологические свойства композитов.

В настоящее время в России и за рубежом ведутся интенсивные исследования в области создания полимерных материалов нового поколения путем модификации олигомеров и полимеров нанодисперсными или наноструктурными микрочастицами (наномодификаторами) искусственного или природного происхождения [3, 4]. Наномодификаторы, обладая сверхбольшой поверхностной энергией, имеют высокую сорбционную способность по отношению к полимерным молекулам. При этом изменяются конформационные характеристики полимерных цепей и формируется особый поверхностный слой, что и приводит к усилению механических, барьерных свойств и изменению других характеристик [5]. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам нано-модификаторы можно добавлять в композиции в сверхмалых количествах (менее тысячных долей процента). Для модификации полимеров возможно использование как природных нанопродуктов (монтмориллонит, вермикулит, нанокремнеземы) так и искусственных нанопродуктов – фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ), астраленов, наноалмазов. [6 – 8].

Группой профессора В.И. Кодолова (ИжГТУ) было предложено использовать в качестве модифицирующей добавки медь-углеродные нанокомпозиты (Cu/C НК) производства ОАО «ИЭМЗ «Купол», полученные оригинальным способом в нанореакторах поливинилового спирта [9]. Выбранный модификатор представляет собой порошок наночастиц полностью либо частично восстановленной меди, покрытой углеродной оболочкой из нановолокон, ассоциированных с металлической фазой [10, 11].

Целью данной работы являлось исследование влияния модификации полиметилметакрилата (ПММА) сверхмалыми количествами функционализированных медь-углеродных нанокомпозитов (НК) на стойкость полимера к ультрафиолетовому излучению.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бесцветные прозрачные гранулы ПММА марки ТОСН (ГОСТ 17622-72) промывались в 2-пропаноле (ос. ч.), затем выдерживались в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80 °С под вакуумом до момента достижения постоянной массы. Далее гранулы смешивали с растворителем – дихлорметаном (ДХМ) в массовом соотношении 1:28 соответственно. Для обеспечения равномерного распределения ПММА раствор выдерживали при температуре 30 °С и периодически перемешивали.

В качестве модифицирующей добавки использовались медь-углеродные нанокомпозиты, модифицированные полифосфатом аммония ПФА (Cu/C-ПФА НК). Перед приготовлением суспензии Cu/C НК измельчали в механической ступе в течение 10 мин. Далее порошок высушивался под вакуумом при температуре 110 °С до достижения постоянной массы. Порошок Cu/C НК в растворителе подвергался воздействию ультразвука в течение 30 с. Для диспергирования использовали установку погружного типа ИЛ-10, соединённую с генератором ИЛ-100-6/2. При непрерывном воздействии ультразвука в растворитель добавлялся раствор ПММА (из расчета 0,1 масс.% НК от массы сухого полимера) в течение 30 мин. Далее в течение 20 мин осуществлялась обработка суспензии ультразвуком до достижения однородной среды. Во время диспергирования пипетками 0,01; 0,1; 0,2; 2,0; 5,0 мл отмеривали для добавления в растворы ПММА определённые объёмы суспензии, количество частиц в которых после добавления равнялось от 10^{-4} масс.% до 10^{-2} масс.% сухого полимера. После этого суспензию распределяли в более вязком растворе ПММА с помощью механического перемешивания.

Образцы представляли собой прозрачные тонкие плёнки, полученные способом отливки раствора на подложку. Растворитель удалялся из нанесённого на подложку раствора при комнатной температуре в эксикаторе. Для удаления остатков растворителя плёнки выдерживались в сушильном шкафу при температуре 60 °С. Толщина плёнок измерялась микрометром с ценой деления 0,01 мм и составила 40 мкм. Площадь образцов равнялась 1 $см^2$. Концентрация модификатора Cu/C-ПФА НК в исследуемых образцах составляла 10^{-4} масс.%.

Обработка образцов УФ и ближним фиолетовым излучением производилась с помощью кварцевой лампы мощностью 100 Вт, длительность обработки 60 мин, длина волны излучения, согласно паспортным данным, 230 – 400 нм. Образцы располагались на расстоянии 20 см от лампы. Произведен оценочный расчет плотности мощности излучения (Р) и экспозиционной дозы (Д) в приближении равномерного распределения излучения по площади цилиндра радиусом r = 20 см и длиной l = 15 см (длина кварцевой лампы). При такой геометрии эксперимента Р = 526 Дж/($м^2$·с), Д = 1,9·106 Дж/$м^2$.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось на приборе фирмы SPECS (Германия) с использованием Mg анода. Погрешность измерения концентрации составляет 3 % от измеряемой величины. Обработка результатов и разложение спектров производилось с помощью лицензионной программы CasaXPS.

Исследования топографии образцов проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе SOLVER 47 PRO в контактном режиме. Использовался зонд CSG. Для каждого образца получены изображения топографии поверхности. Средняя арифметическая шероховатость поверхности Ra рассчитывалась для каждого образца по АСМ изображениям 9 участков поверхности размером 2×2 мкм с помощью программы обработки данных для зондового микроскопа.

Кроме того, методом АСМ были проведены испытания образцов на стойкость к «истиранию». К игле зонда АСМ прикладывалась определенная нагрузка (за счет изменения силы прижима иглы к образцу), сканировался участок 1×1 мкм три раза, затем производился скан участка 3×3 мкм в той же области. Если на большом скане были заметны следы разрушения поверхности, испытание прекращалось. Если нет – нагрузка ступенчато увеличивалась и повторялась та же процедура на другом участке образца. Испытания проводились при значениях нагрузки 3,5 нН; 7,0 нН и 10,5 нН. Фиксировались значения нагрузки F_p, при которой произошло разрушение поверхности образца.

Также было проведено измерение силы адгезии F_a иглы зонда к исследуемым образцам. Измерения проводились в 9 точках поверхности. Сила F_a оценивалась по высоте «ступеньки» на кривых отрыва зонда от образца. Проведен расчет погрешности всех измеряемых величин – среднеквадратического отклонения (СКО).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно стехиометрическим расчетам, содержание элементов в ПММА должно быть следующим: С – 71 ат.%, О – 29 ат.%. Данные РФЭС свидетельствуют, что в исходном полимере содержание кислорода меньше на 3 ат.% (табл. 1).

Таблица 1

Относительное содержание элементов С и полуширина $a_{1/2}$ линий РФЭС спектров в исследуемых образцах

№ п/п	Образец	Химический элемент			
		С		О	
		С, ат%	$a_{1/2}$	С, ат%	$a_{1/2}$
1	ПММА исходный	74	2,5	26	3,2
2	ПММА исходный + УФ	70	2,3	30	3,1
3	ПММА + Cu/С-ПФА НК	74	2,6	26	3,5
4	ПММА + Cu/С-ПФА НК + УФ	80	1,8	20	3,2

Анализ тонкой структуры РФЭС спектров (табл. 2) показывает, что в исследуемом полимере пониженное, по сравнению с эталонным, содержание простых эфирных групп (Есв C1s = 286,8 эВ). Возможно, это связанно с конформационными особенностями надмолекулярной структуры полимера. В остальном же количество функциональных групп и их взаимное соотношение (табл. 2) соответствует данным, приведенным в справочной литературе [12].

После обработки исходного ПММА УФ излучением содержание кислорода на его поверхности увеличивается на 4 ат.% в результате протекания процессов окисления (табл. 1). Поскольку происходит снижение на 14 % относительной концентрации алифатических групп (табл. 2), можно предположить, что кислород присоединяется именно к этим группам.

Содержание элементов на поверхности модифицированного образца ПММА + Cu/С-ПФА НК совпадает, в пределах погрешности измерений, с данными для исходного ПММА (табл. 1), то есть, нет заметной миграции компонентов добавки на поверхность. Это подтверждается отсутствием на обзорном спектре данного образца линий Cu, N и P (рис. 1).

Таблица 2

Результаты разложения РФЭС спектров линии C1s исследуемых образцов

Образец	C1s		
	Есв, эВ	S, %	Группа
ПММА эталон [Beamson et al.]	285,0	42	C-H
	285,7	21	C-C(O)O
	286,8	21	C-O
	289,0	17	C(O)O
ПММА исходный	285,0	43	C-H
	285,7	25	C-C(O)O
	286,9	16	C-O
	289,1	17	C(O)O
ПММА исходный + УФ	285,0	29	C-H
	285,7	39	C-C(O)O
	287,0	16	C-O
	289,2	16	C(O)O
ПММА + Cu/C-ПФА НК	284,0	19	C-C
	285,0	52	C-H
	286,6	16	C-O
	288,8	13	C(O)O
ПММА + Cu/C-ПФА НК + УФ	285,0	76	C-H

где Есв – энергия связи, эВ; S – относительная концентрация данной линии в C1s спектре, %.

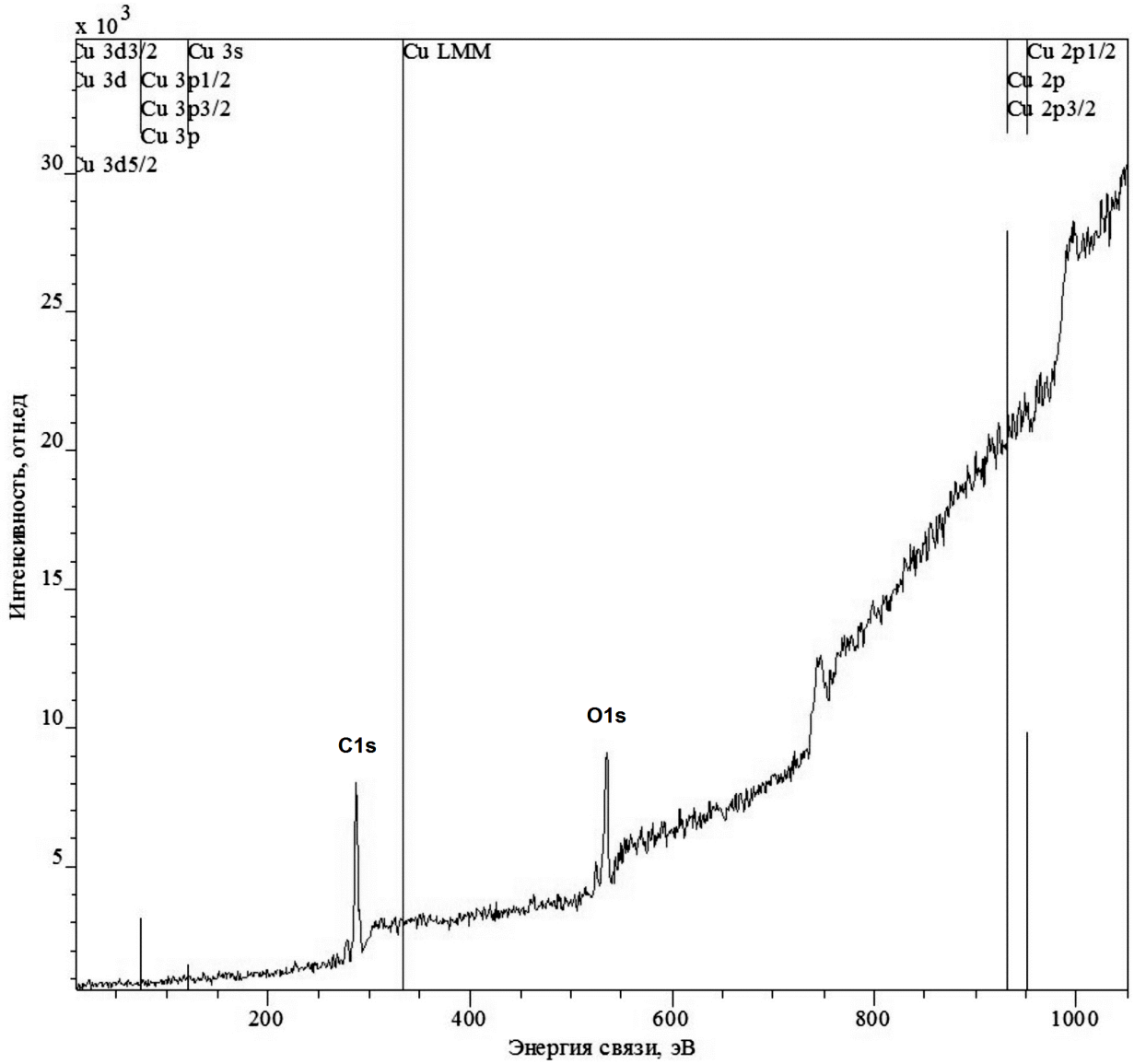


Рис. 1. Обзорный РФЭС спектр модифицированного образца ПММА+ Cu/C-ПФА НК

Важно отметить появление в тонкой структуре линии C1s пика с Есв = 284 эВ (табл. 2). Этот пик соответствует углероду, находящемуся в графитоподобных веществах (ГПВ). Наличие таких соединений в ПММА, модифицированном Cu/C-ПФА НК отмечено и в работах [13, 14]. Появление углерода с подобным типом химических связей на поверхности данного образца может быть связано как с частичной миграцией на поверхность фрагментов углеродных оболочек НК, так и с перестройкой надмолекулярной структуры полимера под действием введенных модификаторов.

В образце модифицированного ПММА после облучения УФ (ПММА + Cu/C-ПФА НК + УФ) происходит существенное (на 6 ат.%) уменьшение концентрации кислорода на поверхности (табл. 1), что является необычным эффектом. Одновременно уменьшается полуширина линии углерода (табл. 1). В спектре линии C1s исчезает пик с Есв = 284 эВ (табл. 2).

На рис. 2 приведены АСМ изображения топографии поверхности исследуемых образцов. Морфология поверхностей исходного ПММА и ПММА + Cu/C-ПФА НК (рис. 2, *а*, *в*) близка по своему характеру, также и значения шероховатости указанных образцов совпадают в пределах погрешности (табл. 3). Шероховатость образца ПММА + Cu/C-ПФА НК + УФ резко возрастает (табл. 3). Видно, что поверхность данного образца состоит из пластинок, имеющих общие центры роста (рис. 2, *г*).

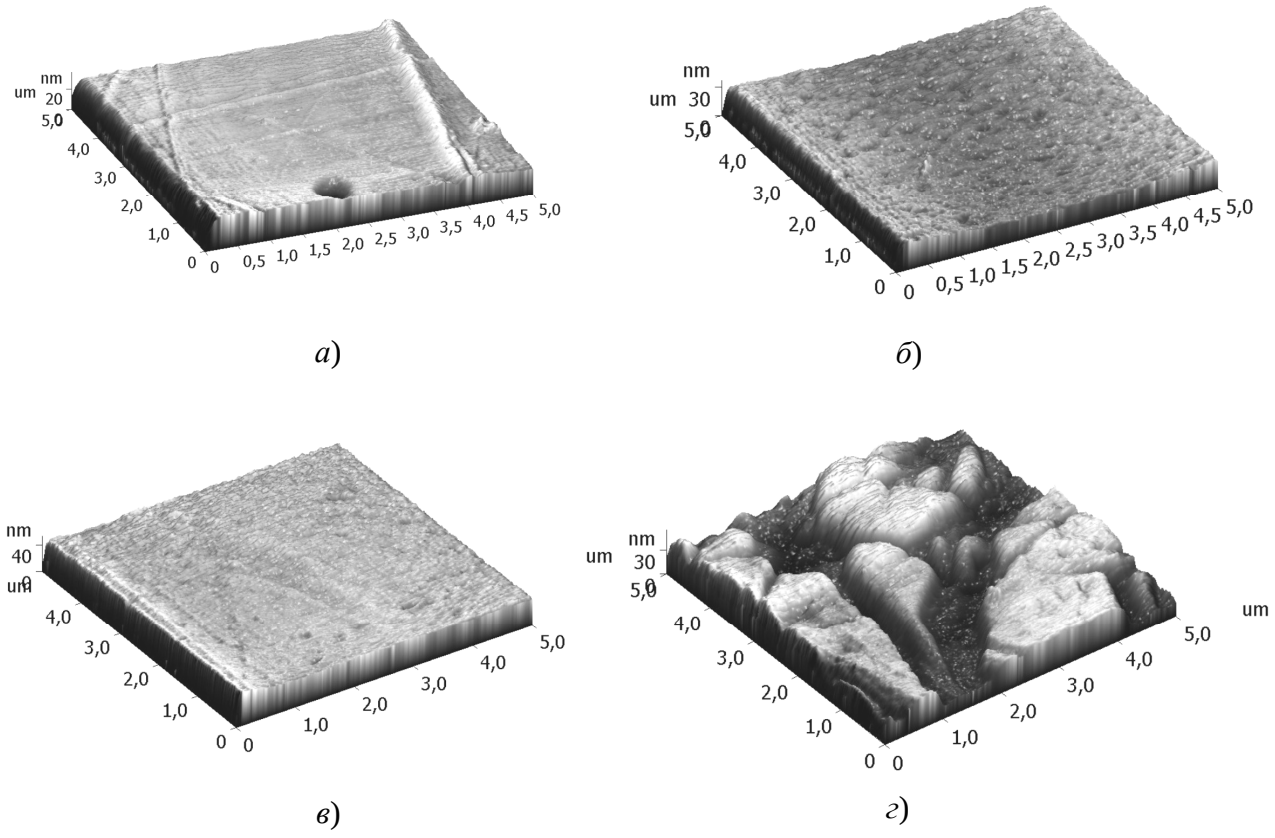


Рис. 2. АСМ изображения топографии поверхностей плёнок ПММА:
***а*) ПММА исходный; *б*) ПММА + УФ; *в*) ПММА + Cu/C-ПФА НК;**
***г*) ПММА + Cu/C-ПФА НК +УФ**

Сила адгезии иглы зонда F_a минимальна для исходного полимера (табл. 3). Поскольку известно, что сила адгезии иглы зонда к исследуемой поверхности зависит от поверхностной энергии и жесткости материала [15], можно предположить, что исходный образец ПММА обладает низкой поверхностной энергией. Под действием УФ излучения поверхностная энергия ПММА резко возрастает (табл. 3, образец №2). К такому же эффекту приводит модификация полимера (табл. 3, образец №3). Этот результат подтверждает данные РФЭС об изменении физико-химического строения поверхности ПММА в результате модификации.

Таблица 3

Свойства поверхности исследуемых образцов по данным АСМ

№ п/п	Образец	R_a, нм	СКО, нм	F_a, нН	СКО, нН	F_p, нН
1	ПММА исходный	1,2	0,4	3,3	1,0	10,5
2	ПММА + УФ	1,9	0,4	39,4	1,0	10,5
3	ПММА + Cu/C-ПФА НК	1,7	0,5	33,8	2,8	7,0
4	ПММА + Cu/C-ПФА НК + УФ	9,6	1,9	> 44	-	> 10,5

где R_a – средняя арифметическая шероховатость поверхности, нм; F_a – сила адгезии зонда к поверхности, нН; F_p – нагрузка на иглу зонда, при которой происходило разрушение поверхности образца, нН.

Эффект увеличения поверхностной энергии полимера после его модификации металлсодержащими НК позволяет объяснить наблюдаемое на практике повышение прочности адгезионных соединений модифицированных полимеров с подложкой [16].

Важно отметить, что для образца ПММА + Cu/C-ПФА НК + УФ (табл. 3, образец №4) величина силы адгезии максимальна и превышает предельное значение, которое можно измерить данным зондом. Образец ПММА + Cu/C-ПФА НК + УФ отличается и по прочности F_p – она максимальна среди исследованных образцов (табл. 3, образец №4). По-видимому, все особенности морфологии и физико-механических свойств образца ПММА + Cu/C-ПФА НК + УФ – это результат влияния НК как катализатора на процессы, протекающие на поверхности полимера под действием УФ излучения.

Полученные результаты позволяют предложить следующий механизм влияния медь-содержащего углеродного НК на процесс увеличения стойкости ПММА к ультрафиолетовому излучению. При введении в полимер нанокомпозита происходит изменение надмолекулярной структуры полимера. На поверхности полимера формируется слой, обогащенный углеродом, входящим в состав графитоподобных функциональных групп. Отмечено повышение поверхностной энергии модифицированного полимера.

Далее, под действием УФ излучения на модифицированный полимер, происходит удаление подвижных кислородсодержащих функциональных групп с сохранением основной цепи и образованием межмолекулярных сшивок. Это приводит к уменьшению содержания кислорода в системе (как адсорбированного, так и хемисорбированного) и образованию в полимере сшитых углеродных структур, стойких к окислению. Данные соединения защищают поверхность полимера от окисления и выступают в качестве восстановителей (ловушек свободных радикалов). Важно отметить повышение поверхностной энергии и прочности поверхности модифицированного полимера после воздействия УФ излучения.

ВЫВОДЫ

Приведенные данные свидетельствуют об активном влиянии медь-содержащего углеродного НК как катализатора на процессы, протекающие в объеме и на поверхности полимера как на стадии модификации, так и под действием УФ излучения.

Введение сверхмалых количеств металл-содержащих углеродных нанокомпозитов в полимерные материалы можно рассматривать как перспективный метод повышения их стойкости к ультрафиолетовому излучению.

Автор выражает благодарность Я.А. Полетову и В.И. Кодолову за предоставленные образцы и обсуждение результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема № АААА-А17-117022250040-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антиоксиданты. Химическая энциклопедия. URL: http://www.xumuk.ru/encyklopedia/321.html (дата обращения 11.03.2015).

2. Павленко В. И., Едаменко О. Д., Ястребинский Р. Н., Черкашина Н.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2011. № 3. С. 113-116.

3. Куличихин В. Г. Новые подходы к переработке нанокомпозитов на основе полимерных матриц // Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech 08». Т. 1. М.: «РОСНАНО», 2008. С. 392-393.

4. Огрель Л. Ю., Строкова В. В., Ли Я., Баоде Д. Управление структурообразованием олигомеров и полимерных композитов неорганическими модификаторами // Материалы трудов Третьих Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве». Казань: КазГАСУ, 2009. С. 73-76.

5. Поздняков О. Ф., Редков Б. П., Поздняков А. О. Термостабильность пленок полистирола, химически связанного с фуллереном C_{60}. Эффект толщины в субмикронном диапазоне // Письма в Журнал технической физики. 2002. Т. 28, № 24. С. 53-57.

6. Simonyan V.V., Johnson J.K. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers // Journal of Alloys and Compounds, 2002, vol. 330-332, pp. 659-665.

7. Gavalas V. G., Andrews R., Bhattacharyya D., Bachas L. G. Carbon nanotube sol–gel composite materials // Nano Letters, 2001, vol. 1, no. 12, pp. 719-721.

8. Girifalco L. A., Hodak M., Lee R. S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential // Physical Review B, 2000, vol. 62, no. 19, pp. 13104-13110.

9. Кодолов В. И., Кодолова В. В., Семакина Н. В., Волкова Е. Г., Макарова Л. Г., Яковлев Г. И. Способ получения углеродных наноструктур из органического соединения и металлсодержащих веществ // Патент РФ № 2337062, 2008.

10. Тринеева В. В., Вахрушина М. А., Булатов Д. Л., Кодолов В. И. Получение металл/углеродных нанокомпозитов и исследование их структурных особенностей // Нанотехника. 2012. № 4(32). С. 18-20.

11. Теребова Н.С., Шабанова И.Н., Макарова Л.Г., Кодолова В.В., Кодолов В.И. Рентгеноэлектронное исследование наноструктур, полученных из смеси металлургической пыли (Ni, Fe) и полимерного сырья // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2009. Т. 73, № 7. С. 1051-1052.

12. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: Wiley, 1992. 287 p.

13. Шабанова И. Н., Кодолов В. И., Теребова Н. С., Сапожников Г. В. Рентгеноэлектронное исследование влияния содержания металл/углеродных наноструктур и их активности на модифицирование полимеров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 7. С. 104-108.

14. Shabanova I. N., Terebova N. S., Sapozhnikov G. V. XPS study of the influence of minute additions of carbon metal-containing nanoforms on the polymer structureв // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2014, vol. 195, pp. 43-47.

15. Bystrov S. G., Dorfman A. M., Lyakhovich A. M., Povstugar V. I. An investigation of the plasma-polymerized inhibited protective coating on iron by atomic force microscopy and spectroscopy // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2001, vol. 16, no. 11, pp. 1731-1737.

16. Лобковский С. А., Ощепкова М. Ю., Кустов М. А., Тринеева В. В. Нанометрические добавки как средство повышения эксплуатационных характеристик клеевых систем при изготовлении изделий спецтехники // Клеи. Герметики, Технологии. 2011. № 8. С. 14-16.

THE ULTRAVIOLET IRRADIATION INFLUENCE ON A PHYSICAL AND CHEMICAL STRUCTURE OF THE POLYMETHYLMETHACRYLATE, MODIFIED BY THE COPPER-CARBON NANOCOMPOSITES

Bystrov S. G.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. By the methods of the x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM) the influence of the ultraviolet irradiation (UV) on a physical and chemical structure of the polymethylmethacrylate (PMMA), modified by the copper-carbon nanocomposites (NC), was investigated. Under the influence of UV radiation on the modified polymer, mobile oxygen-containing functional groups are removed with the preservation of the main chain and the formation of intermolecular crosslinking. This leads to a decrease in the oxygen content in the system (both adsorbed and chemisorbed) and the formation of crosslinked carbon structures in the polymer, resistant to oxidation. These data indicate the active influence of copper-containing carbon (NC), as a catalyst on the processes occurring in the volume and on the surface of the polymer both at the stage of modification and under the influence of UV radiation. It has been achieved, that the super-little amount of the copper-carbon nanocomposites addition in a polymer materials is an available method of its ultraviolet irradiation resistance increasing.

KEYWORDS: polymethylmethacrylate, copper-carbon nanocomposites, ultraviolet irradiation, x-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy.

REFERENCES

1. *Antiokcidanty. Chymycheskaia enciklopedia* [Antyoxidants. Chemical encyclopedia]. URL: http://www.xumuk.ru/encyklopedia/321.html (accessed March 11, 2015).

2. Pavlenko V. I., Edamenko O. D., Yastrebinskiy R. N., Cherkashina N. I. Radiatsionno-zashchitnyy kompozitsionnyy material na osnove polistirol'noy matritsy [Radiation-protective composite materials on base of the polystyrene matrices]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shukhova* [Bulletin of the Belgorod State Technological University. V. G. Shukhova], 2011, no. 3, pp. 113-116.

3. Kulichikhin V. G. Novye podkhody k pererabotke nanokompozitov na osnove polimernykh matrits [The new methods of the nanocomposites on base of polymer matrix treatment]. *Mezhdunarodnyy forum po nanotekhnologiyam Rusnanotech 08* [International forum on nanotechnologies Rusnanotech 08, vol. 1. Moscow: ROSNANO Publ., 2008, pp. 392-393.

4. Ogrel' L. Yu., Strokova V. V., Li Ya., Baode D. Upravlenie strukturoobrazovaniem oligomerov i polimernykh kompozitov neorganicheskimi modifikatorami [The control on a structure of the oligomers and polymers composites by means of nonorganic modifiers]. *Materialy trudov 3 Voskresenskikh chteniy Polymery v stroitel'stve* [Materials of the Third Resurrection readings Polymers in Construction]. Kazan: KazGASU Publ., 2009, pp. 73-76.

5. Pozdnyakov O. F., Redkov B. P., Pozdnyakov A. O. Pozdnyakov OF, Redkov BP, Pozdnyakov AO Thermal stability of the films of polystyrene chemically bound to C_{60}. Effect of film thickness in the submicron range. *Technical Physics Letters*, 2002, vol. 28, no. 12, pp. 1046-1048. https://doi.org/10.1134/1.1535498

6. Simonyan V. V., Johnson J. K. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers. *Journal of alloys and compounds*, 2002, vol. 330-332, pp. 659-665. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01664-4

7. Gavalas V. G., Andrews R., Bhattacharyya D., Bachas L. G. Carbon nanotube sol–gel composite materials. *Nano Letters*, 2001, vol. 1, no. 12, pp. 719-721. doi: 10.1021/nl015614w

8. Girifalco L. A., Hodak M., Lee R. S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Physical Review B*, 2000, vol. 62, no. 19, pp. 13104-13110. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.13104

9. Kodolov V. I., Kodolova V. V., Semakina N. V., Volkova E. G., Makarova L. G., Yakovlev G. I. Sposob polucheniya uglerodnykh nanostruktur iz organicheskogo soedineniya i metallsoderzhashchikh veshchestv [The method of carbon nanostructures production from organic compounds and metal containing substances]. *Patent RU 2337062*, 2008.

10. Trineeva V. V., Vakhrushina M. A., Bulatov D. L., Kodolov V. I. Poluchenie metall/uglerodnykh nanokompozitov i issledovanie ikh strukturnykh osobennostey [Obtaining metal/carbon nanocomposites and studying their structural features]. *Nanotekhnika* [Nanotechnics], 2012, no. 4(32), pp. 18-20.

11. Terebova N. S., Shabanova I. N., Makarova L. G., Kodolova V. V., Kodolov V. I. X-ray photoelectron study of the nanostructures obtained from a mixture of metallurgical powder (Ni, Fe) and raw polymer materials. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2009, vol. 73, no. 7, pp. 995-997. https://doi.org/10.3103/S1062873809070417

12. Beamson G., Briggs D. *High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA300 Database*. Chichester: Wiley, 1992. 287 p.

13. Shabanova I. N., Kodolov V. I., Terebova N. S., Sapozhnikov G. V. Rentgenoelektronnoe issledovanie vliyaniya soderzhaniya metall/uglerodnykh nanostruktur i ikh aktivnosti na modifitsirovanie polimerov [XPS study of the influence of metal/carbon nanocomposites concentration and its activity on polymer modification]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2014, no. 7, pp. 104-108. https://doi.org/10.7868/S0207352814070178

14. Shabanova I. N., Terebova N. S., Sapozhnikov G. V. XPS study of the influence of minute additions of carbon metal-containing nanoforms on the polymer structureв. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014, vol. 195, pp. 43-47. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.04.002

15. Bystrov S. G., Dorfman A. M., Lyakhovich A. M., Povstugar V. I. An investigation of the plasma-polymerized inhibited protective coating on iron by atomic force microscopy and spectroscopy. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2001, vol. 16, no. 11, pp. 1731-1737.

16. Lobkovskiy S. A., Oshchepkova M. Yu., Kustov M. A., Trineeva V. V. Nanometricheskie dobavki kak sredstvo povysheniya ekspluatatsionnykh kharakteristik kleevykh sistem pri izgotovlenii izdeliy spetstekhniki [Nanometric additives as tools for improving the service characteristics of adhesive systems during manufacturing the special equipment products]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants, Technologies], 2011, no. 8, pp. 14-16.

Быстров Сергей Геннадьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, тел. +79128517855, e-mail: bystrov.sg@mail.ru

УДК 535.343.3

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С НАНОПУЗЫРЬКОВОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

[1]КАНУННИКОВА О. М., [1]АКСЕНОВА В. В., [1]ТРУБАЧЕВ А. В., [2]НАЗАРОВ М. М., [3]КРОПАЧЕВА Т. Н., [1]КОЖЕВНИКОВ В. И.

[1] Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2] Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, 117971, г. Москва, В-333, ул. Губкина, 3
[3] Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Оптическая спектроскопия в видимой, УФ- и ИК-области является одним из классических физических методов, успешно применяемых для исследования жидких веществ. Проведен анализ спектров ультрафиолетовой, инфракрасной и терагерцовой спектроскопии артезианской воды и водных растворов NaCl с нанопузырьковой фазой газов разной природы (азот, аргон, кислород, воздух). Анализ УФ-спектров позволяет оценить изменение содержания и структуры нанопузырьковой газовой фазы, оказывающее влияние на величину pH. Данный эффект наблюдается для дистиллированной воды, растворов NaCl и артезианской воды, пересыщенных азотом, аргоном, воздухом, а также кислородом. Формирование нанопузырьковой газовой фазы в воде и водных растворах не приводит к изменениям ИК-спектров поглощения. В исследованных диапазонах терагерцовых частот выявлены различия между коэффициентами поглощения исходной артезианской воды и воды с нанопузырьковой фазой, нормированными на усредненный сигнал. Найдено, что коэффициенты поглощения воды с нанопузырьковой фазой несколько выше, чем у исходной воды, а количество водородных связей в единице ее объема возрастает при формировании нанопузырьковой фазы. Проведенные исследования показали: ИК-спектры нечувствительны к изменениям состояния водных систем, связанным с формирования нанопузырьковой газовой фазы; изменения интенсивности УФ-спектров коррелируют с изменениями величины pH и параметрами нанопузырьковой газовой фазы; анализ терагерцовых спектров позволяет оценить изменение количества водородных связей в водном растворе.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: методы оптической спектроскопии, артезианская воды, водные растворы, нанопузырьковая газовая фаза.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы микро- и нанопузырьковые технологии привлекают большое внимание исследователей в связи с возможностью их применения во многих областях науки и техники, таких как аквакультура, биомедицинская инженерия, сельское хозяйство [1 – 7]. Представителей фундаментальной науки проблемы воды с нанопузырьковой газовой фазой стали привлекать позднее, чем практиков, поэтому в настоящее время физико-химические причины (механизмы) действия такой воды на биологические объекты разного типа находятся на стадии выдвижения, обсуждения, обоснования гипотез и моделей их структурного состояния. В исследованиях газовой нанопузырьковой фазы, в основном, используются методы статического и динамического малоуглового лазерного или нейтронного рассеяния, имеются также работы, выполненные с использованием сканирующей электронной микроскопии быстрозамороженной реплики и оптической интерференционной микроскопии [8 – 10].

Для исследования структурного состояния жидкофазных объектов часто используют методы оптической спектроскопии. В данной работе обобщены результаты исследований влияния нанопузырьковой газовой фазы на оптические спектры артезианской воды (ультрафиолетовые, инфракрасные, терагерцовые). Цель работы – оценить возможность использования этих методов для исследования водных растворов с нанопузырьковой газовой фазой.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УФ-спектры снимали на спектрофотометре Lambda 650 (PerkinElmer), фотометрический шум $\leq 0{,}00005$ А, фотометрическая стабильность $\leq 0{,}0003$ А/ч. Спектры поглощения в диапазоне от 190 до 300 нм регистрировали в кварцевой кювете толщиной 10 мм при комнатной температуре. Измерения проводили относительно небарботированной газами воды и водных растворов. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1202 (Россия) в диапазоне $650 - 7800$ см$^{-1}$ с разрешением 1 см$^{-1}$ и усреднением по 16 сканам. Водные растворы исследовали на приставке многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Терагерцовые спектры регистрировали на низкочастотном ТГц-спектрометре (AS, ipca,tsu-100%).

Нанопузырьковая фаза получена обработкой воды и водных растворов барботированием соответствующими газами в магнитной системе при воздействии ультрафиолетовым и магнитным излучением. Магнитная система собрана на С-образной скобе длиной 300 мм из самарий-кобальтовых магнитов КС-37. Величина магнитной индукции в центре магнитной системы равна 230 mТл, длина волны УФ-излучения 365 нм.

Характеристики нанопузырьковой фазы исследованы методами динамического светорассеяния и фазовой микроскопией (Институт общей физики им. Прохорова РАН, проф. Н.Ф. Бункин). Измерения распределения рассеивателей по размерам было выполнено на установке по динамическому светорассеянию (Dynamic light scattering, DLS) Zetasizer Nano ZS system (Malvern, UK), снабженной He−Ne – лазером на длине волны $\lambda = 633$ нм (максимальная интенсивность 4 mW; излучение на этой длине волны используется, чтобы гарантированно избежать эффектов флуоресценции при исследовании, например, биологических объектов). Интенсивность рассеянного под углом 173° по отношению к оптической оси света измеряется числом импульсов фототока за 1 секунду. Путем разложения автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света в спектр по декрементам экспоненциального затухания, получены распределения рассеивателей по размерам. Анализ методом фазовой микроскопии проведен на двухканальном микроскопе: один канал представляет собой обычный микроскоп белого света, а другой канал является интерферометром высокого разрешения. При этом микроскоп позволяет не только определять размеры объектов, но и их оптическую плотность (коэффициент преломления) (ИОФ им. Прохорова РАН, проф. Н.Ф. Бункин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Барботирование приводит к пересыщению артезианской воды кислородом в 3 – 4 раза и формированию в обработанной по вышеописанной технологии артезианской воде одиночных нанопузырьков газов разной природы [11]. Большинство теоретических работ по обоснованию продолжительности жизни бабстонов, касаются поверхностных бабстонов. Для таких поверхностных пузырьков нанометровых размеров время жизни оценивается порядка 28 ч. Для объемных пузырьков теоретические оценки оказываются сильно заниженными по сравнению с экспериментально определенными временами – до 14 дней. В [12] сделан вывод, что длительное время жизни бабстонов, наблюдаемое экспериментально, может быть следствием коллективных взаимодействий между множеством сосуществующих бабстонов. Моделирование одиночного пузырька не позволяет объяснить динамику ансамбля пузырьков. С этим выводом согласуется вывод, сделанный в работе [13] для пузырьков водорода: время жизни пузырьков увеличивается с ростом концентрации газа в воде.

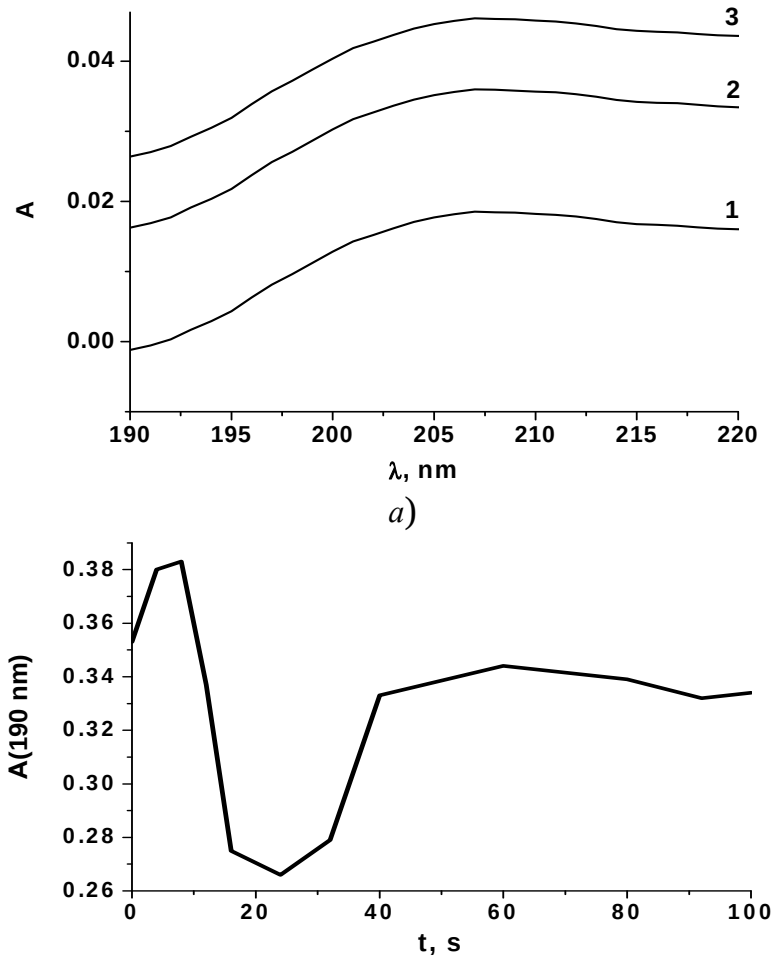
Обработка магнитным полем и УФ-излучением не влияет на размеры нанопузырьков, но влияет на длительность существования нанопузырьковой газовой фазы в пересыщенной артезианской воде: содержание газовых нанопузырьков в необработанной воде через 12 месяцев хранения уменьшалось в 4 раза по сравнению с обработанной водой. В [14] сделано предположение, что нанопузырьки в водной среде являются мишенью для

электромагнитных воздействий, результатом таких воздействий является дегазация жидкости. В наших исследованиях не обнаружено влияние обработки магнитным полем и УФ-излучением на пересыщение воды кислородом. Возможно, что причиной такого различия являются режимы обработки воды: авторы [14] обрабатывали воду после насыщения газом, а в наших экспериментах обработка магнитным полем и УФ-излучением проводилась одновременно с барботированием. Таким образом, вопросы влияния внешних полей на нанопузырьковую фазу в водных растворах требуют дальнейших исследований.

УФ-спектры. Физическую природу полос поглощения в УФ-области связывают с электронными переходами: при поглощении молекулой электромагнитного излучения в УФ-области происходит переход между электронными уровнями молекулы. УФ-спектр характеризуется как электронный, но при возбуждении электронов будет изменяться энергия колебательного движения атомов и энергия вращательного движения молекулы, поэтому в спектре появляется ряд линий, которые, сливаясь, образуют широкие полосы поглощения. УФ-спектры малоселективны, однако, они дают надежную информацию о наличии в структуре определяемого вещества системы сопряженных связей. Известны работы, в которых УФ-спектроскопия использована для исследования структурного состояния воды. В [15, 16] обнаружено, что интенсивность УФ-спектра дистиллированной воды повышается в 6 раз после магнитной обработки. Авторы объясняют данный эффект изменением кластерной структуры дистиллированной воды. В [17] сделан подробный анализ составляющих компонент УФ-спектра воды. Показано, что основной вклад вносят составляющие, соответствующие ассоциатам молекул воды и ионов оксония и гидроксония, образующимся в результате диссоциации молекул H_2O. Повышение интенсивности УФ-спектра свидетельствует об увеличении числа ассоциатов молекул воды и ионов OH^-.

Электромагнитная обработка водных сред в данном исследовании проводилась в атмосфере разных газов. В случае проведения обработки воды в атмосфере кислорода пересыщение воды кислородом достигает 3,5 – 4,0 раз (в зависимости от длительности обработки) [18]. Такое же пересыщение может быть получено барботированием воды аргоном, при этом в воде формируется нанопузырьковая газовая фаза с двойным электрическим слоем. Размеры газовых нанопузырьков (порядка 270 – 300 нм) и величины дзета-потенциалов (10 – 40 mV) одинаковы для нанопузырьков кислорода и аргона [19]. На рис. 1 приведены УФ-спектры воды с разным содержанием кислорода (3,5; 5,0; 7,0 ммоль/л). Обнаружено, что содержание кислорода в воде возрастает при увеличении времени барботирования до ~ 40 с, а затем наблюдается уменьшение его содержания, что отражается на изменении интенсивности УФ-спектров. Аналогичную тенденцию изменения концентрации растворенного газа использовали для оценки содержания аргона в воде после барботирования. С увеличением длительности барботирования интенсивность спектра меняется немонотонно. После 20 – 40 с барботирования аргоном одиночные нанопузырьки аргона объединяются в кластеры из 2 – 3 нанопузырьков, и наблюдается минимум интенсивности УФ-спектров. Оценена достоверность различий интенсивности спектров, представленных на рис. 1, для чего была измерена фотометрическая стабильность сигнала для воды с разными газами на протяжении 5 минут с интервалом в 1 секунду (рис. 2). Разброс величин сигнала незначительно превышает различие интенсивностей УФ-спектров воды с разным содержанием газовой фазы.

Ранее [18] нами была установлена количественная корреляция между содержанием кислорода, интенсивностью УФ-спектров и величиной pH артезианской воды. Пересыщение воды аргоном, азотом и воздухом также приводило к повышению интенсивности УФ-спектров и величины pH, причем интенсивность наблюдаемых эффектов изменялась с изменением продолжительности барботирования воды газами. В работах [20, 21] показано, что причиной наблюдаемых эффектов является двойной электрический слой, сформированный ионами диссоциированных солей, оксония и гидроксония.



а)

б)

Рис. 1. Влияние содержания газов на оптическую плотность артезианской воды:
***а*) – оптическая плотность артезианской воды с содержанием кислорода 3,5; 5; 7 ммоль/л;**
***б*) – изменение оптической плотности артезианской воды на длине 190 нм**
в зависимости от времени барботирования аргоном

В таблице приведены данные по зависимости pH от содержания кислорода в артезианской воде. Содержание кислорода в воде было измерено методом вольтамперометрии [11]. Величина pH растет с увеличением количества кислорода в воде, при этом возрастает интенсивность УФ-спектра (рис. 1, *а*). Нанопузырьковая фаза в образцах с содержанием 3,5 и 5,0 ммоль/л представляет собой кластеры из 2 нанопузырьков, а в воде с содержанием 7,0 ммоль/л присутствуют одиночные нанопузырьки и кластеры из 4 нанопузырьков (анализ методом динамического светорассеяния и фазовой микроскопии, ИОФ им. Прохорова РАН, Н.Ф. Бункин).

Измерение содержания аргона в воде прямыми методами затруднительно. В таблице приведены результаты измерения pH и параметров газовой нанопузырьковой фазы в зависимости от времени барботирования. Сравнение с рис. 1, *б* показывает, что вплоть до времени 40 с величина pH растет, при этом нанопузырьковая фаза представляет собой кластеры размером 500 – 900 нм, состоящие из 2 – 4 нанопузырьков. Затем, вплоть до 100 с pH практически не изменяется, а нанопузырьковая фаза представляет собой одиночные нанопузырьки размером порядка 250 нм.

Таким образом, на интенсивность УФ-спектров систем «нанопузырьковая газовая фаза – вода (водный раствор)» оказывают влияние, как содержание газов, так и параметры нанопузырьковой газовой фазы (одиночные нанопузырьки или кластеры из нескольких нанопузырьков). Повышение содержания кислорода и формирование кластеров нанопузырьков с увеличением времени барботирования привело к увеличению величины pH и росту интенсивности УФ-спектров в области 205 нм, в которую дают вклад OH-группы.

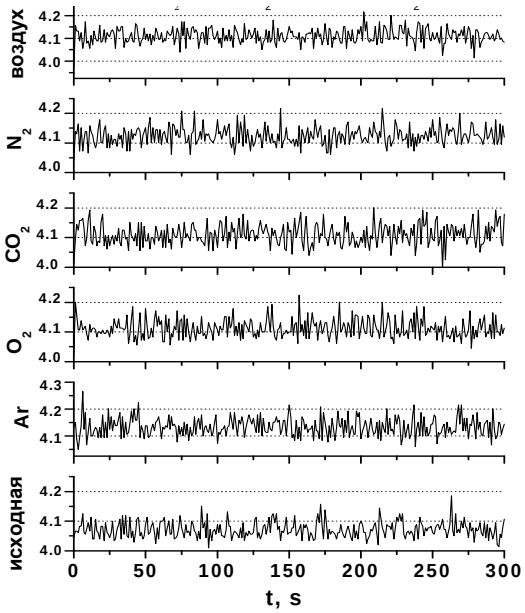


Рис. 2. Фотометрическая стабильность сигнала на длине волны 224 нм для системы вода – газ

Таблица

Изменение величины pH артезианской воды в результате формирования нанопузырьковой фазы аргона и кислорода

Газ	Условия формирования нанопузырьковой фазы (концентрация O_2, ммоль/л; время барботирования Ar, с)	pH	Размеры нанопузырьков и число нанопузырьков в кластере, нм
Исходная артезианская вода		7,75	
O_2	3,5 ммоль/л	8,00	250·2
	5,0 ммоль/л	8,15	250·2
	7,0 ммоль/л	8,24	250; 250·4
Ar	4 с	7,90	250·2
	10 с	7,98	250; 250·4
	16 с	8,12	250
	20 с	8,15	250
	22 с	8,24	250
	40 с	8,38	250
	60 с	8,38	250
	75 с	8,37	-
	100 с	8,39	-

Увеличение времени барботирования аргоном сопровождалось ростом величины pH.

Интенсивность УФ-спектров артезианской воды с кластерами газовых нанопузырьков несколько выше, чем интенсивность УФ-спектров воды с одиночными газовыми нанопузырьками. При временах барботирования 16 – 30 с наблюдается резкое уменьшение интенсивности УФ-спектров, которое может быть связано с изменением структуры нанопузырьковой фазы: вместо кластеров из 2 – 4 нанопузырьков формируются одиночные нанопузырьки. Несмотря на то, что при увеличении времени барботирования аргоном от 16 до 30 с величина pH воды увеличивается, интенсивность УФ-спектров ниже, чем исходной воды и воды после барботирования 4 – 10 с с меньшими величинами pH. Поэтому можно предположить, что в интенсивность УФ-спектров около 205 нм дают вклад не только OH-группы, но и нанопузырьковая газовая фаза. Для определения роли нанопузырьковой фазы необходимы дополнительные исследования.

ИК-спектры. Изменение ИК-спектров поглощения в условиях воздействия внешних полей фиксировалось авторами [16] и интерпретировалось как следствие изменения кластерной структуры воды. Спектр ИК-поглощения воды представлен основными полосами валентных колебаний (~ 3000 – 3600 $см^{-1}$), обусловленных изменениями длин связей в молекуле воды, деформационных колебаний (узкая полоса вблизи ~ 1650 $см^{-1}$, соответствующая изменениям углов валентных связей) и суммой деформационных и вибрационных колебаний молекул воды (~ 2130 – 2150 $см^{-1}$) [22, 23]. В диапазоне 4600 – 5500 $см^{-1}$ можно выделить интегральную полосу поглощения воды, соответствующую поглощению различных водных кластеров [16].

В работе [16] исследовались изменения в ИК-спектре воды в результате воздействия электрического поля. Предположено, что структура и степень ассоциированности водной среды, которая, в свою очередь, определяет плотность упаковки (энергию связи) воды в ассоциате и его геометрические параметры, оказывают влияние на ширину полос поглощения. К настоящему времени общей теории такого изменения ширины полос поглощения не предложено.

На рис. 3 и 4 приведены ИК-спектры артезианской воды с нанопузырьковой газовой фазой.

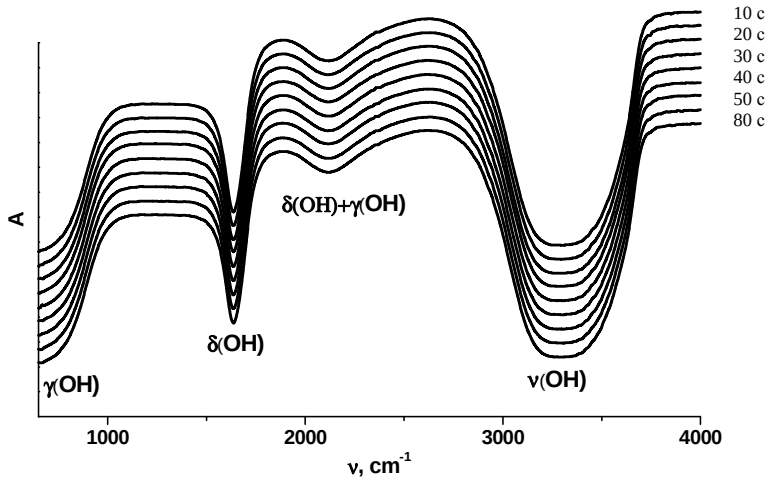


Рис. 3. ИК-спектры артезианской воды с нанопузырьками аргона при разной длительности ее обработки

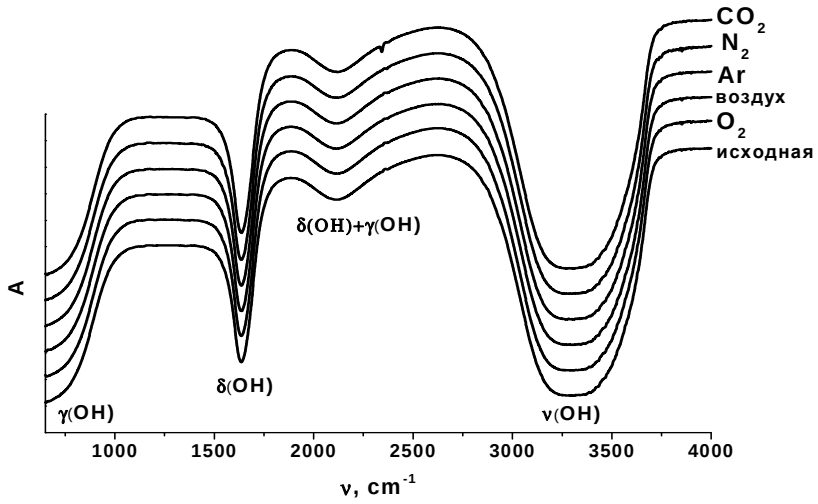


Рис. 4. ИК-спектры артезианской воды с нанопузырьками газов разной природы

На рис. 5 приведена область обертонов (5000 – 7000 см) ИК-спектра воды. Изменения структуры воды, связанные с формированием нанопузырьковой газовой фазы в артезианской воде и водных растворах NaCl, не регистрируются методом ИК-спектроскопии.

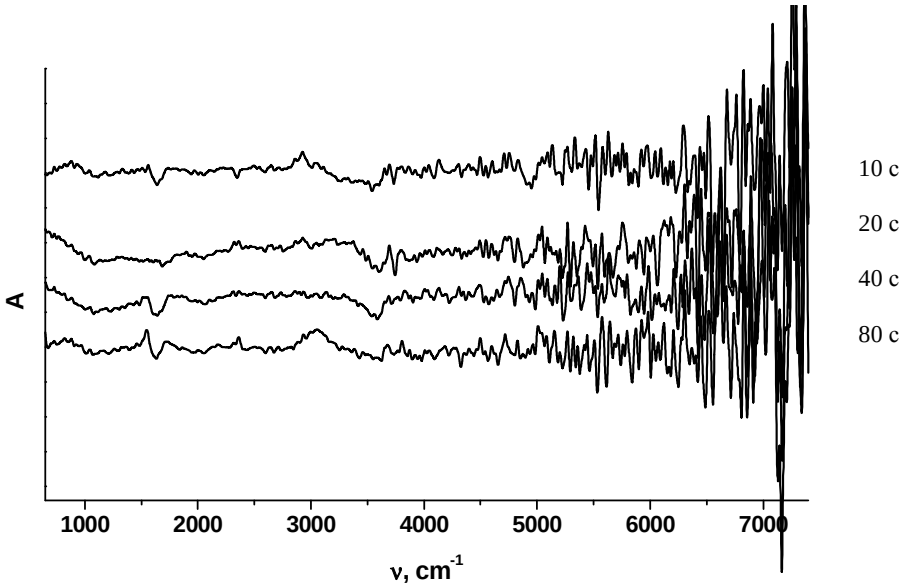


Рис. 5. Разностные ИК-спектры водных растворов NaCl с нанопузырьками аргона в зависимости от времени обработки воды

Терагерцовые спектры. Терагерцовый диапазон – это дальний инфракрасный диапазон, который находится на шкале частот между миллиметровым диапазоном и средним инфракрасным диапазоном; он простирается от 0,1 до 20 ТГц или, в терминах обратных сантиметров, от 3 до 600 $см^{-1}$. Частота 1 ТГц эквивалентна 33,3 $см^{-1}$, что в энергетических единицах соответствует 4 мэВ.

Спектроскопия в терагерцовом диапазоне интересна тем, что в данном диапазоне частот лежат линии поглощения как простых, так и сложных молекул, соответствующие вращательным колебаниям молекул, межмолекулярному взаимодействию и колебаниям молекулярных комплексов, образующихся в результате межмолекулярного взаимодействия за счет ван-дер-ваальсовых и водородных связей [23, 24].

Терагерцовые спектры получены для образцов артезианской воды, в которых пересыщение газами составляло порядка 2,5 – 3 раза.

На рис. 6 представлен спектр поглощения исходной артезианской воды и воды с нанопузырьками азота и воздуха.

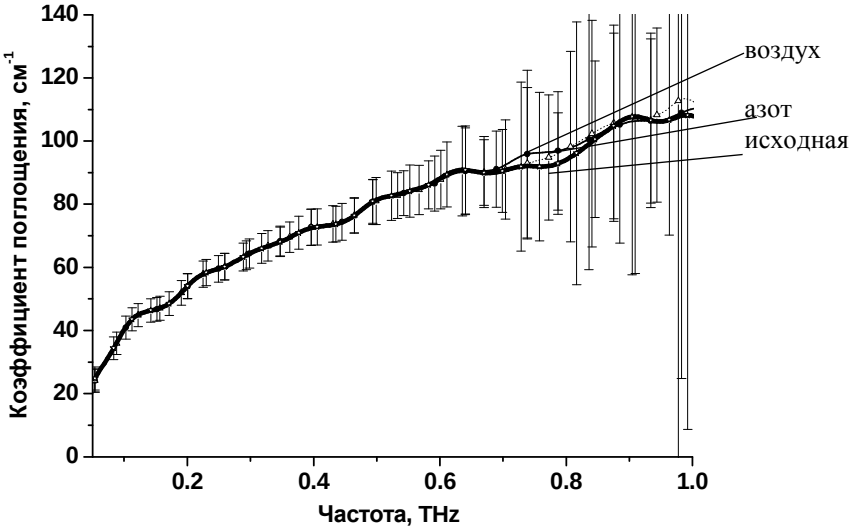


Рис. 6. Спектр коэффициента поглощения исходной артезианской воды и воды с нанопузырьковой фазой воздуха и азота

Коэффициент поглощения возрастает с увеличением числа водородных связей в единице объема. Значения коэффициентов поглощения необработанной исходной воды несколько ниже значений коэффициентов поглощения воды с нанопузырьками газов разной природы в области 0,7 – 0,8 THz. Можно предположить, что число водородных связей в воде возрастает с появлением нанопузырьковой фазы. Однако следует отметить, что достоверность измерений в диапазоне выше 0,6 THz низка, поэтому данное предположение нуждается в дополнительных подтверждениях. Коэффициенты преломления исходной воды и воды с нанопузырьками практически одинаковы (рис. 7 и 8).

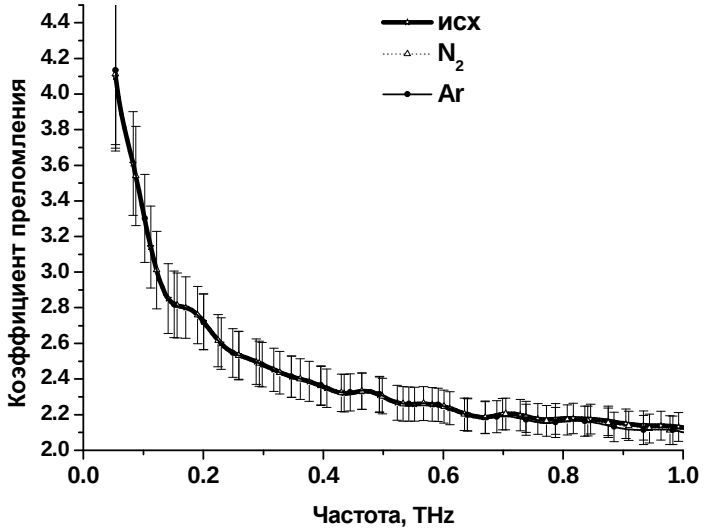


Рис. 7. Спектр коэффициента преломления артезианской воды с нанопузырьковой газовой фазой

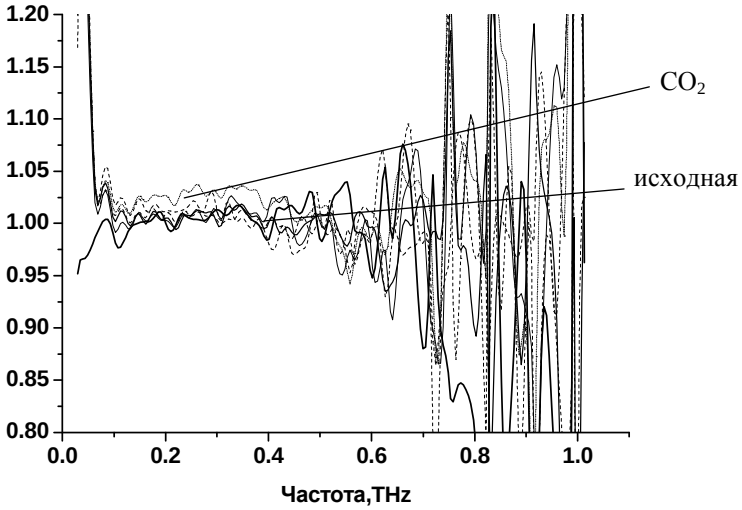


Рис. 8. Терагерцовый спектр прошедшего через один образец сигнала, поделенный на спектр прошедшего через другой аналогичный образец (аналог разностного показателя преломления) артезианской воды с нанопузырьковой газовой фазой

Возможно, что повышение содержания газовой фазы в воде приведет к более явным различиям коэффициентов поглощения и преломления.

На рис. 9 приведены спектры исходной воды и воды с нанопузырьками азота, аргона, кислорода, воздуха и углекислого газа. Как следует из рис. 9, спектр воды с нанопаузырьковой фазой кислорода, нормированный на усредненный сигнал (по шести образцам), в области частот 0,2 – 0,6 THz имеет наибольшую интенсивность.

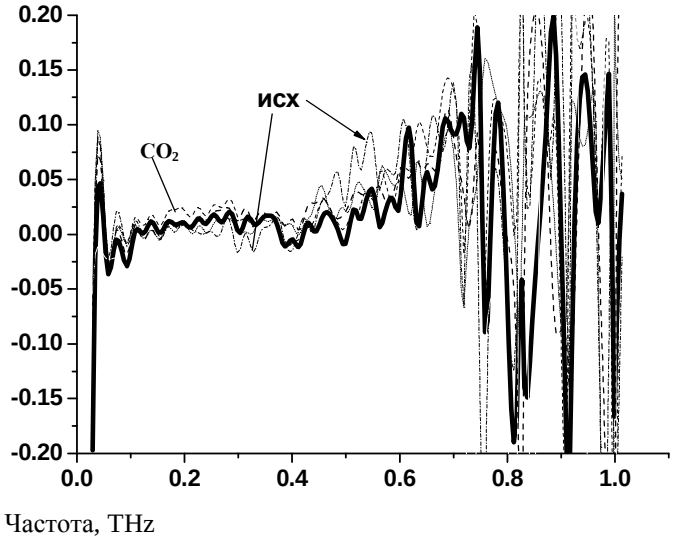


Рис. 9. Спектры артезианской воды с нанопузырьковой газовой фазой нормированные на усредненный сигнал

ВЫВОДЫ

Проведен анализ спектров ультрафиолетовой, инфракрасной, терагерцовой спектроскопии артезианской воды и водных растворов NaCl с нанопузырьковой фазой газов разной природы (азот, аргон, кислород, воздух). Анализ УФ-спектров позволяет оценить изменение содержания и структуры нанопузырьковой газовой фазы, которое приводит к изменению величины pH. Данный эффект наблюдается для дистиллированной воды, растворов NaCl и артезианской воды, пересыщенной газами разной природы (азот, аргон, воздух, кислород). Формирование нанопузырьковой газовой фазы в воде и водных растворах не приводит к изменениям ИК-спектров поглощения. В исследованных диапазонах терагерцовых частот выявлены различия между коэффициентами поглощения исходной артезианской воды и воды с нанопузырьковой фазой, нормированными на усредненный сигнал. Найдено, что значения коэффициентов поглощения воды с нанопузырьковой фазой несколько выше, чем у исходной воды, а количество водородных связей в единице ее объема возрастает при формировании нанопузырьковой фазы. Показано, что методы оптической спектроскопии оказываются весьма полезными при исследовании свойств водных сред с нанопузырьковой газовой фазой. Таким образом, установлено, что ИК-спектры нечувствительны к изменениям состояния водных систем в результате формирования нанопузырьковой газовой фазы; изменения интенсивности УФ-спектров коррелируют с изменениями величины pH и параметрами нанопузырьковой газовой фазой; анализ терагерцовых спектров позволяет оценить изменение количества водородных связей в водном растворе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект р_а № 16-43-180106.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashutosh Agarwal, Wun Jern Ng, Yu Liu. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment // Chemosphere, 2011, vol. 84, iss. 5, pp. 1175-1180.

2. Fan M., Tao D., Honaker R., Luo Z. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): Nanobubble generationand its effects on properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions // Mining Science and Technology (China), 2010, vol. 20, no. 1, pp. 1-19.

3. Calgaroto S., Wilberg K., Rubio J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation // Minerals Engineering, 2014, vol. 60, pp. 33-40.

4. Oshita S., Liu S. Nanobubbles characteristics and its application to agriculture and foods // Proceedings of AFHW 2013 International Symposium on Agri-Foods for Health and Wealth. August 5-8, 2013, Golden Tulip Sovereign Hotel, Bangkok, Thailand, pp. 23-32. https://moleaer.com/wp-content/uploads/2016/07/Nano-Bubbles-Seed-Germinations.pdf (дата обращения 07.10.2017).

5. Artmann G. M., Kelemen C., Porst D., Buldt G., Chien S. Temperature transitions of protein properties in human red blood cells // Biophysical Journal, 1998, vol. 75, iss. 6, pp. 3179-3183.

6. Akimi Serizawa. Fundamentals and Applications of Micro/Nano Bubbles // 1st International Symposium on Application of High voltage, Plasmas & Micro/Nano Bubbles to Agriculture and Aquaculture (ISHPMNB-2017), January 5-7. Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang Mai, Thailand. http://webs.rmutl.ac.th/assets/upload/files/2017/01/20170106155252_97638.pdf (дата обращения 07.10.2017).

7. Tsuge H. Micro- and nanobubbles. Fundamentals and application. Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group, LLC, 2015. 375 p.

8. Бункин Н. Ф., Шкирин А. В., Козлов В. А., Старосветский А. В., Игнатьев П. С. Квазистабильные кластеры нанопузырьков растворённого газа в воде и водных растворах электролитов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2011. Т. 9, № 2. С. 499-504.

9. Бункин Н. Ф., Суязов Н. В., Шкирин А. В., Игнатьев П. С., Индукаев К. В. Кластерная структура стабильных нанопузырей растворенного газа в глубоко очищенной воде // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2009. Т. 135, № 5. С. 917-937.

10. Uchida T., Liu S, Enari M., Oshita S., Yamazaki K., Gohara K. Effect of NaCl on the Lifetime of Micro- and Nanobubbles // Nanomaterials, 2016, vol. 6, iss. 2, pp. 31-37.

11. Канунникова О. М., Трубачев А. В., Кожевников В. И. Исследование характеристик газовой фазы в воде, насыщенной кислородом и аргоном // Труды Института механики УрО РАН «Проблемы механики и материаловедения». Ижевск, 2017. С. 272-285.

12. Kimmerle S.-J. Modelling, simulation and stability of free surface and bulk nanobubbles in hydrogen electrolysis // IFAC-PapersOnLine, Elsevier, 2015, vol. 48, iss. 1, pp. 621-626.

13. Ljunggren S., Eriksson J. C. The lifetime of a colloidsized gas bubbles in water and the cause of the hydrophobic attraction // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, vol. 129-130, pp. 151-155.

14. Шаталов В. М. Дегазация биожидкостей как механизм биологического действия слабых электромагнитных полей // Біофізичний вісник. 2009. Вып. 23(2). С. 120-128.

15. Deng Bo, Pang Xiao Feng. Variations of optic properties of water under action of static magnetic field // Chinese Science Bulletin, 2007, vol. 52, no. 23, pp. 3179-3182.

16. Pang Xiao-Feng, Deng Bo. The changes of macroscopic features and microscopic structures of water under influence of magnetic field // Physica B: Condensed Matter, 2008, vol. 403, iss. 19020, pp. 3571–3577.

17. Wozniak B., Dera J. Light Absorption Spectra of Small Molecules such as Water: Physical Principles // In Light Absorption in Sea Water. Hardcover, 2007, VIII, pp. 11-81. http://www.springer.com/978-0-387-30753-4

18. Kanunnikova O. M., Trubachev A. V., Kozhevnikov V. I., Aksenova V. V., Kropacheva T. N., Solovyov A. A. The relationship of physico-chemical properties and action on biological objects of artesian water with gas nanobubbles (Ar, O_2) // IJRDO Journal of Applied Science, 2017, vol. 3, no. 11, pp. 16-31.

19. Канунникова О. М., Фатеев Е. Г., Кожевников В. И., Бутолин Е. Г., Данилова О. В., Стрелков Н. С., Макаров С. С., Дементьев В. Б. Физико-химические факторы повышения биологической активности воды, обработанной электромагнитным излучением // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 2. С. 270-281.

20. Ushikudo F. Y. Fundamental studies of water with the generation of micro and nanobubbles. Thesis Philosophy Doctor. University of Tokyo, 2010. 125 p.

21. Chaplin M. F. Water Absorption Spectrum. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html

22. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.

23. Beard M. C., Turner G. M., Schmuttenmaer C. A. Terahertz spectroscopy // Journal of Physical Chemistry B, 2002, vol. 106, pp. 7146-7159.

24. Ангелуц А. А., Балакин А. В., Бородин А. В., Евдокимов М. Г., Есаулков М. Н., Назаров М. М., Ожередов И. А., Сапожников Д. А., Шкуринов А. П., Панченко В. Я. Терагерцовые спектры и изображения // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. 2014. № 3(83). С. 21-36.

THE POSSIBILITIES OF THE METHODS OF OPTICAL SPECTROSCOPY FOR STUDIES OF WATER AND WATER SOLUTIONS WITH GAS NANIBUBBLES

[1]Kanunnikova O. M., [1]Aksenova V. V., [1]Trubachev A. V., [2]Nazarov M. M., [3]Kropacheva T. N., [1]Kozhevnikov V. I.

[1] Udmurt Federal Research Center, Ural Brunch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2] Institute of Laser and Information Technology of RAS, Moscow, Russia
[3] Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Optical spectroscopy in the visible, UV- and IR-region is among the classic physical methods successfully used in the study of liquid substances. The analysis of the spectra of ultraviolet, infrared, terahertz spectroscopy of artesian water and NaCl water solutions with gas nanobubbles of different nature (nitrogen, argon, oxygen, air) was carried out. Analysis of UV-spectra allows estimating the change in the content and structure of gas nanobubbles phase, which leads to a change in pH. This effect is observed for distilled water, NaCl solutions and artesian water, supersaturated with gases of different nature (nitrogen, argon, air, oxygen). Formation of gas nanobubble phase in water and water solutions does not lead to changes of the IR-absorption spectra. In the investigated ranges of terahertz frequencies the differences between the absorption coefficients of the source of artesian water and water with nanobubbles, normalized to the average signal. There is an assumption that the absorption coefficients of water with nanobubbles are slightly higher than the source water, i.e., it is possible that the number of hydrogen bonds per unit volume of water increases with the formation of nanobubbles. Thus, although the methods of optical spectroscopy have limitations related to the lack of specificity of the absorption bands, they nevertheless prove very useful.

KEYWORDS: methods of optical spectroscopy, artesian water, water solutions, gas nanobubbles.

REFERENCES

1. Ashutosh Agarwal, Wun Jern Ng, Yu Liu. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere*, 2011, vol. 84, iss. 5, pp. 1175-1180. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.054

2. Fan M., Tao D., Honaker R., Luo Z. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): Nanobubble generationand its effects on properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions. *Mining Science and Technology (China)*, 2010, vol. 20, no. 1, pp. 1-19. https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60154-X

3. Calgaroto S., Wilberg K., Rubio J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation. *Minerals Engineering*, 2014, vol. 60, pp. 33-40. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.02.002

4. Oshita S., Liu S. Nanobubbles characteristics and its application to agriculture and foods. *Proceedings of AFHW 2013 International Symposium on Agri-Foods for Health and Wealth.* August 5-8, 2013, Golden Tulip Sovereign Hotel, Bangkok, Thailand, pp. 23-32. https://moleaer.com/wp-content/uploads/2016/07/Nano-Bubbles-Seed-Germinations.pdf (accessed October 7, 2017).

5. Artmann G. M., Kelemen C., Porst D., Buldt G., Chien S. Temperature transitions of protein properties in human red blood cells. *Biophysical Journal*, 1998, vol. 75, iss. 6, pp. 3179-3183. https://doi.org/10.1016/S0006-3495(98)77759-8

6. Akimi Serizawa. Fundamentals and Applications of Micro/Nano Bubbles. *1st International Symposium on Application of High voltage, Plasmas & Micro/Nano Bubbles to Agriculture and Aquaculture (ISHPMNB-2017)*, January 5-7. Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang Mai, Thailand. http://webs.rmutl.ac.th/assets/upload/files/2017/01/20170106155252_97638.pdf (accessed October 7, 2017).

7. Tsuge H. *Micro- and nanobubbles. Fundamentals and application*. Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group, LLC, 2015. 375 p.

8. Bunkin N. F., Shkirin A. V., Kozlov V. A., Starosvetskii A. V., Ignat'ev P. S. *Kvazistabilnye klastery nanopuzirkov rasvorennogo gasa v vode i vodnyh rastvorah eletrolitov* [Quasi-stable clusters of nanobubbles of dissolved gas in water and water solutions of electrolytes]. *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotechnologii* [Nanosystems, nanomaterials, nanotechnology], 2011, vol. 9, no. 2, pp. 499-504. http://docplayer.ru/48248870-Kvazistabilnye-klastery-nanopuzyrkov-rastvoryonnogo-gaza-v-vode-i-vodnyh-rastvorah-elektrolitov.html

9. Bunkin N. F., Suyazov N. V., Shkirin A. V., Ignat'Ev P. S., Indukaev K. V. Cluster structure of stable dissolved gas nanobubbles in highly purified water. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2009, vol. 108, no. 5, pp. 800-816. https://doi.org/10.1134/S1063776109050082

10. Uchida T., Liu S, Enari M., Oshita S., Yamazaki K., Gohara K. Effect of NaCl on the Lifetime of Micro- and Nanobubbles. *Nanomaterials*, 2016, vol. 6, iss. 2, pp. 31-37. https://doi.org/10.3390/nano6020031

11. Kanunnikova O. M., Trubachev A. V., Kozhevnikov V. I. Issledovanie kharakteristik gazovoy fazy v vode, nasyshchennoy kislorodom i argonom [Study of the characteristics of the gas phase in the water-tographs of oxygen and argon]. *Trudy Instituta mekhaniki UrO RAN. Problemy mekhaniki i materialovedeniya* [Proceedings of Institute of mechanics, UB RAS. Problems of mechanics and material management]. Izhevsk, 2017, pp. 272-285.

12. Kimmerle S.-J. Modelling, simulation and stability of free surface and bulk nanobubbles in hydrogen electrolysis. *IFAC-PapersOnLine, Elsevier*, 2015, vol. 48, iss. 1, pp. 621-626. https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.05.046

13. Ljunggren S., Eriksson J. C. The lifetime of a colloidsized gas bubbles in water and the cause of the hydrophobic attraction. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, vol. 129-130, pp. 151-155. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00033-2

14. Shatalov V. M. Degasacia biozhikostei kak mechanism biologicheskogo deistvia slabyh biologicheskih polei [Degasation of bioliquids as the target of weak electromagnetic fields biological effects]. *Biofizichni visnik* [Biophysical Bulletin], 2009, vol. 23(2), pp. 120-128. http://zakon.znate.ru/docs/index-4057.html

15. Deng Bo, Pang Xiao Feng. Variations of optic properties of water under action of static magnetic field. *Chinese Science Bulletin*, 2007, vol. 52, no. 23, pp. 3179-3182. https://doi.org/10.1007/s11434-007-0430-7

16. Pang Xiao-Feng, Deng Bo. The changes of macroscopic features and microscopic structures of water under influence of magnetic field. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, vol. 403, iss. 19020, pp. 3571–3577. https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.05.032

17. Wozniak B., Dera J. Light Absorption Spectra of Small Molecules such as Water: Physical Principles. In *Light Absorption in Sea Water*. Hardcover, 2007, VIII, pp. 11-81. http://www.springer.com/978-0-387-30753-4

18. Kanunnikova O. M., Trubachev A. V., Kozhevnikov V. I., Aksenova V. V., Kropacheva T. N., Solovyov A. A. The relationship of physico-chemical properties and action on biological objects of artesian water with gas nanobubbles (Ar, O_2). *IJRDO Journal of Applied Science*, 2017, vol. 3, no. 11, pp. 16-31. http://ijrdo.org/index.php/as/article/view/1380/1306

19. Kanunnikova O. M., Fateev E. G., Kozhevnikov V. I., Butolin E. G., Danilova O. V., Strelkov N. S., Makarov S. S., Dementyev V. B. *Fiziko-himicheskie factory povysheniya biligicheskoi aktivnosti vody, obrabotannoi electromagnitnym izlucheniem* [Physical-chemical factors of the bioactivity of water, treated with magnetic field and UV-radiation]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2015, vol. 17, no. 2, pp. 270-281.

20. Ushikudo F. Y. *Fundamental studies of water with the generation of micro and nanobubbles*. Thesis *Philosophy Doctor*. University of Tokyo, 2010. 125 p.

21. Chaplin M. F. *Water Absorption Spectrum*. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html

22. Yuhnevich G. V. *Infrakrasnaya spectroscopiya vody* [Infrared spectroscopy of water]. Moscow: Nauka Publ., 1973. 208 p.

23. Beard M. C., Turner G. M., Schmuttenmaer C. A. Terahertz spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, pp. 7146-7159. doi: 10.1021/jp020579i

24. Angeluz A. A., Balakin A. V., Borodin A. V., Evdokimov M. G., Esaulkov M. N., Nazarov M. M., Ozheredov I. A., Sapozhnikov D. A., Solyankin P. M., Shkurinov A. P., Panchenko B. Ya. Teragerzovaya spectry i izobrazheniya [Terahertz Spectroscopy and Imaging]. *Vestnik RFFI* [Russian Foundation for Basic Research (RFBR)], 2014, no. 3(83), pp. 21-36.

Канунникова Ольга Михайловна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(3412)217-833, e-mail: olam313597@gmail.com

Аксенова Валерия Викторовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: vava777@yandex.ru

Трубачев Алексей Владиславович, кандидат химических наук, главный специалист УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(3412)508-200, e-mail: trub_av@mail.ru

Назаров Максим Михайлович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИПЛИТ РАН, e-mail: nazarovmax@mail.ru

Кропачева Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. 8(3412)916-437, e-mai: krop@udsu.ru

Кожевников Владимир Изосимович, кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: vikv5718@mail.ru

УДК 544.463:544.72.023:544.171.6:546.72

СИНХРОТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ПОЛИБУТАДИЕНОМ И ПЕРФТОРНОНАНОВОЙ КИСЛОТОЙ

МАРАТКАНОВА А. Н., СЮГАЕВ А. В., ШАКОВ А. А., ЛОМАЕВА С. Ф.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Методами спектроскопии EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) и РФЭ (рентгеновской фотоэлектронной) исследована структура тонких органических слоев, формирующихся на поверхности частиц Fe при его измельчении в растворе полибутадиена и перфторнонановой кислоты в качестве ПАВ (поверхностно-активного вещества). Исследованы фазовый состав и структура объема и поверхности модифицированных металлических частиц, а также пространственное расположение молекул в модифицирующем органическом слое на поверхности металла. Показано, что механоактивированная поверхность частиц порошка железа способствует процессам разложения и превращения органических молекул среды измельчения. В объеме частиц порошка образуется нанокристаллическая структура с постепенным накоплением карбидов. Поверхность частиц покрыта модифицированным слоем, содержащим фрагменты полимера и молекулы поверхностно-активного вещества. Перфторнонановая кислота, хемосорбированная на частицах, интенсивно дефторируется с образованием *цис*-производных ненасыщенных –CF=CF– связей, что приводит к преимущественному расположению фторзамещенных хвостов параллельно плоскости поверхности. Помимо дефторирования, также идут процессы сшивки активированных хвостов фторзамещенной кислоты с молекулами *цис*-полибутадиена.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Fe, металл-полимерные композиты, механохимический синтез, перфторнонановая кислота, полибутадиен.

ВВЕДЕНИЕ

Железо-полимерные композиты являются перспективными магнитодиэлектриками для различных технических приложений, в том числе в качестве материалов, поглощающих СВЧ излучение [1]. Самым простым способом получения таких композитов является простое физическое смешение металлического порошка и органической составляющей смеси при одновременном ее нагреве. Для стабилизации металлических частиц и придания им пластинчатой формы, требуемой для уменьшения СВЧ потерь на вихревые токи, в настоящее время успешно применяют различные методы модификации поверхности частиц [2 – 5]. При этом поверхность частиц может быть химически модифицирована различными молекулами полимера и/или поверхностно-активного вещества.

Кроме того, создаваемый на поверхности слой органических молекул позволяет улучшить адгезию частиц в полимерных матрицах, что важно при создании композиционных материалов [6]. Одним их наиболее простых и эффективных способов химической модификации поверхности частиц является механическое измельчение в растворе соответствующего полимера с применением поверхностно-активного вещества (ПАВ) [7]. Использование ПАВ при измельчении также препятствует агломерации частиц.

Для механохимической обработки характерна высокая интенсивность модификации по сравнению с другими более равновесными способами получения органических слоев, такими как осаждением из раствора или паровой фазы, возможность модификации поверхности даже относительно инертными веществами, возможность глубокой конверсии вещества в поверхностном слое [8 – 11]. Скорость превращения/деструкции органических молекул, в том числе полимеров и ПАВ, особенно значительна при обработке каталитически активных частиц, например, частиц железа, которое является активным катализатором дегидрирования органических молекул [8, 12, 13]. Исследовали также модификацию частиц одновременно

полимером и ПАВ, поскольку добавки ПАВ часто используются для интенсификации измельчения [7] и позволяют получать частицы пластинчатой формы [12]. Данные о перспективности одновременной модификации частиц полимерами и ПАВ представлены, например, в работе [14].

Основными задачами данной работы были *1*) механохимическая модификация частиц порошка железа в растворе полибутадиена и ПАВ; *2*) тщательный анализ изменений в объеме частиц вследствие деструкции среды и насыщения атомами металлоидов; *3*) детальный анализ модифицированного органического слоя на поверхности частиц.

Структурная характеризация объема частиц выполнена с использованием методов рентгеновской дифракции, Мёссбауэровской спектроскопии, анализа спектров рентгеновского поглощения, измеренных на K краю железа. Исследования модифицированной поверхности частиц проведены методами околопороговой тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии, которые чрезвычайно информативны при анализе органических слоев и пленок [15, 16]. Преимуществами NEXAFS спектроскопии являются высокая чувствительность к природе химических связей в органических молекулах, что особенно полезно при анализе ненасыщенных соединений, поскольку легко разделить вклады от sp^2 и sp^3 атомов углерода [15, 17]. Также интенсивность резонансов в NEXAFS спектрах зависит от угла между вектором электрического поля возбуждающего излучения и дипольным моментом соответствующего перехода, что позволяет исследовать пространственное расположение молекул [15]. Ранее нами впервые была исследовано пространственное расположение молекул ПАВ на поверхности механоактивированных частиц железа пластинчатой формы [11]. Этот метод также использован в данной работе для оценки пространственного расположения молекул в модифицированных слоях на основе полибутадиена и ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимическую обработку карбонильного железа (99,98 %) проводили в шаровой планетарной мельнице Fritsch P7. Ступки (объем 45 см^3) и шары (16 штук, диаметром 12 мм) мельницы были изготовлены из упрочненной стали, содержащей 1,5 % хрома и 1,0 % углерода. Измельчение проводили в растворе полибутадиена в гептане как без добавок ПАВ, так и в присутствии ПАВ. В качестве ПАВ использовали перфторнонановую кислоту (ПФНК) $C_8F_{17}C(O)OH$. Также были получены порошки в растворах ПАВ в гептане (без полимера).

Объемное соотношение между металлической составляющей и полимером во всех случаях составляло 4:1. При этом общая масса железа и полибутадиена была равна 10 г, масса гептана – 15 г. Полимер растворяли в гептане, раствор заливали в ступку, куда помещали также навеску порошка железа и, при необходимости, ПАВ в количестве 0,6 г. Время измельчения составляло 24 часа. Температура внешней стенки ступки в условиях принудительного воздушного охлаждения не превышала 60 °C.

По окончании измельчения порошок отделяли декантацией, промывали в 10 мл кипящего гексана (1 мин), затем порошок под слоем горячего гексана подвергали ультразвуковой обработке (1 мин), после декантации добавляли свежую порцию гексана. Данную процедуру повторяли 5 раз. Влажный порошок, полученный после декантации, для предохранения от преждевременного окисления немедленно продували чистым аргоном до испарения растворителя, после чего помещали в заполненный аргоном контейнер.

Образцы, полученные в растворах полибутадиена, будут обозначаться *ПБД*, а полученные в растворе полибутадиена с ПАВ – *ПБД/ПФНК*. Образец, полученный в растворе ПАВ (без полибутадиена), обозначен как *ПФНК*. В дополнение к этому были исследован образец золя, образованного при механическом измельчении в растворе полибутадиена с ПАВ (*золь ПБД/ПФНК*).

Изображения частиц были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMH (TESCAN). Частицы порошка осаждали на медную подложку из суспензии в *н*-гексане. Фазовый и структурный анализ проведен с применением дифрактометра ДРОН-3. Мёссбауэровские спектры получены при комнатной температуре на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником ^{57}Co в матрице хрома.

Спектры рентгеновского поглощения Fe K края (7112 эВ) были получены на канале A1 лаборатории HASYLAB/DESY синхротрона DORIS III (Гамбург, Германия) с использованием двойного кристалл-монохроматора Si(111). Спектроскопия рентгеновского поглощения является весьма информативным и перспективным методом исследования механически измельченных порошков, не обладающих ярко выраженным дальним порядком в расположении атомов. В методах NEXAFS and EXAFS спектроскопии анализируют осцилляции коэффициента рентгеновского поглощения вблизи (~50 эВ) и вдали (до ~1000 эВ) от порога ионизации уровня, соответственно [18].

Спектры рентгеновского поглощения измеряли как на пропускание, так и в режиме полного электронного выхода. Для калибровки спектров по энергии одновременно измеряли поглощение эталонной фольги железа. Образцы для измерения на пропускание готовили в форме таблеток диаметром 13 мм, гидравлически спрессованных из рассчитанного количества исследуемого порошка, тщательно перемешанного и измельченного вместе с кукурузной мукой в качестве разбавителя. Для получения спектров в режиме полного электронного выхода образцы порошка крепили на углеродный скотч. Также были измерены эталонные спектры в режиме на пропускание для образцов механически измельченного железа и его оксидов.

Экспериментально полученные спектры рентгеновского поглощения были откалиброваны и математически обработаны с использованием стандартной процедуры обработки таких спектров. Анализ EXAFS данных проводили с применением программы IFEFFIT [19], которая включает в себя следующие этапы: (*а*) выделение собственно EXAFS сигнала путем вычитания атомной функции поглощения; (*б*) преобразование выделенного EXAFS сигнал из пространства энергий в пространство волновых чисел k ($\chi(k)$); (*в*) умножение полученного сигнала $\chi(k)$ на весовой множитель k^3, чтобы компенсировать эффект затухания осцилляций; (*г*) Фурье-преобразование взвешенного EXAFS сигнала в диапазоне волновых чисел от 3 до 14 Å^{-1}. Модуль Фурье-преобразования взвешенного сигнала $k^3\chi(k)$ в реальном пространстве представляет собой парциальную функцию радиального распределения атомов вокруг поглощающего атома, при этом площади пиков пропорциональны координационным числам. Фазовые сдвиги и амплитуды обратного рассеяния рассчитаны с использованием пакета программ FEFF8 [20]. Следует отметить, что неопределенность в определении расстояний R_j до соседних атомов при EXAFS анализе может достигать 1 – 3 %, тогда как точность в определении координационных чисел N_j составляет около 10 – 30 %, поскольку этот параметр сильно коррелирует с фактором Дебая-Валлера. Метод EXAFS позволяет исследовать именно локальное окружение, что оказывается весьма полезным и подчас неоценимым при исследовании как кристаллических, так и аморфных твердых тел, не обладающих дальним порядком в расположении атомов.

Спектры NEXAFS для C K края (~285 эВ), Fe $L_{2,3}$ края (~721 и ~708 эВ, соответственно) и F K края (~692 эВ), а также РФЭ спектры были получены на Российско-немецком дипольном канале синхротрона BESSY II, Центр материаловедения и энергетики имени Гельмгольца г. Берлина. Канал позволяет измерять спектры в энергетическом диапазоне от 40 до 1500 эВ в условиях сверхвысокого вакуума (~$5\cdot10^{-8}$ Па). Подробно описание технических параметров канала приведено в [21].

Спектры получены в режиме полного электронного выхода (Total Electron Yield – TEY) путем измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих фотонов. Энергетическое разрешение монохроматора в области энергии C K края поглощения (~285 эВ) составляло ~0,08 эВ. Калибровку спектров проводили по известному

энергетическому положению C 1*s*→π*(C=C) резонанса (285,35 эВ) измеренного нами спектра поглощения высоко-ориентированного пиролитического графита. Для того чтобы иметь возможность сравнивать между собой интенсивности особенностей тонкой структуры спектров для разных образцов, полученные спектры были нормированы на интенсивность непрерывного спектра в той области, где отсутствуют какие-либо особенности (315,0 эВ).

РФЭ спектры получены в режиме нормальной фотоэмиссии с использованием полусферического анализатора энергии электронов SPECS PHOIBOS 150. Энергетическое разрешение монохроматора составляло 0,125 – 0,5 эВ. Энергия возбуждения составляла 385,0 эВ для C1*s*, 630,0 эВ для O1*s* и 830,0 эВ для Fe2*p* и F1*s*. Часть спектров была получена на спектрометре ЭС-2401 с Mg анодом. Спектры калибровали по пику C 1*s* углеводородов (285,0 эВ).

Образцы для исследования наносили на медную подложку из суспензии в *н*-гексане. Поляризационно-зависимые NEXAFS спектры измеряли, меняя ориентацию подложки с нанесенным на нее исследуемым образцом относительно падающего рентгеновского излучения. При этом угол α между направлением падающего излучения и нормалью к поверхности образца варьировали от 15° (близко к нормальному падению) до 75° (скользящее падение). Спектры эталонов измеряли на образцах чистых полибутадиена и перфторнонановой кислоты, осажденных на медную подложку из раствора в *н*-гексане.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения частиц *ПБД* и *ПБД*/*ПФНК*. Частицы *ПБД*, полученные без ПАВ, имеют камневидную форму с размерами порядка 1 мкм и собраны в агломераты размерами до 10 мкм. Частицы *ПБД*/*ПФНК* имеют пластинчатую форму с размером до 10 мкм, поскольку добавки ПАВ за счет снижения поверхностной энергии оказывают выраженное пластифицирующее действие.

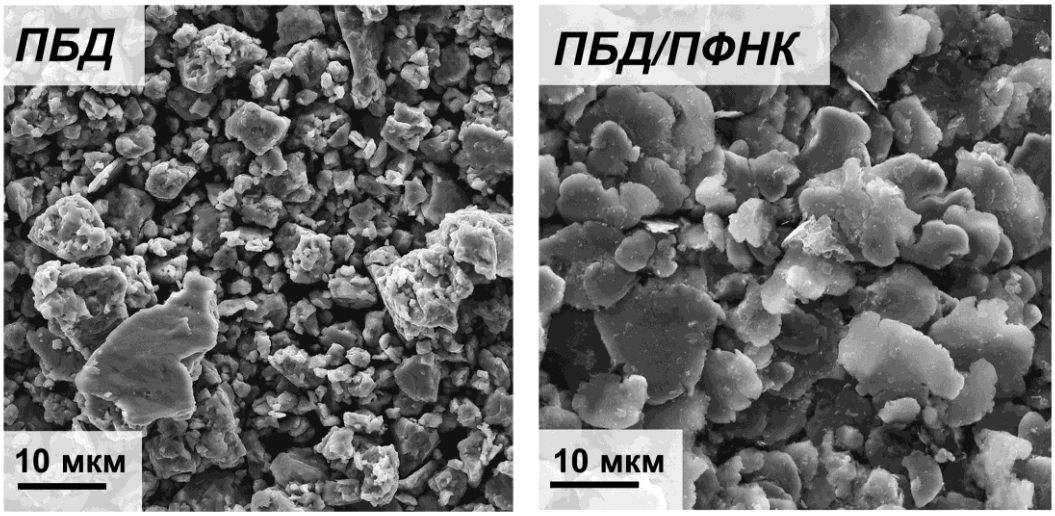


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц железа, измельченных в растворе полибутадиена (*ПБД*) и полибутадиена с добавлением перфторнонановой кислоты (*ПБД/ПФНК*)

На типичных рентгенограммах, приведенных на рис. 2, наблюдаются только уширенные рефлексы α-Fe и слабые рефлексы от карбидов, формирующихся в результате взаимодействия железа и углерода органических молекул среды измельчения в процессе ее деструкции [12]. Размер зерна α-Fe составляет 7–10 нм. Параметр решетки ((2,866±0,002) Å) соответствует кристаллографическому значению для α-Fe.

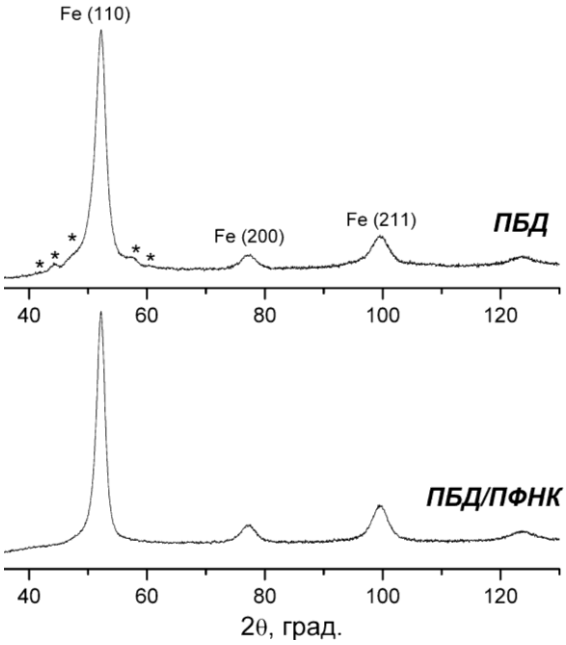


Рис. 2. Рентгенограммы порошка железа, механически измельченного в растворе полибутадиена (*ПБД*) и полибутадиена с добавлением перфторнонановой кислоты (*ПБД/ПФНК*)

Мёссбауэровские спектры показаны на рис. 3. На спектрах можно выделить секстет от α-Fe и слабоинтенсивную компоненту с широким распределением сверхтонкого магнитного поля, которые можно отнести к различным атомным конфигурациям Fe–C(O). Слабая составляющая на ~190 кЭ можно однозначно отнести к цементиту Fe_3C, но параметры его несколько отличаются от чистого цементита [35] из-за частичного замещения атомов углерода кислородом [22]. Мёссбауэровский спектр золя (рис. 3) содержит размытую магнитную сверхтонкую структуру и узкий центральный парамагнитный/суперпарамагнитный дублет. Параметры дублета (изомерный сдвиг 0,37 мм/с, квадрупольное расщепление ~0,5 мм/с) характерны для Fe^{3+}, находящегося в гидроксидах железа (γ-FeOOH наиболее вероятен) [23], или суперпарамагнитных частицах оксидов железа [24].

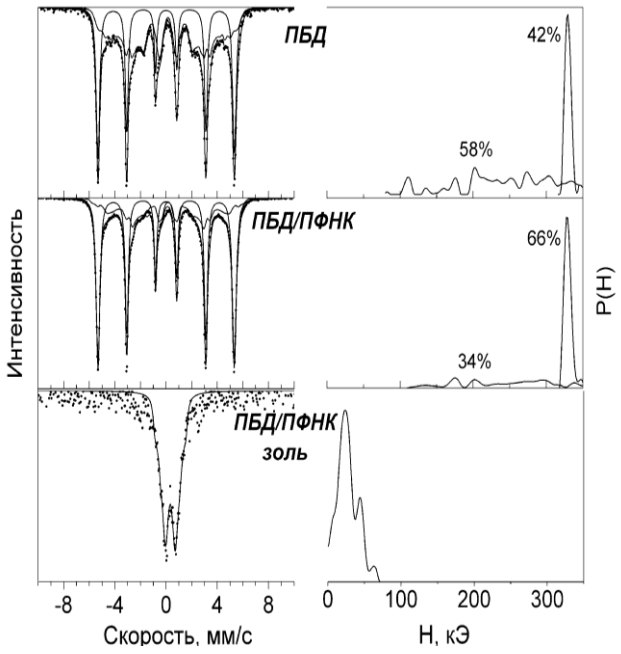


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры порошка железа, механически измельченного в растворе полибутадиена (*ПБД*) и полибутадиена с добавлением перфторнонановой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества (*ПБД/ПФНК*)

NEXAFS спектры Fe K края (7112 эВ) получены как в режиме на пропускание (исследование объема частиц), так и в режиме полного электронного выхода (исследование поверхностного слоя). В качестве эталонных были использованы фольга железа толщиной 5 мкм, нанокристаллический порошок железа, механически измельченного в атмосфере аргона, порошки оксидов железа α-Fe_2O_3 и Fe_3O_4. Спектры эталонов измеряли при тех же условиях в режиме на пропускание. Измеренные спектры Fe K NEXAFS спектры позволили оценить химическое состояние и локальное атомное окружение атомов Fe в измельченных аморфных и/или нанокристаллических порошках (рис. 4).

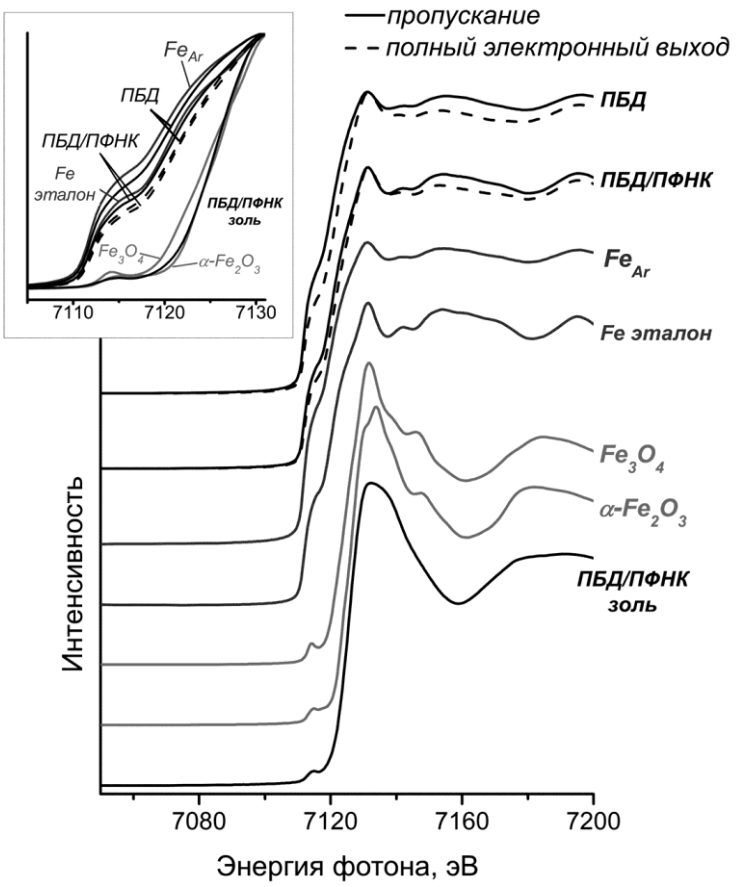


Рис. 4. NEXAFS спектры Fe K края, полученные в режимах на пропускание и полного электронного выхода на порошках железа, механически измельченных в растворе полибутадиена (*ПБД*) и полибутадиена с перфторнонановой кислотой (*ПБД/ПФНК*), а также золя образца (*ПБД/ПФНК золь*) в сравнении со спектрами эталонных образцов (фольга железа, нанокристаллический порошок железа, механически измельченного в атмосфере аргона (Fe_{Ar}), порошки оксидов железа α-Fe_2O_3 и Fe_3O_4)

NEXAFS спектр пропускания порошка, измельченного без поверхностно-активного вещества (*ПБД*), ближе к спектру порошка железа, механически измельченного в аргоне (Fe_{Ar}). Как было показано ранее, отличие от эталонного спектра фольги железа может быть обусловлено специфическим микроструктурным состоянием этих порошков, возникающим в результате интенсивной пластической деформации при измельчении. Спектр на пропускание образца *ПБД/ПФНК* ближе к спектру эталонного образца фольги железа. По сравнению с объемом порошка, поверхность образцов (режим полного электронного выхода), по-видимому, более окислена. Спектр золя, образованного в результате измельчения с участием ПАВ, близок к спектрам обоих измеренных эталонных оксидов железа.

Экспериментальные спектры EXAFS спектры $k^3\chi(k)$, измеренные в обоих режимах съемки (пропускание и полный электронный выход), а также парные корреляционные функции, полученные Фурье-преобразованием спектров, показаны на рис. 5 и 6, соответственно. Для сравнения показаны также смоделированные результаты, полученные с использованием программного пакета Artemis [25]. Кроме того, на рис. 6 показаны спектры в режиме на пропускание для золя *ПБД/ПФНК* в сравнении с расчетными спектрами для фазы FeOOH. Анализ межатомных расстояний проводится только в диапазоне 1,5 – 4,0 Å, поскольку Фурье-преобразование для меньших расстояний может давать значительные искажения из-за ошибок измерения и математической обработки, а на больших расстояниях EXAFS осцилляции быстро затухают.

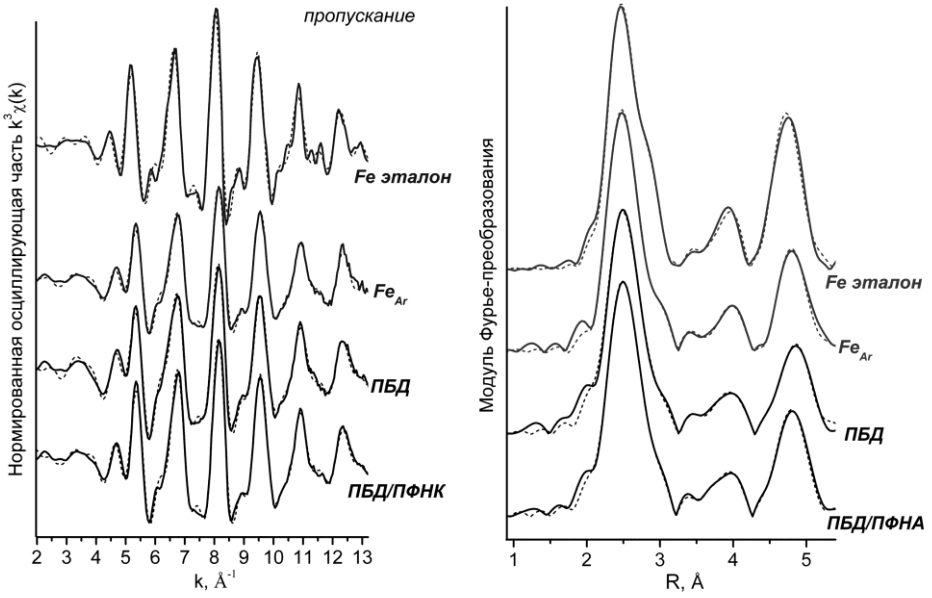


Рис. 5. Нормированная осциллирующая часть EXAFS спектров $k^3\chi(k)$, измеренных в режиме на пропускание (слева) и парные корреляционные функции, полученные Фурье-преобразованием спектров (справа), в сравнении с рассчитанными результатами

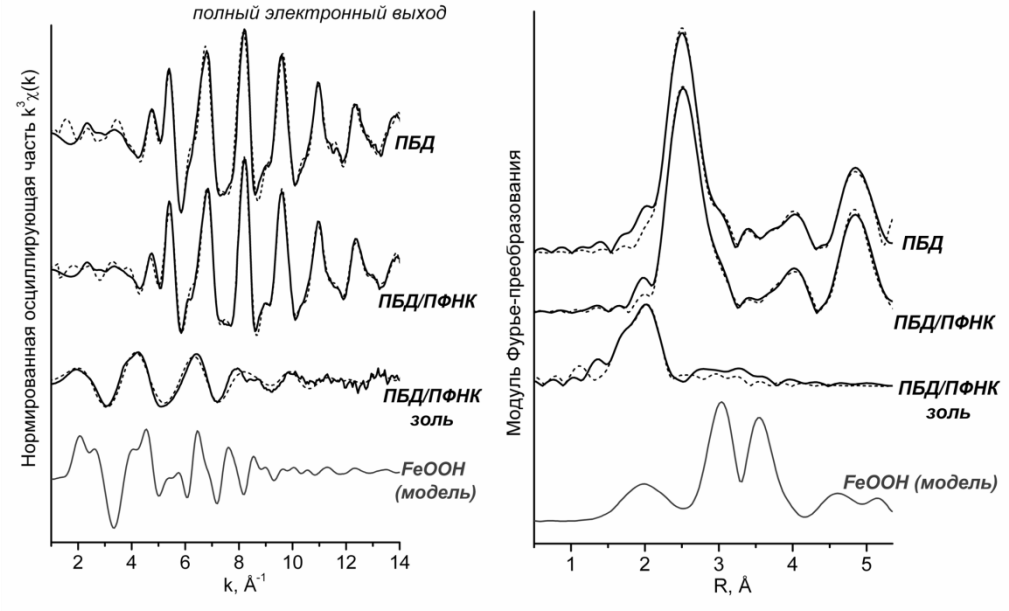


Рис. 6. Нормированная осциллирующая часть EXAFS спектров $k^3\chi(k)$, измеренных в режиме полного электронного выхода (слева) и парные корреляционные функции, полученные Фурье-преобразованием спектров (справа), в сравнении с рассчитанными результатами

В табл. 1 приведены межатомные расстояния, координационные числа и коэффициенты Дебая-Валлера для первых двух координационных сфер. Эти параметры практически одинаковы для основной массы всех механоизмельченных порошков, включая эталонный порошок Fe, измельченный в аргоне. Однако координационные числа значительно ниже кристаллографических значений, характерных для α-Fe. Заметное уменьшение координационных чисел для первой координационной сферы наблюдалось ранее для нанокристаллических материалов, полученных механическим измельчением [26]. Наиболее вероятной причиной такого уменьшения для пар атомов Fe–Fe является уменьшение размера зерна, что приводит к большей протяженности границ зерен и, как следствие, к значительному увеличению доли межфазной области с искаженной кристаллической структурой [27].

Таблица 1

Межатомные расстояния (*R*), координационные числа (*N*) и факторы Дебая-Валлера (σ^2) для первых двух координационных сфер в порошках железа, полученных измельчением в растворе полибутадиена в сравнении с расчетными данными (FEFF8) для α-Fe и эталонными образцами (фольга железа и порошок железа, измельченный в Ar)

Образец	Режим съемки спектров	Fe-Fe (2,4824 Å)			Fe-Fe (2,8664 Å)		
		R, Å ±0,01	*N* (8) ±0,5	σ^2 ±0,001	*R*, Å ±0,02	*N* (6) ±1,0	σ^2 ±0,001
Модельное Fe (FEFF8)	-	2,48	7,9	0,010	2,87	6,0	0,012
Фольга Fe (эталон)	пропускание	2,48	7,5	0,006	2,86	5,6	0,008
Fe, измельченное в Ar	пропускание	2,48	5,1	0,006	2,83	4,1	0,01
ПБД	пропускание	2,48	4,5	0,007	2,83	3,6	0,013
	полный электронный выход	2,47	4,9	0,008	2,83	4,3	0,015
ПБД/ПФНК	пропускание	2,48	5,9	0,007	2,84	4,7	0,013
	полный электронный выход	2,48	5,5	0,007	2,83	4,4	0,012

В области коротких межатомных расстояний все экспериментально полученные парно-корреляционные функции отличаются от кристаллографической модели. Небольшой пик на расстоянии около 2 Å, наблюдаемый для всех спектров на пропускание, может быть отнесен к карбидной и/или оксидной фазам, которые были обнаружены и по данным рентгенодифракционного и мёссбауэровского анализа. Для спектров, измеренных в режиме полного электронного выхода, этот пик около 2 Å более выражен (рис. 6), что отвечает особенностям локального окружения железа в поверхностных слоях частиц, где преобладают оксиды и фториды железа, а также хемосорбционные комплексы с молекулами ПАВ (см. ниже). Стоит отметить, что основной вклад в парно-корреляционные функции в случае режима полного электронного выхода все же вносят пары атомов Fe–Fe с межатомными расстояниями, характерными для α-Fe. Из этого наблюдения можно сделать вывод о том, что толщина поверхностного химически модифицированного слоя намного тоньше, чем глубина анализа методом EXAFS в режиме полного электронного выхода (десятки нанометров) [28].

Для сравнения на рисунке приведены данные для образца золя, полученного измельчением в растворе полибутадиена с ПАВ, расчетные осциллирующие части и парно-корреляционные функции для гидроксида железа. Гидроксид железа выбран на основании данных Мессбауэровской спектроскопии (рис. 3). Основной вклад в парно-корреляционные функции золей вносит пик на расстоянии 2 Å, соответствующий парам Fe–O. В отличие от модельного гидроксида, для образца золя характерны очень слабые пики в области 3 – 3,6 Å от пар Fe–Fe. Этот результат свидетельствует о том, что атомы железа в золе присутствуют не столько в форме кристаллических оксидов, сколько в форме молекулярных комплексов, образованных с участием кислорода карбоксильных групп молекул ПАВ и стабилизированных объемными хвостами молекул ПАВ. Взаимодействие с ПАВ обеспечивает эффективный перенос атомов железа в углеводородный растворитель при высокоэнергетическом разрушении поверхностных слоев частиц, где формируются хемосорбционные комплексы с молекулами ПАВ.

Другой особенностью парно-корреляционных функций для золя является появление плеча в области 1,75 – 1,85 Å, что заметно меньше межатомного расстояния 2 Å, характерного для пар атомов Fe–O в оксидах и гидроксидах железа с октаэдрическим окружением атомов железа. Эту особенность можно объяснить присутствием в золе комплексов с низким координационным числом атомов железа (<6). Так, в работе [29] было показано, что атомы железа в оксидных структурах с тетраэдрической координацией характеризуются значительно меньшими расстояниями (~1,8 Å) до атомов кислорода в сравнении с октаэдрической (~2,0 Å). Образование низко-координированных комплексов железа можно объяснить экстремально неравновесными условиями их образования.

На рис. 7 представлены NEXAFS спектры эталона полибутадиена, осажденного на медную пластинку из раствора в гептане, и частиц порошка *ПБД*. Можно выделить следующие основные резонансы: C1*s*→π*(C=C) при 285,35 эВ; C1*s*→σ*(C–H) при 287,8 эВ; C1*s*→π*(C=O) при 288,8 эВ; C1*s*→σ*(C–C) при 292,0 эВ и выше [30]. Наличие в спектре порошка π*(C=C) резонанса свидетельствует о модификации поверхности полимером. Однако, для поверхностного слоя порошка характерно низкое содержание sp^2 атомов углерода. Интенсивный резонанс C1*s*→π*(C=O) свидетельствует о том, что полимерные фрагменты на поверхности порошков являются в значительной степени окисленными. Нельзя исключать образования спиртовых и эфирных групп, которые характеризуются резонансами C1*s*→σ*(C–H) при 289,2 – 289,3 эВ и C1*s*→σ*(C–O) – около 294,0 эВ [30 – 32]. Кислородсодержащие группы образуются при окислении полимера кислородом, которое ускоряется в присутствии катионов железа в поверхностном слое частиц [33]. Необходимо отметить, что непредельные полимеры характеризуются повышенной склонностью к окислению за счет наличия подвижного атома водорода в альфа-положении к двойной связи. Эта особенность, в частности, делает возможной вулканизацию каучуков [34]. Кислородсодержащие группы, образующиеся в большом количестве при окислении этих полимеров, по-видимому, играют ключевую роль при их адсорбции на поверхности частиц.

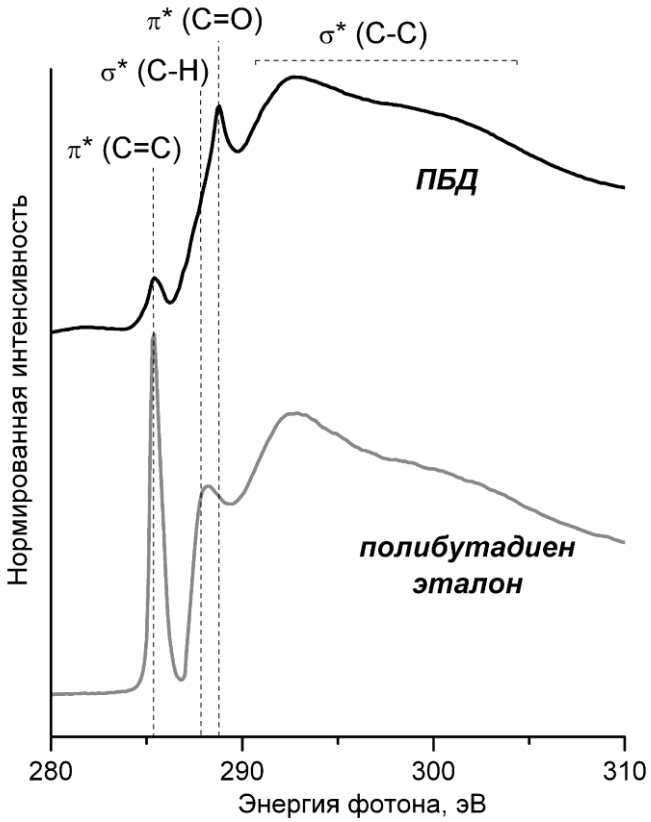


Рис. 7. NEXAFS спектры K края поглощения углерода частиц порошка *ПБД* и эталонной пленки полибутадиена

На рис. 8 и в табл. 2 представлены РФЭ спектры порошков и результаты количественного анализа, соответственно. Разделить одинарные и двойные углерод-углеродные связи на C1*s* РФЭ спектре значительно сложнее, чем в NEXAFS спектроскопии, поскольку они характеризуются близкими энергиями связи C1*s*: 284,7 (sp^2) и 285,0 (sp^3) [16]. В спектре присутствуют высокоэнергетические составляющие в диапазоне 286,0 – 291,0 эВ, относящиеся к различным кислородсодержащим группам. Наиболее вероятно присутствие спиртовых, карбонильных, карбоксильных групп при 286,5; 288,0 и 289,3 эВ [16].

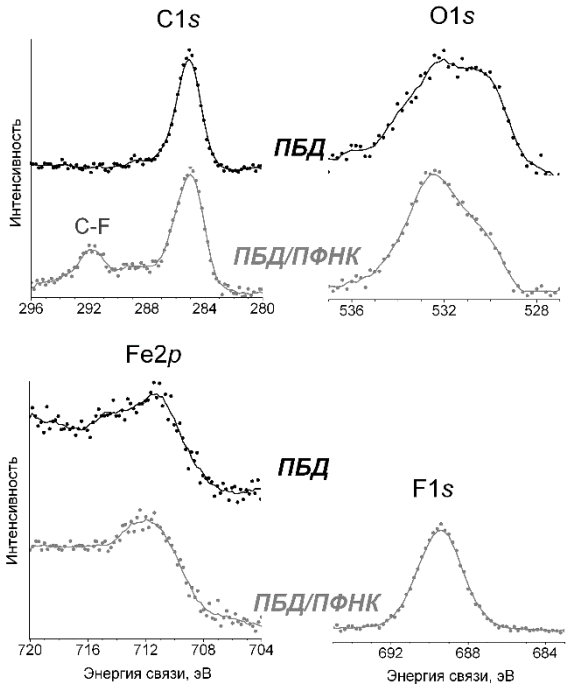


Рис. 8. РФЭ спектры исследованных порошков

На O1*s* спектрах оксиды железа дают линию около 530,0 эВ, гидроксиды – 531,5 эВ, C–O группы – 532,5 эВ [16, 35]. Максимумы Fe2*p* спектров образцов наблюдаются при энергии связи около 711,0 – 712,0 эВ, что можно отнести к Fe_2O_3/FeOOH [35, 36].

Таблица 2

Элементный состав поверхности частиц

Образец	Концентрация элемента, ат.%				C/Fe
	C	O	Fe	F	
ПБД	69	20	11	-	6,3
ПБД/ПФНК	61	10	8	21	7,6

Как показано выше, при добавлении ПАВ в среду измельчения формируются плоские частицы (см. рис. 1). При осаждении на подложку из суспензии такие плоские частицы ориентируются преимущественно параллельно поверхности. Как показано в работе [11], на таких образцах могут быть получены поляризационные зависимости NEXAFS спектров простым изменением угла падения излучения относительно плоскости подложки, на которую осаждены частицы. Полученные зависимости характеризуют пространственное расположение молекул в поверхностном слое плоских частиц.

На рис. 9 представлены поляризационные зависимости NEXAFS спектров для образца, модифицированного одновременно полибутадиеном и перфторнонановой кислотой. Для сравнения также представлены спектры чистой перфторнонановой кислоты и частиц железа, модифицированных только ПАВ, без добавок полимера. Для перфторнонановой кислоты и слоев на ее основе характерны следующие резонансы: C1*s*→π*(C=O) при 288,6 эВ; C1*s*→ σ*(C–F) при 292,8 и 298,8 эВ; C1*s*→σ*(C–C) при 295,7 эВ [11, 37 – 40].

Из сравнения спектров частиц с эталонными спектрами полибутадиена и ПАВ следует, что поверхность частиц во всех трех случаях модифицируется обоими компонентами. Фрагменты полимерных цепей и/или продукты их дегидрирования дают основной резонанс C1*s*→π*(C=C), тогда как адсорбированная перфторнонановая кислота характеризуется основными резонансами C1*s*→π*(C=O) и C1*s*→σ*(C–F). Появляются также два новых резонанса на 287,7 и 291,4 эВ, которые не совпадают с резонансами на спектрах исходных веществ.

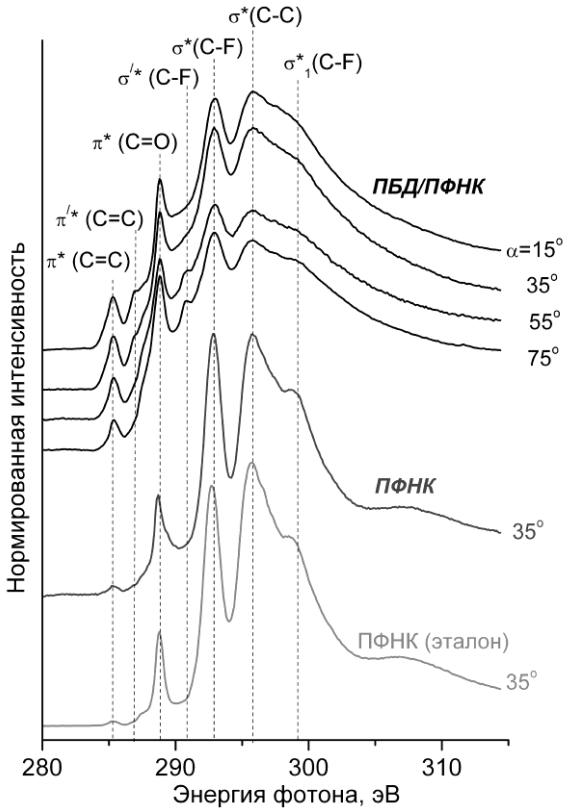


Рис. 9. Поляризационные зависимости NEXAFS спектров K края углерода для образца *ПБД/ПФНК*, модифицированного одновременно полибутадиеном и перфторнонановой кислотой. На рисунке приведены также спектры чистой перфторнонановой кислоты и частиц железа, модифицированных только *ПФНК*, без добавок полимера

Поляризационные зависимости NEXAFS спектров для порошков относительно слабые. Однако, изменения в спектрах носят последовательный характер и могут быть использованы при анализе преимущественной пространственной ориентации химических связей в поверхностном слое. Изменения касаются интенсивности π*(C=C) резонансов, соотношения резонансов σ*(C–F) и σ*(C–C) хвостов фторзамещенной кислоты, а также «новых» резонансов при 287,7 и 291,4 эВ.

Для первого резонанса π*(C=C) характерно уменьшение интенсивности при переходе от нормального к скользящему углу падения, следовательно, дипольный момент соответствующего перехода направлен преимущественно вдоль поверхности частиц. В этом случае плоскости >C=C< фрагментов полимера расположены преимущественно перпендикулярно поверхности частиц, при этом сами цепи могут располагаться как вдоль поверхности, так и перпендикулярно ей [41]. Для определения наиболее вероятного расположения указанных фрагментов данных NEXAFS недостаточно.

Небольшие поляризационные изменения для резонансов σ*(C–F) и σ*(C–C) при 292,8 и 298,8 эВ, могут свидетельствовать о наличии преимущественной ориентации хвостов перфторнонановой кислоты [37, 38]. В работе [11] мы получили зависимость отношения интенсивности этих резонансов от угла падения излучения для частиц, модифицированных перфторнонановой кислотой, которая позволила сделать вывод о преимущественно

перпендикулярном расположении хвостов молекул на поверхности. Для образца *ПБД/ПФНК* поляризационная зависимость противоположна таковой для образца *ПФНК* (без полимера) и выражена значительно слабее. Это свидетельствует о более разупорядоченном поверхностном слое в случае одновременной модификации и преобладанию в нем молекул перфторнонановой кислоты, хвосты которых расположены вдоль поверхности частиц. Основной причиной этого, на наш взгляд, является дефторирование хвостов ПАВ при взаимодействии с железом.

Для новых резонансов на 287,7 и 291,4 эВ характерно то, что они взаимосвязаны: чем интенсивнее пик при 287,7 эВ, тем слабее пик на 291,4 эВ, и наоборот. Наиболее вероятно, эти пики связаны с образованием ненасыщенных –CF=CF– групп: C1*s*→$\pi^{/}$*(C=C) 287,7 эВ и C1*s*→$\sigma^{/}$*(C–F) 291,4 эВ [42 – 45]. Интенсивность $\pi^{/}$*(C=C) минимальна в скользящем пучке и постепенно повышается с увеличением угла падения излучения. Это позволяет сделать вывод, что дипольный момент соответствующего перехода направлен преимущественно вдоль поверхности, а плоскость –CF=CF– фрагмента – перпендикулярно поверхности частиц. При этом двойные связи могут располагаться как вдоль поверхности при образовании *цис*-производных, так и перпендикулярно ей в случае *транс*-производных (рис. 10, *а*, *б*).

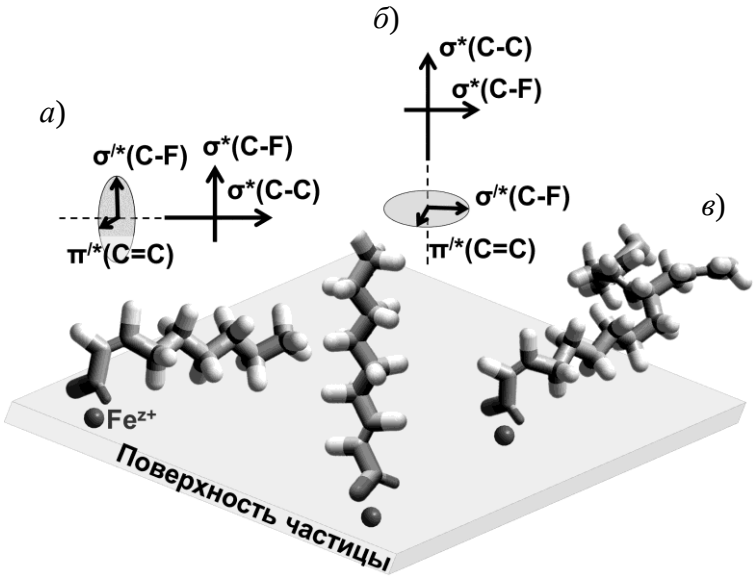


Рис. 10. Схематическое изображение дефторированных молекул ПФНК на поверхности частиц при образовании *цис*- (*а*) и *транс*-производных (*б*), также показаны дипольные моменты основных π* и σ* переходов. (*в*) – изображение молекулы ПФНК, "сшитой" с полибутадиеновым фрагментом

Для определения положения дефторированных связей можно воспользоваться изменением интенсивности второго резонанса $\sigma^{/}$*(C–F) при 291,4 эВ, который является боковой группой по отношению к ненасыщенной связи. Поскольку интенсивность этого резонанса возрастает в скользящем пучке, то наиболее вероятно, что эти связи располагаются преимущественно перпендикулярно поверхности, а сами –CF=CF– связи – направлены вдоль поверхности частиц (рис. 10, *а*). Таким образом при дефторировании наиболее вероятно образованием именно *цис*-фрагментов –CF=CF–. Это хорошо согласуется с установленным выше фактом преимущественного расположения хвостов ПАВ вдоль поверхности частиц, поскольку при формировании именно *цис*-производных положение хвоста будет меняться наиболее существенно. Если бы образовывались *транс*-изомеры, то расположение хвостов изменялось бы в меньшей степени, они бы оставались ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности частиц (рис. 10, *б*).

На NEXAFS спектре образца *ПФНК* (рис. 9) $\pi^{/}$*(C=C) и $\sigma^{/}$*(C–F) резонансы не наблюдаются, следовательно, ненасыщенные –CF=CF– фрагментов не накапливаются в значительных количествах. Таким образом, образование –CF=CF– групп идет только в присутствии полимера. В работе [46] показано, что взаимодействие фторзамещенных

соединений с железом приводит к отрыву атома фтора от $–CF_2–$ группы и формированию свободного радикала ($–C^{\bullet}F–$). Радикал, в свою очередь, взаимодействует с $–CF_2–$ группами соседних цепей с образованием поперечных сшивок или разветвленных цепей. В случае частиц одновременное присутствие в поверхностном слое полидиеновых цепочек, по-видимому, «разрыхляет» упаковку фторзамещенных хвостов и, тем самым, препятствуют взаимодействию ($–C^{\bullet}F–$) радикалов с другими цепочками $–CF_2–$. В этом случае при дефторировании хвостов более вероятно образование не поперечно-сшитых или разветвленных структур, а ненасыщенных фрагментов –CF=CF–.

Еще одним возможным процессом является сшивка радикалов с цепочками полибутадиена. Протекание этой реакции косвенно подтверждается данными по толщинам пленок. Сравнение относительного содержания элементов C/Fe в поверхностном слое (см. табл. 2) свидетельствует, что в присутствии перфторнонановой кислоты толщина пленок во всех случаях больше, чем в ее отсутствии. Если рассматривать модификацию поверхности с точки зрения конкурирующей адсорбции, добавки ПАВ должны были бы вытеснять и препятствовать адсорбции полимера в поверхностном слое частиц. Поскольку размер молекул перфторнонановой кислоты относительно небольшой, всего восемь атомов углерода в хвосте, которые к тому же располагаются преимущественно вдоль поверхности, в условиях конкурирующей адсорбции наиболее ожидаемо уменьшение толщины пленок, а не увеличение. Такое противоречие легче всего объяснить сшивкой полибутадиеновых цепей с активированными хвостами хемосорбированной перфторнонановой кислоты.

На рис. 11 представлены Fe $L_{2,3}$ и F K спектры частиц *ПБД/ПФНК*. На F K спектре наиболее интенсивные пики, наблюдающиеся при 691,0 и 695,0 эВ, связаны с F1*s*→σ*(C–F) и F1*s*→σ*(C–C) переходами [40, 47, 48]. Небольшой пик при 685,0 эВ (вставка на рис. 11) связан с переходом на незанятые орбитали со смешанным Fe3*d*–F2*p* характером связи во фторидах железа [49], которые накапливаются в поверхностном слое частиц вследствие дефторирования хвостов ПАВ. Наблюдаемое расщепление Fe $L_{2,3}$ спектра свидетельствует о преобладании в поверхности соединений Fe(III) [50, 51].

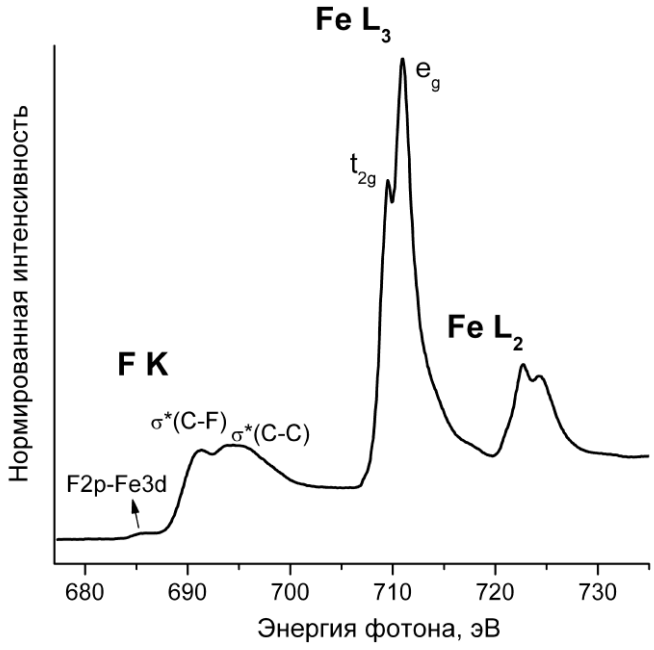


Рис. 11. NEXAFS спектры Fe $L_{2,3}$ и F K краев для частиц *ПБД/ПФНК*

На РФЭ спектрах (рис. 8) наблюдаются интенсивные пики CF_2 (292,0 эВ) и CF_3 (294,0 эВ) групп [16, 52, 53]. Образующиеся –CF=CF– и –CHF– (могут образоваться при взаимодействии кислоты и полимера) имеют энергии связи на C1*s* спектре в области 288,0 – 289,0 эВ [54], аналогично карбонильному углероду [16], что не позволяет оценить их содержание в поверхностном слое. Максимум Fe2*p* спектров имеет энергию связи

711,0 – 712,0 эВ, характерную для оксидов Fe(III) [35, 36] или фторида Fe(II) [55]. Фторид Fe(III) характеризуется более высокой энергией связи 714,4 эВ [55]. На F1*s* спектре (рис. 8) наблюдается линия на 689,5 эВ от C–F связей [16]. Линия фторидов на спектре отсутствует из-за их низкого содержания, однако, их образование подтверждается F K NEXAFS спектрами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе механохимическая обработка была успешно использована в качестве метода химической модификации частиц порошка железа полибутадиеном и поверхностно-активным веществом. Показано, что механоактивированная поверхность частиц порошка железа способствует процессам разложения и превращения органических молекул среды измельчения. В объеме частиц порошка образуется нанокристаллическая структура с постепенным накоплением карбидов. Поверхность частиц покрыта модифицированным слоем, содержащим фрагменты полимера и молекулы поверхностно-активного вещества. При механохимической обработке железо переходит в среду измельчения в виде наноразмерных оксидов и сложных соединений, стабилизированных молекулами поверхностно-активного вещества.

Перфторнонановая кислота, хемосорбированная на частицах, интенсивно дефторируется с образованием *цис*-производных ненасыщенных –CF=CF–, что приводит к преимущественному расположению фторзамещенных хвостов параллельно плоскости поверхности. Помимо дефторирования активированные хвосты фторзамещенной кислоты сшиты с молекулами полибутадиена. Перфторнонановая кислота, добавленная в среду измельчения, действует как пластификатор и облегчает образование пластинчатых частиц.

Работа выполнена при поддержке ФАНО России (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250038-7), лаборатории HASYLAB/DESY, Гамбург и билатеральной программы «Российско-немецкая лаборатория на BESSY II».

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Валееву Р.Г., к.ф.-м.н. Коныгину Г.Н., сотрудникам лаборатории HASYLAB/DESY, Гамбург и Российско-немецкой лаборатории на BESSY II, Берлин за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim S. S. Microwave absorbing properties of polymer composites containing high-permeability magnetic flake particles in quasi-microwave frequency band // Advanced Materials Research, 2013, vol. 646, pp. 14-17.

2. Sperling R. A., Parak W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles // Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2010, vol. 368, pp. 1333-1383.

3. Tang E., Cheng G., Ma X., Pang X., Zhao Q. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system // Applied Surface Science, 2006, vol. 252(14), pp. 5227-5232.

4. Esumi K. Interactions between surfactants and particles: dispersion, surface modification, and adsolubilization // Journal of Colloid and Interface Science, 2001, vol. 241, pp. 1-17.

5. Bourlinos A. B., Bakandritsos A., Georgakilas V., Petridis D. Surface modification of ultrafine magnetic iron oxide particles // Chemistry of Materials, 2002, vol. 14, pp. 3226-3228.

6. Fu S. Y., Feng X. Q., Lauke B., Mai Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites // Composites: Part B, 2008, vol. 39, pp. 933-961.

7. Nouri A., Wen C. Surfactants in mechanical alloying/milling: a catch-22 situation // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, 2014, vol. 39(2), pp. 81-108.

8. Maratkanova A. N., Syugaev A. V., Petrov D. A., Lomayeva S. F. Structural characterization and microwave properties of chemically functionalized iron particles obtained by high-energy ball milling in paraffin-containing organic environment // Powder Technology, 2015, vol. 274, pp. 349-361.

9. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science, 2001, vol. 46, pp. 1-184.

10. Ishida T., Tamaru S. Mechanical alloying of polymer/metal system // Journal of Materials Science Letters, 1993, vol. 12, pp. 1851-1853.

11. Syugaev A. V., Maratkanova A. N. Polarization-dependent NEXAFS study of adsorption of long-chain surfactants on mechanically milled iron powder // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2014, vol. 195, pp. 71-77.

12. Lomayeva S. F., Yelsukov E. P., Konygin G. N., Dorofeev G. A., Povstugar V. I., Mikhailova S. S., Zagainov A. V., Maratkanova A. N. The influence of a surfactant on the characteristics of the iron powders obtained by mechanical milling in organic media // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, vol. 162, pp. 279-284.

13. Kaczmarek W. A., Onyszkiewicz I. Formation of iron nitride–carbide composites by solid state reactions between iron and organic Hx(CN)-ring compounds // Materials Science Forum, 1995, vol. 179-181, pp. 195-200.

14. Giardiello M., McDonald T. O., Martin P., Owen A., Rannard S. P. Facile synthesis of complex multi-component organic and organic–magnetic inorganic nanocomposite particles // Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, pp. 24744-24752.

15. Stöhr J. NEXAFS spectroscopy, Springer Series in Surface Sciences 25, Berlin, 1992. 404 p.

16. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers, The Scienta ESCA300 Database // Journal of Chemical Education, 1993, vol. 70(1), pp. A25.

17. Coffman F. L., Cao R., Pianetta P. A., Kapoorand S., Kelly M., Terminello L. J. Near-edge x-ray absorption of carbon materials for determining bond hybridization in mixed sp2/sp3 bonded materials // Applied Physics Letters, 1996, vol. 69, pp. 568-570.

18. Koningsberger D. C., Prins R. (Eds.). X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, XANES. John Wiley & Sons, New York, 1988. 673 p.

19. Newville M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting // Journal of Synchrotron Radiation, 2001, vol. 8, pp. 322-324.

20. Stern E. A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure // Physical Review B, 1974, vol. 10, pp. 3027-3037.

21. Gorovikov S. A., Follath R., Molodtsov S. L., Kaindl G. Optimization of the optical design of the Russian-German soft-X-ray beamline at BESSY II // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2001, vol. 467-468, pp. 565-568.

22. Yelsukov E. P., Dorofeev G. A., Fomin V. M. Phase composition and structure of the Fe(100-x)C(x); x=5-25 at. % powders after mechanical alloying and annealing // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2003, vol. 15-16, pp. 445-450.

23. Lomayeva S. F. Structural and phase transformations, thermal stability, and magnetic and corrosive properties of nanocrystalline iron-based alloys obtained by mechanoactivation in organic media // The Physics of Metals and Metallography, 2007, vol. 104, pp. 388-407.

24. Oh S. J., Cook D. C., Townsend H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel // Hyperfine Interactions, 1998, vol. 112. pp. 59-65.

25. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // Journal of Synchrotron Radiation, 2005, vol. 12, pp. 537-541.

26. Savin S. L. P., Berko A., Blacklocks A. N., Edwards W., Chadwick A. V. The applications of X-ray absorption spectroscopy in the study of nanocrystalline materials and electrochemical systems // Comptes Rendus Chimie, 2008, vol. 11(9), pp. 948-963.

27. Di Cicco A., Berrettoni M., Stizza S., Bonetti E., Cocco G. Microstructural defects in nanocrystalline iron probed by x-ray-absorption spectroscopy // Physical Review B, 1994, vol. 50, pp. 12386-12397.

28. Davoli I., Palladino L., Stizza S., Bianconi A. Sexafs study of the natural oxide on iron surface detected by total photoelectron yield // Solid State Communications, 1982, vol. 44, pp. 1585-1588.

29. Giuli G., Alonso-Mori R., Cicconi M. R., Paris E., Glatzel P., Eeckhout S. G., Scaillet B. Effect of alkalis on the Fe oxidation state and local environment in peralkaline rhyolitic glasses // American Mineralogist, 2012, vol. 97(2-3), pp. 468-475.

30. Dhez O., Ade H., Urquhart S. G. Calibrated NEXAFS spectra of some common polymer // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2003, vol. 128, pp. 85-96.

31. Tzvetkov G., Späth A., Fink R. H. Soft X-ray induced damage in PVA-based membranes in water environment monitored by X-ray absorption spectroscopy // Radiation Physics and Chemistry, 2014, vol. 103, pp. 84-88.

32. Maidul Islam A. K. M., Mukherjee S., Nannarone S., Mukherjee M. Morphology and chemical properties of silver-triblock copolymer nanocomposite thin films // Materials Chemistry and Physics, 2013, vol. 140, pp. 284-293.

33. Rabek J. F. Oxidative degradation of polymers // In book: Comprehensive chemical kinetics. Vol. 14. Degradation of polymers. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper (Eds.), 1975, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, pp. 425-522. URL: http://bookre.org/reader?file=609970&pg=2 (дата обращения 15.03.2018).

34. Coran A. Y. Vulcanization // In book: The science and technology of rubber. Third edition. J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich (Eds.), 2005, Elsevier Inc., pp. 321-367.

35. McIntyre N. S., Zetaruk D. G. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides // Analytical Chemistry, 1977, vol. 49(11), pp. 1521-1529.

36. Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. St. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // Applied Surface Science, 2011, vol. 257, pp. 2717-2730.

37. Ågren H., Carravetta V., Vahtras O., Pettersson L. G. M. Orientational probing of polymeric thin films by NEXAFS: Calculations on polytetrafluoroethylene // Physical Review B, 1995, vol. 51, pp. 17848-17855.

38. Genzer J., Sivaniah E., Kramer E. J., Wang J., Körner H., Xiang M., Char K., Ober C. K., DeKoven B. M., Bubeck R. A., Chaudhury M. K., Fischer D. A. The orientation of semifluorinated alkanes attached to polymers at the surface of polymer films // Macromolecules, 2000, vol. 33, pp. 1882-1887.

39. Frey S., Heister K., Zharnikov M., Grunze M., Tamada K., Colorado R. Jr., Graupe M., Shmakova O. E., Lee T. R. Structure of self-assembled monolayers of semifluorinated alkanethiols on gold and silver substrates // Israel Journal of Chemistry, 2000, vol. 40, pp. 81-97.

40. Zeigler Ch., Schedel-Niedrig Th., Beamson G., Clark D. T, Salaneck W. R., Sotobayashi H., Bradshaw A. M. X-Ray Absorption Study of Highly Oriented Poly(tetrafluoroethylene) Thin Films // Langmuir, 1994, vol. 10, pp. 4399-4402.

41. Breuer T., Klues M., Witte G. Characterization of orientational order in π-conjugated molecular thin films by NEXAFS // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2015, vol. 204 pp. 102-115.

42. McLaren R., Clark S. A. C., Ishii I.I., Hitchcock A.P. Absolute oscillator strengths from K-shell electron-energy-loss spectra of the fluoroethenes and 1,3-perfluorobutadiene // Physical Review A, 1987, vol. 36, pp. 1683-1701.

43. Robin M. B., Ishii I., McLaren R., Hitchcock A. P. Fluorination effects on the inner-shell spectra of unsaturated molecules // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1988, vol. 47, pp. 53-92.

44. Hitchcock A. P., Fischer P., Gedanken A., Robin M. B. Antibonding σ* valence MOs in the inner-shell and outer-shell spectra of the fluorobenzenes // The Journal of Physical Chemistry, 1987, vol. 91, pp. 531-540.

45. Yang X., Feng Sh., Zhou X., Xu H., Sham T. K. Interaction between Nuclear Graphite and Molten Fluoride Salts: A Synchrotron Radiation Study of the Substitution of Graphitic Hydrogen by Fluoride Ion // The Journal of Physical Chemistry A, 2012, vol. 116, pp. 985-989.

46. Carlo S. R., Wagner A. J., Fairbrother D. H. Iron Metalization of Fluorinated Organic Films: A Combined X-ray Photoelectron Spectroscopy and Atomic Force Microscopy Study // The Journal of Physical Chemistry B, 2000, vol. 104, pp. 6633-6641.

47. Fujimori A., Nakahara H., Ito E., Hara M., Kanai K., Ouchi Y., Seki K. Characteristics of monolayer behavior and multilayer film structures of comb polymers having different kinds of fluorocarbon side-chains // Journal of Colloid and Interface Science, 2004, vol. 278, pp. 184-191.

48. Okudaira K. K., Setoyama H., Yagi H., Mase K., Kera S., Kahn A., Ueno N. Study of excited states of fluorinated copper phthalocyanine by inner shell excitation // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2004, vol. 137-140, pp. 137-140.

49. Vinogradov A. S., Fedoseenko S. I., Krasnikov S. A., Preobrajenski A. B., Sivkov V. N., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L., Adamchuk V. K., Laubschat C., Kaindl G. The Hybridized M3d-F2p Character of Low-Energy Unoccupied Electron States in 3d Metal Fluorides Observed by F1s Absorption // Physica Scripta, 2005, vol. T115, pp. 510-512.

50. Zheng F., Pérez-Dieste V., McChesney J. L., Luk Y. Y., Abbott N. L., Himpsel F. J. Detection and switching of the oxidation state of Fe in a self-assembled monolayer // Surface Science, 2005, vol. 587(3), pp. L191-L196.

51. Flak D., Braun A., Vollmer A., Rekas M. Effect of the titania substitution on the electronic structure and transport properties of FSS-made Fe_2O_3 nanoparticles for hydrogen sensing // Sensors and Actuators B, 2013, vol. 187, pp. 347-355.

52. Kim Y., Kim K.-J., Lee Y. Surface analysis of fluorine-containing thin films fabricated by various plasma polymerization methods // Surface and Coatings Technology, 2009, vol. 203(20-21), pp. 3129-3135.

53. Ma Y., Yang H., Guo J., Sathe C., Agui A., Nordgren J. Structural and electronic properties of low dielectric constant fluorinated amorphous carbon films // Applied Physics letters, 1998, vol. 72(25), pp. 3353-3355.

54. Clark D. R., Kilcast D. Effect of fluorine substitution on the molecular core binding energies of some binuclear aromatic hydrocarbons // Journal of the Chemical Society B: Physical Organic, 1971, pp. 2243-2247.

55. Carver J. C., Schweitzer G. K., Carlson T. A. Use of X-ray photoelectron spectroscopy to study bonding in Cr, Mn, Fe and Co compounds // The Journal of Chemical Physics, 1972, vol. 57(2), pp. 973-982.

56. Bagus P. S., Weiss K., Schertel A., Wöll Ch., Braun W., Hellwig H., Jung C. Identification of transitions into Rydberg states in the X-ray absorption spectra of condensed long-chain alkanes // Chemical Physics Letters, 1996, vol. 248, pp. 129-135.

SYNCHROTRON RADIATION STUDY OF MECHANOCHEMICAL FUNCTIONALIZATION OF Fe POWDERS WITH POLYBUTADIENE AND PERLUORONONANOIC ACID

Syugaev A. V., Maratkanova A. N., Shakov A. A., Lomayeva S. F.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The structure of thin organic layers grown on the surface of Fe particles under their milling in solution of polybutadiene and perfluorononanoic acid as a surfactant has been investigated using EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) methods. The phase composition and structure of the bulk and surface of modified metallic particles, as well as the spatial arrangement of molecules in the organic layer grown on the metal surface have been studied. It has been shown that the mechanically activated surface of iron powder particles facilitates the processes of decomposition and transformation of organic molecules of the milling medium. In the bulk of the powder particles, nanocrystalline structure is formed with a gradual accumulation of carbides. The surface of the particles is coated with a modified layer containing fragments of the polymer and surfactant molecules. Perfluorononanoic acid chemisorbed on particles is intensively defluorinated to form cis-derivatives of unsaturated –CF=CF– bonds, which leads to the preferential arrangement of fluorine-substituted tails parallel to the surface plane. In addition to defluorination, activated tails of fluorine-substituted acid are cross-linked with *cis*-polybutadiene molecules.

KEYWORDS: Fe, metal-polymer composites, mechanochemical synthesis, perfluorononanoic acid, polybutadiene.

REFERENCES

1. Kim S. S. Microwave absorbing properties of polymer composites containing high-permeability magnetic flake particles in quasi-microwave frequency band. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 646, pp. 14-17. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.646.14

2. Sperling R. A., Parak W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2010, vol. 368, pp. 1333-1383. http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2009.0273

3. Tang E., Cheng G., Ma X., Pang X., Zhao Q. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 252(14), pp. 5227-5232. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.08.004

4. Esumi K. Interactions between surfactants and particles: dispersion, surface modification, and adsolubilization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 241, pp. 1-17. http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2001.7740

5. Bourlinos A. B., Bakandritsos A., Georgakilas V., Petridis D. Surface modification of ultrafine magnetic iron oxide particles. *Chemistry of Materials*, 2002, vol. 14, pp. 3226-3228. http://dx.doi.org/10.1021/cm020404l

6. Fu S. Y., Feng X. Q., Lauke B., Mai Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites: Part B*, 2008, vol. 39, pp. 933-961. http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002

7. Nouri A., Wen C. Surfactants in mechanical alloying/milling: a catch-22 situation. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 2014, vol. 39(2), pp. 81-108. http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2013.808985

8. Maratkanova A. N., Syugaev A. V., Petrov D. A., Lomayeva S. F. Structural characterization and microwave properties of chemically functionalized iron particles obtained by high-energy ball milling in paraffin-containing organic environment. *Powder Technology*, 2015, vol. 274, pp. 349-361. http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.042

9. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, vol. 46, pp. 1-184. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9

10. Ishida T., Tamaru S. Mechanical alloying of polymer/metal system. *Journal of Materials Science Letters*, 1993, vol. 12, pp. 1851-1853. https://dx.doi.org/10.1007/BF00540008

11. Syugaev A. V., Maratkanova A. N. Polarization-dependent NEXAFS study of adsorption of long-chain surfactants on mechanically milled iron powder. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014, vol. 195, pp. 71-77. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.05.014

12. Lomayeva S. F., Yelsukov E. P., Konygin G. N., Dorofeev G. A., Povstugar V. I., Mikhailova S. S., Zagainov A. V., Maratkanova A. N. The influence of a surfactant on the characteristics of the iron powders obtained by mechanical milling in organic media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, vol. 162, pp. 279-284. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00222-8

13. Kaczmarek W. A., Onyszkiewicz I. Formation of iron nitride–carbide composites by solid state reactions between iron and organic Hx(CN)-ring compounds. *Materials Science Forum*, 1995, vol. 179-181, pp. 195-200. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.179-181.195

14. Giardiello M., McDonald T. O., Martin P., Owen A., Rannard S. P. Facile synthesis of complex multi-component organic and organic–magnetic inorganic nanocomposite particles. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, pp. 24744-24752. https://doi.org/10.1039/C2JM34974D

15. Stöhr J. *NEXAFS spectroscopy*. Springer Series in Surface Sciences 25, Berlin, 1992. 404 p. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7

16. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers, The Scienta ESCA300 Database. *Journal of Chemical Education*, 1993, vol. 70(1), pp. A25. https://doi.org/10.1021/ed070pA25.5

17. Coffman F. L., Cao R., Pianetta P. A., Kapoorand S., Kelly M., Terminello L. J. Near-edge x-ray absorption of carbon materials for determining bond hybridization in mixed sp2/sp3 bonded materials. *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 69, pp. 568-570. https://doi.org/10.1063/1.117789

18. Koningsberger D. C., Prins R. (Eds.). *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, XANES*. John Wiley & Sons, New York, 1988. 673 p.

19. Newville M. *IFEFFIT*: interactive XAFS analysis and *FEFF* fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, vol. 8, pp. 322-324. https://doi.org/10.1107/S0909049500016964

20. Stern E. A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 1974, vol. 10, pp. 3027-3037. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.3027

21. Gorovikov S. A., Follath R., Molodtsov S. L., Kaindl G. Optimization of the optical design of the Russian-German soft-X-ray beamline at BESSY II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2001, vol. 467-468, pp. 565-568. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)00413-2

22. Yelsukov E. P., Dorofeev G. A., Fomin V. M. Phase composition and structure of the Fe(100-x)C(x); x=5-25 at. % powders after mechanical alloying and annealing. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2003, vol. 15-16, pp. 445-450. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.15-16.445

23. Lomayeva S. F. Structural and phase transformations, thermal stability, and magnetic and corrosive properties of nanocrystalline iron-based alloys obtained by mechanoactivation in organic media. *The Physics of Metals and Metallography*, 2007, vol. 104, pp. 388-407. https://doi.org/10.1134/S0031918X07100092

24. Oh S. J., Cook D. C., Townsend H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interactions*, 1998, vol. 112. pp. 59-65. https://doi.org/10.1023/A:1011076308501

25. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, vol. 12, pp. 537-541. https://doi.org/10.1107/S0909049505012719

26. Savin S. L. P., Berko A., Blacklocks A. N., Edwards W., Chadwick A. V. The applications of X-ray absorption spectroscopy in the study of nanocrystalline materials and electrochemical systems. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, vol. 11(9), pp. 948-963. https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.01.016

27. Di Cicco A., Berrettoni M., Stizza S., Bonetti E., Cocco G. Microstructural defects in nanocrystalline iron probed by x-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 1994, vol. 50, pp. 12386-12397. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12386

28. Davoli I., Palladino L., Stizza S., Bianconi A. Sexafs study of the natural oxide on iron surface detected by total photoelectron yield. *Solid State Communications*, 1982, vol. 44, pp. 1585-1588. https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90684-6

29. Giuli G., Alonso-Mori R., Cicconi M. R., Paris E., Glatzel P., Eeckhout S. G., Scaillet B. Effect of alkalis on the Fe oxidation state and local environment in peralkaline rhyolitic glasses. *American Mineralogist*, 2012, vol. 97(2-3), pp. 468-475. https://doi.org/10.2138/am.2012.3888

30. Dhez O., Ade H., Urquhart S. G. Calibrated NEXAFS spectra of some common polymer. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2003, vol. 128, pp. 85-96. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00237-2

31. Tzvetkov G., Späth A., Fink R. H. Soft X-ray induced damage in PVA-based membranes in water environment monitored by X-ray absorption spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, vol. 103, pp. 84-88. http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.03.038

32. Maidul Islam A. K. M., Mukherjee S., Nannarone S., Mukherjee M. Morphology and chemical properties of silver-triblock copolymer nanocomposite thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 140, pp. 284-293. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.035

33. Rabek J. F. Oxidative degradation of polymers. In book: *Comprehensive chemical kinetics. Vol. 14. Degradation of polymers.* C. H. Bamford and C. F. H. Tipper (Eds.), 1975, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, pp. 425-522. URL: http://bookre.org/reader?file=609970&pg=2 (accessed March 15, 2018).

34. Coran A. Y. Vulcanization. In book: *The science and technology of rubber. Third edition. J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich (Eds.)*, 2005, Elsevier Inc., pp. 321-367.

35. McIntyre N. S., Zetaruk D. G. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides. *Analytical Chemistry*, 1977, vol. 49(11), pp. 1521-1529. https://doi.org/10.1021/ac50019a016

36. Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. St. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 2717-2730. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051

37. Ågren H., Carravetta V., Vahtras O., Pettersson L. G. M. Orientational probing of polymeric thin films by NEXAFS: Calculations on polytetrafluoroethylene. *Physical Review B*, 1995, vol. 51, pp. 17848-17855. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.17848

38. Genzer J., Sivaniah E., Kramer E. J., Wang J., Körner H., Xiang M., Char K., Ober C. K., DeKoven B. M., Bubeck R. A., Chaudhury M. K., Fischer D. A. The orientation of semifluorinated alkanes attached to polymers at the surface of polymer films. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, pp. 1882-1887. https://doi.org/10.1021/ma991182o

39. Frey S., Heister K., Zharnikov M., Grunze M., Tamada K., Colorado R. Jr., Graupe M., Shmakova O. E., Lee T. R. Structure of self-assembled monolayers of semifluorinated alkanethiols on gold and silver substrates. *Israel Journal of Chemistry*, 2000, vol. 40, pp. 81-97. https://doi.org/10.1560/0K18-2RLA-GAQD-NHRU

40. Zeigler Ch., Schedel-Niedrig Th., Beamson G., Clark D. T, Salaneck W. R., Sotobayashi H., Bradshaw A. M. X-Ray Absorption Study of Highly Oriented Poly(tetrafluoroethylene) Thin Films. *Langmuir*, 1994, vol. 10, pp. 4399-4402. https://doi.org/10.1021/la00024a001

41. Breuer T., Klues M., Witte G. Characterization of orientational order in π-conjugated molecular thin films by NEXAFS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2015, vol. 204 pp. 102-115. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.07.011

42. McLaren R., Clark S. A. C., Ishii I. I., Hitchcock A. P. Absolute oscillator strengths from K-shell electron-energy-loss spectra of the fluoroethenes and 1,3-perfluorobutadiene. *Physical Review A*, 1987, vol. 36, pp. 1683-1701. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.36.1683

43. Robin M. B., Ishii I., McLaren R., Hitchcock A. P. Fluorination effects on the inner-shell spectra of unsaturated molecules. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1988, vol. 47, pp. 53-92. https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85005-9

44. Hitchcock A. P., Fischer P., Gedanken A., Robin M. B. Antibonding σ* valence MOs in the inner-shell and outer-shell spectra of the fluorobenzenes. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, vol. 91, pp. 531-540. https://doi.org/10.1021/j100287a009

45. Yang X., Feng Sh., Zhou X., Xu H., Sham T. K. Sham Interaction between Nuclear Graphite and Molten Fluoride Salts: A Synchrotron Radiation Study of the Substitution of Graphitic Hydrogen by Fluoride Ion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 116, pp. 985-989. https://doi.org/10.1021/jp208990y

46. Carlo S. R., Wagner A. J., Fairbrother D. H. Iron Metalization of Fluorinated Organic Films: A Combined X-ray Photoelectron Spectroscopy and Atomic Force Microscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, pp. 6633-6641. https://doi.org/10.1021/jp0009406

47. Fujimori A., Nakahara H., Ito E., Hara M., Kanai K., Ouchi Y., Seki K. Characteristics of monolayer behavior and multilayer film structures of comb polymers having different kinds of fluorocarbon side-chains. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 278, pp. 184-191. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.034

48. Okudaira K. K., Setoyama H., Yagi H., Mase K., Kera S., Kahn A., Ueno N. Study of excited states of fluorinated copper phthalocyanine by inner shell excitation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, vol. 137-140, pp. 137-140. http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.078

49. Vinogradov A. S., Fedoseenko S. I., Krasnikov S. A., Preobrajenski A. B., Sivkov V. N., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L., Adamchuk V. K., Laubschat C., Kaindl G. The Hybridized M3d-F2p Character of Low-Energy Unoccupied Electron States in 3d Metal Fluorides Observed by F1s Absorption. *Physica Scripta*, 2005, vol. T115, pp. 510-512. https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a00510

50. Zheng F., Pérez-Dieste V., McChesney J. L., Luk Y. Y., Abbott N. L., Himpsel F. J. Detection and switching of the oxidation state of Fe in a self-assembled monolayer. *Surface Science*, 2005, vol. 587(3), pp. L191-L196. https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.05.014

51. Flak D., Braun A., Vollmer A., Rekas M. Effect of the titania substitution on the electronic structure and transport properties of FSS-made Fe_2O_3 nanoparticles for hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B*, 2013, vol. 187, pp. 347-355. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.038

52. Kim Y., Kim K.-J., Lee Y. Surface analysis of fluorine-containing thin films fabricated by various plasma polymerization methods. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203(20-21), pp. 3129-3135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.039

53. Ma Y., Yang H., Guo J., Sathe C., Agui A., Nordgren J. Structural and electronic properties of low dielectric constant fluorinated amorphous carbon films. *Applied Physics letters*, 1998, vol. 72(25), pp. 3353-3355. https://doi.org/10.1063/1.121601

54. Clark D. R., Kilcast D. Effect of fluorine substitution on the molecular core binding energies of some binuclear aromatic hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1971, pp. 2243-2247. http://dx.doi.org/10.1039/J29710002243

55. Carver J. C., Schweitzer G. K., Carlson T. A. Use of X-ray photoelectron spectroscopy to study bonding in Cr, Mn, Fe and Co compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, vol. 57(2), pp. 973-982. https://doi.org/10.1063/1.1678348

56. Bagus P. S., Weiss K., Schertel A., Wöll Ch., Braun W., Hellwig H., Jung C. Identification of transitions into Rydberg states in the X-ray absorption spectra of condensed long-chain alkanes. *Chemical Physics Letters*, 1996, vol. 248, pp. 129-135. https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01315-6

Маратканова Алена Николаевна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-69-66, e-mail: alnima08@mail.ru

Сюгаев Александр Вячеславович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: syual@mail.ru

Шаков Анатолий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: toluoil@yahoo.com

Ломаева Светлана Федоровна, доктор физико-математических, зав. отделом Физико-технического института УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-26-55, e-mail: lomayevaSF@mail.ru

УДК 669-154+543.621

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА $Fe_{83}P_{17}$ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

ХОЛЗАКОВ А. В., БЕЛЬТЮКОВ А. Л., ЛАДЬЯНОВ В. И.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование химического строения поверхностных слоев сплава $Fe_{83}P_{17}$ «in situ» в твердом и жидком состояниях. Проанализированы изменения состава поверхностных слоев расплава при увеличении температуры. Выделены две температурные области с различным составом поверхностных слоев. Показано, что на поверхности в жидком состоянии в первой температурной области отношение P/Fe составляет 3/4, во второй области 1/3, что указывает на изменение кластерного состава поверхностных слоев при переходе из первой во вторую температурную область. Однозначно определить состав кластеров, используя данные только РФЭС, не представляется возможным. Скачкообразное изменение состава поверхностных слоев при изменении температуры расплава, трактуется как структурное превращение в жидком состоянии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сплав $Fe_{83}P_{17}$, расплав, кластер, химическая связь, рентгеноэлектронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные сплавы являются наиболее простыми сплавами и используются в качестве модельных при изучении закономерностей формирования структуры металлических расплавов. Современные модельные представления строения металлических расплавов, как правило, основаны на присутствии в расплаве различного рода атомных комплексов: микрогруппировок, микронеоднородностей, микрогетерогенных областей, кластеров и т.п. [1 – 4].

При изучении строения расплавов в основном используются методы, характеризующие их объемные свойства, в частности, дифрактометрия, различные виды термометрии, измерения структурно-чувствительных свойств, например, вязкости, плотности, магнитной восприимчивости и т.д.

В значительно меньшей степени проводятся исследования строения поверхности металлических расплавов, которые в основном ограничены косвенными методами, основанными на изучении поверхностного натяжения и активности компонентов расплава [5].

В настоящей работе проведено изучение химического строения поверхностных слоев сплава $Fe_{83}P_{17}$ в твердом и жидком состояниях с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), который является прямым методом исследования поверхности. Под химическим строением поверхностных слоев понимается состав анализируемого слоя (3 – 5 нм), химическая связь элементов сплава, а также электронная структура – энергетическое распределение валентных электронов элементов сплава.

В работе наибольший интерес представляет изменение состава поверхностных слоев сплава $Fe_{83}P_{17}$ при плавлении и увеличении температуры расплава.

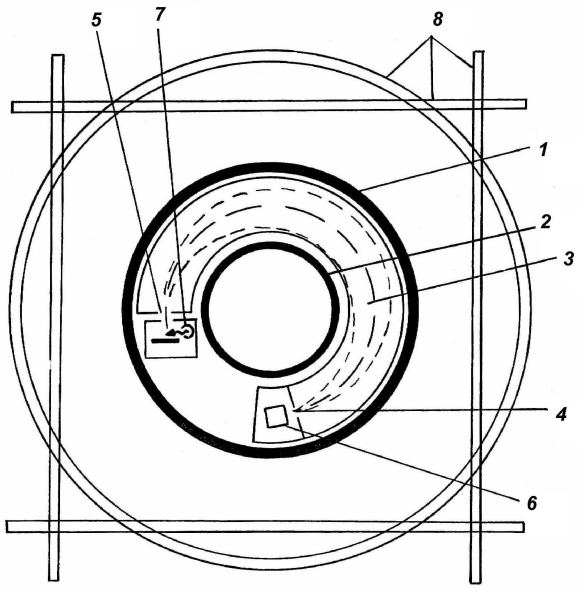
ЭКСПЕРИМЕНТ

Работа выполнена на рентгеноэлектронном спектрометре с магнитной фокусировкой электронов для исследования расплавов (ЭМС-3) [6].

В основу конструкции указанного спектрометра положена модель 30-сантиметрового рентгеноэлектронного спектрометра с двойной фокусировкой неоднородным поперечным магнитным полем осевой симметрии рис. 1. У приборов такого типа имеется жесткая связь между ориентацией оси симметрии фокусирующего поля и поверхности образца. Главное отличие нового спектрометра состоит в том, что ось симметрии фокусирующего поля расположена в горизонтальной, а не в вертикальной плоскости, как у ранее созданных приборов. Такое расположение спектрометра позволило ориентировать исследуемую поверхность образца так же в горизонтальной плоскости, что, в свою очередь, позволило проводить изучение металлических образцов, как в твердом, так и в жидком состоянии в течение длительного времени в рамках одного эксперимента.

Эксперимент проводился в следующей последовательности. Твердый образец на воздухе устанавливается в держатель. Производится откачка камеры спектрометра до необходимого вакуума 10^{-3} Ра, который сохранялся в течение всего эксперимента. Образец нагревался до необходимой температуры, которая контролируется термопарой. Поверхность нагретого образца подвергается воздействию рентгеновского пучка, который выбивает фотоэлектроны с внутренних и валентных электронных уровней атомов образца. В дальнейшем производится сканирование РФЭС спектров элементов, входящих в состав образца.

Метод РФЭС позволяет непосредственно во время эксперимента контролировать состояние поверхности образца. Наличие загрязнений и процессы окисления поверхностных слоев контролировались непосредственно в ходе эксперимента по спектрам C1s, O1s. Переход из кристаллического в жидкое состояние контролировался по изменению содержания кислорода в поверхностных слоях сплава. В результате плавления содержание кислорода резко уменьшается практически до экспериментальной ошибки [7].



1, 2 – фокусирующие катушки, 3 – торовая камера, 4, 5 – щели энергоанализатора,
6 – детектор, 7 – рентгеновская трубка, 8 – кольца Гельмгольца

Рис. 1. Схема рентгеноэлектронного спектрометра с магнитной фокусировкой электронов

Интерпретация полученных рентгеноэлектронных спектров элементов сплава и сдвигов за счет химической связи [8] проводилась по спектрам эталонов, табличным данным [9, 10] и другим базам данных, находящихся в открытом доступе.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведено РФЭС исследование эвтектического сплава $Fe_{83}P_{17}$ в твердом и жидком состояниях при увеличении температуры от 600 до 1400 °С. На рис. 2 представлено изменение состава поверхностных слоев сплава $Fe_{83}P_{17}$ в твердом и жидком состояниях. В кристаллическом состоянии на поверхности присутствуют атомы Fe, P и O. Атомы железа и фосфора находятся в окисленном состоянии, а также в связи Fe-P. Причем 20 % атомов Fe находятся в связи Fe-O, а 35 % атомов фосфора в связи P-O.

В качестве примера на рис. 3 приведены спектры $Fe2p_{3/2}$ и $P2p_{3/2}$. Хорошо видно, что при температуре 600 °С спектры $Fe2p_{3/2}$ и $P2p_{3/2}$ содержат по две составляющие с энергиями связи 707,2 эВ, 710,4 эВ для $Fe2p_{3/2}$ (рис. 3, *а*) и 129,8 эВ, 134,1 эВ для $P2p_{3/2}$ (рис. 3, *б*) РФЭС линий соответственно. Составляющие спектра $Fe2p_{3/2}$ с энергией 707,2 эВ и спектра $P2p_{3/2}$ с энергией 129,8 эВ соответствуют связи Fe-P. Составляющая спектра $Fe2p_{3/2}$ с энергией 710,4 эВ соответствует связи Fe_2O_3, а составляющая в спектре $P2p_{3/2}$ с энергией связи 134,1 эВ соответствует $FePO_4$ [11]. Таким образом, в кристаллическом состоянии элементы сплава взаимодействуют друг с другом, образуя связь Fe-P, а также находятся в окисленном состоянии.

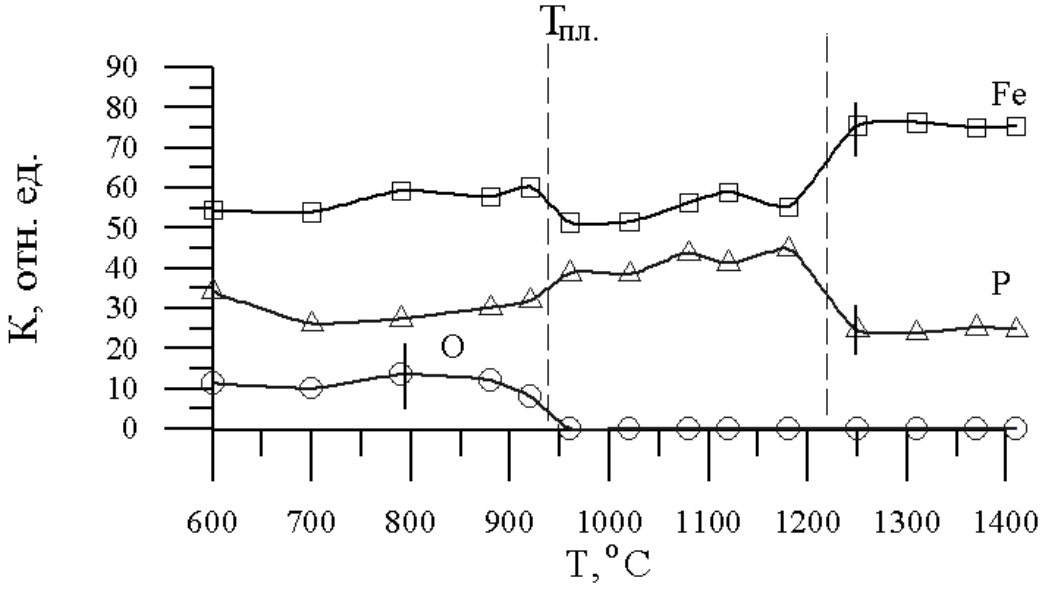


Рис. 2. Изменение содержания элементов сплава $Fe_{83}P_{17}$ при увеличении температуры

При переходе в жидкое состояние состав поверхностных слоев сплава $Fe_{83}P_{17}$ претерпевает значительные изменения. Так содержание кислорода уменьшается практически до нуля, как и в случаях [12, 13], а атомы Fe и P образуют связи Fe-P (рис. 3). Используя представления о кластерном строении металлических расплавов, можно утверждать, что на поверхности формируются кластеры типа Fe-P, причем связи Fe-P носят преимущественно ковалентный характер. Данное утверждение основано на отсутствии в поверхностных слоях расплава атомов кислорода. В кристаллическом состоянии, когда между элементами сплава преобладает металлическая связь, все свободные связи формируют на поверхности оксиды элементов входящих в сплав (рис. 2). В жидком состоянии кислород в поверхностных слоях практически отсутствует, что в свою очередь, указывает на формирование кластеров с ковалентным типом связи, не позволяющим кислороду образовывать связи ни с железом, ни с фосфором.

В рамках жидкого состояния сплава рис. 2 можно выделить две температурные области: 1 – от $T_{пл.}$ до 1210 °С; 2 – от 1210 до 1400 °С. И в первой, и во второй температурной области в поверхностных слоях расплава присутствуют атомы Fe и P в связи Fe-P. Существенным отличием первой от второй температурной области является различные концентрации железа и фосфора в указанных областях.

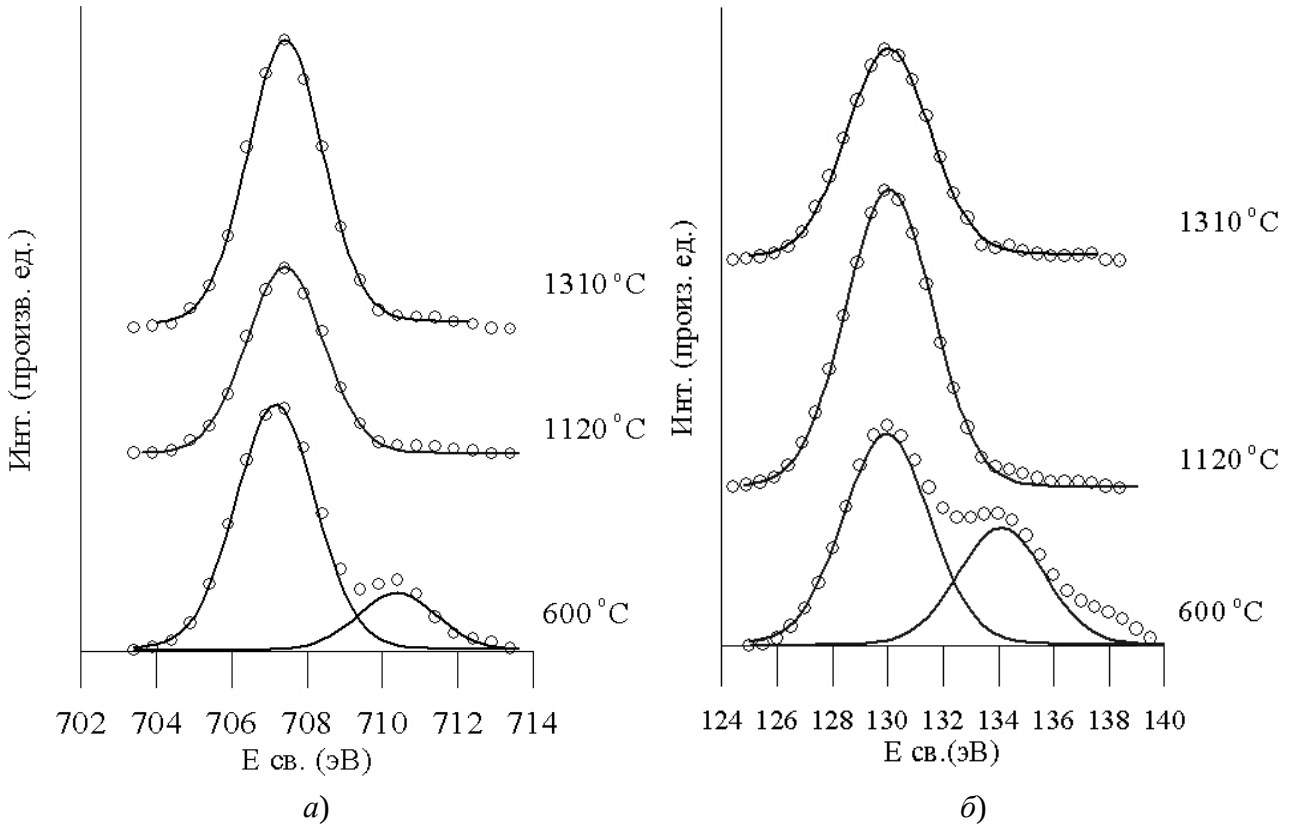


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $Fe2p_{3/2}$ (*а*) и $P2p_{3/2}$ (*б*) сплава $Fe_{83}P_{17}$ в кристаллическом (600 °C) и жидком состояниях (1120 и 1310 °C)

Таблица

Отношение концентраций фосфора к железу в разных температурных областях

Диапазон температур, °C	Отношение P/Fe
600 – $T_{пл.}$	1/2
$T_{пл.}$ – 1210	3/4
1210 – 1400	1/3

В качестве критерия выбрано отношение концентраций P/Fe. В таблице приведено отношение концентраций фосфора к железу. В температурной области $T_{пл.}$ – 1210 °C данное отношение примерно равно 3/4. При переходе во вторую температурную область отношение P/Fe меняет значение скачкообразно и становится примерно равным 1/3.

Таким образом, в жидком состоянии на поверхности сплава $Fe_{83}P_{17}$ происходит образование кластеров типа Fe-P. Можно предположить, что формирование кластеров с различным содержанием атомов фосфора и железа в разных температурных областях связано с двумя процессами. Первый – нагрев или постоянный подвод энергии к образцу, второй – необходимость минимизировать поверхностную энергию расплава. По-видимому, в каждой температурной области создаются определенные условия наиболее выгодные для какого-то типа кластеров. Так в первой температурной области наиболее выгодным является соотношение атомов P/Fe в кластерах 3/4, а во второй 1/3.

Скачек отношения P/Fe при температуре 1210 °C указывает на изменение состава кластеров, что можно рассматривать как структурные превращения в жидком состоянии сплава $Fe_{83}P_{17}$.

ВЫВОДЫ

В кристаллическом состоянии элементы сплава $Fe_{83}P_{17}$ взаимодействуют друг с другом, образуя связь Fe-P, а также находятся в связи с кислородом, образуя Fe_2O_3 и $FePO_4$. На поверхности расплава формируются кластеры типа Fe-P, причем связи Fe-P носят ковалентный характер. В жидком состоянии определены две температурные области с различным кластерным составом: 1 – от $T_{пл.}$ до 1210 ^oC; 2 – от 1210 до 1400 ^oC. Отношение P/Fe 3/4 и 1/3 соответственно. Скачкообразное изменение отношения P/Fe при 1210 ^oC рассматривается как структурное превращение в жидком состоянии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.

2. Popel P., Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M. On the existence of metastable microheterogeneities in metallic melts // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, vol. 192, pp. 012012.

3. Roik O. S., Muratov O. S., Yakovenko O. M., Kazimirov V. P., Golovataya N. V., Sokolskii V. E. X-ray diffraction studies and Reverse Monte Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys // Journal of Molecular Liquids, 2014, vol. 197, pp. 215-222.

4. Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И., Шишмарин А. И. Вязкость расплавов Fe-Si с содержанием кремния до 45 ат.% // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 2. С. 205-212. https://doi.org/10.7868/S0040364414010049

5. Iida T., Guthrie R. I. L. The Thermophysical Properties of Metallic Liquids: 2 vols Set. Oxford: University Press, 2015. 579 p.

6. Трапезников В. А., Шабанова И. Н., Холзаков А. В., Пономарёв Г. А., Мурин А. В., Сапожников Г. В. Рентгеноэлектронная спектроскопия жидких и аморфных металлических систем. М.-Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», Институт компьютерных исследований, 2011. 200 с.

7. Холзаков А. В. Химическое строение поверхностных слоев сплава $Fe_{78}B_{13}Si_9$ в твердом и жидком состояниях // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 12. С. 48-53. https://doi.org/10.7868/S0207352817120071

8. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я. Электронная спектроскопия / пер. с англ., под ред. И.Б. Боровского. М.: Мир, 1971. 493 с.

9. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) Database. http://techdb.podzone.net/xpsstate-e/ (дата обращения 7.02.2018).

10. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. http://srdata.nist.gov/xps (дата обращения 07.02.2018).

11. Franke R., Chasse Th., Streubel P., Meisel A. Auger parameters and relaxation energies of phosphorus in solid compounds // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1991, vol. 56, iss. 4, pp. 381-388.

12. Сапожников Г. В., Холзаков А. В., Шабанова И. Н., Пономарев А. Г. Термоструктурные превращения и нестабильность расплавов на основе Ni по данным рентгеноэлектронной спектроскопии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 10. С. 63-66.

13. Холзаков А. В., Пономарев А. Г. Рентгеноэлектронное исследование химического состава поверхностных слоев многокомпонентных металлических расплавов $Fe_{72}Co_8Si_{15}B_5$ и $Co_{57}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{17}$ // Расплавы. 2013. № 4. С. 84-89.

SURFACE LAYERS COMPOSITION OF THE $Fe_{83}P_{17}$ ALLOY IN SOLID AND LIQUID STATES

Kholzakov A. V., Beltukov A. L., Lad'yanov V. I.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Binary alloys are the simple alloys, with the exception of "pure" metals, so that they can be considered as model alloys. The study of model alloys may indicate general patterns in the formation of the structure of more multicomponent metallic melts. The work was carried out with a x-ray photoelectron spectrometer with magnetic focusing of electrons for studying melts (EMC-3). The design of the spectrometer makes it possible to orient the investigated sample surface in the same way in the horizontal plane, which in turn made it possible to study metal samples, both in solid and liquid state, for a long time during of the one experiment. Using the X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS) method, the chemical structure of the $Fe_{83}P_{17}$ alloy was studied in "in situ" in solid and liquid states. Surface layers composition changes of the melt with increasing temperature are analyzed. Two temperature regions with different compositions of surface layers are recognized. It is shown that on the surface in the liquid state in the first temperature region, the P/Fe ratio is 3/4, in the second region 1/3. It indicates on change in the cluster composition of the surface layers upon transition from the first to the second temperature region. It is not possible to exactly determine the composition of clusters using data from the XPS alone. The jump-like changes in the composition of the surface layers of the melt, found in the melt studied, are interpreted as structural transformations within the liquid state.

KEYWORDS: $Fe_{83}P_{17}$ alloy, metallic melts, clusters, chemical bond, X-ray photoelectron spectroscopy.

REFERENCES

1. 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.

2. Popel P., Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M. On the existence of metastable microheterogeneities in metallic melts. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 192, pp. 012012. https://doi.org/10.1088/1757-899X/192/1/012012

3. Roik O. S., Muratov O. S., Yakovenko O. M., Kazimirov V. P., Golovataya N. V., Sokolskii V. E. X-ray diffraction studies and Reverse Monte Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, vol. 197, pp. 215-222. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.05.009

4. Bel'tyukov A. L., Lad'yanov V. I., Shishmarin A. I. Viscosity of Fe-Si melts with silicon content up to 45 at %. *High Temperature*, 2014, vol. 52, iss. 2, pp 185-191. https://doi.org/10.1134/S0018151X14010040

5. Iida T., Guthrie R. I. L. The Thermophysical Properties of Metallic Liquids: 2 vols Set. Oxford: University Press, 2015. 579 p. doi: :10.1093/acprof:oso/9780198729839.001.0001

6. Trapeznikov V. A., Shabanova I. N., Kholzakov A. V., Ponomarev G. A., Murin A. V., Sapozhnikov G. V. *Rentgenoelektronnaya spektroskopiya zhidkikh i amorfnykh metallicheskikh sistem* [X-ray electron spectroscopy of liquid and amorphous metallic systems]. Moscow-Izhevsk: Udmurtskiy universitet, Institut komp'yuternykh issledovaniy Publ., 2011. 200 p.

7. Kholzakov A. V. Khimicheskoe stroenie poverkhnostnykh sloev splava $Fe_{78}B_{13}Si_9$ v tverdom i zhidkom sostoyaniyakh [Chemical Structure of $Fe_{78}B_{13}Si_9$ Alloy Surface Layers in Solid and Liquid States]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2017, no. 12, pp. 48-53.

8. Zigban K., Nordling K., Fal'man A., Nordberg R., Khamrin K., Khedman Ya. *Elektronnaya spektroskopiya* [Electron Spectroscopy]. Per. s angl., pod red. I.B. Borovskogo. Moscow: Mir Publ., 1971. 493 p.

9. *XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) Database*. http://techdb.podzone.net/xpsstate-e/ (accessed February 7, 2018).

10. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. http://srdata.nist.gov/xps (accessed February 7, 2018).

11. Franke R., Chasse Th., Streubel P., Meisel A. Auger parameters and relaxation energies of phosphorus in solid compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1991, vol. 56, iss. 4, pp. 381-388. https://doi.org/10.1016/0368-2048(91)85035-R

12. Capozhnikov G. V., Kholzakov A. V., Shabanova I. N., Ponomarev A. G. Termostrukturnye prevrashcheniya i nestabil'nost' rasplavov na osnove Ni po dannym rentgenoelektronnoy spektroskopii [Thermal Structure Transformation and Instability of Ni-Based Melt on Data of X-Ray Photoelectron Spectroscopy]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2004, no. 10, pp. 63-66.

13. Kholzakov A. V., Ponomarev A. G. Rentgenoelektronnoe issledovanie khimicheskogo sostava poverkhnostnykh sloev mnogokomponentnykh metallicheskikh rasplavov $Fe_{72}Co_8Si_{15}B_5$ i $Co_{57}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{l7}$ [X-Ray Electron Investigation of the Chemical Composition of Surface Layers of Multicomponent Metallic Melts $Fe_{72}Co_8Si_{15}B_5$ and $Co_{57}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{l7}$]. *Rasplavy* [Journal Melts], 2013, no. 4, pp. 84-89.

Холзаков Александр Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаб. РЭС, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(3412)43-25-39, e-mail: avkhol@yandex.ru

Бельтюков Анатолий Леонидович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела СФП, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН,
тел. +7(3412)21-65-66, e-mail: albeltyukov@mail.ru

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, заведующий отделом СФП, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, +7(3412)21-65-77, e-mail: las@ftiudm.ru

УДК 669.1:539.89:620.193

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЫ РАЗМОЛА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ Fe-Si

ЯЗОВСКИХ К. А., ЛОМАЕВА С. Ф., ШАКОВ А. А., КОНЫГИН Г. Н., НЕМЦОВА О. М., ЗАГАЙНОВ А. В.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Высокодисперсные порошки $Fe_{75}Si_{25}$ были получены высокоэнергетическим размолом в жидких органических средах. Были применены два подхода: 1) полученный индукционной плавкой сплав был размолот в присутствии поверхностно-активного вещества; 2) полученный механосплавлением в аргоне порошок был размолот в среде ацетона. Морфологию, структурно-фазовый состав и строение поверхности частиц полученных сплавов исследовали методами электронной микроскопии, рентгеновского дифракционного анализа, мессбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Коррозионная стойкость полученных образцов была исследована в водном растворе 3 вес. % NaCl.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сплав $Fe_{75}Si_{25}$, высокоэнергетический размол, стеариновая кислота, ацетон, коррозионная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Коррозионная стойкость сплавов на основе железа является важной эксплуатационной характеристикой и определяет границы их применимости [1, 2]. Известно, что добавление соответствующего количества кремния к железу обеспечивает коррозионную стойкость сплава [3, 4]. К настоящему моменту сплавы Fe-Si, в том числе полученные методом высокоэнергетического размола, исследованы в широком концентрационном интервале. Они обладают хорошими магнитомягкими свойствами, характеризуются высокой магнитной проницаемостью, малой коэрцитивной силой и широко используются в различных приложениях [5 – 10]. Например, магнитные и механические свойства, а также коррозионная стойкость сплавов $Fe_{75}Si_{25}$ позволяют эффективно использовать их в качестве покрытий на мягкие стали [11].

Особо следует отметить, что в процессе размола в органических средах можно стабилизировать измельчаемый материал непосредственно в ходе получения, сформировав на его поверхности защитный слой, состав и структура которого зависит от среды и времени обработки [12]. Варьируя состав среды и параметры размола, возможно при минимальных изменениях фазового состава материала получать частицы требуемых размеров с тонкими поверхностными слоями определенной структуры, которые способны защитить металлические частицы от дальнейшего окисления и предотвратить агрегацию высокодисперсных порошков [13, 14].

Целью данной работы было исследование влияния условий высокоэнергетического размола в жидких органических средах на структурно-фазовый состав частиц, строение поверхностных слоев и коррозионное поведение порошков на основе Fe-Si.

Порошки были получены двумя способами:

1. Размол полученного индукционной плавкой сплава $Fe_{75}Si_{25}$ в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ).

2. Размол полученного механосплавлением сплава $Fe_{75}Si_{25}$ в среде ацетона.

Ожидалось, что ПАВ (стеариновая кислота) и ацетон будут способствовать диспергированию, а присутствующий в их составе кислород будет участвовать в создании на частицах поверхностного оксидного защитного слоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец 1 был получен высокоэнергетическим размолом стехиометрического сплава $Fe_{75}Si_{25}$ в растворе ПАВ (стеариновая кислота в количестве 3 вес. %) в петролейном эфире в течение 12 ч. Исходный сплав $Fe_{75}Si_{25}$ (образец обозначен как **1***) был получен индукционной плавкой в инертной среде. Размол был проведен в планетарной шаровой мельнице Fritsch P7. Размольные сосуды и 16 размольных шаров диаметром 12 мм были изготовлены из стали ШХ15, содержащей 1,5 вес. % Cr, 1 вес. % C. В каждый сосуд загружали 10 г исходного порошка с размером частиц не более 500 мкм и 23 мл раствора.

Образец 2 был получен из элементной порошковой смеси, содержащей 75 ат. % Fe и 25 ат. % Si в два последовательных этапа: механосплавление в атмосфере аргона в течение 40 ч; размол в ацетоне в течение 5 ч. Использовали планетарную шаровую мельницу Fritsch P5 с двумя размольными сосудами объемом по 500 мл (ZrO_2) и размольными шарами диаметром 10 мм (сталь ШХ15). В каждый сосуд загружали 100 г исходного порошка. Масса шаров в одном сосуде – 1 кг. Количество ацетона – 160 мл в каждом сосуде. Для уточнения структурно-фазового состояния полученного образца была проведена серия отжигов в атмосфере аргона в течение 1 часа при температурах 400 и 800 °C (образцы обозначаются как **2-400** и **2-800**, соответственно).

Электронно-микроскопические исследования проводили при помощи электронных микроскопов Hitachi Tabletop Microscope TM-1000, и VEGA 3 LMH (TESCAN) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 250/X-max 20 (Oxford Instruments).

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре MiniFlex Rigaku (CoKα-излучение). Дифрактограммы анализировали с использованием комплекса программ рентгеноструктурного анализа [15].

Мёссбауэровские исследования проводили на спектрометре SM2201DR, работающем в режиме постоянных ускорений с источником γ-излучения Co^{57} в матрице Cr. Погрешность определения величин изомерного сдвига и квадрупольного расщепления составляет ±0,01 мм/с. Для вычисления распределения сверхтонких магнитных полей P(H) применяли метод регуляризации [16].

Состав поверхностных слоев частиц порошков исследовали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ЭС-2401. Вакуум в камере анализатора составлял ~10^{-7} Па. Значение энергии связи ($E_{св}$) линии C1s-электронов в алкильной группе принимали равным 285,0 эВ. Точность определения положения линий ±0,2 эВ. Относительная точность количественного анализа – 10 %. Анализ РФЭ-спектров осуществляли согласно [17, 18].

Термомагнитные измерения выполнены на установке для исследования динамической магнитной восприимчивости с амплитудой переменного магнитного поля 0,8 Э и частотой 120 Гц в инертной атмосфере Ar со скоростью 30 °/мин в интервале от 20 до 800 °C.

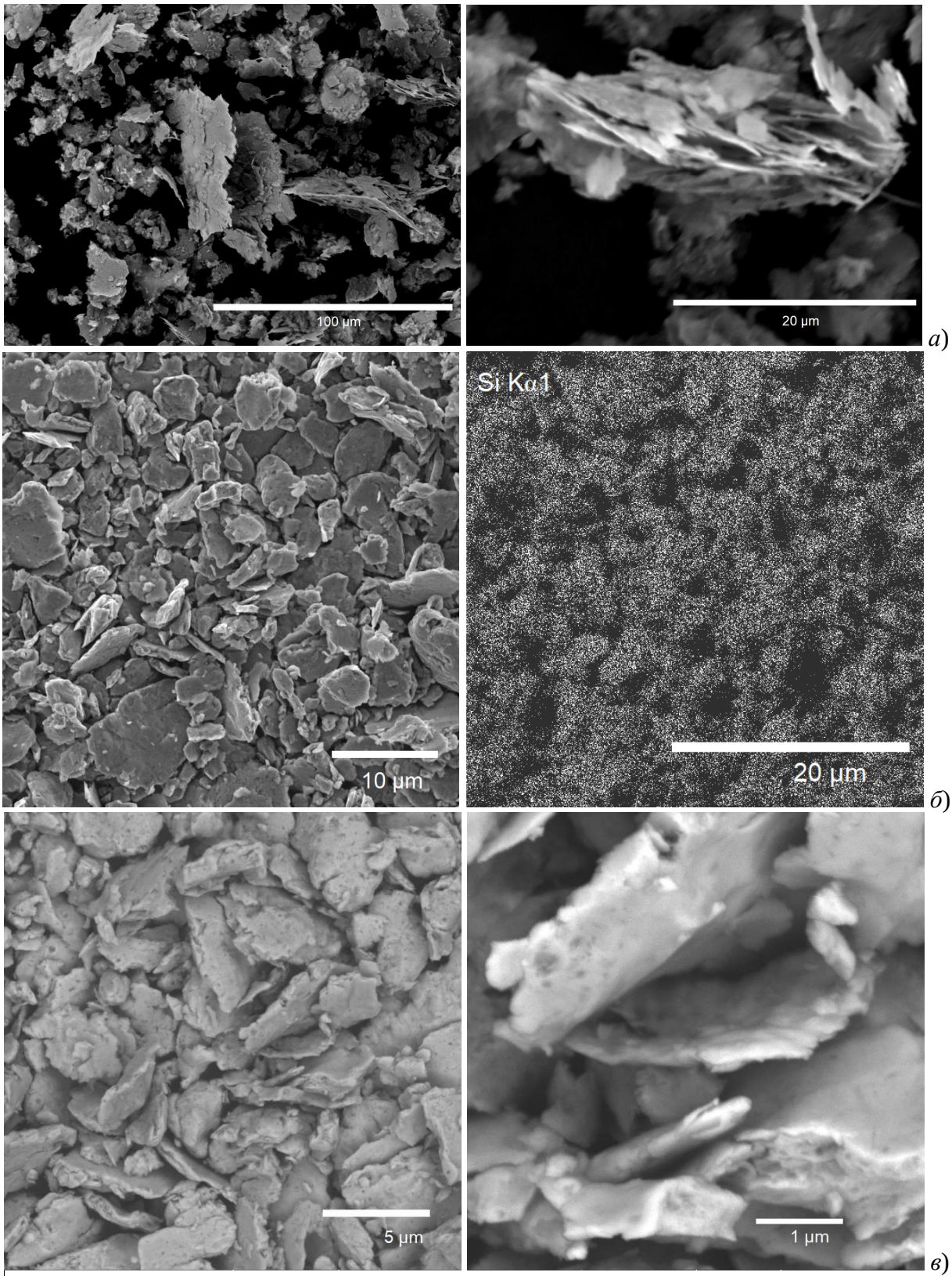
Кинетику коррозии исследовали по объему поглощенного кислорода [19]. Измерения проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 8 часов. Объем поглощенного кислорода пересчитывали к нормальным условиям. Установка состояла из реакционной колбы, магнитной мешалки и манометрической трубки. В колбу, содержащую 100 мл раствора 3 вес. % NaCl в дистиллированной воде, помещали 100 мг исследуемого порошка. Объем поглощенного кислорода определяется по подъему столба жидкости (дистиллированная вода) манометрической трубки.

Было выполнено исследование коррозионного поведения образцов оптическим методом. Порошки были нанесены на скотч и погружены в раствор 3 вес. % NaCl в дистиллированной воде. Максимальное время выдержки – 3 недели.

Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ
1. РАЗМОЛ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

На рис. 1, *а* представлены электронно-микроскопические изображения частиц образца 1. После размола в растворе ПАВ частицы приобретают форму пластинок толщиной ~ 0,5 мкм и размерами от 5 до 50 мкм.



а)

б)

в)

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образцов 1 (*а*) и 2 (*б*, *в*)

Результаты рентгеновского дифракционного анализа образца 1 приведены на рис. 2 и в табл. 1. На дифрактограмме исходного образца 1* присутствуют сверхструктурные рефлексы (111) и (200), что свидетельствует об упорядочении по $D0_3$-типу (рис. 2, *а*). На дифрактограмме образца после размола присутствуют уширенные рефлексы ОЦК-структуры (рис. 2, *б*). Сверхструктурные рефлексы $D0_3$-типа не наблюдаются, что свидетельствует о разупорядочении сплава. В соответствии с данными [20], значения параметров решетки соответствуют содержанию кремния в сплаве 22 ат. %, что ниже исходных 25 ат. % (табл. 1). О причинах уменьшения содержания кремния будет сказано ниже при обсуждении результатов РФЭ-анализа.

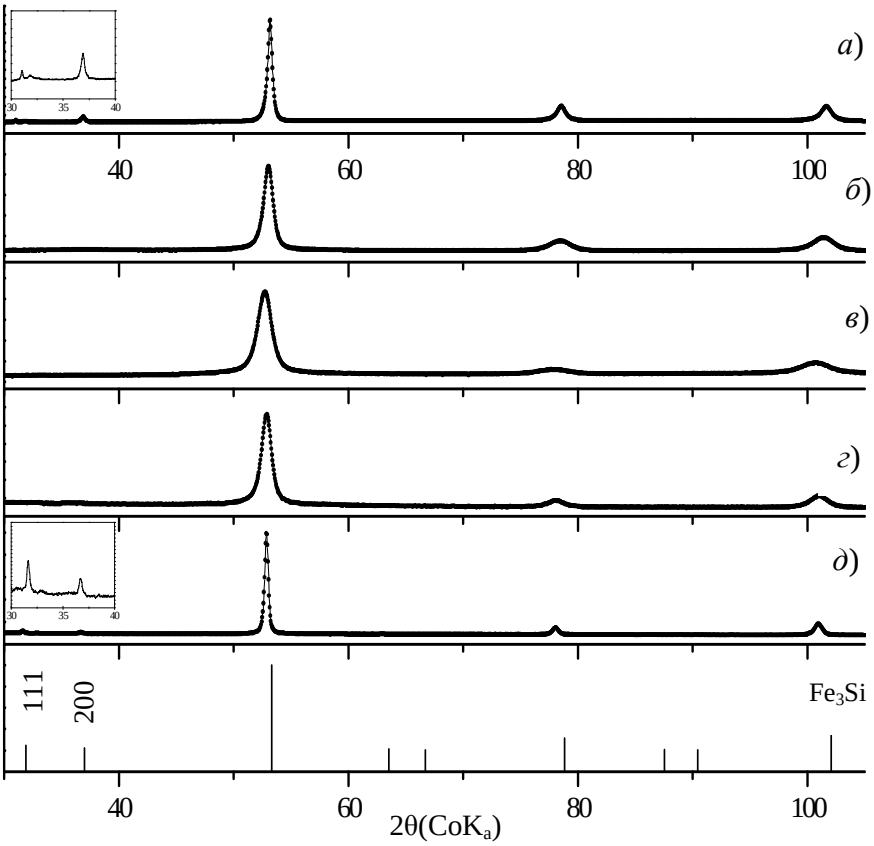


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов 1* (*а*), 1 (*б*), 2 (*в*), 2-400 (*г*) и 2-800 (*д*)

Таблица 1

Параметр решетки *a* и атомная доля Si C_{Si} согласно [20, 21]

Образец	*a* (нм, ±0,0002)	C_{Si} (ат. %, ±0,5)
1*	0,2828	25
1	0,2837	22
2	0,2850	15
2-400	0,2842	18
2-800	0,2843	18

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры образца 1 и соответствующие функции плотности вероятности распределения сверхтонких магнитных полей P(H). Частичное разупорядочение сплава в исходном состоянии может быть вызвано деформацией при механическом истирании в процессе подготовки образца для исследования. После размола образца 1 наблюдается характерный для кристаллических разупорядоченных твердых растворов мессбауэровский спектр с широким распределением энергетически неэквивалентных локальных состояний атомов Fe (рис. 3, *б*).

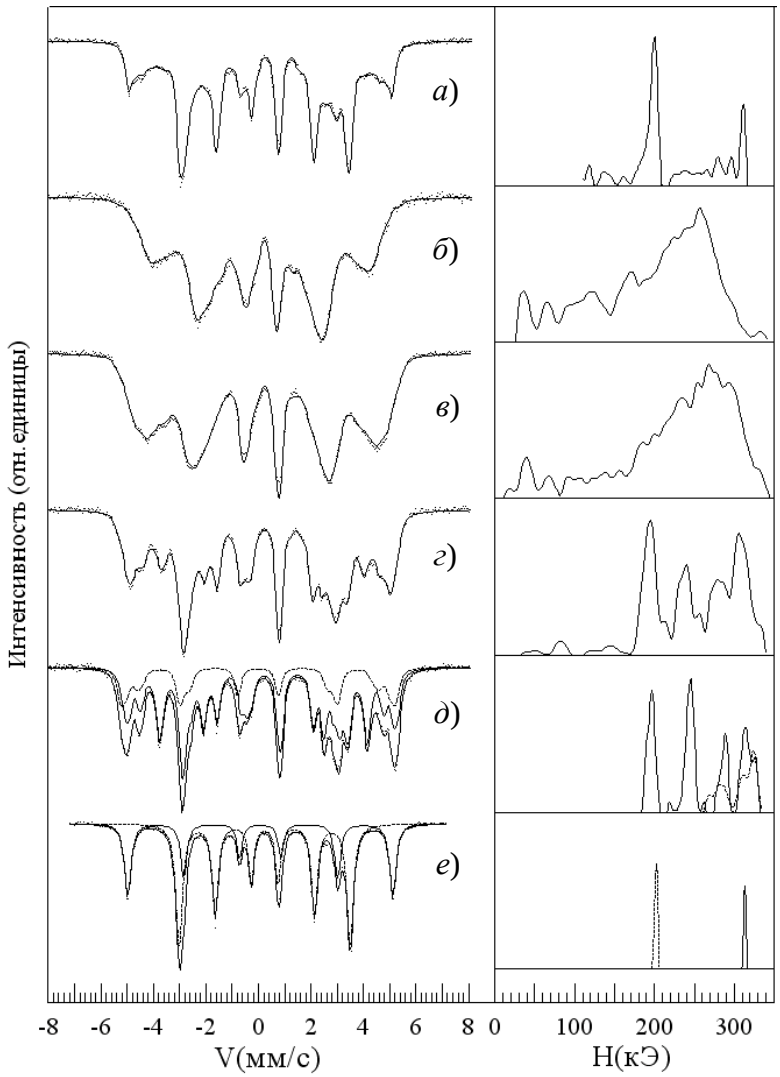


Рис. 3. Мессбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей образцов 1* (*а*), 1 (*б*), 2 (*в*), 2-400 (*г*), 2-800 (*д*) и упорядоченный сплав Fe_3Si (*е*)

На рис. 4, *а* и в табл. 2 представлены результаты РФЭС–исследований поверхности образца 1. В спектрах C1*s* наиболее интенсивной является линия углерода в группах $(–CH_2–CH_2–)_n$ с энергией связи 285,0 эВ. Линия с $E_{св}$ ~286,2 эВ может быть отнесена к спиртовым и/или эфирным функциональным группам, линия с $E_{св}$ ~289 эВ соответствует карбоксильным/карбоксилатным сложноэфирным группам. В спектрах O1*s* линия с энергией ~530,2 эВ соответствует оксидам железа и кремния. В линию ~532 эВ основной вклад дают гидроксиды железа, в линию ~533 эВ – адсорбированная вода. В спектрах Si2*p* линия с $E_{св}$~99,6 эВ – от силицида железа, основной пик с $E_{св}$ ~102,6 эВ соответствует кремнию в составе оксида типа Fe_2SiO_4 или SiO_2. В спектрах Fe2$p_{3/2}$ плечо с энергией связи около 707,5 эВ соответствует неокисленному железу или сплаву Fe-Si, основная интенсивность спектра Fe2$p_{3/2}$ приходится на энергию связи около 712 эВ и соответствует оксидам и гидроксидам железа.

Поскольку на Si2*p*- и Fe2$p_{3/2}$-спектрах имеется вклад от неокисленных состояний, можно утверждать, что толщина оксидной пленки на образце не превышает 2 нм. Количественный анализ спектров показал, что поверхностный слой образцов обогащен кремнием – отношение Fe/Si в полтора раза меньше, чем должно быть в соответствии со стехиометрическим составом. Связано это с тем, что атомы кремния, имеющего большое сродство к кислороду, диффундируют к поверхности частиц и формирует оксидную пленку, обогащенную кремнием. Этим же можно объяснить и уменьшение содержания Si в объеме частиц.

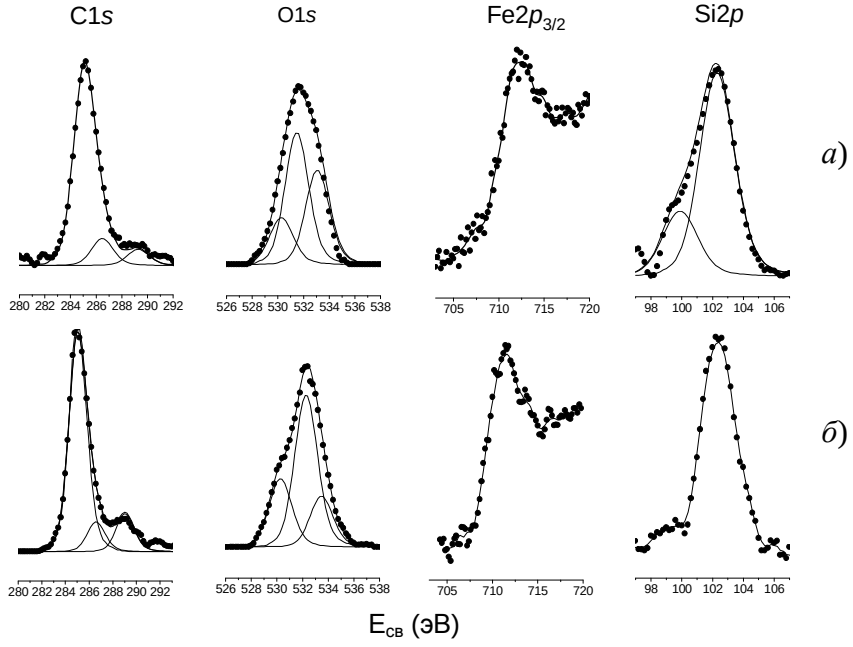


Рис. 4. РФЭ-спектры поверхности частиц образцов 1 (*а*) и 2 (*б*)

Таблица 2

Элементный состав поверхностного слоя (ат. %) образцов 1 и 2

Образец	C	O	Fe	Si	Fe/Si
1	64	20	10	5	2
2	69	25	1	5	0,2

Таким образом, добавка ПАВ к среде размола способствует пластификации хрупкого сплава $Fe_{75}Si_{25}$ и формированию плоских частиц размером от 5 до 50 мкм, толщина которых порядка 0,5 мкм. В процессе размола за счет деструкции молекул ПАВ на поверхности частиц сплава образуется слой оксидов на основе железа и кремния толщиной не более 2 нм.

2. РАЗМОЛ В АЦЕТОНЕ

На рис. 1, *б*, *в* представлены электронно-микроскопические изображения частиц образца 2. Известно, что характерная морфология механически сплавленных в защитной атмосфере аргона частиц $Fe_{75}Si_{25}$ – камневидные агломераты [7]. Размол в среде ацетона способствует получению плоских частиц толщиной не более 1 мкм, и размерами до 10 мкм. Размол в ацетоне приводит к более узкому распределению частиц по размерам по сравнению с образцом 1.

Было проведено исследование элементного состава и распределения основных элементов сплава методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (рис. 1, *б*). Кремний равномерно распределен по всей поверхности порошкового образца и его содержание в среднем соответствует заложенному количеству, 25 ат. %.

На поверхности частиц образца 2 присутствуют включения в виде неравномерно расположенных темных пятен (рис. 1, *в*). Известно, что в процессе размола происходит каталитическое дегидрирование органических жидкостей на свежеобразованной поверхности железа с образованием конденсированных структур (графит, сажа) [13, 14]. При размоле в ацетоне эти процессы идут более интенсивно, чем при размоле с ПАВ [22]. Поэтому можно предположить, что темные включения на поверхности частиц образца 2 представляют собой высокодисперсные фазы, обогащенные углеродом.

Это предположение подтверждают результаты термомагнитных измерений (рис. 5). О присутствии углерода в сплаве можно судить по его поведению при отжиге. На $\chi(T)$ при нагреве наблюдаются изломы при $T \approx 340$ °C и $T \approx 580$ °C (рис. 5, *а*), которые на кривой охлаждения отсутствуют. Объяснить ход кривых можно следующим образом. Излом при $T \approx 340$ °C связан с присутствием фаз карбидов железа, поскольку для них характерны температуры Кюри в области температур 212 °C – 380 °C. [23]. Излом при $T \approx 580$ °C можно отнести как к Fe_3O_4, так и к Fe_3Si, поскольку температуры Кюри этих фаз близки – 567 °C и 550 °C, соответственно [24, 25]. Отжиг 1 час при $T = 800$ °C приводит к восстановлению металла из карбидных и оксидных фаз, поэтому на кривой охлаждения пики от карбидных фаз отсутствуют. В связи с этим был проведен нагрев только до $T = 400$ °C (рис. 5, *б*). При охлаждении на кривой $\chi(T)$ наблюдается излом при $T \approx 205$ °C, которая соответствует температуре Кюри Fe_3C. Таким образом, наблюдается образование карбидов железа, что подтверждает присутствие углерода в образце.

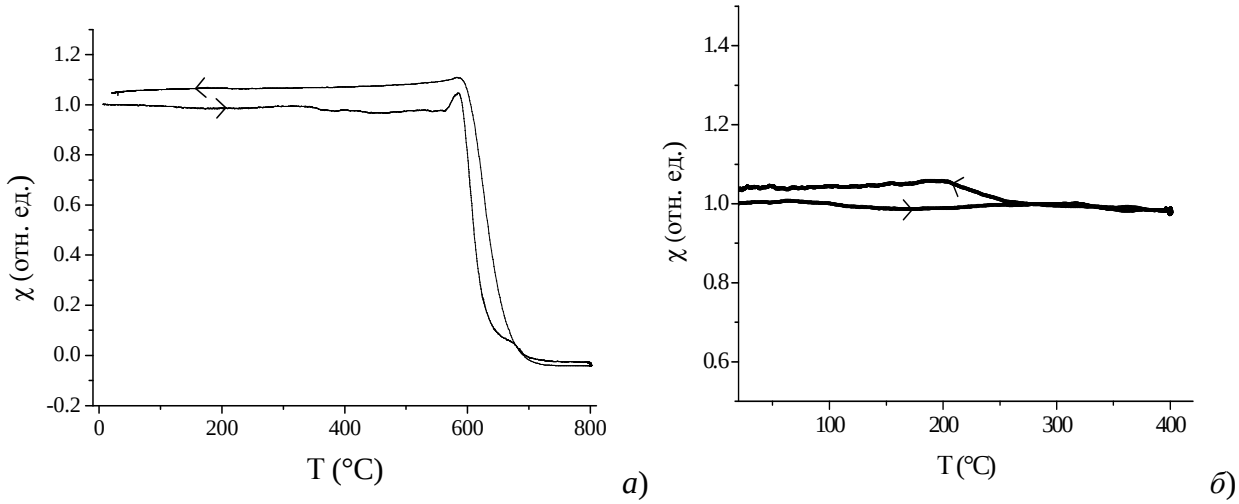


Рис. 5. Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости образца 2, полученные в режиме нагрева (→) и охлаждения (←).
***а*), *б*) – нагрев до 800 °C и 400 °C, соответственно**

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов после размола (*в*) и после отжигов при температурах 400 ºС (*г*) и 800 ºС (*д*). На дифрактограмме (*в*) присутствуют уширенные рефлексы ОЦК фазы. С повышением температуры отжига рефлексы становятся более узкими, вплоть до появления слабых по интенсивности сверхструктурных рефлексов $D0_3$-типа при температуре отжига 800 ºС (*д*), что свидетельствует о переходе образца из атомарно-разупорядоченного состояния в более упорядоченное. В табл. 1 приведены параметры решетки образцов и содержание Si в образцах согласно концентрационным зависимостям параметра решетки упорядоченных и разупорядоченных сплавов Fe-Si [20, 21].

Наиболее полный анализ состояния сплава Fe-Si можно провести с использованием мессбауэровской спектроскопии. На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры порошков после размола и отжигов и соответствующие им функция плотности вероятности распределения сверхтонких магнитных полей P(H). После размола наблюдается характерный для кристаллических разупорядоченных твердых растворов мессбауэровский спектр с широким распределением энергетически неэквивалентных локальных состояний атомов Fe (рис. 3, *в*). После отжига при температуре 400 ºС спектр и функция P(H) становятся более разрешенными и соответствуют начальной стадии упорядочения сплава по $D0_3$ типу (рис. 3, *г*) с преимущественным наличием локальных конфигураций атомов Fe, соответствующих биномиальному распределению атомов Fe и Si в сверхструктурной решетке. Кроме того, в функции P(H) присутствуют низкополевые составляющие (менее 180 кЭ), характерные для разупорядоченного кристаллического состояния.

После отжига при температуре 800 ºС низкополевые составляющие в спектре и функции P(H) исчезают (рис. 3, *д*), что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа – на дифрактограмме наблюдаются сверхструктурные рефлексы (рис. 2, *д*). Однако при этом наличие интенсивных P_2, P_3 и P_4 компонент спектра (рис. 3, *д*) указывает на то, что образец не соответствует стехиометрическому составу Fe_3Si, у которого должны наблюдаться лишь две компоненты P_0 и P_4 (рис. 3, *е*). Обработка методом регуляризации по Тихонову показала, что мессбауэровский спектр является суперпозицией двух функций распределения P(H). Наряду с характерным для $D0_3$ сверхструктуры набором локальных неэквивалентных позиций атомов Fe, соответствующим вероятностям локальных конфигураций $P_к$ (рис. 6, *а*) с *к*-атомами Si в ближайшем окружении Fe, наблюдается распределение P(H) (рис. 3, *е*, пунктирная линия), свидетельствующее как о наличии локальной концентрационной неоднородности распределения атомов Fe и Si в решетке, так и о возможности локальных конфигураций с атомами Fe во 2-й координационной сфере.

Для более детального анализа была проведена обработка мессбауэровского спектра образца, отожженного при 800 ºС, в дискретном представлении (рис. 6, *б*). Показано, что спектр формируют 7 локальных конфигураций атомов Fe. Для стехиометрического состава Fe_3Si сверхтонкие магнитные поля при комнатной температуре составляют хорошо известные величины $H_0 = 313{,}5$ кЭ и $H_4 = 202{,}2$ кЭ [26, 27]. Для исследуемого образца: $H_0 = 315{,}5$ и $H_2 = 288{,}5$ кЭ, $H_3 = 245{,}2$ и $H_4 = 195{,}9$ кЭ. Сравнение относительных интенсивностей компонент H_2, H_3 и H_4 с рассчитанными по биному для $D0_3$ сверхструктуры соответствующими значениями $P_к$ показало, что содержание Si в образце находится в диапазоне 16 – 19 ат. %, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа (табл. 1).

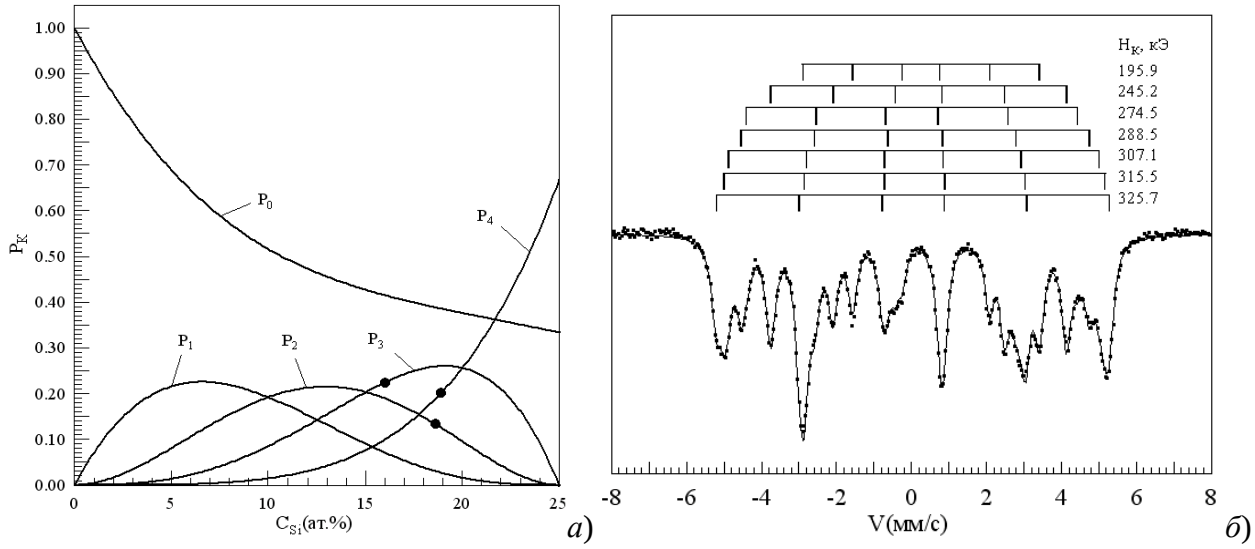


Рис. 6. Концентрационные зависимости вероятностей локальных атомных конфигураций с четырьмя (P_4), тремя (P_3) … (P_0) атомами Si в ближайшем окружении атома Fe для образца 2, отожженного при 800 ºС (*а*) и результаты обработки мессбауэровского спектра этого порошка в дискретном представлении (*б*)

Полученные данные говорят о том, что процесс сплавообразования не завершился, и часть кремния, возможно, осталась свободной. Однако, по данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (рис. 1, *б*) кремний равномерно распределен по всей поверхности порошка и его содержание соответствует заложенному – 25 ат. %. Информационная глубина данного метода порядка ~ 1 мкм, поэтому можно предполагать, что содержание кремния наиболее велико в поверхностных слоях частиц и уменьшается с глубиной.

Подтверждением этому являются результаты РФЭС – исследований, представленные на рис. 4, *б* и в табл. 2. Качественно спектры подобны тем, что получены для образца 1. Исключением является более низкая интенсивность пиков от неокисленных состояний в спектрах Si2p ($E_{св}$ ~ 99,6 эВ) и Fe2p ($E_{св}$ ~ 707,5 эВ), что свидетельствует о большей толщине поверхностной оксидной пленки. Количественный анализ спектров показал, что содержание кремния в поверхностных слоях образца 2 в 15 раз выше, чем в объеме частиц.

Таким образом, частицы, полученные механосплавлением железа с кремнием в атмосфере аргона и последующим размолом в среде ацетона, имеют вид плоских частиц толщиной не более 1 мкм, и размерами ~ 1 – 10 мкм. Содержание кремния в объеме сплава (16 – 19 ат. %), что ниже исходных 25 ат. %. Поверхность частиц значительно обогащена кремнием. Кислород и углерод, появляющиеся в результате деструкции ацетона в процессе размола, формируют карбидные и оксидные фазы на поверхности частиц.

3. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ

На рис. 7 представлены результаты коррозионных испытаний. Коррозионные потери образца 2 выше, чем образца 1, о чем свидетельствует более крутой ход кривой (рис. 7, *а*, *б*). Причиной может быть более низкое содержание кремния и более значительные концентрационные неоднородности в образце 2. После отжигов содержание Si увеличивается до 19 ат. %, однако это не оказывает существенного влияния на коррозионное поведение (рис. 7, *в*, *г*). Как показано в работе [12] присутствие на поверхности частиц порошка защитного оксидного слоя, образовавшегося в процессе размола в присутствии ПАВ, препятствует протеканию коррозионного процесса. Проявляется это в виде индукционного периода на кривых зависимости коррозионных потерь от времени экспозиции, в ходе которого скорость коррозии относительно мала. После разрушения защитного слоя скорость коррозии возрастает. Для полученных в работе образцов индукционный период очень мал. Это означает, что поверхностный слой, обладающий значительным защитным эффектом, не успевает сформироваться. В случае размола в ацетоне отсутствие защитного эффекта может быть связано с несплошностью оксидного слоя из-за присутствия углеродсодержащих включений.

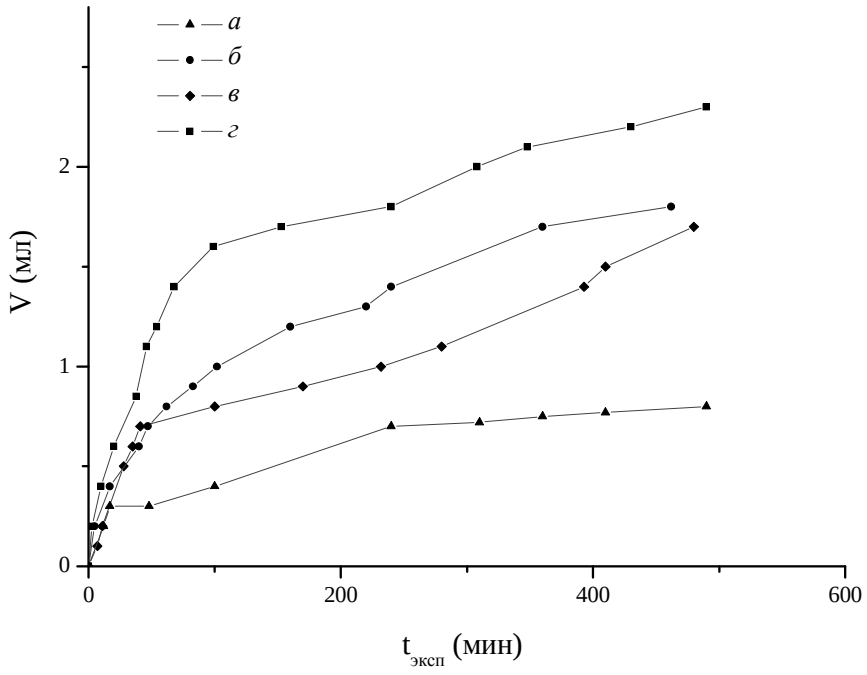
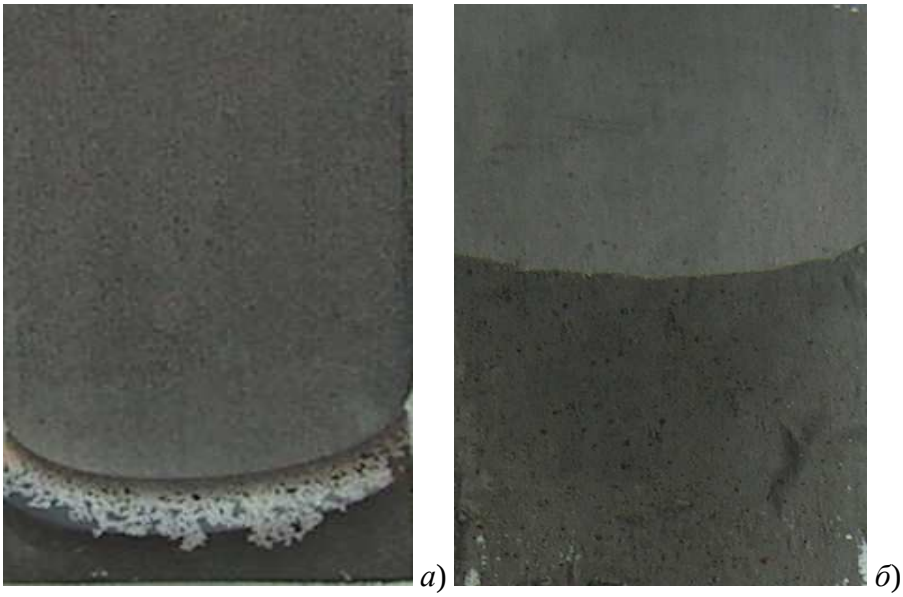


Рис. 7. Зависимость объема поглощенного кислорода (V, мл) от времени экспозиции в водном растворе 3 вес. % NaCl ($t_{эксп}$, мин). *а*, *б* - образцы 1 и 2; *в*, *г* – образцы 2-400 и 2-800

Качественно коррозионный процесс оценивали оптическим методом. Проводили наблюдение за изменением внешнего вида образцов, нанесенных на скотч и погруженных в коррозионноактивный раствор. Фотографировали сразу после погружения и в процессе выдержки в течение трех недель. Поверхностный слой, сформировавшийся на частицах образца 1 при размоле в присутствии ПАВ, препятствует смачиванию образца водным раствором NaCl (рис. 8, *а*). Гидрофобные свойства поверхностного слоя обусловлены адсорбционным модифицированием частиц порошка молекулами ПАВ. Отсутствие смачивания сохраняется в течение всего срока выдержки. Видимых следов коррозии в этом случае не наблюдается.

Образец 2 хорошо смачивается и для него характерно появление заметных очагов коррозии уже через одни сутки выдержки (рис. 8, *б*). Проявляются пятна с преобладанием красного цвета, характерного для оксидов железа (на приведенных фотографиях они выглядят в виде темных пятен).



а) *б*)

Рис. 8. Фотографии образцов через одни сутки выдержки в водном растворе 3 вес. % NaCl (*а* - образец 1; *б* – образец 2), где нижняя часть скотча погружена в раствор, а верхняя часть скотча на воздухе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие ПАВ при размоле сплава $Fe_{75}Si_{25,}$ предварительно полученного индукционной плавкой, приводит пластификации хрупкого сплава и формированию плоских частиц толщиной ~ 0,5 мкм и размерами до 30 мкм. В процессе размола сплав переходит в разупорядоченное состояние. Атомная доля Si в объеме сплава уменьшается до 22 ат. % из-за перераспределения кремния и формирования на поверхности частиц обогащенной по кремнию оксидной пленки за счет кислорода, поступающего из среды размола. Толщина оксидной пленки на частицах, полученных в присутствии ПАВ, не более 2 нм. Присутствие в среде размола стеариновой кислоты, используемой в качестве ПАВ, способствует образованию на частицах сплава гидрофобного поверхностного слоя.

Размол в ацетоне сплава Fe-Si, предварительно полученного механосплавлением элементной смеси, также приводит к формированию плоских частиц, но большей толщины (~ 1 мкм) и с более равномерным распределением по размерам (до ~ 10 мкм). Для сплава характерно наличие локальной концентрационной неоднородности распределения атомов Fe и Si в решетке. Атомная доля Si в объеме сплава ~ 16 – 19 ат. %, остальная часть кремния находится в составе оксидной пленки на поверхности частиц. Деструкция ацетона в процессе размола приводит к формированию высокодисперсных включений углеродсодержащих фаз.

Согласно результатам коррозионных испытаний размол в присутствии ПАВ позволяет снизить коррозионные потери сплава Fe-Si по сравнению с размолом в ацетоне. Несмотря на то, что при размоле в ацетоне формируется оксидная пленка большей толщины, ее защитный эффект хуже из-за включений углеродсодержащих фаз и наличия концентрационных неоднородностей в образце.

Работа выполнена в рамках гос. задания ФАНО России, № гос. регистрации НИР АААА-А17-117022250038-7, частично поддержана Программой Президиума УрО РАН, № 18-10-2-21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han Y., Kong F. L., Han F. F., Inoue A., Zhu S. L., Shalaan E., Al-Marzouki F. New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application // Intermetallics, 2016, vol. 76, pp. 18-25.

2. Hu G., Meng H., Liu J. Microstructure and corrosion resistance of induction melted Fe-based alloy coating // Surface & Coatings Technology, 2014, vol. 251, pp. 300-306.

3. Saldanha B. J., Streicher M. A. Effect of Silicon on the Corrosion Resistance of Iron in Sulfuric Acid // Materials Performance, United States, 1986. 1986, vol. 25(1), pp. 37-43.

4. Idczak R., Idczak K., Konieczny R. Corrosion of Polycrystalline Fe-Si Alloys Studied by TMS, CEMS, and XPS // Corrosion, 2018, vol. 74, no. 6, pp. 623-634.

5. Yelsukov E. P., Konygin G. N., Voronina E. V., Korolyov A. V., Ulyanov A. I., Godovikov S. K., Zagainov A. V. Magnetic behaviour of high Si(Sn) concentration nanocrystalline Fe–Si and Fe–Sn alloys obtained by mechanical grinding // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, vol. 214, no. 3, pp. 258-268.

6. Ding J., Li Y., Chen L. F., Deng C. R., Shi Y., Chow Y. S., Gang T. B. Microstructure and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe–Si powders // Journal of Alloys and Compounds, 2001, vol. 314, no. 1-2, pp. 262-267.

7. Kalita M. P. C., Perumal A., Srinivasan A. Structure and magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{75}Si_{25}$ powders prepared by mechanical alloying // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, vol. 320, no. 21, pp. 2780-2783.

8. Shyni P. C., Alagarsamy P. Thermomagnetic properties of nanocrystalline Fe–Si alloys with high Si content // Physica B: Condensed Matter, 2014, vol. 448, pp. 60-63.

9. Shyni P. C., Perumal A. Structural and Magnetic Properties of $Fe_{100-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 40$) Nanocrystalline Alloy Powders // IEEE Transactions on Magnetics, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 2101904.

10. Stanciu C. D., Marinca T. F., Chicinas I., Isnard O. Characterisation of the Fe-10 wt % Si nanocrystalline powder obtained by mechanical alloying and annealing // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, vol. 441, pp. 455-464.

11. Wang Y., Zhou Q., Zhong Q. A Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Fe-Si Alloy Coating Prepared on Mild Steel // Materials Science, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 414-418.

12. Syugaev A. V., Lomayeva S. F., Reshetnikov S. M. Corrosion of finely dispersed systems based on iron and iron–silicon alloys in neutral media. I. Iron-based systems prepared by milling in heptane and heptane with oleic acid // Protection of Metals, 2004, vol. 40(3), pp. 226-231.

13. Syugaev A. V., Maratkanova A. N., Shakov A. A., Nelyubov A. V., Lomayeva S. F. Surface modification of iron particles with polystyrene and surfactants under high-energy ball milling // Journal Surface and Coatings Technology, 2013, vol. 236, pp. 429-437.

14. Lomayeva S. F., Syugaev A. V., Maratkanova A. N., Shakov A. A., Rozanov K. N., Petrov D. A., Stergiou C. A. Structure and microwave properties of Fe powders prepared by surfactant-assisted ball milling in organic media // Journal of Alloys and Compounds, 2017, vol. 721, pp. 18-27.

15. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases. (International Center for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA), 1985. 162 p.

16. Nemtsova O. M. The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from Mössbauer spectra // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, vol. 244, no. 2, pp. 501-507.

17. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.

18. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA300 Database, Wiley&Sons, Chichester etc., 1992. 295 p.

19. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.

20. Yelsukov Ye. P., Barinov V. A., Konygin G. N. Influence of the order-disorder transition on the structural and magnetic properties of B.C.C. iron-silicon alloys // Physics of Metals and Metallography, 1986, vol. 62, pp. 85-90.

21. Fomin V. M., Voronina E. V., Yelsukov E. P., Deev A. N. The local atomic structure of nanocrystalline mechanically ground Fe-Si alloys // Materials Science Forum, 1998, vol. 269-272, pp. 437-442.

22. Lomayeva S. F. Structural and phase transformations, thermal stability, and magnetic and corrosive properties of nanocrystalline iron-based alloys obtained by mechanoactivation in organic media // Physics of Metals and Metallography, 2007, vol. 104(4). P. 388-407.

23. Cohn E. M., Hofer L. J. E. Some Thermal Reactions of the Higher Iron Carbides // The Journal of Chemical Physics, 1953, vol. 21, no. 2, pp. 354-359.

24. Brown M. E., Gallagher P. K. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2: Applications to inorganic and miscellaneous materials. 1st edn. The Netherlands: Elsevier Science, 2003. 942 p.

25. Hong M., Chen H. S., Kwo J., Kortan A. R., Mannaerts J. P., Weir B. E., Feldman L. C. MBE growth and properties of Fe_3(Al,Si) on GaAs(100) // Journal of Crystal Growth, 1991, vol. 111, no. 1-4, pp. 984-988.

26. Häggström L., Grånäs L., Wäppling R., Devanarayanan S. Mössbauer Study of Ordering in FeSi Alloys // Physica Scripta, 1973, vol. 7, no. 3, pp. 125-131.

27. Stearns M. B. Internal magnetic fields, isomer shifts, and relative abundances of the various Fe Sites in FeSi Alloys // Physical Review, 1963, vol. 129, no. 3, pp. 1136-1144.

INFLUENCE OF ORGANIC MEDIUM OF BALL MILLING ON STRUCTURAL-PHASE COMPOSITION AND CORROSION RESISTANCE OF FeSi ALLOYS

Yazovskikh K. A., Lomayeva S. F., Shakov A. A., Konygin G. N., Nemtsova O. M., Zagainov A. V.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY Highly dispersed $Fe_{75}Si_{25}$ powders were produced by high-energy ball milling in liquid organic media. In this paper two approaches were applied: 1) $Fe_{75}Si_{25}$ alloy was produced by induction melting and milled in the presence of a surfactant; 2) the powder was produced by mechanical alloying in argon and milled in acetone medium. Morphology, structural-phase composition and surface structure of the produced powders were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, Mossbauer spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The corrosion resistance of the produced samples in an aqueous solution of 3 wt. % NaCl was investigated. High-energy ball milling in liquid organic media promotes the plasticization of the brittle $Fe_{75}Si_{25}$ alloy and the formation of plate-like particles. The presence of surfactant in the milling medium of $Fe_{75}Si_{25}$ alloy leads to the formation of plate-like particles with a thickness of ~ 0.5 μm and sizes up to 30 μm. Ball milling of Fe-Si alloy in the acetone leads to the formation of plate-like particles with greater thickness (~ 1 μm) and with more uniform size distribution (up to ~ 10 μm). It is shown that ball milling in the presence of surfactant allows reducing corrosion losses of Fe-Si alloy in comparison with milling in acetone. During milling process of the alloy in acetone an oxide film of greater thickness is formed, but its protective effect is worse because of the inclusions of carbon-containing phases and the presence of concentration inhomogeneities in the sample.

KEYWORDS: $Fe_{75}Si_{25}$ alloy, high-energy ball milling, stearic acid, acetone, corrosion resistance.

REFERENCES

1. Han Y., Kong F. L., Han F. F., Inoue A., Zhu S. L., Shalaan E., Al-Marzouki F. New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application. *Intermetallics*, 2016, vol. 76, pp. 18-25. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.05.011

2. Hu G., Meng H., *Liu J. Microstructure and corrosion resistance of induction melted Fe-based alloy coating. Surface* & Coatings Technology, 2014, vol. 251, pp. 300-306. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.045

3. Saldanha B. J., Streicher M. A. Effect of Silicon on the Corrosion Resistance of Iron in Sulfuric Acid. *Materials Performance, United States*, 1986. 1986, vol. 25(1), pp. 37-43. https://www.osti.gov/biblio/6072875

4. Idczak R., Idczak K., Konieczny R. Corrosion of Polycrystalline Fe-Si Alloys Studied by TMS, CEMS, and XPS. *Corrosion*, 2018, vol. 74, no. 6, pp. 623-634. https://doi.org/10.5006/2676

5. Yelsukov E. P., Konygin G. N., Voronina E. V., Korolyov A. V., Ulyanov A. I., Godovikov S. K., Zagainov A. V. Magnetic behaviour of high Si(Sn) concentration nanocrystalline Fe–Si and Fe–Sn alloys obtained by mechanical grinding. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, vol. 214, no. 3, pp. 258-268. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00036-6

6. Ding J., Li Y., Chen L. F., Deng C. R., Shi Y., Chow Y. S., Gang T. B. Microstructure and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe–Si powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, vol. 314, no. 1-2, pp. 262-267. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01234-2

7. Kalita M. P. C., Perumal A., Srinivasan A. Structure and magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{75}Si_{25}$ powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, vol. 320, no. 21, pp. 2780-2783. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.06.014

8. Shyni P. C., Alagarsamy P. Thermomagnetic properties of nanocrystalline Fe–Si alloys with high Si content. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, vol. 448, pp. 60-63. https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.02.032

9. Shyni P. C., Perumal A. Structural and Magnetic Properties of $Fe_{100-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 40$) Nanocrystalline Alloy Powders. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 2101904. doi: 10.1007/s003390050014

10. Stanciu C. D., Marinca T. F., Chicinas I., Isnard O. Characterisation of the Fe-10 wt % Si nanocrystalline powder obtained by mechanical alloying and annealing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 441, pp. 455-464. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.010

11. Wang Y., Zhou Q., Zhong Q. A Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Fe-Si Alloy Coating Prepared on Mild Steel. *Materials Science*, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 414-418. http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.20.4.6446

12. Syugaev A. V., Lomayeva S. F., Reshetnikov S. M. Corrosion of finely dispersed systems based on iron and iron–silicon alloys in neutral media. I. Iron-based systems prepared by milling in heptane and heptane with oleic acid. *Protection of Metals*, 2004, vol. 40(3), pp. 226-231. https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000028914.30732.42

13. Syugaev A. V., Maratkanova A. N., Shakov A. A., Nelyubov A. V., Lomayeva S. F. Surface modification of iron particles with polystyrene and surfactants under high-energy ball milling. *Journal Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 236, pp. 429-437. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.030

14. Lomayeva S. F., Syugaev A. V., Maratkanova A. N., Shakov A. A., Rozanov K. N., Petrov D. A., Stergiou C. A. Structure and microwave properties of Fe powders prepared by surfactant-assisted ball milling in organic media. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 721, pp. 18-27. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.311

15. *Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases.* (International Center for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA), 1985. 162 p.

16. Nemtsova O. M. The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from Mössbauer spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006, vol. 244, no. 2, pp. 501-507. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.10.018

17. Nefedov V. I. *Rentgenoelektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedineniy* [X-Ray Electron Spectroscopy of Chemical Compounds]. Moscow: Khimiya Publ., 1984. 256 p.

18. Beamson G., Briggs D. *High Resolution XPS of Organic Polymers*. The Scienta ESCA300 Database, Wiley&Sons, Chichester etc., 1992. 295 p.

19. Zhuk N. P. *Kurs teorii korrozii i zashchity metallov* [Course of the theory of corrosion and protection of metals]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1976. 472 p.

20. Yelsukov Ye. P., Barinov V. A., Konygin G. N. Influence of the order-disorder transition on the structural and magnetic properties of B.C.C. iron-silicon alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 1986, vol. 62, pp. 85-90.

21. Fomin V. M., Voronina E. V., Yelsukov E. P., Deev A. N. The local atomic structure of nanocrystalline mechanically ground Fe-Si alloys. *Materials Science Forum*, 1998, vol. 269-272, pp. 437-442. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.269-272.437

22. Lomayeva S. F. Structural and phase transformations, thermal stability, and magnetic and corrosive properties of nanocrystalline iron-based alloys obtained by mechanoactivation in organic media. *Physics of Metals and Metallography*, 2007, vol. 104(4). P. 388-407. doi: 10.1134/S0031918X07100092

23. Cohn E. M., Hofer L. J. E. Some Thermal Reactions of the Higher Iron Carbides. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, vol. 21, no. 2, pp. 354-359. https://doi.org/10.1063/1.1698884

24. Brown M. E., Gallagher P. K. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2: Applications to inorganic and miscellaneous materials*. 1st edn. The Netherlands: Elsevier Science, 2003. 942 p.

25. Hong M., Chen H. S., Kwo J., Kortan A. R., Mannaerts J. P., Weir B. E., Feldman L. C. MBE growth and properties of $Fe_3(Al,Si)$ on GaAs(100). *Journal of Crystal Growth*, 1991, vol. 111, no. 1-4, pp. 984-988. https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)91119-U

26. Häggström L., Grånäs L., Wäppling R., Devanarayanan S. Mössbauer Study of Ordering in FeSi Alloys. *Physica Scripta*, 1973, vol. 7, no. 3, pp. 125-131. https://doi.org/10.1088/0031-8949/7/3/005

27. Stearns M. B. Internal magnetic fields, isomer shifts, and relative abundances of the various Fe Sites in FeSi Alloys. *Physical Review*, 1963, vol. 129, no. 3, pp. 1136-1144. https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.1136

Язовских Ксения Александровна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: k.yazovskikh@bk.ru

Ломаева Светлана Федоровна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: lomayevasf@mail.ru

Шаков Анатолий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: toluoil@yahoo.com

Коныгин Григорий Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: gnkon@mail.ru

Немцова Ольга Михайловна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: olganemtsova@nm.ru

Загайнов Анатолий Викторович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: zagainov@ftiudm.ru

УДК 623.459:504.054:661.718

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ САНАЦИИ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ АРСЕНИТОМ НАТРИЯ

ПЕТРОВ В. Г., ШУМИЛОВА М. А.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Рассмотрена возможность использования гидроксида кальция для санации почв, загрязненных арсенитом натрия, что может происходить в результате уничтожения мышьяксодержащих видов химического оружия реагентными методами. Установлено, что внесение в почву гидроксида кальция в количестве 30 тонн на гектар при уровнях загрязнения 10 и 100 ПДК по мышьяку существенно снижает подвижность арсенита натрия в поверхностном слое почвы под действием атмосферных осадков и ведет к его локализации. В результате проведенных действий период полувыведения загрязняющего вещества увеличивается в 2-4 раза, следовательно, гидроксид кальция может использоваться для санации загрязненных мышьяком территорий, обусловливая снижение риска попадания мышьяка в грунтовые и поверхностные воды за счет вымывания из загрязненной почвы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: загрязнение почвы, арсенит натрия, санация.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение почвы арсенитом натрия и другими высокотоксичными мышьяксодержащими веществами могло происходить при уничтожении реагентными методами таких видов химического оружия (ХО) как люизит и иприт-люизитные смеси, а также при переработке реакционных масс детоксикации этих веществ [1, 2]. При организации санации территорий после проведения технологического процесса по уничтожению ХО следует определить тип необходимых реагентов для проведения работ и их дозировку. В работе [3] обобщены и проанализированы основные способы восстановления почв, загрязненных мышьяком. Показана зависимость содержания мышьяка в почве от агрохимических условий и рассмотрены различные варианты сорбентов, способствующих переводу элемента в почве из подвижных форм в малоподвижные.

Целью данного исследования в лабораторных условиях является изучение возможности использования гидроксида кальция для санации почв, загрязненных арсенитом натрия в ходе работ по уничтожению ХО.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Возможность использования гидрокисда кальция (гашеной извести) для санации почв, загрязненных арсенитом натрия изучалась на экспериментальном стенде [4], который представляет конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства. В колонки помещался образец почвы и проводилось его загрязнение, после чего в колонку добавлялось вещество для санации почвы. Затем через загрязненный образец из дозирующего устройства пропускалась дистиллированная вода. В нижней части колонки устанавливалось фильтрующее устройство, после которого отбирались фракции воды, прошедшей через загрязненный образец. Стенд, моделируя воздействие атмосферных осадков в виде дождя на поверхность почвы, позволяет определять объем пропущенной воды и скорость ее прохождения через загрязненный образец. Исследования проводились при комнатной температуре. Для расчета констант скорости перехода арсенита натрия в раствор использовались элементы теории гетерогенных химических процессов [5], а также разработанный специально для экспериментального стенда способ расчета кинетики данного

процесса [6]. Полученные в результате проведения опытов растворы с высоким содержанием арсенита натрия обезвреживались с выделением низко токсичного сульфида мышьяка [7].

Исследования проводили на образцах дерново-карбонатной почвы, характеристика которой приведена в табл. 1, с использованием арсенита натрия – $NaAsO_2$, марки «осч», полученного из Карагандинского химико-технологического института (Республика Казахстан) и гидроксида кальция, марки «хч». Определение содержания мышьяка проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Shimadzu» - AA7000 (Япония) по стандартной методике М-02-902-125-2005 [8]. Значение pH в фильтрате устанавливали с помощью иономера И-160.

Таблица 1

Основные агрохимические параметры образца почвы

Тип почвы	Гранулометрический состав	Гигроскопическая влага	Гумус, %	pH		ΔpH
				H_2O	KCl	
Дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая	тяжело-суглинистая	2,51	3,28	6,63	5,57	-1,06

При исследовании степени выделения арсенита натрия образцы почвы загрязняли разным количеством вещества из расчета: 10 ПДК (техническая авария, технологический сбой) и 100 ПДК (чрезвычайная ситуация) по As (ПДК As = 2,0 мг/кг сух. в-ва почвы) [9]. Обработка гидроксидом кальция проводилась из расчета 30 т/га. Скорость подачи воды в колонки составляла $\omega = (2{,}5 – 2{,}8)\cdot 10^{-2}$ мл/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использование гидроксида кальция для санации загрязненных арсенитом натрия почв обусловлено возможностью образования малорастворимого арсенита кальция, чью реакцию можно записать следующим образом:

$$2NaAsO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(AsO_2)_2 + 2NaOH. \quad (1)$$

При этом внесение в почву гидроксида кальция может оказывать положительное влияние на её плодородность [10]. Предполагалось, что подвижность мышьяка после обработки почвы гидроксидом кальция должна существенно снизиться. В табл. 2 – 4 представлены полученные экспериментальные данные по подвижности арсенит-иона в зависимости от объема пропущенной воды: табл. 2 – при загрязнении почвы 10 ПДК без обработки гидроксидом кальция; табл. 3 – при загрязнении почвы 10 ПДК с обработкой гидроксидом кальция; табл. 4 – при загрязнении почвы 100 ПДК с обработкой гидроксидом кальция. На рис. 1, 2 приведены зависимости степени выделения мышьяка из образов почвы, варьирующих как по количеству внесенного в них арсенита натрия, так и наличию обработки их гидроксидом кальция, от объема пропущенной воды. Рис. 3 характеризует зависимость значения pH фильтрата от объема пропущенной воды. Из табл. 2, 3 и рис. 1 – 3 видно, что внесение гашеной извести снижает подвижность внесенного загрязнения – арсенита натрия, при этом значение pH фильтрата возрастает. На основании теории гетерогенных процессов были рассчитаны наблюдаемые константы скорости выделения арсенита натрия и периоды полувыведения.

Таблица 2

Подвижность арсенит-иона (10 ПДК) без внесения гидроксида кальция и pH фильтрата

Объем пропущенной воды, мл	Концентрация мышьяка, мг/л	Степень выделения, в долях	pH
100	0,0578	$2{,}89\cdot10^{-4}$	
200	0,0680	$6{,}29\cdot10^{-4}$	8,327
300	0,0862	$1{,}466\cdot10^{-3}$	
400	0,0997	$1{,}964\cdot10^{-3}$	8,137
500	0,1084	$2{,}506\cdot10^{-3}$	
600	0,1180	$3{,}096\cdot10^{-3}$	
700	0,1832	$4{,}012\cdot10^{-3}$	7,675
800	0,2116	$5{,}070\cdot10^{-3}$	
900	0,2351	$6{,}246\cdot10^{-3}$	
1000	0,2245	$7{,}368\cdot10^{-3}$	7,809
1100	0,2093	$8{,}415\cdot10^{-3}$	
1200	0,2167	$9{,}498\cdot10^{-3}$	
1300	0,2306	$1{,}066\cdot10^{-2}$	
1400	0,2211	$1{,}176\cdot10^{-2}$	
1500	0,2113	$1{,}281\cdot10^{-2}$	7,613
1600	0,2866	$1{,}425\cdot10^{-2}$	7,546
1700	1,0072	$1{,}928\cdot10^{-2}$	
1800	1,2054	$2{,}531\cdot10^{-2}$	7,379
1900	0,8978	$2{,}980\cdot10^{-2}$	
2000	0,6629	$3{,}311\cdot10^{-2}$	7,249

Таблица 3

Подвижность арсенит-иона (10 ПДК) в присутствии гидроксида кальция и pH фильтрата

Объем пропущенной воды, мл	Концентрация мышьяка, мг/л	Степень выделения, в долях	pH
100	0,0411	$2{,}055\cdot10^{-4}$	
200	0,0620	$5{,}155\cdot10^{-4}$	8,131
300	0,0599	$8{,}150\cdot10^{-4}$	
400	0,0640	$1{,}135\cdot10^{-3}$	8,598
500	0,0686	$1{,}478\cdot10^{-3}$	
600	0,0701	$1{,}829\cdot10^{-3}$	8,773
700	0,0738	$2.198\cdot10^{-3}$	
800	0,0764	$2{,}580\cdot10^{-3}$	8,590
900	0,0520	$2{,}840\cdot10^{-3}$	
1000	0,0436	$3{,}058\cdot10^{-3}$	8,555
1100	0,0305	$3{,}210\cdot10^{-3}$	
1200	0,0295	$3{,}358\cdot10^{-3}$	8,753
1300	0,0326	$3{,}521\cdot10^{-3}$	
1400	0,0317	$3{,}679\cdot10^{-3}$	8,649
1500	0,0316	$3{,}837\cdot10^{-3}$	
1600	0,0339	$4{,}007\cdot10^{-3}$	8,462
1700	0,0353	$4{,}183\cdot10^{-3}$	
1800	0,0425	$4{,}396\cdot10^{-3}$	8,454
1900	0,0382	$4{,}587\cdot10^{-3}$	
2000	0,0405	$4{,}789\cdot10^{-3}$	8,317

Таблица 4

Подвижность арсенит-иона (100 ПДК) в присутствии гидроксида кальция и pH фильтрата

Объем пропущенной воды, мл	Концентрация мышьяка, мг/л	Степень выделения, в долях	pH
100	0,3796	$1{,}898 \cdot 10^{-4}$	8,142
200	1,2118	$7{,}957 \cdot 10^{-4}$	
300	2,7095	$2{,}150 \cdot 10^{-3}$	8,478
400	2,6998	$3{,}500 \cdot 10^{-3}$	
500	2,7239	$4{,}862 \cdot 10^{-3}$	8,496
600	3,5489	$6{,}637 \cdot 10^{-3}$	
700	4,3867	$8{,}830 \cdot 10^{-3}$	7,902
800	3,8418	$1{,}075 \cdot 10^{-2}$	
900	3,1165	$1{,}231 \cdot 10^{-2}$	
1000	2,8900	$1{,}375 \cdot 10^{-2}$	
1100	2,7832	$1{,}515 \cdot 10^{-2}$	
1200	2,5697	$1{,}643 \cdot 10^{-2}$	
1300	2,7902	$1{,}783 \cdot 10^{-2}$	
1400	2,3897	$1{,}902 \cdot 10^{-2}$	
1500	2,5118	$2{,}028 \cdot 10^{-2}$	
1600	2,6009	$2{,}158 \cdot 10^{-2}$	
1700	2,4595	$2{,}281 \cdot 10^{-2}$	
1800	2,6341	$2{,}412 \cdot 10^{-2}$	
1900	2,6037	$2{,}543 \cdot 10^{-2}$	
2000	2,4226	$2{,}664 \cdot 10^{-2}$	

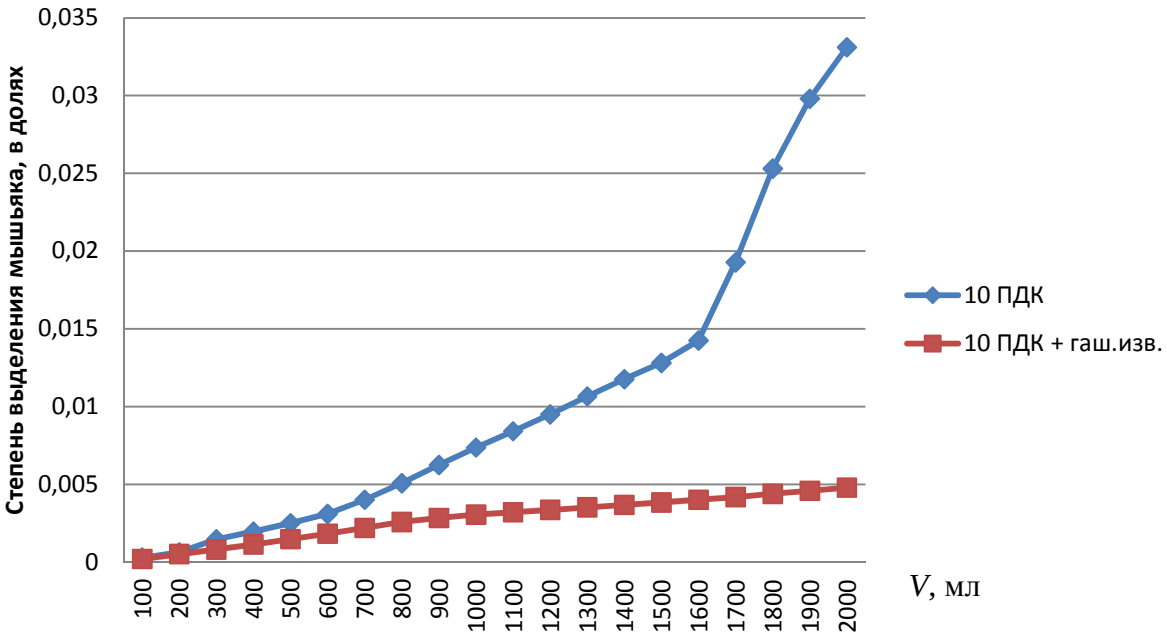


Рис. 1. Степень выделения мышьяка из загрязненной почвы (10 ПДК) без обработки и с обработкой гидроксидом кальция от объема пропущенной воды

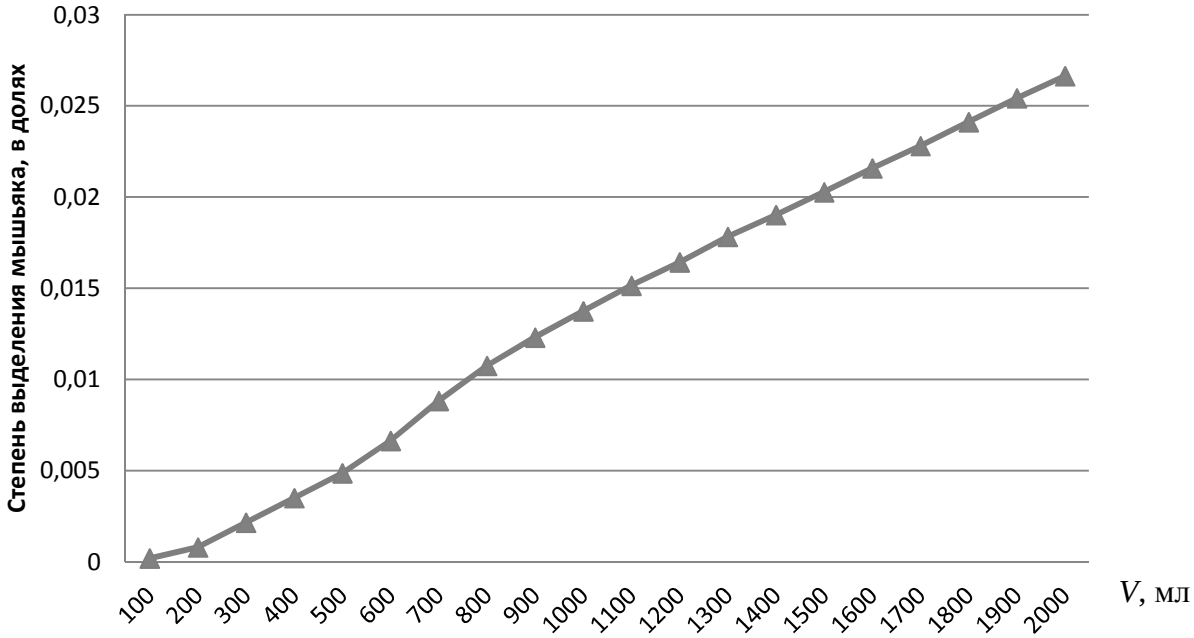


Рис. 2. Степень выделения мышьяка из загрязненной почвы (100 ПДК) с обработкой гидроксидом кальция от объема пропущенной воды

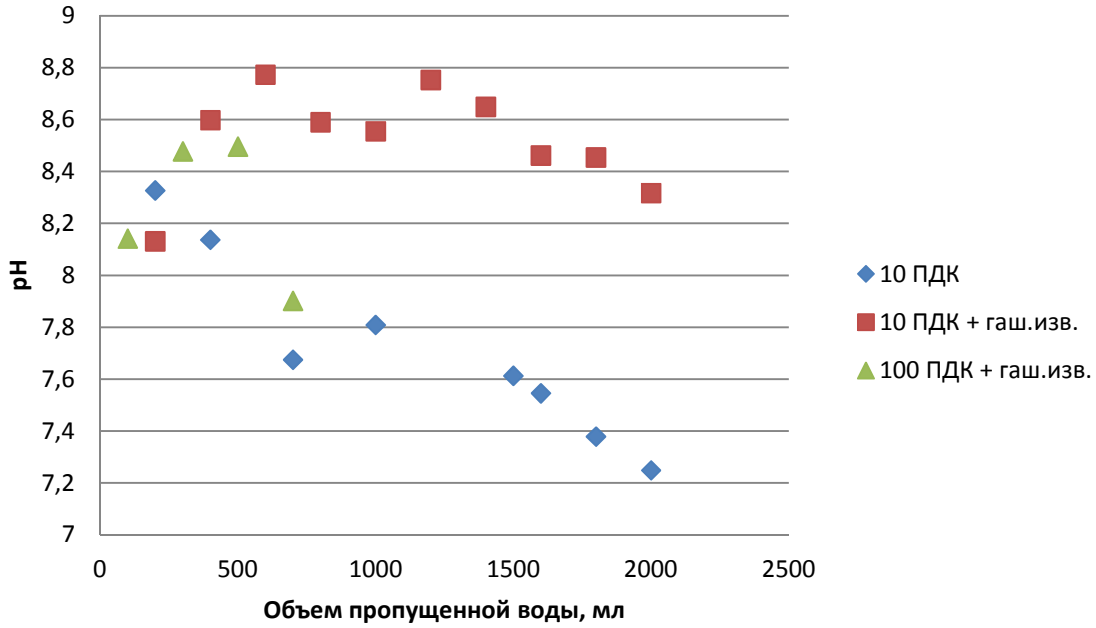


Рис. 3. Зависимость pH фильтрата от объема пропущенной воды

В работе [11] было показано, что степень выделения вещества из загрязненного почвенного слоя в зависимости от количества осадков может быть описана формулой:

$$\frac{d\alpha}{dV} = \frac{\kappa_н}{\omega}(1-\alpha)^n, \qquad (2)$$

где α – количество выделенного из почвы загрязняющего вещества в долях от исходного содержания, $\kappa_н$ – наблюдаемая константа скорости выделения загрязняющего вещества из слоя почвы, n – порядок взаимодействия, V – объем пропущенной воды; ω – скорость фильтрации воды через загрязненный почвенный слой.

Для арсенита натрия было установлено, что порядок в уравнении (2) близок ко второму [11]. Из формулы (2) для процессов второго порядка при интегрировании от 0 до α и от 0 до *V*, получим следующее выражение для определения наблюдаемой константы скорости выделения $NaAsO_2$ из загрязненных образцов почвы:

$$\kappa_н = \frac{\omega}{V}\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right). \quad (3)$$

Используя зависимость степени выделения от объема воды, пропущенной через загрязненный слой почвы, можно рассчитать значения констант скорости выделения $NaAsO_2$. В табл. 5 приведены результаты расчета констант скорости выделения $NaAsO_2$ из загрязненных образцов почвы при обработке их гидроксидом кальция.

Для определения периода полувыведения в годах $T_{г,0.5}$ (α = 0,5) при n = 2 может быть получена следующая формула:

$$T_{г,0.5} = \frac{1}{\kappa_н S \sum_{i=0}^{m} \frac{H_{г,i}}{\omega_i}}, \quad (4)$$

где S – площадь почвенного покрова, на которую было оказано техногенное воздействие; $H_{г,i}$ – годовая высота отдельного вида атмосферных осадков в виде дождя (слабый дождь, дождь, сильный дождь), в мм; ω_i – скорость прохождения воды через загрязненную почву, мл/с, m – количество видов осадков в виде дождя.

В табл. 6 сравниваются данные по значениям периода полувыведения арсенита натрия из почвенных образцов при обработке их гидроксидом кальция и полученные ранее результаты для почв, загрязненных арсенитом натрия, но необработанных гидроксидом кальция. Количество и характер атмосферных осадков определялось на основании средних данных метеонаблюдений для г. Ижевска [12].

Таблица 5

Наблюдаемые константы скорости выделения арсенита натрия из загрязненных почвенных образцов при обработке их гидроксидом кальция

Образец почвы	$\kappa_н$, $с^{-1}$
Загрязнение 10 ПДК по As , без обработки	$4{,}280 \cdot 10^{-7}$
Загрязнение 10 ПДК по As , с обработкой	$6{,}015 \cdot 10^{-8}$
Загрязнение 100 ПДК по As , с обработкой	$3{,}421 \cdot 10^{-7}$

Таблица 6

Период полувыведения арсенита натрия из различных типов почвы с обработкой гидроксидом кальция и без нее[1]

Уровень загрязнения	Тип почвы	Обработка $Ca(OH)_2$	$T_{г,0.5}$, лет
10 ПДК	**Дерново-карбонатная**	**да**	**116,35**
10 ПДК	Дерново-карбонатная	нет	16,36
10 ПДК	Темно-серая лесная	нет	41,74 [1]
10 ПДК	Дерново-подзолистая	нет	39,55 [1]
10 ПДК	Торф	нет	13,50 [1]
10 ПДК	Речной песок	нет	15,73 [1]
100 ПДК	**Дерново-карбонатная**	**да**	**20,46**
100 ПДК	Дерново-карбонатная	нет	8,88 [1]
100 ПДК	Темно-серая лесная	нет	2,53 [1]
100 ПДК	Дерново-подзолистая	нет	3,94 [1]
100 ПДК	Торф	нет	2,51 [1]
100 ПДК	Речной песок	нет	0,69 [1]

ВЫВОДЫ

В результате исследования было установлено, что внесение гидроксида кальция в почву, загрязненную арсенитом натрия, существенно увеличивает период полувыведения загрязняющего вещества из поверхностного слоя почвы в результате действия атмосферных осадков. Таким образом, гидроксид кальция может быть использован для санации территорий, загрязненных мышьяком, для локализации загрязнения. В этом случае подвижность мышьяка в загрязненном слое почвы существенно снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров В. Г., Шумилова М. А. Поведение арсенита натрия в почвах Удмуртии. Ижевск: Изд-во Института механики УрО РАН, 2016. 175 с.
2. Шумилова М. А., Петров В. Г., Набокова О. С. Характеристика почвенных образцов Камбарского района на завершающей стадии работы объекта по уничтожению люизита // Химическая физика и мезоскопия, 2015. Т. 17, №3, С. 413-418.
3. Карпова А. Ю., Шумилова М. А. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных мышьяком (обзор литературы) // Труды ИМ УрО РАН «Проблемы механики и материаловедения». Электронное научное издание : сборник статей. Ижевск: ИМ УрО РАН, 2017. С. 285-293.
4. Петров В. Г., Шумилова М. А. Способ исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах // Патент РФ № 2590554, 2016.
5. Киреев В. А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
6. Петров В. Г., Шумилова М. А. Способ изучения в лабораторных условиях подвижности техногенных загрязнений в почве // Химическая физика и мезоскопия, 2012. Т. 14, № 2. С. 249-252.
7. Петров В. Г., Шумилова М. А., Трубачев А. В. Обезвреживание растворов арсенита натрия в лаборатории // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия. 2012. Вып. 1. С. 105-108.
8. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. М-03-505-119-03. С-Пб.: 2005. 28 с.
9. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. М., 1999. 32 с.
10. Минеев В. Г., Сычев В. Г., Амельянчик О. А., Болышева Т. Н., Гомонова Н. Ф., Дурынина Е. П., Егоров В. С., Егорова Е. В., Едемская Н. Л., Карпова Е. А., Прижукова В. Г. Практикум по агрохимии. 2-е изд. / под ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001. 689 с.
11. Шумилова М. А., Петров В. Г., Набокова О. С. Кинетика выделения арсенита натрия из загрязненной почвы // Химическая физика и мезоскопия, 2012. Т. 14, № 4. С. 626-632.
12. О состоянии и об охране окружающей среды Удмуртской Республики в 2015 г.: Государственный доклад. Ижевск: Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды УР, Управление охраны окружающей среды и природопользования Минприроды УР, 2016. 257 с.

POSSIBILITY OF USING CALCIUM HYDROXIDE FOR THE SANITATION OF THE SOIL POLLUTED BY SODIUM ARSENITE

Petrov V. G., Shumilova M. A.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The possibility of using calcium hydroxide for sanitation of soils contaminated with sodium arsenite, which can be when reagent methods destroy arsenic-containing chemical weapons, is considered. The studies were carried out on an experimental stand, which represents a design of several columns and a metering device. A soil sample was placed in the column and its contamination was carried out, after which a substance for soil sanitation was added to the column. Distilled water was then passed through the contaminated sample from the dispenser. At the bottom of the column, a filter device was installed, after which fractions of water passed through the contaminated sample were taken. The stand, simulating the effect of precipitation in the form of rain on the surface of the soil, allows to determine the volume of water flowed and the speed of its passage through a contaminated sample. The investigations were carried out at room temperature. To calculate the rate constants for the transition of sodium arsenite to the solution, the elements of the theory of heterogeneous chemical processes were used, and also a method for calculating the kinetics of the process, developed specially for the experimental stand. The obtained rate constants of the process make it possible to calculate the half-life of the pollutant.It has been established that the introduction of calcium hydroxide in the amount of 30 tons per hectare significantly reduces the mobility of sodium arsenite at contamination

levels of 10 and 100 MPC in the surface layer of the soil under the influence of atmospheric precipitation and leads to the localization of pollution. In this case, the half-life of the pollutant increases by 2-4 times, so calcium hydroxide can be used to sanitize arsenic-contaminated areas, while reducing the risk of arsenic entering ground and surface water by washing out from contaminated soil.

KEYWORDS: soil contamination, sodium arsenite, sanitation.

REFERENCES

1. Petrov V. G., Shumilova M. A. *Povedenie arsenita natriya v pochvah Udmurtii* [The behavior of sodium arsenit in the soils of the Udmurt Republic]. Izhevsk: IM UB RAS Publ., 2016. 176 p.

2. Shumilova M.A., Petrov V.G., Nabokova O.S. Kharakteristika pochvennyh obrazcov Kambarskogo rajona na zavershauschey stadia raboty ob'ecta po unichtozheniyu luizita [Characteristics of the soil samples of Kambarka district in the final stages work of the lewisite destruction facility]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2015, vol. 17, no. 3, pp. 413-418.

3. Karpova A. Yu., Shumilova M. A. Sovremennye podkhody k remediatsii pochv, zagryaznennykh mysh'yakom (obzor literatury) [Modern approaches to remediation of soils polluted with arsenic (review of literature)]. *Trudy IM UrO RAN. Problemy mekhaniki i materialovedeniya* [Proceedings of the IM UB RAS. Problems of Mechanics and Materials Science]. Elektronnoe nauchnoe izdanie : sbornik statey. Izhevsk: IM UrO RAN, 2017, pp. 285-293.

4. Petrov V. G., Shumilova M. A. Sposob issledovaniya osobennostey povedeniya zagrjaznjauschih veshestv v pochvah [Method for analyzing characteristics of the behaviour of contaminants in soils]. *Patent RU 2590554*, 2016.

5. Kireev V. A. *Kurs fizicheskoy himii* [Course of physical chemistry]. Moscow: Himiya Publ., 1975. 776 p.

6. Petrov V. G., Shumilova M. A. Sposob izucheniya v laboratornyh usloviyah podvizhnosti technogennyh zagryazneniy v pochve [Way of studying in laboratory conditions of mobility of technogenic pollutions in soil]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 249-252.

7. Petrov V. G., Shumilova M. A., Trubachev A. V. Obezvrezhivaniye rastvorov arsenita natriya v laboratorii [Neutralization of solutions sodium arsenite in laboratory]. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya Fizika i khimiya* [Bulletin of Udmurt University. Series Physics. Chemistry, 2012, vol. 1, pp. 105-108.

8. *Metodika kolichestvennogo himicheskogo analiza. Opredeleniye metallov v pit'evoy, mineral'noy, prirodnoy, stochnoy vode i v atmosfernih osadkah atomno-absorbcionnym metodom* [Method of quantitative chemical analysis. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and in atmospheric precipitation by atomic absorption method]. M-03-505-119-03. S-Petersburg.: 2005. 28 s.

9. *MU 2.1.7.730-99. Gigienicheskaya otsenka kachestva pochvy naselennykh mest* [Methodical instructions 2.1.7.730-99. Hygienic assessment of soil quality in populated areas]. Moscow, 1999. 32 p.

10. Mineev V. G., Sychev V. G., Amel'yanchik O. A., Bolysheva T. N., Gomonova N. F., Durynina E. P., Egorov B. C., Egorova E. V., Edemskaya N. L., Karpova E. A., Prizhukova V. G. Praktikum po agrokhimii. 2-e izd. [Workshop on agrochemistry. 2 nd.ed.]. Ed. V.G. Mineev. Moscow: MGU Publ., 2001. 689 p.

11. Shumilova M. A, Petrov V. G., Nabokova O. S. *Kinetika vydelenija arsenita natrija iz zagrjaznennoy pochvy* [Kinetics of sodium arsenite extraction from contaminated soil]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 4, pp. 626-632.

12. *O sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Udmurtskoy Respubliki v 2015 g.: Gosudarstvennyy doklad* [On the state and protection of the environment of the Udmurt Republic in 2015: State report]. Izhevsk: Ministerstvo prirodnykh resursov i okhrany okruzhayushchey sredy UR, Upravlenie okhrany okruzhayushchey sredy i prirodopol'zovaniya Minprirody UR Publ., 2016. 257 p.

Петров Вадим Генрихович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией Института механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: petrov@udman.ru

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник Института механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: mashumilova@mail.ru

УДК 53.043+53.09+535.4

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА СМЕЩЕНИЯ НА ФОТОТОК В Ag/Pd НАНОКОМПОЗИТНОЙ ПЛЁНКЕ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАКАЧКЕ

ЗОНОВ Р. Г., САУШИН А. С., СТЯПШИН В. М., МИХЕЕВ Г. М.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния постоянного тока смещения на форму импульсов поляризационно-ориентационного чувствительного фототока в Ag/Pd нанокомпозитных пленках при наносекундном лазерном возбуждении на длине волны 532 нм. Обнаружено, что при постоянном токе смещения в исследуемых пленках возникает не зависящая от знака угла падения дополнительная составляющая фототока, длительность импульса которой, значительно превышает длительность поляризационно-чувствительного фототока. Приведены закономерности, характеризующие влияние постоянного тока смещения на амплитуду и временную форму импульсов поляризационно-чувствительного фототока в исследуемых пленках.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Ag/Pd нанокомпозитные плёнки, поляризационно-ориентационно-чувствительный фототок, постоянный ток смещения, временная форма импульсов фототока, импульсное лазерное возбуждение.

ВВЕДЕНИЕ

Электрический ток, возникающий в материале под действием света, называется фототоком. Воздействие лазерного излучения на электропроводящие материалы может приводить к генерации фототока, амплитуда и знак которого зависят от поляризации и угла падения излучения [1, 2]. Такой фототок будем называть поляризационно-ориентационно-чувствительным фототоком (ПОЧФТ). В соответствии с [2], ПОЧФТ, возникающий на поверхности поликристаллической медной пластины, можно объяснить одновременным проявлением эффекта увлечения (ЭУ) [3, 4] и поверхностного фотогальванического эффекта (ПФГЭ) [5]. Фототок при ЭУ возникает за счёт взаимодействия носителей заряда (например, электронов) с фотонами, при котором, помимо энергии, носитель заряда также получает и импульс фотона, что может приводить к возникновению движения носителей заряда относительно решётки твёрдого тела. Фототок, возникающий за счёт ПФГЭ, обусловлен поляризационно-индуцированной анизотропией распределения фотовозбужденных электронов по квазиимпульсам и диффузностью их рассеяния на поверхности исследуемого образца. ЭУ и ПФГЭ возможны в средах без ограничения по симметрии [6]. В объёмных материалах с высокой электропроводимостью результирующий фототок, обусловленный ЭУ и ПФГЭ, существенно ослабляется за счёт внутренних токов короткого замыкания. По этой причине наблюдение ПОЧФТ в объёмных электропроводящих материалах (медь, серебро, золото) требует специальной сверхчувствительной аппаратуры. В работе [2] ПОЧФТ в медной пластине исследовался при температуре жидкого гелия с помощью сверхчувствительного **СКВИД**-магнитометра. Однако в Ag/Pd нанокомпозитных пленках с удельным поверхностным сопротивлением несколько десятков Ом на квадрат фототок ПОЧФТ может достичь уровня до 1 нА/Вт при комнатной температуре. Такой фототок можно зарегистрировать с помощью стандартных цифровых осциллографов с внутренним сопротивлением 50 Ом с чувствительностью 2 мВ/деление [7 – 9]. ПОЧФТ, возникающий при импульсном лазерном возбуждении, исследовался и в других плёночных структурах из полуметаллов и металлов [1, 10 – 13], в двумерном электронном газе [14] и в наноуглеродных плёнках [15 – 18], имеющих приемлемое значение удельного поверхностного сопротивления. Обычно ПОЧФТ, возникающий в плёночных структурах, связывают с ЭУ. При этом фототок, возникающий за счёт ЭУ в наноструктурированных

плёнках, может быть усилен за счёт возбуждения поверхностных плазмонов при определённой поляризации и геометрии эксперимента [11]. Величина вклада ПОЧФТ, возникающего за счет ПФГЭ, исследовалось в небольшом количестве работ [2, 16, 19].

Обычно фототок, возникающий за счёт ЭУ, практически безынерционен. Характерное время фотоотклика ЭУ определяется временем релаксации импульса носителей заряда, которое составляет величину 10^{-12} – 10^{-13} с (см., например, [20]). Поэтому это явление можно использовать для разработки и создания быстродействующих фотоприёмников для определения энергетических и временных параметров коротких лазерных импульсов [20 – 23] и анализаторов поляризации лазерного излучения [24, 19], работающих в видимом, среднем, дальнем ИК и субмиллиметровом диапазонах. В реальных фотоприёмниках на основе ЭУ время нарастания сигнала составляет около 1 нс, что определяется временем прохождения света через полупроводниковый образец и переходными процессами измерительной электрической цепи [20].

Между тем, исследования взаимодействия наносекундных лазерных импульсов с Ag/Pd нанокомпозитными плёнками показали, что импульсы ПОЧФТ, возникающие в этих структурах, не только не повторяют форму падающих наносекундных лазерных импульсов, но и их длительность существенно больше длительности возбуждающих импульсов света [7, 9, 25, 26]. Эксперименты, проведённые с использованием фемтосекундных лазерных импульсов показали, что длительность импульсов ПОЧФТ в Ag/Pd нанокомпозитных плёнках составляет не менее 4,8 нс [27, 28]. В то же время амплитудные и поляризационные зависимости фототока в указанных плёнках хорошо описывались ЭУ и ПФГЭ. Согласно [29], основными структурными составляющими Ag/Pd нанокомпозитных плёнок являются металлическая (твёрдый раствор Ag-Pd) и полупроводниковая (оксид палладия PdO) фазовые составляющие. Исходя из этого, в работах [27, 28] была выдвинута гипотеза о влиянии барьеров Шоттки, возможных на стыке металлических и полупроводниковых составляющих исследуемых плёнок [30], на форму импульсов ПОЧФТ. Можно предположить, что подключением источника постоянного напряжения можно уменьшить влияние барьеров Шоттки на ПОЧФТ. В связи с этим, целью данной работы является исследование влияния постоянного тока смещения на форму импульсов ПОЧФТ.

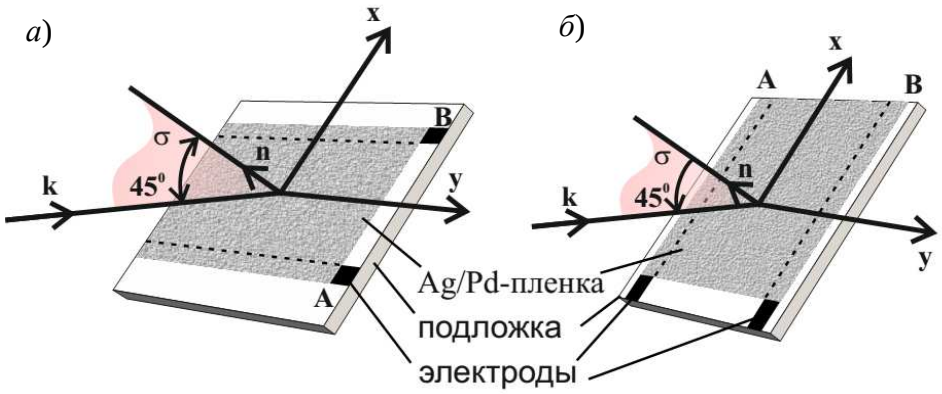
ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментов по толстоплёночной технологии [31] путём вжигания резистивной пасты на керамической подложке были изготовлены Ag/Pd резистивные плёнки размером 12,5×11 мм и толщиной ~ 10 мкм. В состав пасты входили следующие компоненты: Ag_2O – 17,78, Pd – 18,05, стекло свинцовоборосиликатное – 44,17, органическая связка – 20 вес. %. Пасту вжигали при температуре T_{bur} = 833 K в течение 40 минут. Для измерения фототока между керамической подложкой и нанокомпозитной плёнкой формировались два параллельных плёночных серебряных электрода. Сопротивление постоянному току R_{AB} между измерительными электродами составляло около 60 Ом.

Оптические и электрическая схемы экспериментов представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно. Эксперименты проводились с помощью линейно поляризованного излучения второй гармоники YAG:Nd^{3+}-лазера на длине волны 532 нм. Длительность лазерного импульса τ_p, измеренная по уровню 0,5 от максимального значения амплитуды с помощью фотоприёмника SIR-5 (ThorLabs) с быстродействием около 60 пс и широкополосного цифрового осциллографа TDS7704B (Tektronix) с полосой пропускания 7 ГГц и входным сопротивлением r = 50 Ом, составляла 13,6 нс. Энергия лазерных импульсов E_{in}, падающих на плёнку, измерялась с помощью пироэлектрического измерителя энергии ES111 через интерфейс PM100USB (ThorLabs).

Мощность лазерного излучения управлялась с помощью полуволновой пластины и поляризатора. Исследуемая плёнка была ориентирована под углом $\alpha = 45°$ к падающему пучку лазера, а измерительные электроды были ориентированы перпендикулярно к

плоскости падения (рис. 1, *а*). Таким образом, в экспериментах измерялся продольный фототок, т.е. фототок, лежащий в плоскости падения. Для исследования фототока, не связанного с ПОЧФТ, использовалась геометрия эксперимента, когда измерительные электроды ориентированы параллельно к плоскости падения (рис. 1, *б*). При такой геометрии эксперимента в соответствии с [19] и *p*- и *s*-поляризациях падающего излучения при любом угле падения ПОЧФТ не возникает.



k – волновой вектор падающего излучения, n – нормаль к поверхности пленки,
σ – плоскость падения, *A* и *B* – измерительные электроды

Рис. 1. Оптические схемы экспериментов для:
***а*) измерения продольного (электроды расположены перпендикулярно плоскости падения);**
***б*) поперечного фототоков (электроды расположены параллельно плоскости падения)**

Для возбуждения постоянного электрического тока в пленке между измерительными электродами использовался источник постоянного напряжения в виде аккумуляторной батареи (рис. 1, *б*). В экспериментах использовались аккумуляторные батареи с напряжением $\varepsilon = 3{,}7$ В. Для управления силой тока смещения I_b, определяемого по формуле $I_b = \varepsilon/(R+R_{AB})$ применялся подстроечный резистор R, состоящий из двух, первого номиналом 470 Ом для грубой установки тока и второго, номиналом 100 Ом для точной подстройки. Последовательно с резистором была подключена индуктивная нагрузка $L = 60$ μH из расчёта $\omega L >> R_{AB}$, $\omega L >> r$, где ω – ширина частотного спектра импульсов фототока. Измерительные электроды подключались к входу широкополосного цифрового осциллографа через разделительный конденсатор с емкостью $C = 1$ μФ. Характерное время $\tau = rC$ переходной цепочки удовлетворяло условию $\tau >> \tau_{hw}$, где τ_{hw} – длительность импульса фототока, измеряемая по уровню 0,5 от амплитудного значения. Это обеспечивало разделение постоянного тока смещения и импульсного фототока, возбуждаемых аккумуляторной батареей и импульсами лазера соответственно. Таким образом, осуществлялось регистрация временной формы импульсов фототока без какого-либо его искажения, вносимого разделительным конденсатором *C*.

Для проведения сравнительных экспериментов в электрическую цепь (рис. 2) вместо исследуемой плёнки подключался серийный фоторезистор (VT23N3). При этом сопротивление резистора *R* выбиралось на уровне нескольких тысяч Ом.

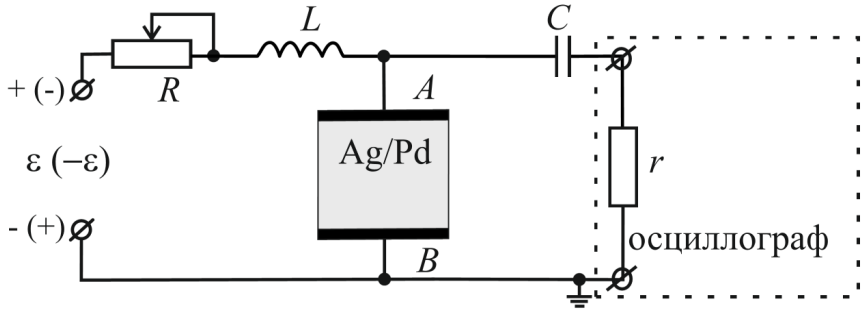


Рис. 2. Электрическая схема эксперимента

Для выявления влияния тока смещения на фототок в исследуемой пленке при лазерном облучении эксперименты проводились при нормальном падении лазерного излучения на пленку (α = 0), при котором ПОЧФТ отсутствует.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Временная форма лазерного импульса, падающего на пленку и соответствующая временная форма продольного импульса ПОЧФТ, возникающего в пленке при угле падения α = 45°, показаны на рис. 3, *а* и рис. 3, *б* соответственно. Согласно работам [7 – 9, 18, 25, 28], генерация ПОЧФТ в Ag/Pd нанокомпозитных пленках при нормальном падении лазерного излучения не возникает (рис. 3, *в*). Однако при подаче напряжения на пленку согласно электрической схеме, представленной на рис. 1, *а*, при α = 0 (нормальное падение) возникает импульс фототока (рис. 3, *г*). Его длительность на один порядок больше длительности лазерного импульса, а также длительности ПОЧФТ, возникающего в пленке, например, при α = 45°. Далее этот импульс будем называть импульсом тока смещения (ИТС). Эксперименты показали, что полярность ИТС не зависит от знака угла падения, но зависит от полярности напряжения на плёнке. На рис. 3, *г* верхняя осциллограмма ИТС получена при положительной полярности ε источника постоянного напряжения (положительный электрод аккумуляторной батареи подключен к подстрочному резистору *R*), а нижняя осциллограмма была получена при отрицательной полярности ε источника постоянного напряжения (отрицательный электрод аккумуляторной батареи подключен к подстрочному резистору *R*) в соответствии с электрической схемой, представленной на рис. 2.

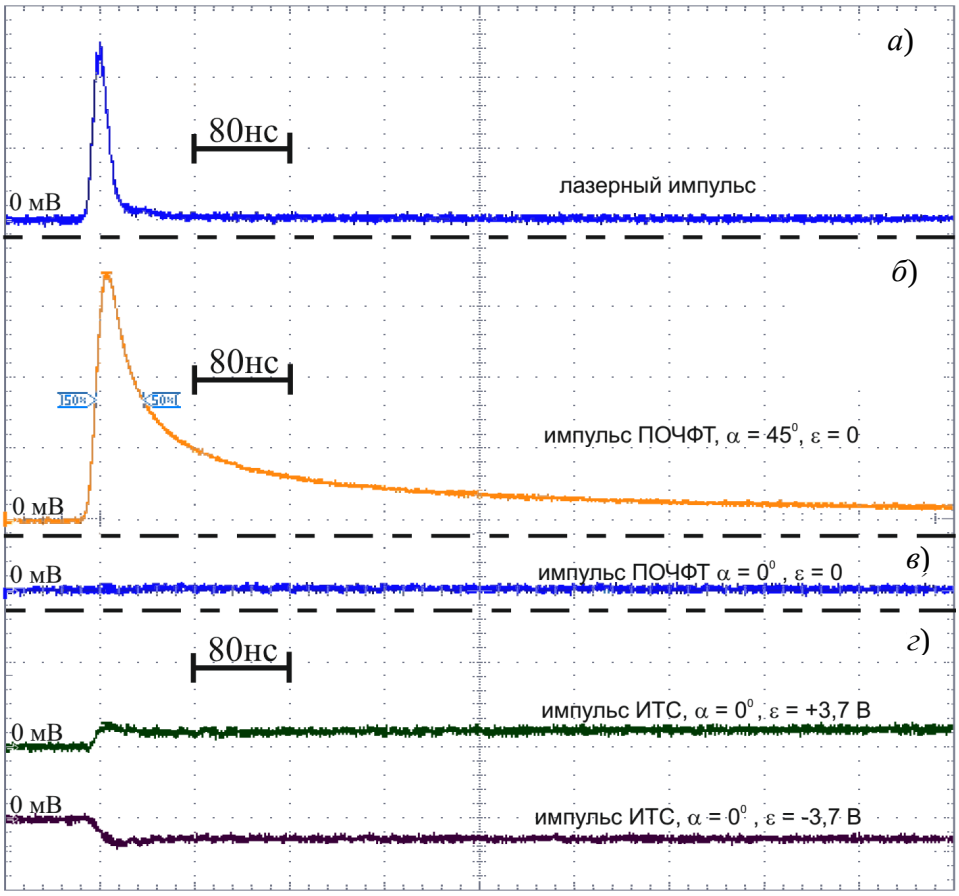


Рис. 3. Формы импульсов: *а*) форма лазерного импульса, *б*) форма импульса ПОЧФТ при α = 45°, *в*) форма импульса ПОЧФТ при α = 0, *г*) форма ИТС при α = 0 в случаях положительного и отрицательного напряжениях аккумуляторной батареи

На рис. 4 и 5 показаны зависимости коэффициента преобразования лазерной мощности $\eta_{ИТС}$ в ИТС от тока смещения I_b, протекающего через исследуемую пленку, при заданной лазерной мощности P_{in}, а также зависимость $\eta_{ИТС}$ от P_{in} при заданном значении I_b, где $\eta_{ИТС} = I/P_{in}$, $I = U_{ИТС}/r$, $U_{ИТС}$ – амплитуда напряжения ИТС, измеряемого с помощью цифрового осциллографа с входным сопротивлением r, $P_{in} = E_{in}/\tau_p$. Обе эти зависимости носят монотонно нарастающий характер по линейному закону.

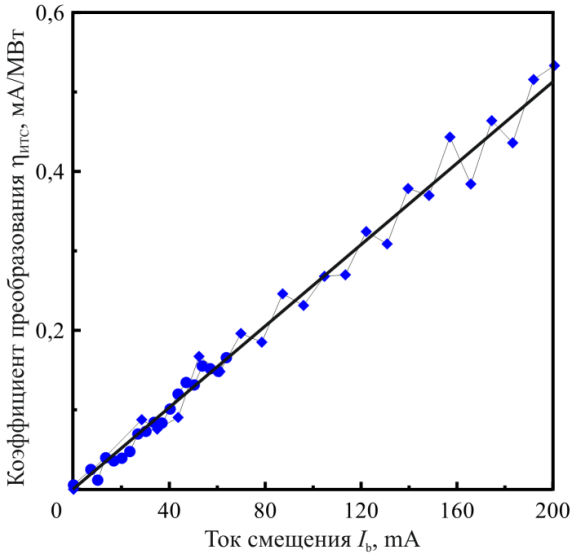


Рис. 4. Зависимость коэффициента преобразования лазерной мощности в ИТС от модуля тока смещения при мощности лазерного излучения 100 кВт (точки – эксперимент, прямая – аппроксимация)

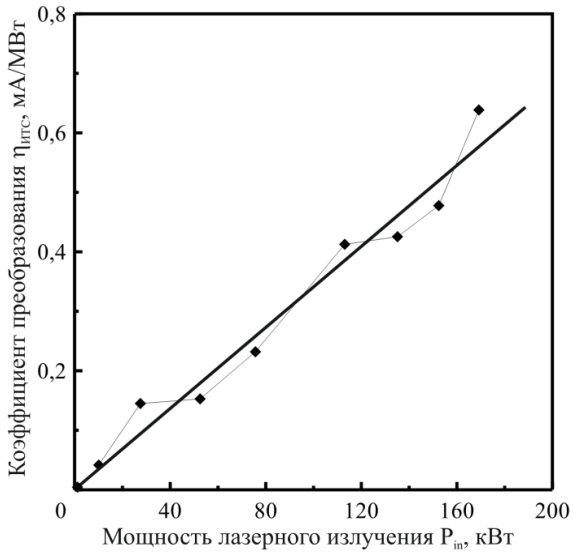


Рис. 5. Зависимость коэффициента преобразования лазерной мощности в ИТС от мощности лазерного излучения при токе смещения I_b = 40 mA (точки – эксперимент, прямая – аппроксимация)

На рис. 6 показаны временные формы ИТС, полученные при различных диаметрах лазерного пучка на пленке, но при заданной падающей мощности. Видно, что полученные импульсы практически полностью совпадают и по амплитуде, и по форме. Таким образом, ИТС зависит от мощности, но не зависит от плотности мощности падающего излучения. Дополнительные исследования показали, что при фиксированной полярности аккумуляторной батареи амплитуда и полярность ИТС также не зависит от координаты точки пленки, облучаемой узким лазерным пучком.

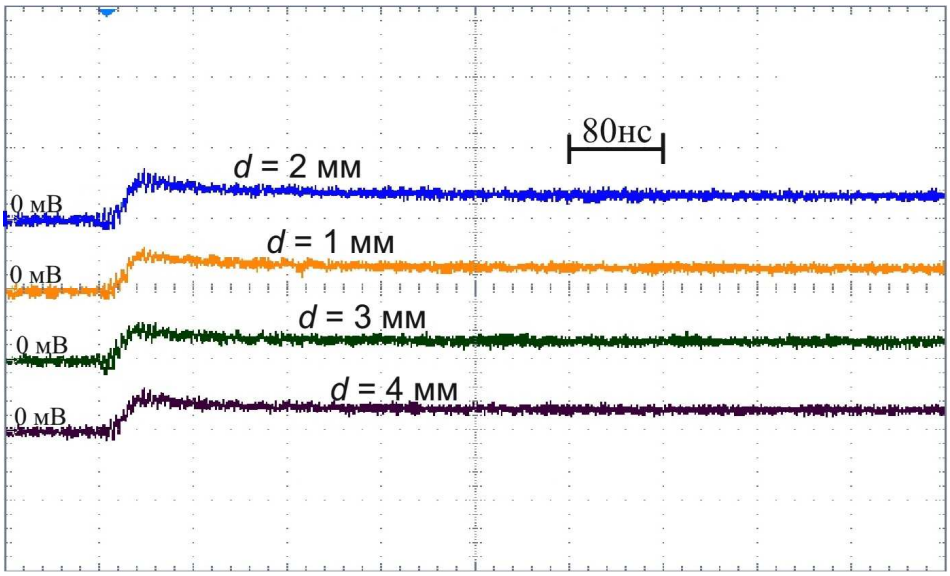


Рис. 6. Формы ИТС при различных диаметрах лазерного пятна на поверхности Ag/Pd пленки

ПОЧФТ в Ag/Pd пленках отсутствует при ориентации измерительных электродов параллельно плоскости падения при *p*- и *s*-поляризациях падающего излучения при любом угле падения (см., например, [8, 18, 32]). В связи с этим зависимость ИТС от угла падения α исследовалась для *p*-поляризованного излучения при ориентации измерительных электродов параллельно к плоскости падения. Полученный результат представлен на рис. 7. Видно, что полярность ИТС не зависит от знака угла падения, а его амплитуда практически не зависит от α.

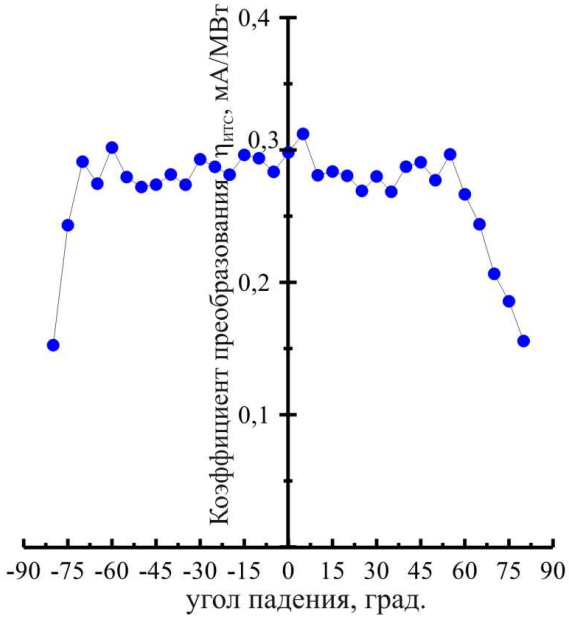


Рис. 7. Зависимость коэффициента чувствительности ИТС от угла падения α лазерного излучения на Ag/Pd пленку

Появление ИТС можно объяснить изменением сопротивления Ag/Pd пленки под действием лазерного излучения. Хорошо известно явление фотопроводимости, при котором происходит изменение электропроводности вещества при поглощении фотонов. Обычно это явление наблюдается в полупроводниковых материалах, в которых под действием света происходит появление добавочных (неравновесных) электронов (в зоне проводимости) и дырок (в валентной зоне). В результате этого электрическое сопротивление полупроводникового образца уменьшается. После выключения источника освещения электрическое сопротивление через некоторое время приобретает первоначальное значение. В нашем случае появление положительного ИТС для электрической цепи, представленной на рис. 2 (где положительный вывод аккумуляторной батареи подключен к подстроечному резистору) свидетельствует о том, что электрическое сопротивление Ag/Pd пленки во время действия импульса лазерного излучения не уменьшается, а возрастает. Это следует из анализа электрической цепи, представленной на рис. 2. Если бы сопротивление Ag/Pd пленки во время лазерного облучения уменьшалось, то на экране осциллографа можно было бы наблюдать появление отрицательного импульса. Однако в эксперименте наблюдается импульс положительной полярности (рис. 8, верхняя осциллограмма). Между тем, при подключении фоторезистора (например, VT23N3) в электрическую цепь, вместо исследуемой пленки, на экране осциллографа возникает отрицательный импульс (рис. 8, нижняя осциллограмма), обусловленный уменьшением сопротивления фоторезистора во время лазерного облучения. Уменьшение проводимости Ag/Pd пленки под действием лазерного излучения может быть связано с нагревом поверхности пленки, приводящим к увеличению поверхностного сопротивления пленки.

Следует отметить, что ИТС по своим проявлениям и физической природе отличаются от импульсов термо-ЭДС, наблюдаемых в Ag/Pd пленках под действием периодических лазерных импульсов с высокой частотой повторения [33, 34].

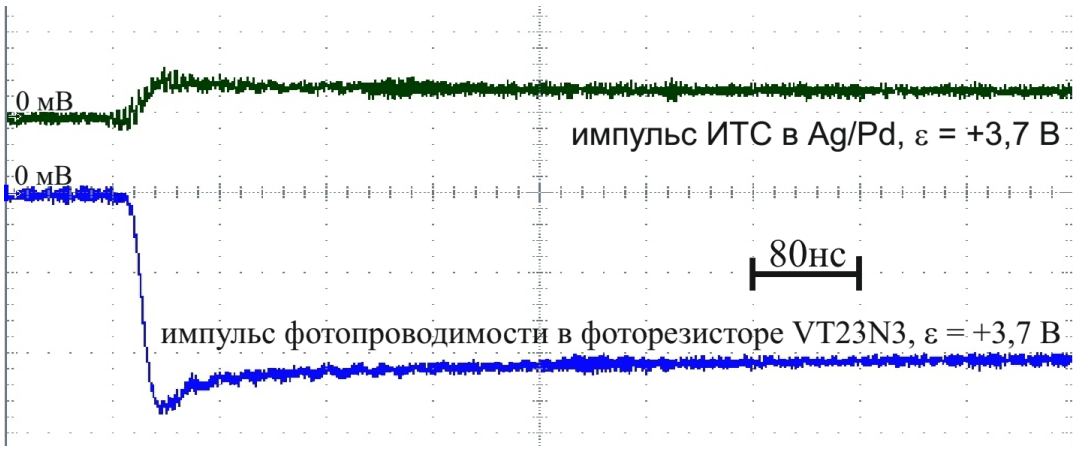


Рис. 8. Временная форма ИТС в Ag/Pd плёнке и временная форма импульса фотопроводимости в фоторезисторе VT23N3, возникающие при их облучении импульсами лазера при положительной полярности аккумуляторной батареи (см. рис. 2)

На рис. 9 представлены формы импульсов ПОЧФТ, полученные при углах падения α = 45° (рис. 9, *а*) и α = -45° (рис. 9, *б*) без подачи и с подачей постоянного положительного и отрицательного токов смещения I_b на пленку. Видно, что в случае $I_b = 0$ импульсы ПОЧФТ, полученные при α = 45° и α = -45°, имеют противоположную полярность и являются зеркально симметричными относительно оси времени *t*. Это согласуется с ранее полученными результатами по исследованию ПОЧФТ в Ag/Pd пленках [28, 32]. Однако эта симметрия нарушается при подаче тока смещения на пленку. Это объясняется наложением на импульсы ПОЧФТ импульсов ИТС, не меняющих свою полярность при изменении знака угла падения (рис. 9). В результате амплитудные значения и временные параметры (длительность, время нарастания/спада переднего фронта, а также время спада/нарастания заднего фронта) импульсов ПОЧФТ при α = ±45°, полученных при наложении постоянного напряжения на пленку заметно отличаются. Из рис. 9 ясно видно, что при α = 45° и ε = +3,7 В включение тока смещения приводит к увеличению амплитуды фототока ПОЧФТ, а при α = -45° и ε = +3,7 В подача тока смещения сопровождается уменьшением амплитуды фототока. При ε = -3,7 В изменение угла падения с +45° на -45° приводит к увеличению амплитуды импульсов ПОЧФТ.

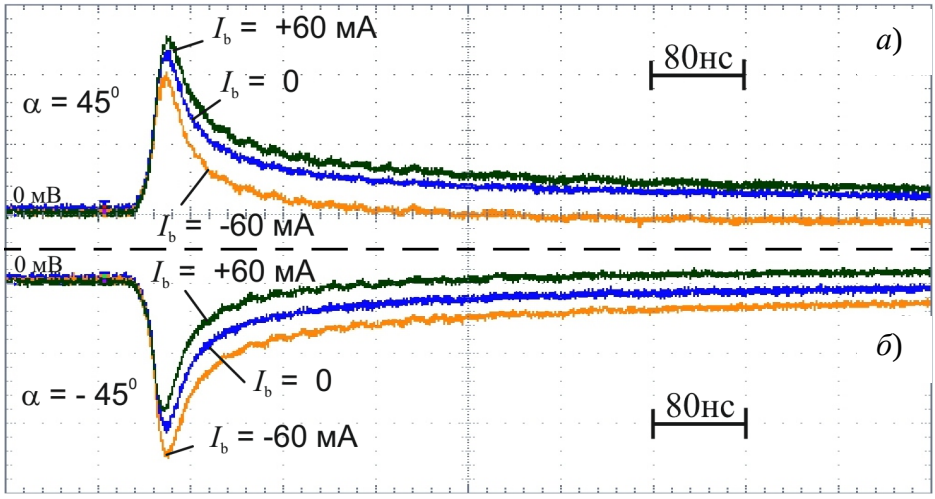


Рис. 9. Формы импульсов ПОЧФТ при угле падения лазерного излучения α = ±45°, полученные при пропускании тока смещения I_b различного номинала и полярности через Ag/Pd пленку

На рис. 10 показаны экспериментальные зависимости коэффициентов преобразования $\eta_{\text{ПОЧФТ}}$ лазерной мощности в ПОЧФТ, измеренные при $\alpha = 45°$, от постоянного тока смещения I_b, проходящего через пленку (напряжение ε аккумуляторной батареи 3,7 В), где $\eta_{\text{ПОЧФТ}} = U_{\text{ПОЧФТ}}/P_{in}$. Здесь $U_{\text{ПОЧФТ}}$ – амплитуда импульса напряжения ПОЧФТ, возникающего на экране осциллографа при облучении пленки импульсом лазера, имеющем энергию E_{in}. На рис. 11 и 12 показаны соответствующие зависимости временных параметров импульсов $\tau_{\text{ПОЧФТ}}$ поляризационно-чувствительного фототока от I_b. Видно, что при фиксированном напряжении аккумуляторной батареи $\varepsilon = 3,7$ В увеличение тока смещения в зависимости от знака угла падения может приводить либо к увеличению, либо к уменьшению времени спада импульсов ПОЧФТ (рис. 12). При этом изменение длительности и времени нарастания импульсов ПОЧФТ с увеличением тока смещения проявляется не столь явным образом. Все это наглядно демонстрирует, что постоянный ток смещения может заметно влиять на амплитуду и временную форму импульсов ПОЧФТ.

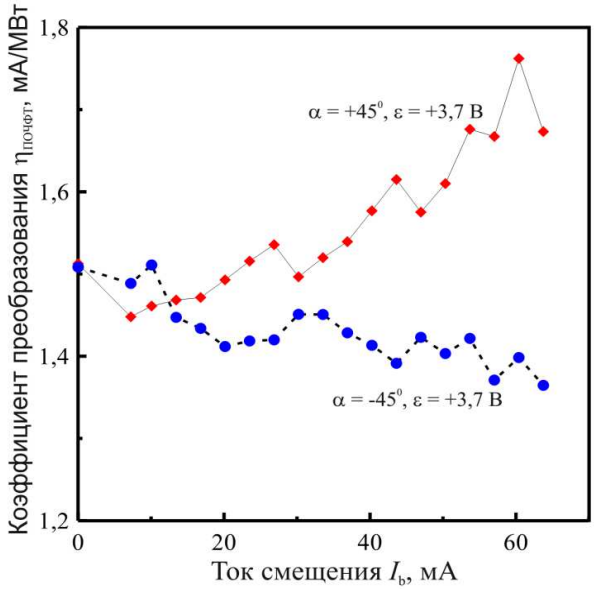


Рис. 10. Экспериментальные зависимости коэффициентов преобразования лазерной мощности в ПОЧФТ от постоянного тока смещения I_b при $\varepsilon = 3,7$ В для углов падения $\alpha = \pm 45°$

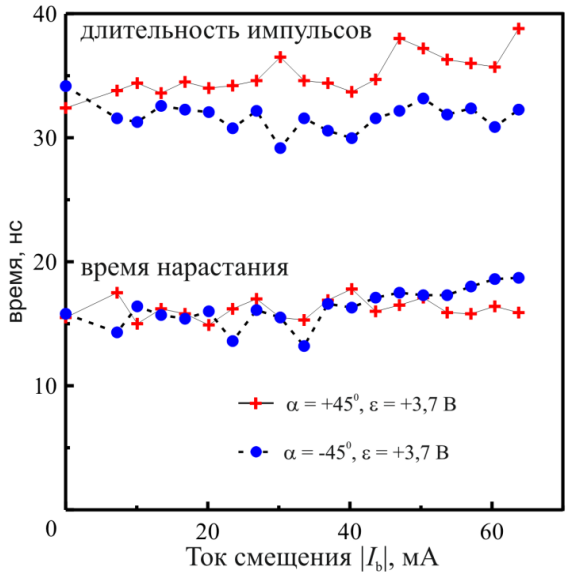


Рис. 11. Зависимости длительности и времени нарастания импульсов ПОЧФТ от постоянного тока смещения при $\varepsilon = 3,7$ В для углов падения $\alpha = \pm 45°$

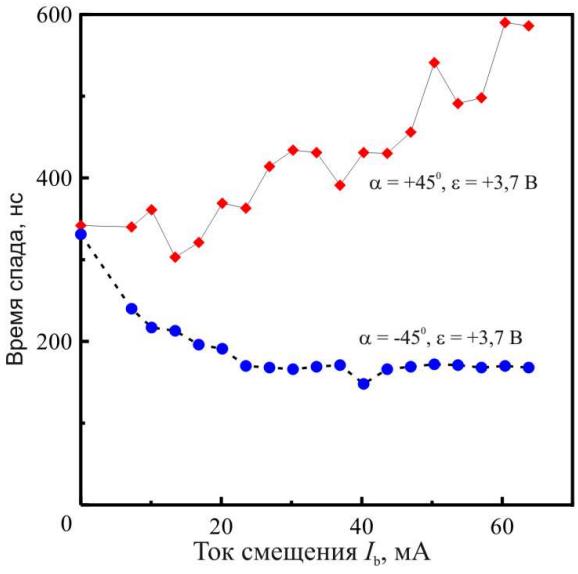


Рис. 12. Зависимости времени спада импульсов ПОЧФТ от постоянного тока смещения при $\varepsilon = 3,7$ В для углов падения $\alpha = \pm 45°$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе проведены эксперименты по исследованию влияния постоянного тока смещения на ПОЧФТ в Ag/Pd нанокомпозитной пленке при возбуждении лазерными импульсами наносекундной длительности на длине волны 532 нм. При нормальном падении излучения на пленку без тока смещения генерация ПОЧФТ отсутствует. При подаче постоянного напряжения на пленку при нормальном падении излучения на пленку возникает ИТС с крутым передним фронтом и медленно спадающим задним фронтом, определяющим его большую длительность около 500 нс. Поляризация падающего излучения и угол падения практически не влияют на амплитуду и временную форму ИТС. Полярность ИТС не зависит от знака угла падения, а определяется полярностью постоянного напряжения, приложенного к пленке. При постоянном токе смещения амплитуда ИТС возрастает с увеличением мощности падающего излучения, а при постоянной мощности падающего излучения, амплитуда ИТС возрастает с увеличением тока смещения. Импульс тока смещения не зависит от положения лазерного пятна на пленке. При наклонном падении излучения на пленку возникает импульс ПОЧФТ, на временную форму которого оказывает влияние генерация ИТС, причем, чем больше ток смещения, тем больше такое влияние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (проект № 18-10-1-29) и РФФИ (проект № 18-32-00224).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берегулин Е. В., Валов П. М., Рывкин С. М., Ярошецкий И. Д., Лискер И. С., Пукшанский А. Л. Эффект увлечения электронов светом в полуметаллах // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1977. Т. 25, № 2. С. 113-116. http://www.jetpletters.ac.ru/ps/494/article_7826.pdf

2. Gurevich V. L., Laiho R. Photomagnetism of metals. First observation of dependence on polarization of light // Physics of the Solid State, 2000, vol. 42, no. 10, pp. 1807-1812.

3. Danishevskii A. M., Kastal'skii A. A., Ryvkin S. M., and Yaroshetskii I. D. Dragging of Free Carriers by Photons in Direct Interband Transitions in Semiconductors // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1970. Т. 58, № 2. С. 544-550.

4. Gibson A. F., Kimmitt M. F., Walker A. C. Photon drag in germanium // Applied Physics Letters, 1970, vol. 17, no. 2, pp. 75-77.

5. Альперович В. Л., Белиничер В. И., Новиков В. Н., Терехов А. С. Поверхностный фотогальванический эффект в твердых телах. Теория и эксперимент для межзонных переходов в арсениде галлия // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1981. Т. 80, № 6. С. 2298-2311.

6. Glazov M. M., Ganichev S. D. High frequency electric field induced nonlinear effects in graphene (review) // Physics Reports, 2014, vol. 535, no. 3, pp. 101-138.

7. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Александров В.А. Светоиндуцированная ЭДС в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в Журнал технической физики. 2010. Т. 36, № 14. С. 79-87.

8. Михеев Г. М., Александров В. А., Саушин А. С. Наблюдение циркулярного фотогальванического эффекта в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в Журнал технической физики. 2011. Т. 37, № 12. С. 16-24.

9. Михеев Г.М., Саушин А.С., Зонов Р.Г., Стяпшин В.М. Спектральная зависимость циркулярного фототока в серебро-палладиевых резистивных пленках // Письма в Журнал технической физики. 2014. Т 40, № 10. С. 37-45.

10. Vengurlekar A. S., Ishihara T. Surface plasmon enhanced photon drag in metal films // Applied Physics Letters, 2005, vol. 87, no. 9, pp. 091118.

11. Noginova N., Rono V., Bezares F. J., Caldwell J. D. Plasmon drag effect in metal nanostructures // New Journal of Physics, 2013, vol. 15, no. 11, pp. 113061.

12. Akbari M., Onoda M., Ishihara T. Photo-induced voltage in nano-porous gold thin film // Optics Express, 2015. vol. 23, no. 2, pp. 823-832.

13. Akbari M., Ishihara T. Polarization dependence of transverse photo-induced voltage in gold thin film with random nanoholes // Optics Express, 2017, vol. 25, no. 3, pp. 2143-2152.

14. Берегулин Е.В., Воронов П.М., Иванов С.В., Копьев П. С., Ярошецкий И. Д. Обнаружение увлечения двумерных электронов светом дальнего инфракрасного диапазона // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1994. Т. 59, № 2. С. 83-85. http://www.jetpletters.ac.ru/ps/317/article_5037.pdf

15. Karch J., Olbrich P., Schmalzbauer M., Zoth C., Brinsteiner C., Fehrenbacher M., Wurstbauer U., Glazov M. M., Tarasenko S. A., Ivchenko E. L., Weiss D., Eroms J., Yakimova R., Lara-Avila S., Kubatkin S.,

Ganichev S. D. Dynamic Hall Effect Driven by Circularly Polarized Light in a Graphene Layer // Physical Review Letters, 2010, vol. 105, no. 22, pp. 227402.

16. Obraztsov P. A., Mikheev G. M., Garnov S. V., Obraztsov A. N., Svirko Yu. P. Polarization-sensitive photoresponse of nanographite // Applied Physics Letters, 2011, vol. 98, no. 9, pp. 1-4.

17. Mikheev G. M., Nasibulin A. G., Zonov R. G., Kaskela A., Kauppinenet E. I. Photon-drag effect in single-walled carbon nanotube films // Nano Letters, 2012, vol. 12, no. 1, pp. 77-83.

18. Mikheev K. G., Saushin A. S., Zonov R. G., Nasibulin A. G., Mikheev G. M. Photon-drag in single-walled carbon nanotube and silver-palladium films: The effect of polarization // Jurnal Nanophotonics, 2016, vol. 10, no. 1, pp. 0125051-9.

19. Михеев Г. М., Стяпшин В. М. Нанографитовый анализатор поляризации лазерного излучения // Приборы и техника эксперимента. 2012. № 1. С. 93-97.

20. Валов П. М., Гончаренко К. В., Марков Ю. В., Першин В. В., Рывкин С. М., Ярошецкий И. Д. Приборы для регистрации излучения импульсных ИК лазеров на основе эффекта увлечения светом носителей заряда в полупроводниках // Квантовая электроника. 1977. Т. 4, № 1. С. 95-102.

21. Garate E., Cook R., Shaughnessy C., Boudreaux G., Walsh J. A broadband photon drag detector for pulsed, high-power radiation detection // International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 1986, vol. 7, no. 12, pp. 1827-1833.

22. Sigg H., Graf S., Kwakernaak M. H., Margotte B., Erni D., Van Son P., Köhler K. Ultrafast photon drag detector for intersubband spectroscopy // Superlattices and Microstuctures, 1996, vol. 19, № 2, pp. 105-114.

23. Alaruri S. D. Construction of a photon drag detector for evaluating the performance of a CO_2 laser amplifier // Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2014, vol. 125, no. 17, pp. 4964-4967.

24. Андрианов А. В., Берегулин Е. В., Ганичев С. Д., Глух К. Ю., Ярошецкий И. Д. Быстродействующий измеритель поляризационных характеристик импульсного лазерного ИК и субмиллиметрового излучения // Письма в Журнал технической физики. 1988. Т. 14, № 14. С. 1326-1329.

25. Михеев Г. М., Саушин А. С., Ванюков В. В. Фототок в резистивных пленках Ag/Pd, зависящий от знака циркулярной поляризации ИК лазерного излучения // Квантовая электроника. 2015. Т. 45, № 7. С. 635-639.

26. Mikheev G. M., Saushin A. S., Styapshin V. M., Svirko Y. P. Interplay of the photon drag and the surface photogalvanic effects in the metal-semiconductor nanocomposite // Scientific Reports, 2018, vol. 8, pp. 8644-11.

27. Mikheev G. M., Saushin A. S., Vanyukov V. V., Mikheev K. G. and Svirko Yu. P. Femtosecond circular photon drag effect in the Ag/Pd nanocomposite // Nanoscale Research Letters, 2017, vol. 12(39), pp. 1-7.

28. Михеев Г. М., Саушин А. С., Ванюков В. В., Михеев К. Г., Свирко Ю. П. Циркулярный фототок в резистивных пленках Ag/Pd при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами // Физика твердого тела. 2016. Т. 58, № 11. С. 2262–2268.

29. Михеев Г. М., Саушин А. С., Гончаров О. Ю., Дорофеев Г. А., Гильмутдинов Ф. З., Зонов Р. Г. Влияние температуры вжигания на фазовый состав , фотовольтаический отклик и электрические свойства резистивных Ag/Pd пленок // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, № 11. С. 2212-2218.

30. Александров В. А. Поверхностная теромоэдс в серебро-палладиевых толстопленочных резисторах // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и Химия. 2012. № 4. С. 18–21.

31. Larry J., Rosenberg R., Uhler R. Thick-film Technology: An Introduction to the Materials // IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1980, vol. 3, no. 2, pp. 211-225.

32. Саушин А. С., Михеев Г. М. Влияние поляризации излучения на параметры фотовольтаических импульсов в наноструктурированных серебро-палладиевых резистивных плёнках // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 1. С. 127-137.

33. Калюжный Д. Г., Александров В. А. Применение наноструктурированных серебро-палладиевых резистивных пленок для точного позиционирования фокусированного лазерного излучения // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 3. С. 102-104. https://doi.org/10.7868/S0032816215020196

34. Александров В. А. Термо-ЭДС в Ag-Pd толстопленочных резисторах при воздействии сфокусированным излучением полупроводникового лазера // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19, № 1. С. 129-139.

INFLUENCE OF CONSTANT DISPLACEMENT CURRENT ON PULSED LASER INDUCED PHOTOCURRENT IN Ag/Pd NANOCOMPOSITE FILM

Zonov R. G., Saushin A. S., Styapshin V. M., Mikheev G. M.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

SUMMARY. In electrically conducting film structures under pulsed laser excitation, it is possible to observe the generation of a photocurrent, which depends on the polarization and direction of the incident wavevector according to unique laws of considerable interest from the point of view of development and creation of devices for use in photonics and optoelectronics. One such material is silver-palladium (Ag/Pd) nanocomposite films that have well-developed

fabrication techniques. The main structural components of Ag/Pd nanocomposite films are nanocrystallites of a semiconductor palladium oxide (PdO) and an Ag-Pd metal solid solution. Simultaneous presence of semiconductor and metal components ensures the generation of photocurrent in these films, due to the photon drag effect and the surface photogalvanic effect, in a wide spectral range. The pulses of the photocurrent in Ag/Pd nanocomposite films arising due to these effects are considerably longer than the duration of the excitation laser pulses. In this paper, we present the results of experimental studies of the effect of a direct bias current on the shape of the pulses of a polarization-orientation sensitive photocurrent in Ag/Pd nanocomposite films under nanosecond laser excitation at a wavelength of 532 nm. It is found that at a constant bias current, an additional photocurrent component independent of the sign of the angle of incidence arises in the films under study. The pulse duration of this component considerably exceeds the duration of the pulse of the polarization-sensitive photocurrent. Dependences characterizing the effect of a direct bias current on the magnitudes and temporal profiles of the pulses of the polarization-sensitive photocurrent in the investigated films are reported.

KEYWORDS: Ag/Pd nanocomposite films, photocurrent, pulse duration, the effect of a direct bias current.

REFERENCES

1. Beregulin E. V., Valov P. M., Ryvkin S. M., Yaroshetskii I. D., Lisker I. S., Pukshanskii A. L. Dragging of electrons by light in semimetals. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 1977, vol. 25, iss. 2, pp. 101-104. http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1388/article_21068.pdf

2. Gurevich V. L., Laiho R. Photomagnetism of metals. First observation of dependence on polarization of light. *Physics of the Solid State*, 2000, vol. 42, no. 10, pp. 1807-1812. https://doi.org/10.1134/1.1318868

3. Danishevskii A. M., Kastal'skii A. A., Ryvkin S. M., and Yaroshetskii I. D. Dragging of Free Carriers by Photons in Direct Interband Transitions in Semiconductors. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1970, vol. 31, no. 2, pp. 292-295. http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_031_02_0292.pdf

4. Gibson A. F., Kimmitt M. F., Walker A. C. Photon drag in germanium. *Applied Physics Letters*, 1970, vol. 17, no. 2, pp. 75-77. https://doi.org/10.1063/1.1653315

5. Al'perovich V. L., Belinicher V. I., Novikov V. N., Terekhov A.S. Surface photovoltaic effect in solids. Theory and experiment for interband transitions in gallium arsenide. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1981, vol. 53, no. 6, pp. 1201-1208. http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_053_06_1201.pdf

6. Glazov M. M., Ganichev S. D. High frequency electric field induced nonlinear effects in graphene (review). *Physics Reports*, 2014, vol. 535, no. 3, pp. 101-138. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.10.003

7. Mikheev G. M., Zonov R. G., Aleksandrov V. A. Light-induced EMF in silver-palladium film resistors. *Technical Physics Letters*, 2010, vol. 36, iss. 7, pp. 675-678. https://doi.org/10.1134/S1063785010070278

8. Mikheev G. M., Aleksandrov V. A., Saushin A. S. Circular photogalvanic effect observed in silver-palladium film resistors. *Technical Physics Letters*, vol. 37, iss. 6, pp. 551-555. https://doi.org/10.1134/S1063785011060253

9. Mikheev G. M., Saushin A. S., Zonov R. G., Styapshin V. M. Spectral dependence of circular photocurrent in silver-palladium resistive films. *Technical Physics Letters*, 2014, vol. 40, iss. 5, pp. 424-428. https://doi.org/10.1134/S1063785014050216

10. Vengurlekar A. S., Ishihara T. Surface plasmon enhanced photon drag in metal films. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, no. 9, pp. 091118. https://doi.org/10.1063/1.2037851

11. Noginova N., Rono V., Bezares F. J., Caldwell J. D. Plasmon drag effect in metal nanostructures. *New Journal of Physics*, 2013, vol. 15, no. 11, pp. 113061. doi:10.1088/1367-2630/15/11/113061

12. Akbari M., Onoda M., Ishihara T. Photo-induced voltage in nano-porous gold thin film. *Optics Express*, 2015. vol. 23, no. 2, pp. 823-832. https://doi.org/10.1364/OE.23.000823

13. Akbari M., Ishihara T. Polarization dependence of transverse photo-induced voltage in gold thin film with random nanoholes. *Optics Express*, 2017, vol. 25, no. 3, pp. 2143-2152. https://doi.org/10.1364/OE.25.002143

14. Beregulin E. V., Voronov P. M., Ivanov S. V., Kop'ev P. S., Yaroshetskii I. D. Experimental observation of drag of 2D electrons by far-IR light. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 1994, vol. 59, iss. 2, pp. 85-88. http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1296/article_19570.pdf

15. Karch J., Olbrich P., Schmalzbauer M., Zoth C., Brinsteiner C., Fehrenbacher M., Wurstbauer U., Glazov M. M., Tarasenko S. A., Ivchenko E. L., Weiss D., Eroms J., Yakimova R., Lara-Avila S., Kubatkin S., Ganichev S. D. Dynamic Hall Effect Driven by Circularly Polarized Light in a Graphene Layer. *Physical Review Letters*, 2010, vol. 105, no. 22, pp. 227402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.227402

16. Obraztsov P. A., Mikheev G. M., Garnov S. V., Obraztsov A. N., Svirko Yu. P. Polarization-sensitive photoresponse of nanographite. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, no. 9, pp. 1-4. https://doi.org/10.1063/1.3559928

17. Mikheev G. M., Nasibulin A. G., Zonov R. G., Kaskela A., Kauppinenet E. I. Photon-drag effect in single-walled carbon nanotube films. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 1, pp. 77-83. doi:10.1021/nl203003p

18. Mikheev K. G., Saushin A. S., Zonov R. G., Nasibulin A. G., Mikheev G. M. Photon-drag in single-walled carbon nanotube and silver-palladium films: The effect of polarization. *Jurnal Nanophotonics*, 2016, vol. 10, no. 1, pp. 0125051-9. https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.012505

19. Mikheev G. M., Styapshin V. M. Nanographite analyzer of laser polarization. *Instruments and Experimental Techniques*, 2012, vol. 55, no. 1, pp. 85-89. https://doi.org/10.1134/S0020441211060182

20. Valov P. M., Goncharenko K. V., Markov Yu. V., Pershin V. V., Ryvkin S. M. and Yaroshetskiĭ I. D. Instruments for detection of infrared laser radiation pulses based on the photon drag of carriers in semiconductors. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 1977, vol. 7, no. 1, pp. 50-57. http://dx.doi.org/10.1070/QE1977v007n01ABEH008811

21. Garate E., Cook R., Shaughnessy C., Boudreaux G., Walsh J. A broadband photon drag detector for pulsed, high-power radiation detection. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1986, vol. 7, no. 12, pp. 1827-1833. https://doi.org/10.1007/BF01011990

22. Sigg H., Graf S., Kwakernaak M. H., Margotte B., Erni D., Van Son P., Köhler K. Ultrafast photon drag detector for intersubband spectroscopy. *Superlattices and Microstuctures*, 1996, vol. 19, № 2, pp. 105-114. https://doi.org/10.1006/spmi.1996.0013

23. Alaruri S. D. Construction of a photon drag detector for evaluating the performance of a CO_2 laser amplifier. *Optik – International Journal for Light and Electron Optics*, 2014, vol. 125, no. 17, pp. 4964-4967. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.04.017

24. Andrianov A. V., Beregulin E. V., Ganichev S. D., Glukh K. Yu., Yaroshetskiy I. D. Bystrodeystvuyushchiy izmeritel' polyarizatsionnykh kharakteristik impul'snogo lazernogo IK i submillimetrovogo izlucheniya [A fast instrument for measuring polarization characteristics of pulsed IR and submillimeter laser emission]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics Letters], 1988, vol. 14, no. 14, pp. 1326-1329.

25. Mikheev G. M., Saushin A. S. and Vanyukov V. V. Helicity-dependent photocurrent in the resistive Ag/Pd films excited by IR laser radiation. *Quantum Electronics*, 2015, vol. 45, no. 7, pp. 635-639. https://doi.org/10.1070/QE2015v045n07ABEH015783

26. Mikheev G. M., Saushin A. S., Styapshin V. M., Svirko Y. P. Interplay of the photon drag and the surface photogalvanic effects in the metal-semiconductor nanocomposite. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, pp. 8644-11. https://doi.org/10.1038/s41598-018-26923-2

27. Mikheev G. M., Saushin A. S., Vanyukov V. V., Mikheev K. G. and Svirko Yu. P. Femtosecond circular photon drag effect in the Ag/Pd nanocomposite. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12(39), pp. 1-7. https://doi.org/10.1186/s11671-016-1771-4

28. Mikheev G. M., Saushin A. S., Mikheev K. G., Vanyukov V. V., Svirko Y. P. Circular photocurrent in Ag/Pd resistive films upon excitation by femtosecond laser pulses. *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, no. 11, pp. 2345-2352. https://doi.org/10.1134/S106378341611024X

29. Mikheev G. M., Saushin A. S., Zonov R. G., Goncharov O. Y., Dorofeev G. A., Gil'mutdinov F. Z. Effect of the burning temperature on the phase composition, photovoltaic response, and electrical properties of Ag/Pd resistive films. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 11, pp. 2286-2293. https://doi.org/10.1134/S1063783414110195

30. Aleksandrov V. A. Poverkhnostnaya teromoeds v serebro-palladievykh tolstoplenochnykh rezistorakh [The surface thermoemf in silver-palladium thick-film resistors]. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya Fizika i Khimiya* [Bulletin of the Udmurt University. Series Physics and Chemistry], 2012, no. 4, pp. 18-21.

31. Larry J., Rosenberg R., Uhler R. Thick-film Technology: An Introduction to the Materials. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1980, vol. 3, no. 2, pp. 211-225. https://doi.org/10.1109/TCHMT.1980.1135609

32. Saushin A. C., Mikheev G. M. Vliyanie polyarizatsii izlucheniya na parametry fotovol'taicheskikh impul'sov v nanostrukturirovannykh serebro-palladievykh rezistivnykh plenkakh [Effect of polarization on the parameters of photovoltaic pulses in nanostructured silver-palladium resistive films]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2013, vol. 15, no. 1, pp. 127-137.

33. Kalyuzhnyi D. G., Aleksandrov V. A. Application of nanostructured silver-palladium resistive films for accurate positioning of focused laser radiation. *Instruments and Experimental Techniques*, 2015, vol. 58, no. 3, pp. 410-412. https://doi.org/10.1134/S0020441215020190

34. Aleksandrov V. A. Termo-EDS v Ag-Pd tolstoplenochnykh rezistorakh pri vozdeystvii sfokusirovannym izlucheniem poluprovodnikovogo lazera [Thermo-EMF in the Ag-Pd thick-film resistors when exposed to the focused radiation of a semiconductor laser]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 1, pp. 129-139.

Зонов Руслан Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории лазерных методов исследований, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: znv@udman.ru

Саушин Александр Сергеевич, научный сотрудник лаборатории лазерных методов исследований, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: 56-i@mail.ru

Стяпшин Василий Михайлович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории лазерных методов исследований, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: vms@udman.ru

Михеев Геннадий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории лазерных методов исследований, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: mikheev@udman.ru

УДК 621.385.833

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ КООРДИНАТНОЙ ПРИВЯЗКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНООБЪЕКТОВ ДЕСКРИПТОРАМИ РАЗМЕРОВ И УГЛОВ ПОВОРОТА ОСОБЫХ ТОЧЕК

ГУЛЯЕВ П. В., ШЕЛКОВНИКОВ Ю. К., ТЮРИКОВ А. В., ЕГОРОВ С. Ф.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В статье рассмотрено применение детектора кривизны поверхности для координатной привязки перекрывающихся изображений. Описана обработка изображения детектором и выделение особых точек. Представлен алгоритм координатной привязки изображений, основанный на вычисление смещения и угла поворота пар особых точек равной длины. Показано, что определение схожести только на основе равенства длин пар может приводить к ошибкам координатной привязки. Описаны причины и способы обнаружения этих ошибок. Установлено, что при высокой плотности особых точек решающий вклад в ошибку вносят короткие пары с отличными от нуля углами поворота. Предложено увеличить информативность описания пар особых точек за счет показателей кривизны поверхности на их концах. Кроме того, предложено фильтровать пары с отличными от нуля углами поворота, если изображения получены после ортогонального смещения образца или поля зрения микроскопа. Представлены результаты работы алгоритма координатной привязки с увеличенной информативностью описания особых точек.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанобъекты, перекрывающиеся изображения, координатная привязка, сканирующий зондовый микроскоп.

ВВЕДЕНИЕ

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) является одним из наиболее распространенных инструментов исследования наноразмерных объектов [1 – 2]. При этом наиболее существенным недостатком СЗМ является ограниченное поле зрения, которое обычно составляет единицы – десятки микрометров. При необходимости получения изображений, размер которых существенно превосходит поле зрения микроскопа, получают серию перекрывающихся кадров [1]. Траектория передвижения кадров может быть фиксированной (например, змейка) либо следящей. Для учета влияния ошибок позиционирования, дрейфов конструкции при смещении кадров необходимо формирование единой системы координат для всей серии изображений, которая может быть организована посредством координатной привязки изображений (вычисление смещения и угла поворота) друг к другу. Использование для этих целей методов обработки изображений вместо аппаратных датчиков позволит учесть температурные дрейфы, гистерезис пьезокерамики и другие параметры, неконтролируемые датчиками при смещении кадра микроскопа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для вычисления реального смещения двух перекрывающихся изображений в настоящей работе предлагается использовать метод статистической дифференциации изображений [1], относящийся к классу скоростных алгоритмов работающих без априорной информации о смещении [3]. В методе статистической дифференциации выделяются особые точки изображений, привязанные к характерным элементам СЗМ-изображения. Пары этих точек определяют взаимную ориентацию изображений. Пары в простейшем случае описываются с помощью дескриптора $\{(x_1,y_1), (x_2,y_2), l\}$, представляющего собой координаты концов (x_1,y_1), (x_2,y_2) и длину l соединяющего точки отрезка. Для каждой пары точек, образующих отрезки равной длины, методами машинной графики определяются смещение и угол поворота. Полученные величины определяют координаты элемента гистограмм, который увеличивается на 1. Гистограмма смещения представляет собой двумерный массив,

размерность которого равна удвоенному размеру изображения в пикселях, а гистограмма поворота – одномерный массив, индексы которого соответствуют углам поворота от -90º до 90º. При большом количестве особых точек в гистограммах имеются отчетливо различимые максимумы, координаты которых определяют параметры ориентации изображений. Для выделения особых точек в методе статистической дифференциации использовался корреляционный анализ изображения с эталоном особой точки. Такой анализ показал хорошие результаты на отчетливых изображениях частиц. При множественном наложении контуров частиц или элементов рельефа друг на друга возникают существенные ошибки [4]. В этом случае для выделения особых точек целесообразно использовать детекторы кривизны поверхности [5], достоинствами которых является:

- определение кривизны поверхности;
- широкие возможности настроек чувствительности к элементам фона и рельефа;
- нечувствительность к изменениям функции яркости, вызванными помехами и естественным различием рельефа двух совмещаемых изображений.

Тем не менее, как показали исследования [4], при выделении особых точек с помощью детекторов из анализа необходимо исключать слишком длинные пары особых точек, заведомо не умещающихся в область перекрытия изображений, и пары, образованные элементами фонового рельефа. В настоящей работе предлагается увеличить информационную емкость дескриптора пары особых точек и использовать при ее описании показатель кривизны поверхности. Кроме того, если при получении перекрывающихся изображений применялось ортогональное смещение поля зрения, то в дескриптор может быть внесен угол поворота пары, что позволит дополнительно повысить достоверность координатной привязки.

АЛГОРИТМ КООРДИНАТНОЙ ПРИВЯЗКИ С ДЕСКРИПТОРОМ КРИВИЗНЫ

Схема вычисления кривизны поверхности с использованием сферического детектора представлена на рис. 1. Каждое из перекрывающихся изображений Z_0 и $Z^{/}$ обрабатывается детектором кривизны.

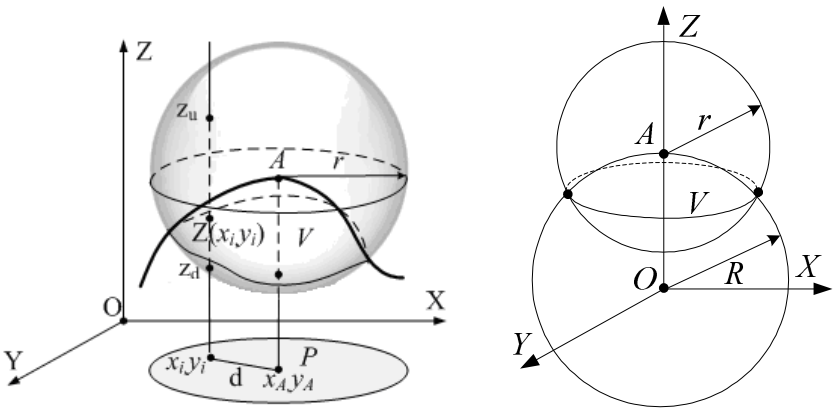


Рис. 1. Схема сферического детектора кривизны

Для этого вдоль поверхности $Z(x, y)$ (рис. 1) перемещается центр сферы небольшого радиуса r (радиус детектора). Если обозначить объем части рельефа, заключенной внутри этой сферы через V и аппроксимировать этот объем другой сферой с радиусом R, тогда кривизна поверхности может быть оценена следующим выражением:

$$R = \frac{3\pi r^4}{4(3V - 2\pi r^3)},$$

где значение V определяется по приближенной формуле вычисления интеграла:

$$V = \iiint_V dv \approx \sum_{x_i, y_i \in P} \sum f(x_i, y_i),$$

где P – проекция сферы детектора на плоскость XY. Для каждой точки из окрестности P с координатами x_i,y_i находятся высота рельефа $Z(x_i,y_i)$, верхняя z_u и нижняя z_d координаты пересечения со сферой r. Для выпуклых поверхностей $z_d < Z(x_i,y_i) < z_u$ значение подынтегральной функции $f(x_i,y_i)$ принимается равным $Z(x_i,y_i) - z_d$.

Блок-схема алгоритма координатной привязки с использованием предложенного дескриптора представлена на рис. 2.

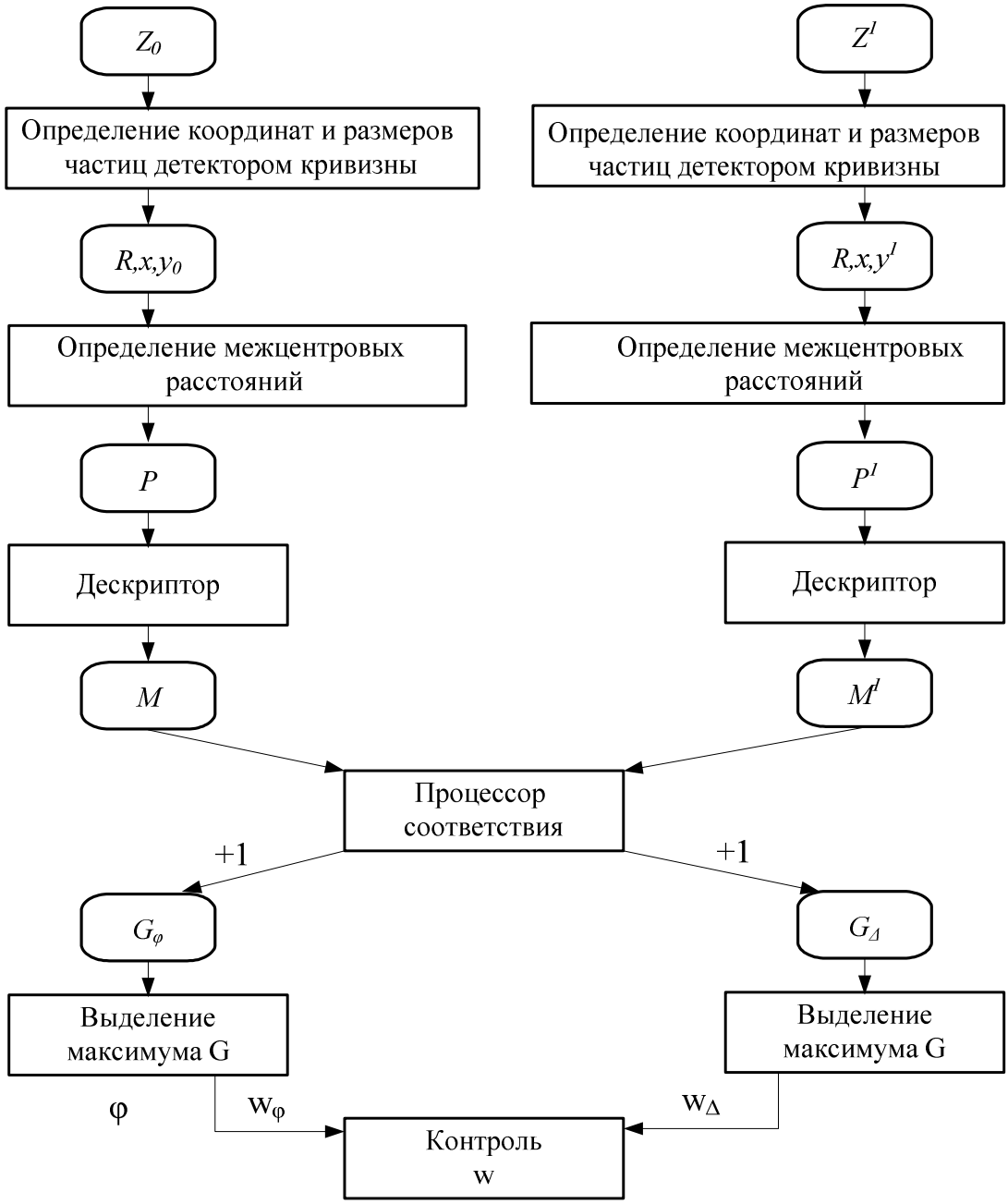


Рис. 2. Блок-схема алгоритма координатной привязки изображений с использованием детектора частиц

После обработки детектором точки локальных экстремумов функции кривизны $R(x,y)$ формируют множества P и P^l пар, которые сортируются по длине и образуют два массива M и M^l дескрипторов. Индекс ячейки массива при этом соответствует показателю длины в дескрипторе пары особых точек. Процессор соответствия выделяет в массивах M и M^l схожие пары точек и для них вычисляет смещение и угол поворота, значения которых локализуют инкрементируемые ячейки гистограмм. После обработки всех пар осуществляется поиск ячеек максимумов гистограмм, координаты которых определяют результат координатной привязки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показала практика, используемый метод статистической дифференциации крайне чувствителен к фоновым элементам изображения [4, 5], шумам, помехам.

Результаты работы алгоритма представлены на рис. 3. Вверху расположены анализируемые изображения, на которых крестиками отмечены особые точки. Внизу располагаются:

- двумерная гистограмма смещения (*x*:-256..256, *y*:-256..256 пикселей), в которой точками отмечены экстремумы гистограммы смещений, а крестиком – максимум, соответствующий искомому смещению;
- одномерная (от -90º до 90º) гистограмма угла поворота.

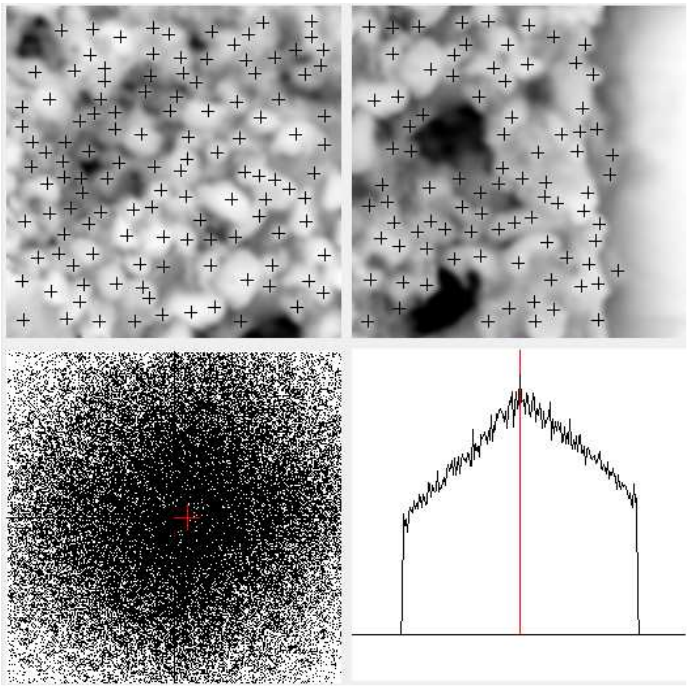


Рис. 3. Результаты координатной привязки перекрывающихся (нижней правой частью левого изображения и верхней левой частью правого изображения) изображений

Гистограмма смещения показала, что смещение по оси X составило 20 пикселей, по оси Y 1 пиксель, амплитуда основного пика гистограммы смещения составила 17 единиц. Из полученных результатов следует, что при невысокой степени перекрытия изображений множество элементов рельефа поверхности привело к ошибке определения смещения. Появление ошибки объясняется тем, что при высокой плотности особых точек существенный вклад в ошибочный результат вносят схожие короткие пары особых точек. Это происходит из-за недостаточности информации об особых точках, записанной в дескрипторе паре точек. Оценим результат координатной привязки изображений с использованием в дескрипторе радиуса кривизны поверхности в особых точках. В этом случае дескриптор пары будет выглядеть следующим образом $\{(x_1,y_1),R_1,(x_2,y_2), R_1,R_2,l\}$. Процессор соответствия в таком случае кроме равенства длин пар на изображениях проверяет на истинность условие:

$$\left(\left|R_1 - R_i + R_2 - R_j\right| < 2t\right) and \left(\left(\left(\left|R_1 - R_i\right| < t\right) and \left(\left|R_2 - R_j\right| < t\right)\right) or \left(\left(\left|R_1 - R_j\right| < t\right) and \left(\left|R_2 - R_i\right| < t\right)\right)\right), \quad (1)$$

где R_1, R_2 – радиусы кривизны пары особых точек первого изображения; R_i, R_j – радиусы кривизны пары особых точек второго изображения; t – допуск. При формировании гистограммы смещения только с учетом пар, соответствующих условию (1), результат вычисления смещения (для изображений на рис. 3) составит по оси X 124 пикселя, по оси Y 162 пикселя (рис. 4). Амплитуда максимума гистограммы при этом составила 15 единиц, а общее количество экстремумов ожидаемо снизилось.

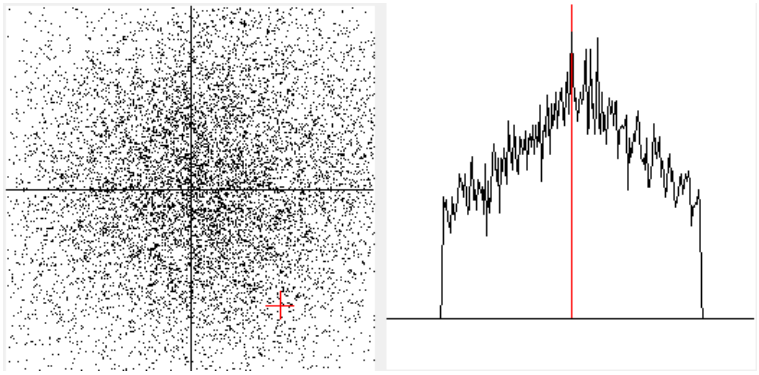


Рис. 4. Гистограммы смещения и поворота с параметрами кривизны в дескрипторе

Идентичные результаты получаются, если из анализа исключить пары особых точек с отличным от нуля углом поворота (рис. 5), что продиктовано тем, что изображения получены после смещения по двум ортогональным направлениям. Дескриптор пары в этом случае имеет вид $\{(x_1,y_1),R_1,(x_2,y_2),l,\varphi\}$.

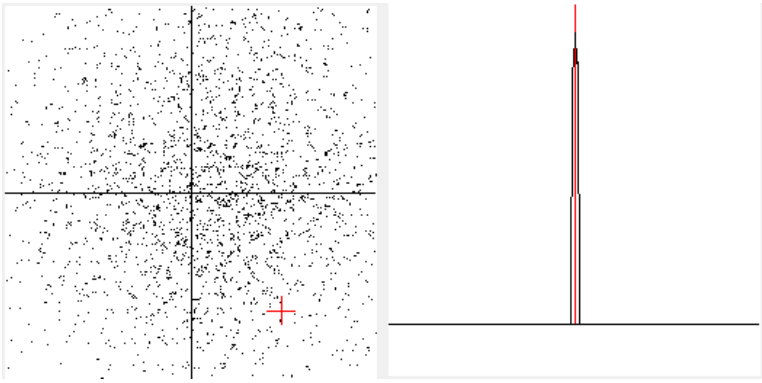


Рис. 5. Гистограммы смещения и поворота с параметром угла поворота в дескрипторе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование дополнительной информации в дескрипторе предопределило содержание операции контроля *w* алгоритма координатной привязки, которая может заключаться в сравнении результирующих смещения и угла поворота с нулевыми значениями.

Таким образом, повышение информативности дескрипторов пар особых точек (например, с помощью показателей кривизны поверхности или угла поворота) можно считать одним из основных инструментов обеспечения достоверности результатов координатной привязки перекрывающихся изображений методом статистической дифференциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелковников Ю. К., Гафаров М. Р., Гуляев П. В., Тюриков А. В., Кизнерцев С. Р. Построение изображений поверхности при многокадровом режиме сканирующего туннельного микроскопа // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 4. С. 514-520.

2. Гафаров М. Р., Шелковников Е. Ю., Гуляев П. В., Тюриков А. В., Кизнерцев С. Р. Контроль дисперсности наночастиц в СТМ-измерения выделением структурных элементов их изображений // Ползуновский вестник. 2011. № 3-1. С. 118-123.

3. Силантьев Р. В. Сшивка цифровых перекрывающихся изображений без использования навигационной информации в задачах мониторинга // Вестник инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2012. № 2(11). С. 89-93.

4. Гуляев П. В., Шелковников Е. Ю., Тюриков А. В., Кизнерцев С. Р. Координатная привязка СТМ-изображений наночастиц с фильтрацией особых точек // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19, № 1. С. 140-146.

5. Гуляев П. В., Шелковников Ю. К., Тюриков А. В., Кизнерцев С. Р. Применение детекторов кривизны для координатной привязки перекрывающихся изображений в зондовой микроскопии // Ползуновский вестник. 2016. № 2. С. 122-125.

INCREASE A ACCURACY OF THE NANOOBJECTS IMAGES COORDINATE BINDING BY MEANS OF SIZE AND ROTATION ANGLE DESCRIPTORS OF SPECIAL POINTS

Gulyaev P. V., Shelkovnikov Yu. K., Tyurikov A. V., Egorov S. F.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The usage of the surface curvature detector for a coordinate binding of the overlapped images is considered in the article. the mutual shift and turn of images are chosen as parameters of a coordinate binding. The coordinate binding is carried out by method of images statistical differentiation with use of special points similar couples. It is offered to use surface convex areas (areas with high curvature) as special points. Processing of the image by the surface curvature detector and allocation of images special points is described. In the article the spherical detector is used for this purpose. The sliding detector-sphere cuts out a certain volume of the surface relief. The curvature at a surface point was defined by the radius of the sphere approximating a cut-out relief. The algorithm of images coordinate binding based on calculation of shift and an angle of rotation of similar segment, formed by special points on overlapped images, is presented. It is shown that segment similarity definition based only lengths equality can lead to error of images coordinate binding. The reason and method of this error detection are described. It is established that with high density of special points the main contribution to the error is made by similar short segments with nonzero rotation angles. It is offered to increase informational content of the special points segments description by means of surface curvature indicator at the segments terminal points. Besides, it is offered to exclude from consideration segments with nonzero rotation angles, if images are received after the sample orthogonal shift of microscope. Results of image coordinate binding algorithm with the increased informational description of special points are presented. It is shown that additional parameters: special points sizes and rotation angles of points segments allow to eliminate the errors brought by short couples of special points. Additional parameters of a descriptor can be entered both separately, and together. At the same time the rotation angles parameter is applied, when sample is shifted by means of a orthogonally - located drive.

KEYWORDS: nanoobjects, overlapped images, coordinate binding, substrate, scanning probe microscope.

REFERENCES

1. Shelkovnikov Yu. K., Gafarov M. R., Gulyaev P. V., Tyurikov A. V., Kiznertsev S. R. Postroenie izobrazheniy poverkhnosti pri mnogokadrovom rezhime skaniruyushchego tunnel'nogo mikroskopa [The surface images obtaining in the multiscan mode of the scanning tunnel microscope]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2008, vol. 10, no. 4, pp. 514-520.

2. Gafarov M. R., Shelkovnikov E. Yu., Gulyaev P. V., Tyurikov A. V., Kiznertsev S. R. Kontrol' dispersnosti nanochastits v STM-izmereniya vydeleniem strukturnykh elementov ikh izobrazheniy [Nanoparticles dispersion control n STM-measurements by allocation of structural elements of their images]. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky vestnik], 2011, no. 3-1, pp. 118-123.

3. Silantiev R. V. Sshivka tsifrovykh perekryvayushchikhsya izobrazheniy bez ispol'zovaniya navigatsionnoy informatsii v zadachakh monitoringa [Digital overlapped digital images binding without navigation information for monitoring tasks]. *Vestnik inzhenernoi shkoli Dalnevostochnogo federalnogo universiteta* [FEFU: School of Engineering Bulletin], 2012, no. 2(11), pp. 89-93.

4. Gulyaev P. V., Shelkovnikov E. Yu., Tyurikov A. V., Kiznertcev S. R. Koordinatnaya privyazka STM-izobrazheniy nanocastits s fil'tratsiey osobykh tochek [The coordinate binding of nanoparticles STM-images with characteristic point filtration]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 1, pp. 140-146.

5. Gulyaev P. V., Shelkovnikov Yu. K., Tyurikov A. V., Kiznertcev S. R. Primenenie detektorov krivizny dlya koordinatnoy privyazki perekryvayushchikhsya izobrazheniy v zondovoy mikroskopii [Usage of surface curvature detectors for coordinate binding of overlapped images in the probe microscopy]. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky vestnik], 2016, no. 2. pp. 122-125.

Гуляев Павел Валентинович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: lucac@e-izhevsk.ru

Шелковников Юрий Константинович, доктор технических наук, главный научный сотрудник Института механики УдмФИЦ УрО РАН, профессор кафедры радиотехники ИжГТУ имени М.Т. Калашникова

Тюриков Александр Валерьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: alex.tyurikov@mail.ru

Егоров Станислав Феликсович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: stos.mitm@mail.ru

РЕФЕРАТЫ

УДК 544.31

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ, В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ. Бабук В. А., Зеликов А.Д., Страшевский Д. Г. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 177-187.

В статье рассмотрена возможность использования малоразмерных наночастиц, стабилизированных полимером, в качестве горючего ракетных топлив. Проведен анализ различных расчетных методов определения характеристик малоразмерных наночастиц. Разработана методика расчетного определения параметров стабилизированных наночастиц. Изложены результаты численного моделирования свойств наночастиц и топлив на их основе. Представлены результаты, свидетельствующие о возможности применения подобных топлив в ракетных двигательных установках. Сделан вывод о целесообразности их использования в двигателях гибридного типа.

УДК 535.016+535.231.12

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОГРУЖЕНИЯ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ БРОМИДА ЛИТИЯ И НИТРАТА ЖЕЛЕЗА НА СТАБИЛЬНОСТЬ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. Галкин Н. Г., Ян Д. Т., Галкин К. Н., Боженко М. В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 188-201.

В процессе сравнительного исследования погружения слоев пористого кремния в водные растворы бромида лития и нитрата железа и последующего их хранения до 150 дней обнаружено: 1) значения концентраций бромида лития (S/2 – S/3) и нитрата железа (0,2М) обеспечивают максимальное увеличение интенсивности фотолюминесценции за счет формирования связей Si-O-Li и Si-O-Fe, что оптимально для повышения устойчивости слоев пористого кремния при хранении; 2) при средней концентрации (0,3М) нитрата железа наблюдаются сильное гашение сигнала фотолюминесценции и «голубой» сдвиг положения максимума фотолюминесценции, что связано с неполным закрытием поверхности атомами лития и окислением слоя пористого кремния при хранении; 3) при максимальной концентрации (0,7М – 0,8М) нитрата железа обеспечивается защита слоя пористого кремния, но образующиеся кластеры железа снижают проникновение излучения внутрь пористого кремния и снижают интенсивность фотолюминесценции.

УДК 662.612.12+662.612.15

МЕТОД РАСЧЕТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНИЦ НЕСТАБИЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ГАЗОПОРШНЕВЫХ УСТАНОВКАХ. Диденко В. Н., Фахразиев И. И., Мерзлякова К. С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 202-210.

Разработан метод расчетного определения степеней сжатия природного газа на границах трех областей: бездетонационной, с нестабильной и гарантированной детонацией. Детонация газа в цилиндре газопоршневой установки рассматривается как одновременное воспламенение всей сжимаемой газовой смеси при достижении температуры самовоспламенения. Полагается, что температура самовоспламенения природного газа с высоким содержанием метана (96-98 % по объему) полностью определяется температурой самовоспламенения метана. Температура газо-воздушной смеси при ее сжатии определялась по уравнению политропы с учетом необратимости реальных процессов. Границы области нестабильной детонации графически находились как точки пересечения кривой изменения температуры при сжатии газовой смеси с кривыми верхнего и нижнего пределов температуры самовоспламенения этой смеси при различных степенях сжатия. Рассмотрены два случая задания зависимости верхнего и нижнего пределов температуры самовоспламенения: с использованием формулы Н.Н.Семенова и известной опытной кривой температуры самовоспламенения углеводородных газов при различных давлениях. В первом случае получено хорошее согласование расчетных и опытных значений степеней сжатия, ограничивающих область с нестабильной детонацией. Во втором случае дополнительно полагалось, что кривые

верхнего и нижнего пределов температуры самовоспламенения эквидистантны при всех степенях повышения давления сверх атмосферного. В этом случае расчеты хорошо согласуются с опытными значениями по бездетонационным степеням сжатия и удовлетворительно – по размеру области с нестабильной детонацией.

УДК 622.73:519.6

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Жиров Д. К., Липанов А. М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 211-219.

Проанализированы с позиции энергозатрат вопросы теории деформирования и разрушения многокомпонентных поликристаллов. Обоснована модель многоступенчатого (многоразового) деформирования и разрушения многокомпонентных поликристаллов с позиции снижений энергозатрат. Проведенный анализ и полученные математически обоснованные выводы позволяют определять научные направления в создании энергосберегающих устройств для базовых перерабатывающих отраслей промышленности и сельского хозяйства. Проведенный анализ показал множество недостатков в существующих методиках применительно к моделированию процесса измельчения в многоступенчатых центробежных мельницах. Была разработана методика разрушения частиц серией ударов, при условии суммарно прикладываемой энергии за цикл ударов не более требуемой для разрушения частиц с одного удара. Данная методика позволяет наиболее достоверно моделировать процесс разрушения частиц в многоступенчатых центробежно-ударных мельницах и позволяет определять необходимую скорость разгона частиц материала, оптимальный режим разрушения и ожидаемый гранулометрический состав при заданных параметрах работы.

УДК [662.61+536.24]:519.6

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ИНФРАКРАСНЫХ ГАЗОВЫХ НАГРЕВАТЕЛЯХ. Корепанов М. А., Шаклеин А. А., Альес М. Ю. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 220-229.

Работа посвящена теоретическому исследованию газодинамических и теплофизических процессов, протекающих в инфракрасной газовой горелке, и ориентирована на выбор проектных параметров и разработку технических решений по оптимизации конструкции с целью повышения эффективности работы. Проведено численное моделирование газодинамических и теплофизических процессов в инфракрасной газовой горелке, получены поля скоростей, температур и концентраций реагирующих веществ в области вблизи горелки. На основании проведенных исследований показано, что рассматриваемая конструкция инфракрасной горелки позволяет обеспечивать заданные режимы работы.

УДК 004.934.2

КОНСТРУИРОВАНИЕ ОРТОГОНАЛЬНЫХ ВЕЙВЛЕТОВ В ЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ КРАТНОМАСШТАБНОГО АНАЛИЗА СИГНАЛОВ. Семенов В. И., Михеев К. Г., Шурбин А. К., Михеев Г. М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 230-238.

В статье показано, что кратномасштабный анализ сигналов возможен в частотной области. В отличие от дискретного вейвлет-преобразования (алгоритм Малла), в данной работе используются формулы прямого и обратного непрерывного вейвлет-преобразования для кратномасштабного анализа сигналов. Приведен алгоритм обратного вейвлет-преобразования сигналов в частотной области, который позволяет реконструировать сигнал с применением непрерывных вейвлетов. Разработанный алгоритм позволяет представить сигнал в виде последовательных приближений, как и при кратномасштабном анализе сигналов с применением дискретного вейвлет-преобразования. Показано, что конструирование вейвлетов в частотной области позволяет увеличить глубину декомпозиции, тем самым повышается точность анализа и синтеза сигналов. Установлено, что применение быстрого

преобразования Фурье уменьшает время преобразования на четыре порядка, по сравнению прямым численным интегрированием и за счет этого время декомпозиции и реконструкции не больше, чем при кратномасштабном анализе с использованием дискретных вейвлетов. Материалы статьи могут быть полезными для обработки одномерных и двумерных сигналов.

УДК 539.211:541.64:544.72.023

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ. Быстров С. Г. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 239-246.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомной силовой микроскопии исследованы изменения физико-химического строения исходного и модифицированного функциализированным медь-углеродным нанокомпозитом полиметилметакрилата, происходящие под действием ультрафиолетового излучения. Показано, что введение сверхмалых количеств медь-углеродных нанокомпозитов в полимерные материалы можно рассматривать как перспективный метод повышения их стойкости к воздействию ультрафиолетового излучения.

УДК 535.343.3

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С НАНОПУЗЫРЬКОВОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ. Канунникова О. М., Аксенова В. В., Трубачев А. В., Назаров М. М., Кропачева Т. Н., Кожевников В. И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 247-258.

Оптическая спектроскопия в видимой, УФ- и ИК-области является одним из классических физических методов, успешно применяемых для исследования жидких веществ. Проведен анализ спектров ультрафиолетовой, инфракрасной и терагерцовой спектроскопии артезианской воды и водных растворов NaCl с нанопузырьковой фазой газов разной природы (азот, аргон, кислород, воздух). Анализ УФ-спектров позволяет оценить изменение содержания и структуры нанопузырьковой газовой фазы, оказывающее влияние на величину pH. Данный эффект наблюдается для дистиллированной воды, растворов NaCl и артезианской воды, пересыщенных азотом, аргоном, воздухом, а также кислородом. Формирование нанопузырьковой газовой фазы в воде и водных растворах не приводит к изменениям ИК-спектров поглощения. В исследованных диапазонах терагерцовых частот выявлены различия между коэффициентами поглощения исходной артезианской воды и воды с нанопузырьковой фазой, нормированными на усредненный сигнал. Найдено, что коэффициенты поглощения воды с нанопузырьковой фазой несколько выше, чем у исходной воды, а количество водородных связей в единице ее объема возрастает при формировании нанопузырьковой фазы. Проведенные исследования показали: ИК-спектры нечувствительны к изменениям состояния водных систем, связанным с формирования нанопузырьковой газовой фазы; изменения интенсивности УФ-спектров коррелируют с изменениями величины pH и параметрами нанопузырьковой газовой фазы; анализ терагерцовых спектров позволяет оценить изменение количества водородных связей в водном растворе.

УДК 544.463:544.72.023:544.171.6:546.72

СИНХРОТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ПОЛИБУТАДИЕНОМ И ПЕРФТОРНОНАНОВОЙ КИСЛОТОЙ. Маратканова А. Н., Сюгаев А. В., Шаков А. А., Ломаева С. Ф. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 259-277.

Методами спектроскопии EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) и РФЭ (рентгеновской фотоэлектронной) исследована структура тонких органических слоев, формирующихся на поверхности частиц Fe при его измельчении в растворе полибутадиена и перфторнонановой кислоты в качестве ПАВ (поверхностно-активного вещества).

Исследованы фазовый состав и структура объема и поверхности модифицированных металлических частиц, а также пространственное расположение молекул в модифицирующем органическом слое на поверхности металла. Показано, что механоактивированная поверхность частиц порошка железа способствует процессам разложения и превращения органических молекул среды измельчения. В объеме частиц порошка образуется нанокристаллическая структура с постепенным накоплением карбидов. Поверхность частиц покрыта модифицированным слоем, содержащим фрагменты полимера и молекулы поверхностно-активного вещества. Перфторнонановая кислота, хемосорбированная на частицах, интенсивно дефторируется с образованием *цис*-производных ненасыщенных –CF=CF– связей, что приводит к преимущественному расположению фторзамещенных хвостов параллельно плоскости поверхности. Помимо дефторирования, также идут процессы сшивки активированных хвостов фторзамещенной кислоты с молекулами *цис*-полибутадиена.

УДК 669-154+543.621

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА $Fe_{83}P_{17}$ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ. Холзаков А. В., Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 278-283.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование химического строения поверхностных слоев сплава $Fe_{83}P_{17}$ «in situ» в твердом и жидком состояниях. Проанализированы изменения состава поверхностных слоев расплава при увеличении температуры. Выделены две температурные области с различным составом поверхностных слоев. Показано, что на поверхности в жидком состоянии в первой температурной области отношение P/Fe составляет 3/4, во второй области 1/3, что указывает на изменение кластерного состава поверхностных слоев при переходе из первой во вторую температурную область. Однозначно определить состав кластеров, используя данные только РФЭС, не представляется возможным. Скачкообразное изменение состава поверхностных слоев при изменении температуры расплава, трактуется как структурное превращение в жидком состоянии.

УДК 669.1:539.89: 620.193

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЫ РАЗМОЛА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ Fe-Si. Язовских К. А., Ломаева С. Ф., Шаков А. А., Коныгин Г. Н., Немцова О. М., Загайнов А. В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 284-296.

Высокодисперсные порошки $Fe_{75}Si_{25}$ были получены высокоэнергетическим размолом в жидких органических средах. Были применены два подхода: 1) полученный индукционной плавкой сплав был размолот в присутствии поверхностно-активного вещества; 2) полученный механосплавлением в аргоне порошок был размолот в среде ацетона. Морфологию, структурно-фазовый состав и строение поверхности частиц полученных сплавов исследовали методами электронной микроскопии, рентгеновского дифракционного анализа, мессбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Коррозионная стойкость полученных образцов была исследована в водном растворе 3 вес. % NaCl.

УДК 623.459:504.054:661.718

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ САНАЦИИ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ АРСЕНИТОМ НАТРИЯ. Петров В. Г., Шумилова М. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 297-304.

Рассмотрена возможность использования гидроксида кальция для санации почв, загрязненных арсенитом натрия, что может происходить в результате уничтожения мышьяксодержащих видов химического оружия реагентными методами. Установлено, что внесение в почву гидроксида кальция в количестве 30 тонн на гектар при уровнях загрязнения 10 и 100 ПДК по мышьяку существенно

снижает подвижность арсенита натрия в поверхностном слое почвы под действием атмосферных осадков и ведет к его локализации. В результате проведенных действий период полувыведения загрязняющего вещества увеличивается в 2-4 раза, следовательно, гидроксид кальция может использоваться для санации загрязненных мышьяком территорий, обусловливая снижение риска попадания мышьяка в грунтовые и поверхностные воды за счет вымывания из загрязненной почвы.

УДК 53.043+53.09+535.4

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА СМЕЩЕНИЯ НА ФОТОТОК В Ag/Pd НАНОКОМПОЗИТНОЙ ПЛЁНКЕ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАКАЧКЕ. Зонов Р. Г., Саушин А. С., Стяпшин В. М., Михеев Г. М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 305-316.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния постоянного тока смещения на форму импульсов поляризационно-ориентационного чувствительного фототока в Ag/Pd нанокомпозитных пленках при наносекундном лазерном возбуждении на длине волны 532 нм. Обнаружено, что при постоянном токе смещения в исследуемых пленках возникает не зависящая от знака угла падения дополнительная составляющая фототока, длительность импульса которой, значительно превышает длительность поляризационно-чувствительного фототока. Приведены закономерности, характеризующие влияние постоянного тока смещения на амплитуду и временную форму импульсов поляризационно-чувствительного фототока в исследуемых пленках.

УДК 621.385.833

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ КООРДИНАТНОЙ ПРИВЯЗКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНООБЪЕКТОВ ДЕСКРИПТОРАМИ РАЗМЕРОВ И УГЛОВ ПОВОРОТА ОСОБЫХ ТОЧЕК. Гуляев П. В., Шелковников Ю. К., Тюриков А. В., Егоров С. Ф. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2018. Т. 20, № 2. С. 317-322.

В статье рассмотрено применение детектора кривизны поверхности для координатной привязки перекрывающихся изображений. Описана обработка изображения детектором и выделение особых точек. Представлен алгоритм координатной привязки изображений, основанный на вычисление смещения и угла поворота пар особых точек равной длины. Показано, что определение схожести только на основе равенства длин пар может приводить к ошибкам координатной привязки. Описаны причины и способы обнаружения этих ошибок. Установлено, что при высокой плотности особых точек решающий вклад в ошибку вносят короткие пары с отличными от нуля углами поворота. Предложено увеличить информативность описания пар особых точек за счет показателей кривизны поверхности на их концах. Кроме того, предложено фильтровать пары с отличными от нуля углами поворота, если изображения получены после ортогонального смещения образца или поля зрения микроскопа. Представлены результаты работы алгоритма координатной привязки с увеличенной информативностью описания особых точек.

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 08.06.2018 г.
Формат 60×84 ⅛ . Бумага «Снегурочка».
Усл.печ.л. 17,40. Усл.изд.л. 18,96.
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
Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук
ISSN: 1727-0227 (Print), 1727-0529 (Online)
Адрес в сети: http://www.udman.ru/journal
Отпечатано на полиграфической базе УдмФИЦ УрО РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, тел. (3412)20-35-14