

СОДЕРЖАНИЕ

Том 41, номер 1, 2022

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Кольцов Н.И.

Законы сохранения для химических реакций с неидеальной кинетикой в неизотермическом безградиентном реакторе 3

Михеев Ю.А., Ломакин С.М.

Коррекция механизма фотолиза аминоктобензола по данным кинетической пикосекундной спектроскопии 9

Юрьев Б.П., Дудко В.А.

Изучение механизма и кинетики восстановления гематита 17

Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.

Влияние благородных металлов на термоакустические колебания и границы области отрицательного температурного коэффициента при горении смесей н-пентан – воздух 25

Горение, взрыв и ударные волны

Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.

Энергетические возможности 5,5'-азототразол-1,1'-диола и его ониевых солей как компонентов смесевых твердых ракетных топлив 34

Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.

Влияние примесных газов на горение механически активированной смеси Ni + Al 42

Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И., Набатова А.В., Шастин А.В.

Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7).
3. Реакция в растворах 48

Физические методы исследования химических реакций

Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мурадян Г.Н., Мнацаканян Н.Л., Асатрян К.В., Мнацаканян А.С.

Формирование мах-фазы Ti₂AlC в гидридном цикле из смеси порошков карбогидридов титана и алюминия 52

Химическая физика биологических процессов

Сергейчев К.Ф., Лукина Н.А., Апашева Л.М., Овчаренко Е.Н., Лобанов А.В.

Вода, активированная струей аргоновой СВЧ-плазмы, как фактор, стимулирующий прорастание семян растений 60

Химическая физика экологических процессов

Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.

Очистка водных растворов, содержащих соли тяжелых металлов
и “балластные ионы”

66

Химическая физика наноматериалов

**Сычев А.Е., Вадченко С.Г., Шукин А.С., Аборкин А.В.,
Карпов А.В., Лазарев П.А., Боярченко О.Д.**

Высокотемпературное взаимодействие углеродных волокон
с расплавом никеля

69

Динамика транспортных процессов

Лебедь И.В.

Влияние спонтанных флуктуаций на возникновение и развитие
турбулентности. 1. Расчет вклада спонтанных флуктуаций

77

Правила для авторов

88

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
С НЕИДЕАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ
БЕЗГРАДИЕНТНОМ РЕАКТОРЕ

© 2022 г. Н. И. Кольцов*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

*E-mail: fyh@inbox.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020;

после доработки 24.05.2021;

принята в печать 21.06.2021

Изложен метод установления линейных законов сохранения по данным нестационарных экспериментов для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам в открытом неизотермическом безградиентном реакторе. Показана возможность применения полученных законов сохранения для решения обратной задачи, связанной с установлением механизмов химических реакций, протекающих по кинетике Марселина–де Донде.

Ключевые слова: химические реакции, безградиентный реактор, нестационарные эксперименты, законы сохранения, неидеальная кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X22010083

ВВЕДЕНИЕ

Основным постулатом химической кинетики является “идеальный” кинетический закон (КЗ) действующих масс (ЗДМ), открытый К. Гульдбергом и П. Вааге (*C. Guldberg, P. Waage*, 1865). Согласно этому закону скорость элементарной необратимой реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов с учетом их стехиометрии. Однако идеальный КЗ выполняется приближенно и применим только к элементарным реакциям, протекающим в изотермических системах при небольших концентрациях реагентов [1–3]. Поэтому при моделировании реальных систем необходимо учитывать возможное влияние различных осложняющих факторов, основным из которых является химическая неидеальность. Поиски “неидеальных” КЗ предпринимались Р. Марселином (*R. Marcelin*, 1915), Т. де Донде и П. Ван Риссельбергом (*Th. de Donder, P. Van Rysselberghe*, 1936), И. Пригожиным (*I. Prigogin*, 1954), М. Фейнбергом (*M. Feinberg*, 1972), Ф. Хорном, Р. Джексоном (*F. Horn, R. Jackson*, 1972) и другими [4–9]. В этих работах сформировались различные гипотезы адекватного описания скорости элементарной реакции по неидеальному КЗ – через химические активности, химическое сродство, химические потенциалы и др. Исследования корректности различных форм неидеальных КЗ проведены в серии работ Г.С. Яблонского, А.Н. Горбаня, В.И. Быкова с соавт. [10–17]. В этих работах были уточнены

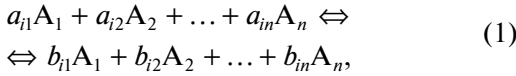
термодинамические ограничения на КЗ и исследованы возможные последствия их нарушения (ложные критические явления [15]). Неидеальные КЗ применялись Ю.С. Снаговским, М.Г. Слинко, А.Г. Зыскиным и другими [18–21] при исследовании каталитических реакций на неоднородных поверхностях. Неидеальный КЗ для описания химических процессов в мозге человека использовали С.Д. Варфоломеев и соавт. [22].

Кинетические законы являются постулатами, но их формализм в первую очередь должен быть согласован с фундаментальными физическими принципами, основными из которых являются законы сохранения (ЗС). Так, в закрытых системах должны выполняться стехиометрические ЗС массы, а в изолированных системах – и ЗС энергии [3]. В открытых системах эти закономерности могут существенно нарушаться и обнаружение ЗС становится нетривиальной задачей. Новые типы таких ЗС (термодинамические) недавно обнаружены в закрытых [23–26] и открытых системах (мультиэкспериментные) [27–31]. Учитывая, что законы сохранения зависят от особенностей протекания химических реакций и известные ЗС применимы для реакций, описываемых идеальным ЗДМ, представляет интерес исследовать ЗС реакций, протекающих по неидеальному КЗ. В связи с этим рассмотрим метод установления линейных законов сохранения химических реакций, протекающих по неидеальным кинетиче-

ским законам общего вида в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция с участием веществ A_j включает стадии



где a_{ij}, b_{ij} – стехиометрические коэффициенты; $i = 1, \dots, s$ – номер стадии; $j = 1, \dots, n$ – номер реагента. Динамика реакции (1) в открытом неизотермическом реакторе идеального смешения (НРИС) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [1–3]:

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i + q_0A_{j0} - qA_j, \quad (2)$$

$$T' = \sum_i r_i Q_i + \alpha(T_x - T) + q_0T_0 - qT, \quad (3)$$

где $r_i(A_j, T, f_j)$ – неидеальный неизотермический КЗ общего вида, 1/с; A_j – концентрации реагентов, мольн. доли; T – безразмерная температура; f_j – безразмерные функции неидеальности реагентов; A_{j0}, T_0 – начальные условия (н.у.); q_0, q – начальная и текущая скорости потока в реакторе, 1/с; T_x – безразмерная температура стенки реактора; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; Q_i – безразмерные относительные тепловые эффекты стадий.

Запишем для каждой элементарной стадии неидеальный КЗ общего вида, согласованный с термодинамикой [4–17]:

$$\begin{aligned} r_i(A_j, T) &= r_i^0(A_j, T) \times \\ &\times \left[\exp\left(\sum a_{ij}\mu_j\right) - \exp\left(\sum b_{ij}\mu_j\right) \right], \quad i = 1, \dots, s, \end{aligned} \quad (4)$$

где $r_i^0 > 0$ – кинетические множители; r_i/r_i^0 – термодинамические функции скорости;

$$\mu_j = m_j/RT = \mu_{j0}(T) + \ln A_j + f_j(A_j, T) \quad (5)$$

безразмерные псевдохимические потенциалы реагентов [8] (индекс “0” соответствует идеальной кинетике); здесь m_j – химические потенциалы реагентов. Будем считать, что для КЗ, описываемых выражениями (2)–(5), термодинамические ограничения (симметрия потенциалов, их положительность, существование функции Ляпунова) выполняются. Соотношения (4), (5) выражают различные КЗ с учетом термодинамики реакции. В идеальных системах $f_j = 0$ и они совпадают с ЗДМ: $r_i = k_{i0} \times \exp(-E_i/RT) \Pi A_j^{a_{ij}} - k_{-i0} \exp(-E_{-i}/RT) \Pi A_j^{b_{ij}}$, где k_{i0}, k_{-i0} – предэкспоненты констант скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; E_i, E_{-i} – энергии активации стадий; R – универ-

сальная газовая постоянная. В неидеальных системах μ_j и f_j могут быть заданы различным (допустимым) образом.

В закрытых идеальных системах ($q = q_0 = 0$) число линейных стехиометрических ЗС в соответствии с правилом Гиббса равно [32]

$$N = n - \text{rank}(b_{ij} - a_{ij}), \quad (6)$$

где rank – ранг стехиометрической матрицы (число независимых реагентов). Такие ЗС сохраняются в неидеальных системах и имеют вид

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_{j0}, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (7)$$

где α_{mj} – константы, зависящие от стехиометрии стадий реакции. В изолированных идеальных и неидеальных системах (при $\alpha = 0$) могут также выполняться и температурные линейные ЗС:

$$\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T = \sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (8)$$

где β_{kj}, β_k – константы, зависящие от стехиометрии и температурных параметров реакции.

Для открытых идеальных и неидеальных систем (при $q \neq q_0$) алгебраические ЗС (7), (8) нарушаются, но формируются более общие линейные дифференциальные ЗС вида

$$\begin{aligned} \sum_j \alpha_{mj} A_j' &= q_0 \sum_j \alpha_{mj} A_{j0} - \\ &- q \sum_j \alpha_{mj} A_j, \quad m = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \sum_j \beta_{kj} A_j' + \beta_k T' &= q_0 \left(\sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0 \right) - \\ &- q \left(\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T \right), \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Проинтегрируем эти линейные по концентрациям и температуре ОДУ:

$$\begin{aligned} q \sum_j \alpha_{mj} A_j &= \\ = \sum_j \alpha_{mj} A_{j0} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} q \left(\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T \right) &= \left(\sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0 \right) \times \\ &\times [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Исключим время из каждой пары этих равенств и найдем концентрационные и температурные ли-

нейные ЗС, которые выполняются при любом КЗ с любыми функциями неидеальности:

$$\begin{aligned} & \sum_j \alpha_{mj} A_j \sum_j \beta_{mj} A_{0j} = \\ & = \sum_j \beta_{mj} A_j \sum_j \alpha_{mj} A_{0j}, \quad m = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & \sum_j \alpha_{mj} A_j \left(\sum_j \beta_{kj} A_{0j} + \beta_k T_0 \right) = \\ & = \left(\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T \right) \sum_j \alpha_{mj} A_{0j}, \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Эти ЗС зависят не только от стехиометрических и температурных параметров реакции, но и от начальных условий. Кроме того, эти ЗС могут быть использованы при решении обратной задачи, связанной с установлением механизма протекания реакции. Для этого перепишем соотношения (13) и (14) в удобном для экспериментальной проверки виде с постоянной правой частью (при этом знаменатели должны быть отличны от нуля):

$$\begin{aligned} K_m & \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j / \sum_j \beta_{mj} A_j = \\ & = \sum_j \alpha_{mj} A_0 / \sum_j \beta_{mj} A_0, \quad m = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (15)$$

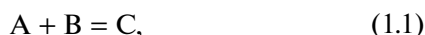
$$\begin{aligned} L_k & \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j / \left(\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T \right) = \\ & = \sum_j \alpha_{mj} A_0 / \left(\sum_j \beta_{kj} A_0 + \beta_k T_0 \right), \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Для решения обратной задачи для конкретной реакции необходимо измерить значения концентраций реагентов и температуры в различные моменты времени, подставить их в ЗС (15), (16) и проверить выполнение этих ЗС с учетом ошибок измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применим изложенный метод для установления линейных законов сохранения некоторых химических реакций, протекающих по неидеальным КЗ в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

Пример 1. Рассмотрим одностадийную реакцию



протекающую в неизотермическом безградиентном реакторе по неидеальному КЗ (4) с псевдохимическими потенциалами (5):

$$\begin{aligned} \mu_A & = \ln A + f_A, \quad \mu_B = \ln B + f_B, \\ \mu_C & = \ln C + f_C, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где A, B, C – концентрации реагентов; $f_A = A, f_B = B^2, f_C = ABC$ – произвольно заданные функции не-

идеальности реагентов. Запишем для такой системы ОДУ в виде выражений (2)–(5):

$$\begin{aligned} A' & = -r_1 + q_0 A_0 - qA, \quad B' = -r_1 + q_0 B_0 - qB, \\ C' & = r_1 + q_0 C_0 - qC, \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$T' = r_1 Q_1 + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - qT,$$

где $r_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT) A B \exp(A) \exp(B^2) - k_{-10} \times \exp(-E_{-1}/RT) C \exp(ABC)$. Для этой системы $\alpha_{11} = -\alpha_{12} = 1, \alpha_{13} = 0, \alpha_{21} = \alpha_{22} = 1, \alpha_{23} = \alpha_{31} = 0, \alpha_{32} = \alpha_{33} = 1, \beta_{11} = 1, \beta_{12} = \beta_{13} = 0, \beta_{21} = 1, \beta_{22} = 1, \beta_{23} = 0, \beta_{31} = \beta_{32} = 0, \beta_{33} = 1, \beta_3 = -1$ и соотношения (9), (10) примут вид

$$A' - B' = q_0(A_0 - B_0) - q(A - B), \quad (1.4)$$

$$A' + C' = q_0(A_0 + C_0) + q(A + C),$$

$$B' + C' = q_0(B_0 + C_0) + q(B + C),$$

$$A' Q_1 + T' = q_0(A_0 Q_1 + T_0) - q(A Q_1 + T),$$

$$B' Q_1 + T' = q_0(B_0 Q_1 + T_0) - q(B Q_1 + T),$$

$$C' Q_1 - T' = q_0(C_0 Q_1 - T_0) - q(C Q_1 - T).$$

Решения этих ОДУ в виде выражений (11), (12) соответственно запишутся как

$$\begin{aligned} q(A - B) & = q_0(A_0 - B_0) + \\ & + (q - q_0)(A_0 - B_0) \exp(-qt), \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} q(A + C) & = q_0(A_0 + C_0) + \\ & + (q - q_0)(A_0 + C_0) \exp(-qt), \end{aligned} \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} q(B + C) & = q_0(B_0 + C_0) + \\ & + (q - q_0)(B_0 + C_0) \exp(-qt), \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} q(A Q_1 + T) & = q_0(A_0 Q_1 + T_0) + \\ & + (q - q_0)(A_0 Q_1 + T_0) \exp(-qt). \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} q(B Q_1 + T) & = q_0(B_0 Q_1 + T_0) + \\ & + (q - q_0)(B_0 Q_1 + T_0) \exp(-qt). \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} q(C Q_1 - T) & = q_0(C_0 Q_1 - T_0) + \\ & + (q - q_0)(C_0 Q_1 - T_0) \exp(-qt). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Разбивая эти шесть равенств на все возможные пары и исключая из них время, найдем $6!/(3! \times 3!) = 20$ линейных ЗС, справедливых при любом КЗ. Приведем для краткости только два из них, полученные, например, из пар (1.5)–(1.6) и (1.7)–(1.8) соответственно

$$(A + C)(A_0 - B_0) = (A - B)(A_0 + C_0). \quad (1.11)$$

$$(A Q_1 + T)(B_0 + C_0) = (B + C)(A_0 Q_1 + T_0). \quad (1.12)$$

Применим эти ЗС для решения обратной задачи. Решим вначале прямую задачу, например, при $k_{10} = k_{-10} = 1, q_0 = 1, q = 1/2, T_x = 2/3, E_1 = E_{-1} = 2, R = 2, \alpha = 0, A_0 = B_0 = 1/2, C_0 = 0, T_0 = 1, Q_1 = 1$ и примем расчетные нестационарные данные за

экспериментальные. Пусть для трех различных моментов времени $t = (1, 2, 3)$ они составили $A \approx B \approx (0.52, 0.54, 0.55)$, $C \approx (0.17, 0.28, 0.34)$, $T \approx (1.57, 1.91, 2.11)$. Подставим эти значения в ЗС (1.11) и (1.12) и убедимся, что они приближенно выполняются. Следовательно, ЗС (1.11) и (1.12) согласуются со схемой реакции (1.1).

Пример 2. Рассмотрим реакцию



протекающую через две стадии по схеме



по неидеальному КЗ вида (4) с потенциалами вида (5), например

$$\mu_A = \mu_{A0} + \ln A + A^{3/4}, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + B^{1/2}, \quad (2.3)$$

$$\mu_C = \mu_{C0} + \ln C + C^{1/4}, \quad \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + D^{1/8},$$

где A, B, C, D — концентрации реагентов. Запишем уравнения (2)–(5) для схемы (2.2) в виде

$$\begin{aligned} A' &= -r_1 + q_0 A_0 - qA, & B' &= r_1 - r_2 + q_0 B_0 - qB, \\ C' &= r_2 + q_0 C_0 - qC, & D' &= r_2 + q_0 D_0 - qD, \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$T' = r_1 Q_1 + r_2 Q_2 + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - qT,$$

где $r_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT) A \exp(A^{3/4}) - k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT) \times \times B \exp(B^{1/2})$, $r_2 = k_{20} \exp(-E_2/RT) B \exp(B^{1/2}) - k_{-20} \times \times \exp(-E_{-2}/RT) C D \exp(C^{1/4}) \exp(D^{1/8})$.

Для системы (2.4) соотношения (9), (10) примут вид

$$\begin{aligned} A' + B' + C' &= q_0 (A_0 + B_0 + C_0) + q(A + B + C), \\ A' + B' + D' &= q_0 (A_0 + B_0 + D_0) + q(A + B + D), \\ C' - D' &= q_0 (C_0 - D_0) - q(C - D), \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} A' Q_1 - C' Q_2 + T' &= \\ &= q_0 (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) - q(A Q_1 - C Q_2 + T), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A' Q_1 - D' Q_2 + T' &= \\ &= q_0 (A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) - q(A Q_1 - D Q_2 + T). \end{aligned}$$

Запишем решения этих ОДУ в виде выражений (11) и (12) соответственно

$$\begin{aligned} q(A + B + C) &= q_0 (A_0 + B_0 + C_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0 + B_0 + C_0) \exp(-qt), \\ q(A + B + D) &= q_0 (A_0 + B_0 + D_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0 + B_0 + D_0) \exp(-qt), \\ q(C - D) &= q_0 (C_0 - D_0) + \\ &+ (q - q_0)(C_0 - D_0) \exp(-qt), \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} q(A Q_1 - C Q_2 + T) &= q_0 (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) \exp(-qt), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q(A Q_1 - D Q_2 + T) &= q_0 (A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) \exp(-qt). \end{aligned}$$

Из этих равенств после исключения времени следуют $5!/(2! \times 3!) = 10$ линейных ЗС для неидеальных КЗ (приведем некоторые из них):

$$\begin{aligned} (A + B + C)(C_0 - D_0) &= (C - D)(A_0 + B_0 + C_0), \\ (A + B + D)(C_0 - D_0) &= (C - D)(A_0 + B_0 + D_0), \\ (C - D)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) &= \\ &= (A Q_1 - C Q_2 + T)(C_0 - D_0), \\ (A + B + C)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) &= \\ &= (A Q_1 - C Q_2 + T)(A_0 + B_0 + C_0), \\ (A + B + D)(B_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) &= \\ &= (B Q_1 - C Q_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0) \text{ и др.} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Перепишем их в виде (15), (16), удобном для экспериментальной проверки:

$$\begin{aligned} K_1 &= (C - D)/(A + B + C) = \\ &= (C_0 - D_0)/(A_0 + B_0 + C_0), \\ K_2 &= (C - D)/(A + B + D) = \\ &= (C_0 - D_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\ L_1 &= (C - D)/(A Q_1 - C Q_2 + T) = \\ &= (C_0 - D_0)/(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0), \\ L_2 &= (A Q_1 - C Q_2 + T)/(A + B + C) = \\ &= (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + C_0), \\ L_3 &= (B Q_1 - C Q_2 + T)/(A + B + D) = \\ &= (B_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + D_0) \text{ и др.} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Пример 3. Если же реакция (2.1) протекает по альтернативной схеме:



по тому же КЗ (4) с потенциалами (2.3), то уравнения (2)–(5) примут вид

$$\begin{aligned} A' &= -r_1 + q_0 A_0 - qA, & B' &= r_1 - r_2 + q_0 B_0 - qB, \\ C' &= r_1 + q_0 C_0 - qC, & D' &= r_2 + q_0 D_0 - qD, \\ T' &= r_1 Q_1 + r_2 Q_2 + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - qT. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Для системы (3.2) соотношения (9), (10) запишутся как

$$\begin{aligned} A' + C' &= q_0 (A_0 + C_0) + q(A + C), \\ A' + B' + D' &= \\ &= q_0 (A_0 + B_0 + D_0) + q(A + B + D), \\ A' Q_1 - D' Q_2 + T' &= \\ &= q_0 (A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) - q(A Q_1 - D Q_2 + T), \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$C'Q_1 - D'Q_2 + T' = \\ = q_0(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) - q(CQ_1 - DQ_2 + T).$$

Запишем решения этих ОДУ в виде выражений (11), (12) соответственно

$$\begin{aligned} q(A + C) &= q_0(A_0 + C_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0 + C_0)\exp(-qt), \\ q(A + B + D) &= q_0(A_0 + B_0 + D_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0 + B_0 + D_0)\exp(-qt), \\ q(AQ_1 - DQ_2 + T) &= q_0(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)\exp(-qt), \\ q(CQ_1 - DQ_2 + T) &= q_0(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) + \\ &+ (q - q_0)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)\exp(-qt). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Из этих равенств следуют $4!/(2! \times 2!) = 6$ линейных ЗС, справедливых при неидеальных КЗ, (приведем их полностью) в виде

$$\begin{aligned} (A + C)(A_0 + B_0 + D_0) &= (A + B + D)(A_0 + C_0), \\ (A + C)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (AQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + C_0), \\ (A + C)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + C_0), \\ (A + B + D)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (AQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0), \\ (A + B + D)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0), \\ (AQ_1 - DQ_2 + T)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Как видно, эти ЗС отличаются от ЗС, описываемых выражениями (2.7) и поэтому могут быть использованы для решения обратной задачи, связанной с уточнением механизма реакции (2.1) при описании ее кинетики неидеальными КЗ. Перепишем ЗС (3.5) в виде (15), (16):

$$\begin{aligned} K_1 &= (A + C)/(A + B + D) = \\ &= (A_0 + C_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\ L_1 &= (AQ_1 - DQ_2 + T)/(A + C) = \\ &= (A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + C_0), \\ L_2 &= (AQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = \\ &= (A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\ L_3 &= (CQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = \\ &= (C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\ L_4 &= (CQ_1 - DQ_2 + T)/(AQ_1 - DQ_2 + T) = \\ &= (C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Применим ЗС (2.8) и (3.6) для решения обратной задачи по уточнению механизма реакции (2.1). Измерим нестационарные концентрации реагентов и температуры, подставим их в любые из ЗС (2.8) и (3.6) и проверим выполнение последних с учетом ошибок измерений.

Пусть для реакции (2.1) в моменты времени $t = (0, 1, 2, 3, 4, 5)$ при $A_0 = 1, B_0 = 0, C_0 = 0, D_0 = 0, T_0 = 1, Q_1 = 1, Q_2 = 1$ получены с ошибкой 5% следующие экспериментальные данные $A \approx (1, 0.81, 0.81, 0.84, 0.86, 0.87), B \approx (0, 0.46, 0.52, 0.58, 0.62, 0.64), C \approx (0, 15, 0.34, 0.40, 0.43, 0.45), D \approx (0, 15, 0.35, 0.41, 0.42, 0.43), T \approx (1, 1.03, 2.18, 2.84, 3.17, 3.35)$. Тогда, для схемы (2.2) согласно (2.8) теоретическое (точное) значение ЗС $L_2 = (AQ_1 - CQ_2 + T)/(A + B + C) = 2$, а экспериментальные (приближенные) значения $L_2 \approx (2, 1.96, 1.98, 1.97, 1.98, 1.96)$ согласуются с теорией в пределах ошибки порядка 5%. При этом для схемы (3.1) согласно (3.6) точное значение ЗС $L_3 = (CQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = 1$, а экспериментальные значения $L_3 \approx (1, 1.53, 1.70, 1.74, 1.76, 1.77)$ отличаются от точного значения на 50–70%. Следовательно, реакция (2.1) протекает по схеме (2.2), а не по схеме (3.1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод установления линейных законов сохранения (ЗС) на основе данных нестационарных экспериментов для химических реакций с неидеальной кинетикой Марселина–де Донде, протекающих в открытом неизотермическом безградиентном реакторе. Эти ЗС связывают концентрации реагентов и температурные параметры химических реакций и справедливы при любых других кинетических законах. Найденные с помощью данного метода законы сохранения позволяют исследовать особенности протекания и решать обратную задачу установления механизмов химических реакций в неидеальных условиях.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
2. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
3. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. М.: Изд-во МГУ, 2004.
4. Marcelin R. // Ann. Phys. 1915. V. 9. № 3. P. 120.
5. Де Донде Т., Ван Руссельберг П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов). М.: Металлургия, 1984.
6. Van Rysselberghe P. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 640.

7. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
8. Feinberg M. // Arch. Ration. Mech. Anal. 1972. V. 46. № 1. P. 1.
9. Horn F., Jackson R. // Ibid. V. 47. № 2. P. 81.
10. Вуков В.И., Горбан А.Н., Димитров В.И. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 1. P. 19.
11. Вуков В.И., Горбан А.Н., Яблонский Г.С. // Ibid. 1982. V. 20. № 3–4, P. 261.
12. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239.
13. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984.
14. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986.
15. Быков В.И., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. Вып. № 1. С. 73.
16. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2006.
17. Gorban A.N., Kolokol'tsov V.N. // Math. Model. Nat. Phenom. 2015. V. 10. № 5. P. 16.
18. Снаговский Ю.С. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 189.
19. Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
20. Zyskin A.G., Snagovskii Yu.S., Slinko M.G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. № 34. P. 257.
21. Товбин Ю.К., Черкасов А.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 507.
22. Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенкова С.Б. // ДАН. 2019. Т. 484. № 4. С. 441; <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844441-446>
23. Yablonsky G.S. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 608.
24. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 158. P. 370; <https://doi.org/10.1016/J.CES.2016.10.032>
25. Peng B., Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B., M. Muehler. // Ibid. 2018. V. 191. P. 262.
26. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. // Ibid. 2019. V. 196. P. 384.
27. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040046>
28. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 8. С. 76; <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196208.5891>
29. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756; <https://doi.org/10.1134/S0453881119060042>
30. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030048>
31. Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X>
32. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.: Гостехиздат, 1950.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 535.21 + 541.14 + 541.61; 556.33

КОРРЕКЦИЯ МЕХАНИЗМА ФОТОЛИЗА АМИНОАЗОБЕНЗОЛА ПО ДАННЫМ КИНЕТИЧЕСКОЙ ПИКΟΣЕКУНДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. Ю. А. Михеев^{1*}, С. М. Ломакин¹¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mik@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020;
после доработки 17.05.2021;
принята в печать 20.05.2021

Исправлен механизм фотолиза красителя транс-аминоазобензола (*t*-ААВ), возбуждаемого импульсным лазерным видимым (Vis) излучением ($\lambda_{ex} = 400$ нм) и зондируемого методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии. Учтено, что за поглощение света ответственны два типа фениламинильных катионов, принадлежащих ридимерам *t*-ААВ₂ (основное состояние красителя). Фотовозбуждение этих катионов приводит к расщеплению ридимеров *t*-ААВ₂ на мономерные франк-кондоновские (FC) пары двух видов. Один вид FC-пар состоит из нейтральных мономеров, которые релаксируют с потерей колебательного возбуждения и регенерацией *t*-ААВ₂. Другие FC-пары состоят из нейтрального и электронно-поляризованного мономера, в котором ридберговская 3s-орбиталь азогруппы занята парой электронов, возбужденных с *sp*²-орбиталей азогруппы. Нейтральные мономеры этих FC-пар регенерируют ридимеры *t*-ААВ₂, встречаясь в ходе самодиффузии, а электронно-поляризованные мономеры претерпевают изомеризацию в *cis*-ААВ.

Ключевые слова: аминоазобензол, ридимеры, катионы фениламинильного типа, транзитные пикосекундные Vis-спектры, *t*-*c*-изомеризация.

DOI: 10.31857/S0207401X22010113

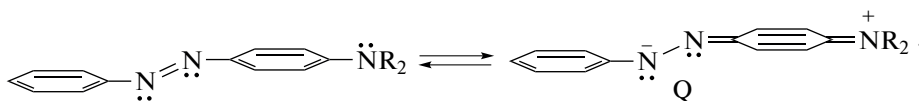
ВВЕДЕНИЕ

Строение и цветность аминоазобензольных красителей

Недавно опубликованы работы [1–7], являющиеся фактически началом реновации научных представлений о структурно-спектроскопических свойствах простых аминоазобензольных красителей, служивших в течение 100 лет модельными соединениями в науке о природе цветности органиче-

ских соединений. До сих пор большинство публикаций по красителям на основе аминоазобензола (ААВ) базируется на той идее, возникшей на этапе становления органической химии, что они в своем основном состоянии являются мономерами. Считается, например, что желто-оранжевая окраска аминоазобензола и его замещенных производных обусловлена электронным (e⁻) таутомером Q (Схема 1), имеющим хиноидное строение [8].

Схема 1



На Схеме 1 R = H в транс-аминоазобензоле (*t*-ААВ) и R = CH₃ в диметиламиноазобензоле.

Между тем обобщение [1, 3–7] большого числа экспериментальных данных по спектроскопическим свойствам замещенных производных аминоазобензола в УФ/видимом (UV-Vis) диапазоне, находящихся в нейтральных и кислотных средах, показало неадекватность мономерно-хиноидной

природы цветности (Схема 1). В реальности, согласно [1, 3–7], основным состоянием аминоазобензольных красителей являются ридберговские димеры (ридимеры), за окраску которых ответственны функционирующие в них хромогенные катионы фениламинильного типа (PhAT).

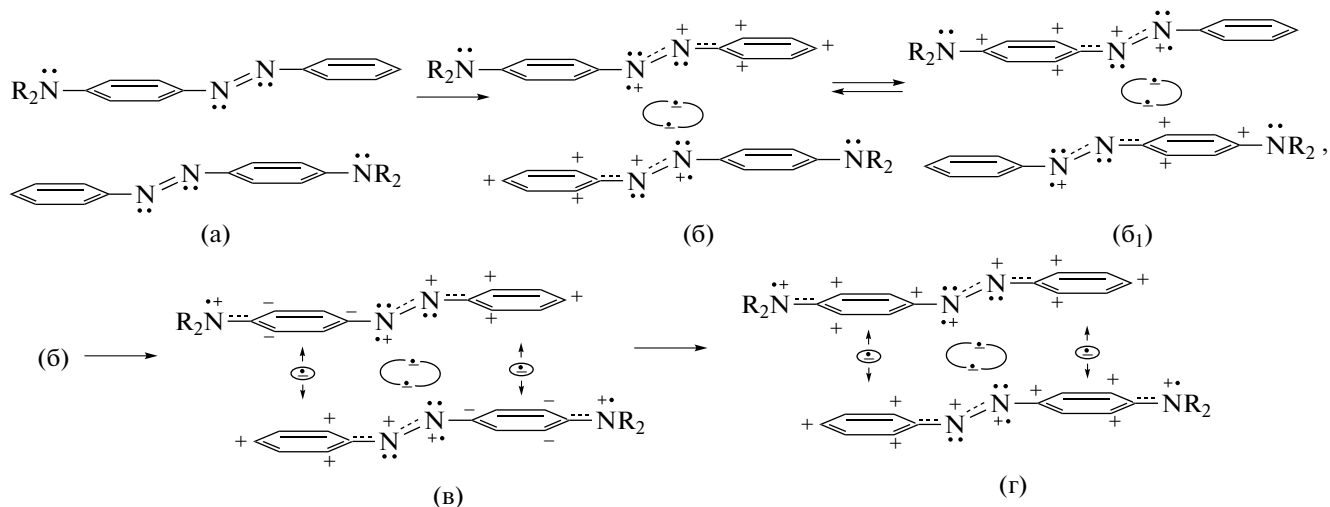
Межмономерная связь в ридимерах образуется в результате спаривания электронов, промотиро-

ванных с sp^2 -орбиталями атомов N азогрупп аминоазокрасителей на ридберговские $3s$ -орбитали азогрупп. Азогруппа $N=N$ каждого мономера выступает в качестве водородоподобного атома и служит квантовохимическим посредником между sp^2 -орбиталями атомов азота и собственной ридберговской $3s$ -орбиталью (R_{3s}). Перекрытие этих орбиталей обеспечивает протитирование одного из sp^2 -электронов на R_{3s} и способность об-

разовывать ридберговские межмономерные связи ($R_{3s}-R_{3s}$), а также особенности структурных, спектроскопических, физико-химических свойств азобензола (AB) и его замещенных производных.

Опираясь на результаты работ [1, 3–7], можно заключить, что при синтезе красителя AAB₂ и его R-производных происходит сборка молекул в ридимеры по Схеме 2.

Схема 2



На Схеме 2 точки под атомами N обозначают электроны на sp^2 -орбиталях, точки над атомами N – электроны на p_z -орбиталях. В ней показано, что молекулы красителя, встретившиеся в виде пар (2a), претерпевают трансформацию своего е-состояния под влиянием образующейся ридберговской ковалентной связи $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$ (показана на схемах (2б), (2б₁)). Здесь важно, что определенная степень перекрытия sp^2 - и R_{3s} -орбиталей создает условия не только для поочередного протитирования sp^2 -электронов с азотов азогруппы на R_{3s} -орбиталь в локальном хромофоре $-N=N-$, но и для обратимого (волнового, ультрабыстрого) обмена электронами между sp^2 -орбиталями спаренных мономеров через связи $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$: $(\cdot + sp^2) + R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} + (\cdot + sp^2) \leftrightarrow (\cdot + sp^2) + R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} + (\cdot + sp^2)$. В данном е-обмене каждая из sp^2 -орбиталей, поочередно теряющая электрон и получающая положительный заряд (в схеме 2 он указан под атомами N), поляризует π -связь азогруппы, стягивая на свой атом N оба π -электрона азогруппы и оставляя на p_z -орбитали соседнего азота положительный заряд. Этот заряд делокализуется с образованием PhAT за счет сопряжения в группах N^+Ph^+ – схема (2б) и N^+Ph^+ – схема (2б₁).

Согласно Схеме 2 образование ридимера генерирует ультрабыстрый е-обмен, вызывающий осцилляцию положительных зарядов между противоположными PhAT-катионами N^+Ph^+ и N^+Ph^+ . В результате этого исходная пара (2a) электронейтральных мономеров трансформируется в равновесную смесь ридимерных е-таутомеров (2б) \leftrightarrow (2б₁).

Отметим, что заряды в PhAT-катионах Ph^+N^+ и $N^+Ph^+ \equiv R_2N^+Ph^+N^+$ на схемах (2б), (2б₁) находятся преимущественно на атомах углерода колец в орто- и пара-положениях, как в бензильных и фениламинильных катионах. Сходным образом катионы PhAT имеют не только связывающие и разрыхляющие молекулярные π -орбитали (МО), но и нижние свободные орбитали (НСМО) с нулевой энергией. В PhAT-катионах переход электронов с высших занятых π -орбиталей (ВЗМО) происходит на НСМО при поглощении Vis-света ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход) при 400 нм, обеспечивая им желто-оранжевый цвет.

Ридимеры (2б) обладают не только таутомерным е-обменом (2б) \leftrightarrow (2б₁). В них каждая аминная группа способна подавать один из двух p_z -электронов в сопряженное с ней фениленовое Ph-кольцо, преобразуя ридимер (2б) в (2в) с груп-

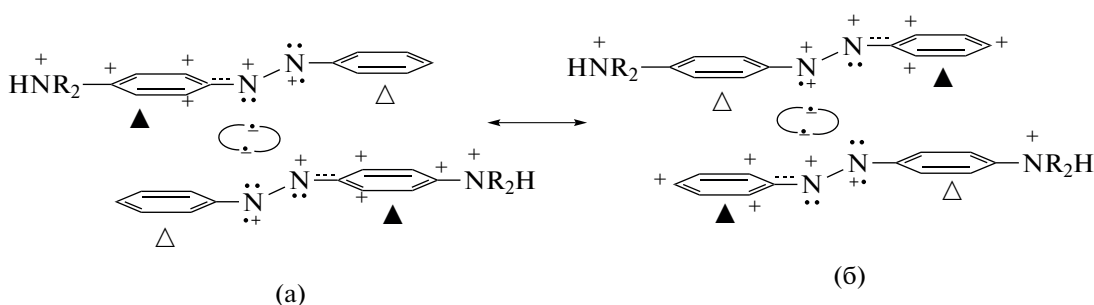
пами $R_2N^+Ph^-$. Получив электроны, кольца Ph^- становятся донорами электронов для катионов Ph^+N^+ соседнего мономера, что служит причиной образования промежуточных комплексов с переносом заряда. На схеме (2в) стрелками обозначены характерные для КПЗ кулоновские и обменные взаимодействия между фениленовыми анионами Ph^- и PhAT-катионами Ph^+N^+ . В момент, когда электрон переносится с аниона Ph^- группы $R_2N^+Ph^-$ на вакантную НСМО катиона Ph^+N^+ , возникает катион $R_2N^+Ph^+$ с вакантной НСМО.

Итоговый ридимер (2г) является е-таутомером ридимера (2б), но более прочным. В (2г) имеются не только ридберговская межмономерная связь

$R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$, но еще две одноэлектронных связи между противоположащими катионами PhAT обоих мономеров (по типу связи в катионе H_2^+). Таким образом, фиксируются четыре катиона PhAT, обладающие Vis-поглощением в области 390–420 нм и раскрывающие физическую сущность аукохромии, т.е. усиления желто-оранжевого цвета относительно незамещенного азобензола. При этом квантово-волновая компенсация зарядов в ридимерах (2г) обеспечивает им практическую электронейтральность.

В среде с невысокой кислотностью у тех же ридимеров наблюдается углубление окраски, связанное с протонированием ридимерных аминогрупп без распада ридимеров [1].

Схема 3



На *Схеме 3* структуры (3а) и (3б) тоже являются следствием е-таутомерной ультрабыстрой переполяризации мономеров с осцилляцией положительных зарядов между атомами N в азогруппе за счет е-обмена по схеме $(+.sp^2) + R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} + (+.sp^2) \leftrightarrow (+.sp^2) + R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} + (+.sp^2)$. При этом не имеющие положительных зарядов кольца (отмечены на схеме (3а) светлыми треугольниками) периодически становятся катионами (кольца над черными треугольниками на схеме (3б)), повторяя ситуацию с е-таутомерами непротонированных ридимеров (*Схема 2*, (2б) \leftrightarrow (2б₁)).

Сочетание е-конфигураций (2б) \leftrightarrow (2б₁) и (3а) \leftrightarrow (3б) позволило [1, 3–7] объяснить наличие у них характерных полос UV-поглощения (при 320 нм) и Vis-поглощения в области $\lambda \geq 500$ нм на основе механизма Симпсона, показанного на примере азобензола [9]. Согласно [9] отсутствующая у алкилзамещенных бензола полоса UV-поглощения при 320 нм характерна для незамещенного АВ. Появление этой UV-полосы у АВ объясняется механизмом делокализации электронного возбуждения между фенильными группами, которые в работе [9] рассматриваются как резонаторы, не имеющие электронного π -сопряжения. Взятые в отдельности они имеют одинаковые

энергетические (вырожденные) π^* -состояния. Это вырождение снимается за счет расщепления π^* -уровней смежных фенильных колец АВ вследствие резонансного переноса энергии возбуждения, поэтому в спектрах молекул АВ в дополнение к UV-полосе бензольного поглощения с $\nu_{max} = 44000 \text{ см}^{-1}$ (227 нм) появляется батохромно смещенная UV-полоса с $\nu_{max} \approx 32000 \text{ см}^{-1}$ (313–320 нм) [9].

Сходные UV-полосы имеют дипротонированные ридимеры аминоктобензола ((АВ⁺Н)₂, *Схема 3*) из-за наличия в их незаряженных фенильных и фениленовых колец (отмечены светлыми треугольниками) [1, 3–7]. Между этими кольцами нет π -сопряжения по механизму Хюккеля, что превращает их в резонаторы с расщеплением π^* -уровней по механизму Симпсона [1, 3–7, 9].

Аналогичный механизм расщепления π^* -уровней “по-Симпсону” имеет место и для катионов PhAT [1, 3–7]. Каждый из них индивидуально обладает Vis-полосами при 390–410 нм, а их бинарное сочетание (на *Схеме 3* оно отмечено черными треугольниками) приводит к появлению у протонированных ридимеров аминоктобензола (АВ⁺Н)₂ Vis-полос при 500 нм. Такой же эффект наблюдается на *Схеме 2* у непротонированных ридимеров

(26) и (26₁), но концентрация последних значительно меньше, чем ридимеров (2г), и полоса их слабого Vis-поглощения налагается на “хвост” Vis-полосы ридимера (2г) с λ_{max} при 390–410 нм [5].

Тот факт, что образование ридимеров с их е-тауомерами (Схемы 2 и 3) продемонстрировано на большом числе производных аминокислоты [1], заставляет обратиться к реновационному анализу экспериментальных данных по фотонике ААВ-красителей. Ниже представлена новая трактовка результатов, полученных методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии (PAS) в работе [10] при лазерном импульсном возбуждении аминокислоты. Одновременно раскрыто противоречие между кинетическим экспериментом [10] и его авторским описанием, даны адекватная кинетика и механизм процесса в аспекте ридимерной концепции.

Новое объяснение важных данных работы [10] в плане природы элементарных актов фотопротектов позволяет надеяться, что аминокислотные красители (модельные соединения в теории цветности [8]) могут вызывать интерес исследователей и в плане практического применения, характерного, например, для бурно развивающейся биомедицинской оптики с созданием новых абсорбционных и флуоресцентных зондов, а также материалов для изучения и регуляции активности живых клеток и задач фотодинамической терапии [11–14].

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ PAS АВТОРАМИ РАБОТЫ [10]

Авторы работы [10] преследовали цель с помощью методики PAS уточнить механизм *транс* → → *цис* (*t* → *c*)-фотоизомеризации аминокислоты, традиционно считая его мономером *t*-ААВ. Спектры транзитных (*tr*-) состояний генерировали, возбуждая раствор “мономерного *t*-ААВ” в этаноле (и гептаноле) с концентрацией 1 мМ (*T* = 296 К) на лазерной установке импульсами Vis-света с длиной волны $\lambda_{ex} = 400$ нм и энергией меньше 200 мкДж/импульс при частоте повторения импульсов 1 МГц. Для зондирования *tr*-состояний на той же установке формировали пучки белого света (350–750 нм). Небольшую часть зондового пучка направляли в канал сравнения для получения разностных спектров. Пучки возбуждения и зондирования фокусировали под малым углом на кварцевую проточную ячейку. Зондирующие импульсы подавали с определенным временем задержки (Δt_i) после импульсов возбуждения. Итоговые спектры регистрировали в виде разности между спектрами Vis-поглощения *tr*-состояний и исходного аминокислоты.

Приведенные на рисунке из работы [10] *tr*-спектры (зависимости *I*–*A* разностной оптической плотности ΔD от $\lambda_{зонд}$) представляют собой сумму нескольких Vis-полос, интенсивность которых спадает в течение нескольких пикосекунд. Согласно расчетам из [10], наблюдаемый сразу после возбуждения (при $\Delta t_1 = 0.1$ пс) спектр *I* (здесь и всюду ниже мы обсуждаем рисунок из работы [10]) представляет собой суперпозицию широкой полосы *tr*-поглощения в области 410–750 нм и полосы относительно долгоживущего отбеливания (bleaching) с отрицательным значением ΔD в полосе поглощения основного состояния аминокислоты (т.е. ридимеров *t*-ААВ₂ [1]) при 370–410 нм. Суммарное поглощение в области 450–750 нм (кривые *I*–*A*) снижается в течение нескольких пикосекунд, причем наиболее быстро в интервале 600–750 нм.

Отмечается [10], что в области 400–450 нм идет сначала прирост ΔD (кривая 2), а затем снижение ΔD с переходом в отрицательную область. Отмеченный прирост ΔD в области 400–450 нм (кривая 2) авторы [10] не обсуждают, уделяя основное внимание кинетике затухания Vis-поглощения в области 450–750 нм.

По результатам расчетов установлено [10], что в спектральном интервале 600–725 нм снижение ΔD описывается суммой трех экспоненциальных функций $\Delta D_i = A_i \exp(-t/\tau_i)$, принадлежащих Vis-полосам трех транзитных компонент с характеристическими временами релаксации $\tau_1 = 0.2$ пс, $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс соответственно. Результаты расчетов позволили также установить максимумы Vis-полос: компонента с $\tau_1 = 0.2$ пс имеет $\lambda_{max} = 625$ – 650 нм, у компонента с $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс $\lambda_{max} = 500$ – 550 нм, причем спектральные формы Vis-полос двух последних компонент практически совпадают в ходе затухания.

Отмечается, что в интервале 450–600 нм компонента с $\tau_1 = 0.2$ отсутствует и затухание *tr*-поглощения описывается только двумя более медленными функциями: с $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс. В области 425–475 нм эти две компоненты налагаются на полосу отбеливания, возвратная эволюция которой соответствует моноэкспоненциальной функции с характеристической константой $\tau = 15$ пс. В конце эволюционной релаксации остается раствор, обедненный формой *t*-ААВ₂ и обогащенный формой *c*-ААВ, в которую превращается ≈25% мономеров *t*-ААВ₂. (Та же картина с транзитными Vis-полосами полностью воспроизводится в опытах с аминокислотой в гептаноле [10].)

Касаясь механизма ($t \rightarrow c$)-изомеризации, авторы работы [10] традиционно постулируют, что имеют дело с мономерами t -ААВ, которые при фотовозбуждении светом с $\lambda_{ex} = 400$ претерпевают $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход $S_0 \rightarrow S_2$. Состоянию S_2 приписывают tr -полосу Vis-поглощения с $\lambda_{max} = 625$ – 650 нм, быстро затухающую (с $\tau_1 = 0.2$ пс) за счет внутренней конверсии энергии возбуждения на низкий возбужденный уровень: $S_2 \rightsquigarrow S_1$. Уровень S_1 связывают с n, π^* -состоянием и считают, что слабая полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в “мономере t -ААВ” должна находиться в той же Vis-области спектра (при 420–440 нм), к которой в литературе отнесли $n \rightarrow \pi^*$ -полосу молекул t -АВ. Состоянию S_1 авторы [10] приписывают Vis-поглощение в виде широкой tr -полосы с $\lambda_{max} = 525$ – 550 нм. Последняя, согласно [10], затухает вследствие внутренней конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$, идущей двумя разными путями: с $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс, при участии ($t \rightarrow c$)-изомеризации (конкретная природа этих путей не обсуждается).

КРИТИКА ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ PAS ИЗ РАБОТЫ [10]

Сделанное в [10] описание ($t \rightarrow c$)-фотоизомеризации аминоктобензола по механизму последовательно-параллельной реакции: $S_2 \rightsquigarrow S_1, S_1 \rightsquigarrow S_0$ (с константой скорости $k_2 = 1/\tau_2$) и $S_1 \rightsquigarrow S_0$ (с $k_3 = 1/\tau_3$), противоречит эксперименту. Действительно, согласно [10], транзитное Vis-поглощение в спектральном λ -интервале 410–750 нм затухает с самого начала по моноэкспоненциальному закону релаксации трех Vis-компонент с максимальными начальными скоростями и постоянными для каждой компоненты характеристическими временами: $\tau_1 = 0.2$ пс и $\tau_2 = 0.6$ пс, $\tau_3 = 1.9$ пс. Следовательно, изначально кинетика затухания этих компонент соответствует механизму параллельных реакций. При этом Vis-поглощение наиболее быстро распадающейся компоненты с $\tau_1 = 0.2$ пс (в области 600–725 нм) становится пренебрежимо низким после десяти периодов ее полураспада: $10T_{0.5} = 10(\ln 2)\tau_1 = 10 \cdot 0.693\tau_1 = 1.38$ пс. Вместе с тем исчезновение быстрой компоненты не связано (в противоположность мнению авторов [10]) с ее превращением в компоненты с $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс. Действительно, при последовательной реакции ее распад на начальной стадии должен был сочетаться с ростом ΔD медленных компонент, что противоречит их моноэкспоненциальной кинетике и, соответственно, адекватному механизму реакций. Адекватный механизм, кроме того, должен учесть оставленный в [10] без обсуждения факт, что только распад быстрой компоненты с

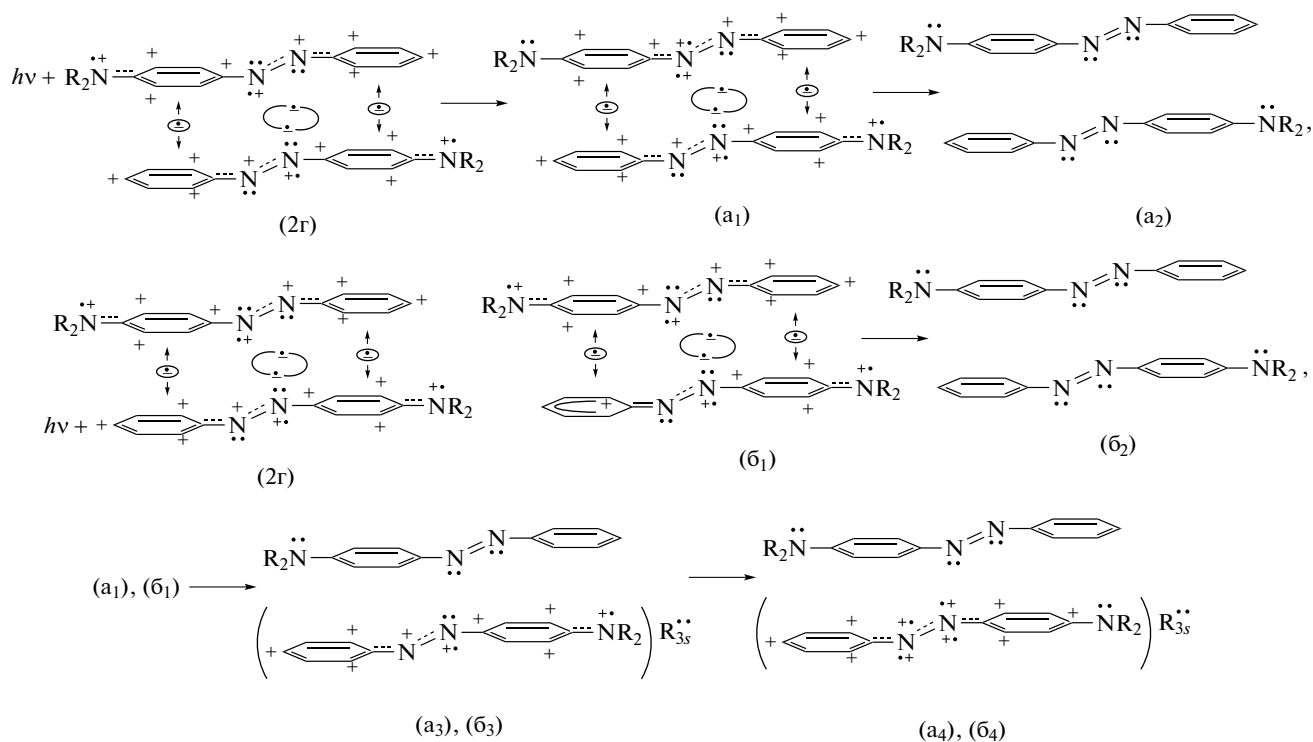
$\tau_1 = 0.2$ пс приводит к появлению промежуточного Vis-пика в области 400–450 нм (кривая 2).

Отмеченное выше противоречие между авторской трактовкой механизма и реальной кинетикой Vis-полос обусловлено ее концептуальным противоречием факту ридимерного строения t -ААВ₂. Теперь понятно [1, 3–7], что логика теоретических построений в [10] базировалась на ошибочном постулате о мономерном основном состоянии аминоктобензольных красителей, характеризующихся таким же $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, как и у t -АВ. Опираясь на традиционное отнесение $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в t -АВ к слабой полосе при 440 нм (которое, как показано в [1, 4–8], не соответствует действительности), авторы [10] постулировали, что $n \rightarrow \pi^*$ -переход у “молекул t -ААВ” тоже находится при 440 нм, располагаясь на длинноволновом крыле интенсивной полосы поглощения “ t -ААВ” ($\lambda_{max} \sim 390$ нм). Между тем слабая Vis-полоса t -АВ, находящаяся при $\lambda_{max} = 430$ – 440 нм, принадлежит не $n \rightarrow \pi^*$, а $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждению катиона PhAT в одном из электронных таутомеров t -АВ [3]. При этом, в противоположность традиционному представлению, $n \rightarrow \pi^*$ -переходы в t -АВ и ридимерах диметиламиноазобензола и диэтиламиноазобензола находятся в UV-области спектра при 300–330 нм [3–7], что естественно относится и к t -ААВ₂. Что же касается приписанного $n \rightarrow \pi^*$ -переходу [10] небольшого усиления интенсивности на длинноволновом крыле Vis-полосы аминоктобензола в области $\lambda > 420$ нм, то оно обусловлено не $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, а некоторым увеличением содержания e -таутомеров (2б) и (2б₁) Схемы 2 вследствие небольшого смещения равновесия (2г) \rightarrow (2б) \leftrightarrow (2б₁) в полярной спиртовой среде [5].

МЕХАНИЗМ ФОТОЛИЗА РИДИМЕРОВ t -ААВ₂

Согласно изложенному выше за поглощение света с $\lambda_{ex} = 400$ нм ридимером t -ААВ₂ ответственны фениленовый, $R_2N^+PhN^+$, и фенильный, Ph^+N^+ катионы в его наиболее устойчивой форме (схема (2г), R = H). Соответствующие франккондоновские состояния (FC), возникающие при фотовозбуждении, претерпевают последующие трансформации по (Схема 4).

Схема 4



Согласно *Схеме 4* фотовозбуждение ведет к разрыву ридберговских связей $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$ на стадии промежуточных FC-конфигураций (4a₁) и (4б₁). Не представленный на схеме (для экономии места) путь образования е-конфигурации (4a₁) можно описать следующим образом. Сначала в группе $R_2N^+Ph^+N_{++}^{\bullet}$ верхнего мономера (2г) электрон возбуждается с ВЗМО на НСМО. Вслед за этим идет е-переход с НСМО на p_z -орбиталь атома N⁺ аминогруппы с образованием промежуточной структуры $R_2N^{\bullet}Ph^+N_{++}^{\bullet}$ (на схеме не представлена для экономии места). Затем происходит перенос электрона на катион Ph⁺ аминогруппы с p_z -орбитали смежного с ним азота азогруппы N₊₊[•]. В итоге вместо исходной группы $R_2N^+Ph^+N_{++}^{\bullet}$ появляется $R_2N^{\bullet}Ph^+N_{++}^{\bullet}$, и в азогруппе верхнего мономера (4a₁) возникает атом N₊₊[•] с двумя зарядами (на p_z - и sp^2 -орбитали). Одновременно растет кулоновское возмущение ридберговской связи $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$, ведущее к ее разрыву.

е-Конфигурация (4б₁) образуется при фотовозбуждении нижнего мономера (2г) путем перехода электрона с ВЗМО на НСМО в катионе Ph⁺N⁺ (*Схема 4*) и последующего е-переноса с НСМО на p_z -орбиталь атома N⁺ азогруппы. При этом бензоидный секстет исходного катиона

Ph⁺N⁺ трансформируется в катион Ph⁺=N_{..} (типа катиона бензония [15]).

Согласно *Схеме 4* на азогруппах мономеров исходной е-конфигурации (2г) заряды распределены поровну, а в FC-конфигурациях (4a₁) и (4б₁) — не поровну. Такая ситуация способствует их расщеплению на мономеры. При этом число зарядов на азогруппах в конфигурации (4a₁) превышает их число на азогруппах в конфигурации (4б₁), создавая более сильное кулоновское напряжение на азосвязи и ридберговской межмономерной связи. Это позволяет ожидать, что расщепление (4a₁) будет более легким по сравнению с (4б₁). Еще, согласно *Схеме 4*, расщепление ридимерных FC-конфигураций (4a₁) и (4б₁) ведет к образованию гомогенных FC-пар (4a₂) и (4б₂), состоящих из нейтральных мономеров, а также гетерогенных FC-пар (4a₄), (4б₄) с нейтральным и поляризованным мономерами.

Гомогенные FC-пары появляются вследствие того, что разрыв ридберговских связей $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$ в ридимерах (4a₁) и (4б₁) приводит к возвращению обоих освободившихся электронов на исходные sp^2 -орбитали атомов N обоих мономеров, лишая sp^2 -орбитали зарядов: $\cdot \cdot sp^2 + e \rightarrow :sp^2$. После этого катионы Ph⁺N_{..}⁺ и бензония восстанавливаются в нейтральные группы PhN_{..}, что приводит к нейтрализации зарядов на фениленовых группах пу-

тем захвата ими электронов из одноэлектронных связей. Появляющиеся при этом гомогенные (нейтральные) FC-пары (4a₂) и (4б₂) мономеров являются промежуточными состояниями (их последующее возвращение в основное состояние рассмотрено ниже).

Второй путь е-эволюции после разрыва ридберговской связи сочетает в себе образование мономерных пар (4a₄) и (4б₄), состоящих из нейтрального и е-поляризованного мономера. В этом случае разрыв связи R_{3s}•—R_{3s} в каждом из ридимеров (4a₁) и (4б₁) ведет к возврату только одного из двух освободившихся ридберговских электронов на sp²-орбиталь азогруппы с повышенным зарядом (верхние мономеры в конфигурациях (4a₁) и (4б₁)). В данном случае верхние мономеры в конфигурациях (4a₁), (4б₁) нейтрализуются вследствие возврата на их фениленовые кольца по электрону из одноэлектронных связей.

На этом же пути е-эволюции ((4a₁), (4б₁) → (4a₃), (4б₃)) вторая появившаяся при разрыве связи R_{3s}•—R_{3s} орбиталь R_{3s}• (с одним электроном) сама захватывает электрон из оставшейся одноэлектронной связи. Таким образом появляются ридберговские орбитали с неподеленной е-парой R_{3s}••, которые стабилизируют на некоторое время поляризованные формы нижних мономеров (4a₃), (4б₃).

Далее в поляризованных мономере (4a₃) и (4б₃) происходит обмен электронов с участием орбитали R_{3s}••. Сначала R_{3s}•• отдает один электрон на p_z-орбиталь положительно заряженного атома N₂⁺ (левый азот в азогруппе), но снова захватывает электрон с sp²-орбитали того же атома. Это приводит к образованию атома N₂⁺ с двумя зарядами. Затем орбиталь R_{3s}•• вновь отдает электрон, но уже на p_z-орбиталь заряженной аминогруппы, аннулирует катион Ph⁺N⁺R₂, и вновь восстанавливается путем захвата p_z-электрона с правого атома N₂⁺ азогруппы, переводя его в N₂⁺. В результате появляются поляризованные мономеры с бинарными катионами PhAT и сильно ослабленными связями N₂⁺—N₂⁺ в азогруппе, чьи заряды уравниваются отрицательными зарядами R_{3s}•• (нижние мономеры в парах (4a₄), (4б₄)). Итогом описанных е-трансформаций являются FC-гетеропары из поляризованного и нейтрального мономеров.

Относительно изложенной последовательности фотоиндуцированных электронных переходов (Схема 4) следует отметить, что она фактически отражает волновую природу электронов, которые перераспределяются, как сказано в [16]

“последовательно по всей мезомерной системе связей”.

Механизм (t → c)-изомеризации

Предпочтение для (t → c)-изомеризации следует отдать не электронейтральным мономерам t-AAB, имеющим прочную двойную связь N=N, а мономерам с е-конфигурацией PhN₂⁺—N₂⁺Ph⁺N⁺R₂ — это (4a₄) и (4б₄). В них сильно ослабленная азосвязь N₂⁺—N₂⁺ сочетается с сильным кулоновским отталкиванием положительно заряженных атомов азота. Именно этим можно объяснить наличие наиболее быстро затухающей Vis-полосы с λ_{max} = 625–650 нм (с характеристическим временем τ₁ = 0.2 пс). Кроме того, только мономеры PhN₂⁺—N₂⁺Ph⁺N⁺R₂ с бинарными хромогенными катионами PhAT ответственны за полосу Vis-поглощения в области спектра с λ_{max} = 625–650 нм. (Сходные Vis-полосы имеют дикатионы Ph⁺HN⁺—N⁺HPh⁺ протонированного азобензола и Ph⁺N⁺—N⁺Ph⁺ возбужденного АВ [2, 3].)

Именно (t → c)-изомеризация мономеров PhN₂⁺—N₂⁺Ph⁺N⁺R₂ объясняет также и, “забытый“ авторами [10] факт, что исчезновение Vis-полосы с λ_{max} = 625–650 нм сочетается с сопутствующим появлением пика Vis-поглощения в области 400–450 нм. Это происходит из-за потери мономерами PhN₂⁺—N₂⁺Ph⁺N⁺R₂ своего плоского трансизомерного строения и бинарно связанных (по механизму Симпсона) хромогенов-резонаторов. В свою очередь, появляющиеся транзитные индивидуальные, не способные резонировать по механизму Симпсона, катионы PhAT (Ph⁺N⁺R₂ и Ph⁺N⁺) поглощают свет в области 400–450 нм [1–7] и в ходе изомеризации рекомбинируют с электронами R_{3s}•• орбиталей: (PhN₂⁺—N₂⁺Ph⁺N⁺R₂) R_{3s}•• → c-PhN=NPhNR₂ (c-AAB). Доля образующихся этим путем молекул c-AAB должна, согласно Схеме 4 и в соответствии с экспериментом [10], составлять всего около четверти от числа исходных мономеров в составе t-AAB₂, так как претерпеть изомеризацию способны только поляризованные мономеры PhN₂⁺—N₂⁺Ph⁺N⁺R₂.

Реакции нейтральных мономеров t-AAB

Нейтральные мономеры t-AAB образуются парно ((4a₂), (4б₂)) и одиночно в гетеропарах (4a₄) и (4б₄). Их двойная связь N=N исключает (t → c)-изомеризацию, и для них остается только путь возвращения к ридимерам t-AAB₂ (Схема 2). Образование ридимеров (4a₂) и (4б₂) из FC-пар должно идти значительно быстрее, чем из непарных

мономеров *t*-ААВ, которым для встречи и реакции по *Схеме 2* необходимо пройти стадию самодиффузии. Мономеры *t*-ААВ и *c*-ААВ поглощают Vis-свет значительно слабее образующихся из них ридимеров (2Γ), и, скорее всего, их самодиффузия определяет релаксацию полосы “отбеливания” ($\tau \approx 15$ пс).

В отличие от встречающихся мономеров *t*-ААВ, FC-пары ($4a_2$) и ($4b_2$) вступают в релаксацию с определенной энергией колебательного (индекс “*v*”) возбуждения относительно термически равновесных пар (схема (2а)) основного состояния. При этом из FC-ридимеров ($4a_1$) образуются гомопары ($4a_2$)^v с более высоким запасом колебательной энергии, чем образующиеся из ридимеров ($4b_1$) гомопары ($4b_2$)^v. Поэтому процессы релаксации колебательно-возбужденных пар, ведущие к восстановлению ридимеров по схеме (2), идут с разными скоростями. По-видимому, именно различие в получаемых для этих гомопар величинах колебательной энергии (*Схема 4*) отражается в неодинаковых значениях $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс [10], но при наличии у них одинаковых транзитных полос Vis-поглощения с $\lambda_{max} = 500\text{--}550$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа экспериментальных данных работы [10] в рамках недавно созданной ридимерной концепции строения аминоазобензольных красителей исправлено представление о механизме появления и кинетике релаксации транзитных полос Vis-поглощения промежуточных продуктов импульсного лазерного фотолиза аминоазобензола. Показана несостоятельность традиционной мономерной азойдно-катионной (хиноидной) модели данного красителя для описания его фотоники. Представлен адекватный механизм фотопревращения, включающий в себя два параллельных пути фотовозбуждения ридимерных катионов фениламинильного типа, ведущих к расщеплению *t*-ААВ₂ на транзитные мономеры, один из которых ответствен за образование *c*-ААВ и неполную регенерацию *t*-ААВ₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552; <https://doi.org/10.1134/S0036024418100205>
2. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 2. С. 243.
3. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 11. С. 1773; <https://doi.org/10.1134/S0036024415110138>
4. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 8. С. 1251; <https://doi.org/10.1134/S0036024418080174>
5. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 1. С. 143; <https://doi.org/10.1134/S0036024420010227>
6. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 8. С. 1269; <https://doi.org/10.1134/S0036024420080208>
7. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 11. С. 1706; <https://doi.org/10.31857/S0044453720110254>
8. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. С. 125.
9. Robin M. B., Simpson W.T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 3. P. 580.
10. Hirose Ya., Yui H., Sawada Ts. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 13. P. 3067.
11. Татиколов А.С., Пронкин П.Г., Шведова Л.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 11; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19120185>
12. Бердникова Н.Г., Донцов А.Е., Ерохина М.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 48; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19120045>
13. Пронкин П.Г., Татиколов А.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2102014X>
14. Татиколов А.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21020163>
15. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. С. 217.
16. Хюккель В. Химическая связь. Критическое рассмотрение систематики, способов выражения и изображения в формулах. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 77.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 669.1 : 622.788.36

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕМАТИТА

© 2022 г. Б. П. Юрьев^{1*}, В. А. Дудко¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: yurev-b@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021;
после доработки 27.05.2021;
принята в печать 21.06.2021

Установлено влияние процесса восстановления гематита до магнетита на прочностные характеристики железорудных материалов, используемых в доменных и шахтных печах металлургической промышленности. Проведено изучение механизма и кинетики протекания процесса восстановления гематита на образцах различной крупности с учетом влияния на него температуры и состава газовой фазы. Рассмотрено электрохимическое поведение образцов из различных гематитов, позволяющее судить о степени дефектности структуры исходного оксида железа. На дилатометрической установке проведено изучение изменения размеров образцов из гематитов в ходе восстановительно-тепловой обработки. Выполнены минералогический и рентгеноструктурный анализы, результаты которых использованы при проведении кинетического анализа, позволившего объяснить основные закономерности и механизмы протекания процессов при восстановлении гематита до магнетита. Для описания таких процессов использовались уравнения для сжимающейся сферы. Проведен анализ величин удельных скоростей перехода гематита в магнетит при разном содержании оксида углерода в атмосфере. Полученные результаты представляют определенный интерес и позволяют разрабатывать технологии, которые обеспечивают сохранение исходного магнетита в железорудных концентратах в процессе его термической обработки, либо переносить начало восстановления гематита в доменных и шахтных печах металлургической промышленности в область более высоких температур.

Ключевые слова: восстановление, гематит, магнетит, механизм, кинетика, температура, разбухание, прочность, структура, удельная скорость, железорудный концентрат, доменная печь, шахтная печь металлургической промышленности, термическая обработка, область.

DOI: 10.31857/S0207401X22010174

ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления гематита как оксидом углерода, так и водородом, особенно на начальной стадии процесса получения железа, оказывает большое влияние на работу доменных и шахтных печей, в которых используются железорудные окатыши. Это связано с тем, что протекание реакции восстановления гематита до магнетита сопровождается значительным увеличением объема железорудных окатышей, что приводит к их разбуханию и разрушению [1–10]. В результате образуется большое количество мелких фракций, уменьшается газопроницаемость слоя шихты, нарушается газодинамический режим работы тепловых агрегатов. Их производительность уменьшается, а удельный расход топлива возрастает.

Следовательно, для решения отмеченной проблемы необходимо перенести начало восстановления гематита в область более высоких температур. Этого можно достичь путем формирования шлаковых связей определенного состава и структу-

ры [11]. При получении окатышей на конвейерной обжиговой машине можно сохранить исходный магнетит из концентрата или провести частичную диссоциацию полученного при окислении гематита до вторичного магнетита [12]. Установлено, что окатыши с гематитомангнетитовой структурой имеют высокую прочность в исходном состоянии и незначительно разрушаются в условиях доменной печи [11]. Полученные в работе результаты позволяют сделать предположение о том, что снизить разрушение окатышей при их металлургической обработке в шахтных печах можно и путем выбора оптимального соотношения гематита и магнетита в их структуре. Однако исследований, посвященных этой проблеме, не проводилось.

Так как до настоящего времени не найдено способов получения легковосстановимых железосодержащих окисленных материалов, слабо разрушающихся при восстановительно-тепловой обработке, то цель данной работы состояла в изучении кинетики и механизма протекания процесса восста-

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов гематита

Номер образца гематита	Параметры решетки			Содержание, %			Крупность, мм	$S_{уд} \cdot 10^{-1}$, м ² /кг
	$a \cdot 10^{10}$, м	$c \cdot 10^{10}$, м	$c/2a$	Fe _{общ}	FeO	SiO ₂		
1	5.025	13.79	1.372	68.83	0.10	0.089	0–0.074	52
				68.70	0.21	0.450	0.074–0.1	15
				68.46	0.26	0.992	0.1–0.2	13
2	4.957	13.75	1.386	65.70	0.43	3.000	0–0.074	305
							0.074–0.1	292
							0.1–0.2	290
3	4.968	13.81	1.390	69.70	<0.5	–	0.074–0.1	329
4	4.956	13.79	1.391	70.10	<0.5	–	0.074–0.1	1162

новления гематита с учетом влияния на него температуры и состава газовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали гематит, который получали путем окисления порошка ольховского магнетита. Природные монокристаллы магнетита дробили и после истирания рассеивали на фракции 0–0.074, 0.074–0.1 и 0.1–0.2 мм. Каждую фракцию подвергали мокрой магнитной сепарации для возможно более полного отделения пустой породы. Содержание железа в монокристаллическом магнетите после его измельчения и магнитной сепарации составляло 71.29–71.79%, что близко к теоретическому значению в 72.30%, а количество примесей не превышало 1.0%.

Магнетит после сепарации подвергали окислительному обжигу в потоке воздуха в течение 2 ч при температуре 1000 °С. После обжига каждый из порошков истирали до исходной крупности. Характеристики состава и структуры полученных гематитовых фракций приведены в табл. 1. Практическое отсутствие монооксида железа свидетельствует о полном превращении магнетита в гематит. Рентгеноструктурный анализ показал, что периоды кристаллической решетки незначительно отличаются от стандартных ($a = 5.029 \cdot 10^{-10}$ м, $c = 13.73 \cdot 10^{-10}$ м). Просмотр гематитовых зерен под микроскопом показал их плотное строение. Отсутствие микропористости подтверждается также сравнительно невысокими значениями удельной поверхности $S_{уд}$ (табл. 1), определенными методом тепловой десорбции аргона. Четкая корреляция среднего диаметра частиц с величиной $S_{уд}$ также указывает, что внутренняя пористость отсутствует [13].

Для сравнения исследовали ольховский окисленный магнетит (образец № 1), а также гематит (образец № 2), полученный окислительным об-

жигом при 650 °С пирита (FeS) и пирротина (FeS₂), выделенных из остатков после мокрой магнитной сепарации Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного комбината. Следующими разновидностями гематита являлись порошки, полученные при термической диссоциации синтетических сульфатов (при 500 °С) и нитратов (при 132 °С) железа (образцы №№ 3, 4). Крупность исходных веществ Fe₂(SO₄)₃ и Fe(NO₃)₃ находилась в пределах 0.074–0.1 мм, а их характеристики, как и образцов № 1 и № 2, приведены в табл. 1.

Различные методы синтеза гематитов не только изменяют профиль поверхности зерен, но и искажают кристаллическую решетку и микронапряжения второго рода. Это, в свою очередь, изменяет потенциал Гиббса гематитов [14] и отражается на их реакционной способности. Одним из критериев дефектности структуры оксидов железа может служить величина тока на пастовом электроде, погруженном в водно-кислотный раствор [15]. Электрохимическое поведение различных гематитов изучено с помощью угольного пастового электрода (УПЭ). Информацию об электрохимических характеристиках образцов, диспергированных в объеме угольной пасты, получали из анализа кривых зависимости $I(\varphi)$, снятых в потенциодинамическом режиме поляризации УПЭ.

Результаты исследований показали, что гематиты, полученные окислением ольховского магнетита, разложением сульфатов и нитратов железа, имеют схожую форму $I(\varphi)$ -кривых, аналогичную поляризационным кривым природного гематита. Поляризационные кривые кека отличаются катодными ($\varphi_{m,1} = -0.2$, $\varphi_{m,2} = -0.6$ В) и анодными ($\varphi_m = -0.1$ В) пиками.

Наличие характерных сигналов на $I(\varphi)$ -кривых кека (образец № 2) связано со значительным искажением кристаллической решетки α -Fe₂O₃. Дополнительный обжиг образца при температуре выше 800 °С приводит к стабилизации кристалли-

Таблица 2. Изменение кристаллической решетки кека (образец № 2) в ходе обжига при температуре выше 800 °С

Параметры решетки	Значение параметров для образцов		
	исходного кека	кека после обжига при 1000 °С	гематита стандартного (по справочникам)
$a \cdot 10^{10}$, м	4.957	5.003	5.029
$c \cdot 10^{10}$, м	13.975	13.640	13.730
$c/2a$	1.386	1.360	1.360

ческой решетки α -Fe₂O₃ (табл. 2) и, как следствие, к исчезновению характерных пиков на соответствующих $I(\varphi)$ -кривых.

Согласно данным [15], в интервале потенциалов 0.4–0.8 В величина тока определяется реакцией восстановления Fe³⁺ → Fe²⁺ с переходом в раствор ионов Fe²⁺. Способность гематита к электрохимическому восстановлению возрастает в следующей последовательности: ольховский окисленный магнетит (образец № 1), гематит из нитратов (образец № 4), кек (образец № 2), гематит из сульфатов (образец № 3).

При катодных потенциалах, более отрицательных, чем –0.9 В, наблюдается электрохимическое восстановление гематита до металла. По величине пика анодного растворения образовавшегося металлического железа ($F_{мет}$) можно судить о способности гематитовых образцов к электрохимическому восстановлению. Значения максимального анодного тока окисления Fe_{мет} приведены в табл. 3. По величине анодного тока растворения металлического железа можно судить о степени дефектности структуры исходного оксида железа Fe₂O₃.

Таким образом, полученные образцы гематитов различаются между собой как по величине удельной поверхности (при одной крупности), так и по концентрации дефектов. Поэтому есть все основания предполагать их различную восстановимость не только в условиях электрохимической ячейки, но и при восстановлении газом.

Исследование кинетики восстановления гематитов проводили с использованием дериватографа ОД-102, допускающего нагрев до 1100 °С. Во всех опытах поддерживалась скорость нагрева, равная 10 °С/мин. Образцами для исследования служили порошки гематитов. В качестве газа-восстановителя использовали смесь СО–СО₂ с разным содержанием СО.

В качестве генератора оксида углерода служил металлургический кокс крупностью 1–3 мм. Его нагревали в трубчатой электропечи до определенной температуры, и над поверхностью пропускали диоксид углерода. В зависимости от температуры в газогенераторе изменялось отношение

СО/СО₂ в соответствии с равновесием реакции Будауара:



Контроль состава газа проводили посредством отбора газа непосредственно из печной камеры на уровне верхнего среза тигля с порошком гематита.

Степень (α) и скорость ($d\alpha/d\tau$) восстановления оценивали по изменениям массы и скорости изменения массы пробы по формулам

$$\alpha = \Delta G / G_{\text{O}_2}^n, \quad (2)$$

$$d\alpha/d\tau = d\Delta G/d\tau G_{\text{O}_2}^n, \quad (3)$$

где ΔG – изменение массы пробы в ходе восстановления; $d\Delta G/d\tau$ – скорость изменения массы в ходе восстановления; τ – время; $G_{\text{O}_2}^n$ – количество кислорода в навеске, определяемое по формуле

$$G_{\text{O}_2}^n = \frac{[\text{O}_2]_n}{100} G, \quad (4)$$

где $[\text{O}_2]_n$ – содержание кислорода в навеске, %; G – масса пробы.

Расчет содержания кислорода в пробе проводили по данным химического анализа:

$$[\text{O}_2]_n = 0.43([\text{Fe}]_{\text{общ}} - 0.26[\text{FeO}]), \quad (5)$$

где $[\text{Fe}]_{\text{общ}}$ и $[\text{FeO}]$ – содержание общего железа и монооксида железа в исходном гематите.

Таблица 3. Величины максимального анодного тока окисления Fe_{мет}, полученного катодным восстановлением образцов гематитов №№ 1–4 при $\varphi = -1.08$ В и $0.1\text{н} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

$\tau_{\text{в}}^*$, с	Анодный ток, при восстановлении гематита, мА			
	1	2	3	4
15	–	3.0	16.1	1.6
60	4.3	12.3	–	8.1

Примечание: * $\tau_{\text{в}}$ – время восстановления.

Таблица 4. Зависимость температуры первого пика кривой ДТГ при восстановлении образца гематита № 1 до магнетита от содержания СО и крупности образцов

СО, %	Температура первого пика, °С		
	0–0.074*	0.074–0.1*	0.1–0.2*
10	670	680	660
20	600	630	660
30	580	630	660
50	580	620	570
70	575	550	550

* Крупность образцов в мм.

Таблица 5. Зависимость температуры (t_m) и степени восстановления (α_m) при достижении максимальной скорости разбухания гематита (образец № 1) крупностью 0–0.074 мм от содержания СО

СО, %	t_m , °С	α_m , %
10	650	1.8
20	560	3.3
30	520	2.0
50	500	2.0
70	500	2.0

Изменение размера образцов в ходе восстановительно-тепловой обработки измеряли либо на dilatометрической приставке к дериватографу, либо на высокотемпературном нагревательном микроскопе МНО-2. В dilatометрической приставке одновременно записывалась и скорость изменения размера. В обоих случаях для испытаний приготавливались брикеты. Для дериватографа они были цилиндрические диаметром 10 и высотой 15 мм, а для микроскопа – кубические с ребром, равным 3 мм. В цилиндрических брикетах с торца высверливалась отверстие диаметром 4 и глубиной 5 мм для термопары. При испытаниях на микроскопе термопара устанавливалась рядом с образцом.

Погрешность определения относительного изменения размера образца на дериватографе ($l_0 = 15$ мм) составляла $\pm 0.5\%$. Воспроизводимость внутри партии однородных образцов составляла 90–92%. Погрешность измерений на микроскопе была выше и достигала $\pm 4\%$.

Восстанавливали порошки гематита трех крупностей (0.0–0.074, 0.074–0.1 и 0.1–0.2 мм) в газовых средах, содержащих 10, 20, 30, 50 и 70% СО в смеси с СО₂. Полученные данные показали, что для всех исследуемых проб наблюдается плавное нарастание степени и скорости превращения, начиная с температуры 500 °С. При достижении степени восстановления $\alpha = 11\%$ на кривой зави-

симости $\alpha(T)$ отмечается площадка, соответствующая полной остановке процесса ($d\alpha/dt = 0$). Степень восстановления, равная 11%, точно соответствует полному превращению гематита в магнетит. При содержании оксида углерода, равном 10 и 20%, процесс в исследуемом интервале температур (при температуре меньше 1100 °С) дальше не идет. При содержании СО, равных 30, 50 и 70%, для всех исследуемых порошков после площадки отмечается новый рост степени восстановления, свидетельствующий о появлении вюститита. Минералогический и рентгеноструктурный анализы подтверждают, что в пробках нагретых до 600–700 °С, имеется магнетит.

Установлено, что особенностью первого пика на кривой скорости изменения массы образца, соответствующего переходу гематита в магнетит, является независимость температуры достижения максимальной скорости от крупности и содержания СО в газе (табл. 4). Несколько большие значения температур наблюдаются только для низких значений содержаний СО.

Начало восстановления гематита в магнетит сопряжено с интенсивным разбуханием зерен. Связь температуры максимума скорости разбухания с достигаемой при этом степенью восстановления показана в табл. 5. Из этой таблицы видно, что независимо от содержания СО разбухание достигает максимальной скорости при степени восстановления $\sim 2\%$, т.е. когда магнетита практически нет. При температурах 600–700 °С, когда восстановление гематита до магнетита заканчивается ($\alpha \approx 11\%$), разбухание максимально: $\Delta l/l_0 \approx 6–8\%$. Дальнейшее повышение температуры приводит к спеканию образца, о чем свидетельствует уменьшение его размеров.

Отличительной особенностью образцов № 1 является практическое отсутствие связи между максимальной величиной разбухания и содержанием СО в атмосфере. В то же время количество магнетита в пробах, восстанавливаемых при содержании СО 10%, в момент достижения максимального разбухания меньше, чем при содержании СО 30–70%.

Для проведения кинетического анализа, позволяющего объяснить описанные закономерности, необходимы сведения о минералогических особенностях процесса замещения гематита магнетитом. Для минералогического анализа восстановления гематита из ольховского магнетита порошки нагревали в дериватографе до определенных температур при содержании в газе СО 10 и 30%, а затем охлаждали в той же атмосфере. Часть материала поступала на рентгеновский анализ, а часть – на микроскопический. Результаты качественного просмотра и расчетов параметров кристаллической решетки гематита и вновь образующегося магнетита приведены в табл. 6. Видно, что

Таблица 6. Влияние температуры нагрева образцов гематита № 1 в токе газа, содержащего 10% CO, на параметры кристаллической решетки и структуру зерен

$t, ^\circ\text{C}$	Гематит			Магнетит	Характеристика структуры зерен
	$a \cdot 10^{10}, \text{м}$	$c \cdot 10^{10}, \text{м}$	$c/2a$	$a \cdot 10^{10}, \text{м}$	
20	5.025	1.79	1.372	—	плотные однородные зерна гематита
620	4.982	13.81	1.385	—	на поверхности гематитовых зерен в участках с нарушенной структурой появляется магнетит
700	4.956	13.78	1.390	8.412	мелкие зерна гематита восстановлены полностью
800	4.869	13.78	1.415	8.412	крупные зерна окружены магнетитовой каймой

по мере развития процесса параметр a гематита уменьшается, а отношение $c/2a$ достигает 1.415. Столь высокие величины характерны для дефектных решеток гематитов, полученных низкотемпературным методом синтеза (см. табл. 1). О нарушениях в решетке гематита косвенно можно судить и по интенсивному разбуханию в самом начале процесса перехода гематита в магнетит (см. табл. 5).

Частично восстановленные зерна имеют четко выраженную зональную структуру: с поверхности — магнетит, а внутри — гематит. Обе фазы имеют широко развитую систему микропор, трещиноватости практически нет. Следует заметить, что характер замещения гематита магнетитом при низких (500 и 600 °C) и высоких (700, 800 °C) температурах несколько различается. В первом случае преимущественно восстанавливаются дефектные участки, сопряженные с плоскостями спайности, и отдельности монокристаллов, а во втором — вся поверхность зерна.

Отмеченное протекание процесса по закону сжимающейся сферы может иметь место как при замедленной диффузии газообразных восстановителей через слой магнетита, так и при медленной реакции на границе фаз [16]. В связи с этим для количественного анализа описания степени превращения гематита в магнетит в неизотермическом режиме были проверены соответствующие уравнения.

При математическом описании перехода гематита в магнетит (образец № 1) в неизотермическом режиме использовали уравнения, приведенные в работе [15] для изотермических условий:

$$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 = k_1 \tau, \quad (6)$$

$$[1 - (1 - R)^{1/3}] = k_2 \tau, \quad (7)$$

$$K_i = A_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (8)$$

где R — степень превращения, связанная со степенью восстановления ($R = 8.8\alpha$); $A_{0,i}$ и E_i — константы.

Уравнение (6) выведено из предположения замедленной диффузии газа-восстановителя через сферический слой продукта. Уравнение (7) получено для медленной химической реакции на сферической границе раздела фаз.

Для использования соотношений (6)–(8) в условиях неизотермического нагрева допустим, что в течение бесконечно малого промежутка времени температура не изменяется. Для описания зависимости степени превращения от времени в этом случае достаточно продифференцировать уравнения (6) и (7) при постоянной температуре. Для неизотермического описания процесса необходимо вновь проинтегрировать полученные выражения, но при этом уже считать температуру линейной функцией времени: $T = 293 + a\tau$, где a — скорость нагрева.

Проводя указанные операции по методике, изложенной в работе [17], получим конечные выражения для неизотермического режима:

$$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 \approx \frac{A_{0,1}RT^2}{E_1a} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E_1}\right), \quad (6a)$$

$$1 - (1 - R)^{1/3} \approx \frac{A_{0,2}RT^2}{E_2a} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E_2}\right). \quad (7a)$$

Если учесть, что для пирометаллургических реакций значение E , как правило, много больше RT , то соотношения (6a) и (7a) упростятся. После логарифмирования и некоторых преобразований они примут вид

$$\lg \frac{[1 - (1 - R)^{1/3}]^2}{T^2} = \lg \frac{A_{0,1}RT^2}{E_1a} - \frac{E_1}{2.3RT}, \quad (6b)$$

$$\lg \frac{1 - (1 - R)^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{A_{0,2}RT^2}{E_2a} - \frac{E_2}{2.3RT}. \quad (7b)$$

Из соотношений (6b) и (7b) следует, что зависимости в координатах

$$\lg \frac{[1 - (1 - R)^{1/3}]^2}{T^2}, \quad 1/T \quad \text{и} \quad \lg \frac{1 - (1 - R)^{1/3}}{T^2}, \quad 1/T$$

линейны, если экспериментальные термогравиметрические кривые им подчиняются. Для проверки из дериватограмм по формуле (2) рассчитывали значения α и находили значения функций в левой части уравнений (6б) и (7б). По соответствующим значениям температур для каждого значения α находили величину $1/T$. Затем с помощью ЭВМ описывали полученные точки уравнением прямой

$$y_i = C + Bx,$$

где x принимает значения соответствующих функций в левой части уравнений (6б) и (7б):

$$C = \lg \frac{A_{0,i}R}{E_i a}, \quad (9)$$

$$B = \frac{E_i}{2.3R}, \quad (10)$$

$$x = \frac{1}{T}.$$

Зная величины C и B , можно по уравнениям (9) и (10) найти кинетические константы $A_{0,i}$ и E_i . Были рассчитаны коэффициенты корреляции, показывающие степень соответствия экспериментальных данных уравнению (6б), а также определена среднеквадратичная ошибка при непосредственном описании опытной зависимости степени восстановления от температуры уравнением

$$(1 - R) = 1 - T \left(\frac{A_{0,1}RT}{\alpha E_1} \right)^{0.5} \exp \left(- \frac{E_1}{2.3RT} \right),$$

полученным при решении (6б) относительно $(1 - \alpha)$. Аналогичные результаты имеются для уравнения (7б).

Уравнения сжимающейся сферы типа (6) и (7) хорошо описывают процесс восстановления гематита до магнетита. Средний коэффициент корреляции составляет 0.88, среднеквадратичная ошибка не превышает 3%. Однако из этих данных трудно сделать заключение о механизме и режиме реакции, так как диффузионные и кинетические уравнения – (6) и (7) соответственно дают сходные результаты. Для более определенного суждения о кинетике и механизме реакции необходимо анализировать связь удельных скоростей гетерогенных реакций с параметрами, изменяемыми в эксперименте.

Проведен анализ удельных скоростей реакции перехода гематита (образец № 1) в магнетит. Принимая форму частиц исходного гематита близкой к сферической и допуская, что реакция идет только на границе раздела фаз, нетрудно показать [18–21], что радиус (r) и скорость сжатия невосстановленной части ядра ($v_{\text{ч}}$) связаны со степенью и скоростью восстановления выражениями

$$r = r_0 (1 - mR)^{1/3},$$

$$\frac{dr}{d\tau} = v_{\text{ч}} = \frac{r_0}{3} (1 - m\alpha)^{-2/3} m \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (11)$$

где r – радиус невосстановленного ядра, r_0 – исходный радиус частицы,

$$m = C_{\text{O}_2}^r / (C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M); \quad (12)$$

здесь $C_{\text{O}_2}^r$ и $C_{\text{O}_2}^M$ – концентрация кислорода в гематите стехиометрического состава и магнетите соответственно.

Для системы реальных зерен, форма которых отклоняется от идеальной сферы, удобно использовать среднестатистическое зерно, радиус которого связан с удельными поверхностью и объемом исходного гематита следующим соотношением:

$$r_0 = \frac{3\rho}{S_{\text{уд}}}, \quad (13)$$

где ρ – удельный объем гематита.

С учетом соотношений (12), (13) уравнение (11) примет вид

$$\frac{dr}{d\tau} = v_r = \frac{\rho}{S_{\text{уд}}} (1 - m\alpha)^{-2/3} \frac{C_{\text{O}_2}^r}{C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M} \frac{d\alpha}{d\tau}.$$

Для вычисления удельной скорости восстановления, т.е. скорости, приходящейся на единицу реагирующей поверхности, примем, что за бесконечно малый промежуток времени $d\tau$ прирост объема восстановленной части составит $dV = \Psi \pi r_{\text{я}}^2 dr$, где $r_{\text{я}}$ – радиус невосстановленной части ядра.

Прирост объема в единицу времени равен

$$\frac{dV}{d\tau} = 4\Psi \pi r_{\text{я}}^2 \frac{dr}{d\tau}.$$

Количество кислорода, отнятое в восстановительном слое в единицу времени, составит

$$\frac{dV}{d\tau} (C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M) = 4\pi r_{\text{я}}^2 \frac{dr}{d\tau} (C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M). \quad (14)$$

Удельная скорость химической реакции $v_{\text{уд}}$, равная количеству отнятого кислорода в единицу времени с единицы поверхности, равна

$$v_{\text{уд}} = \frac{dV}{d\tau} \frac{(C_{\text{O}_2}^r - C_{\text{O}_2}^M)}{4\pi r_{\text{я}}^2}.$$

Для перехода от объемной концентрации кислорода в гематите к массовой использовали соотношение

$$C_{\text{O}_2}^r = (O^r)^2 \rho^{-1}. \quad (15)$$

С учетом соотношений (14) и (15)

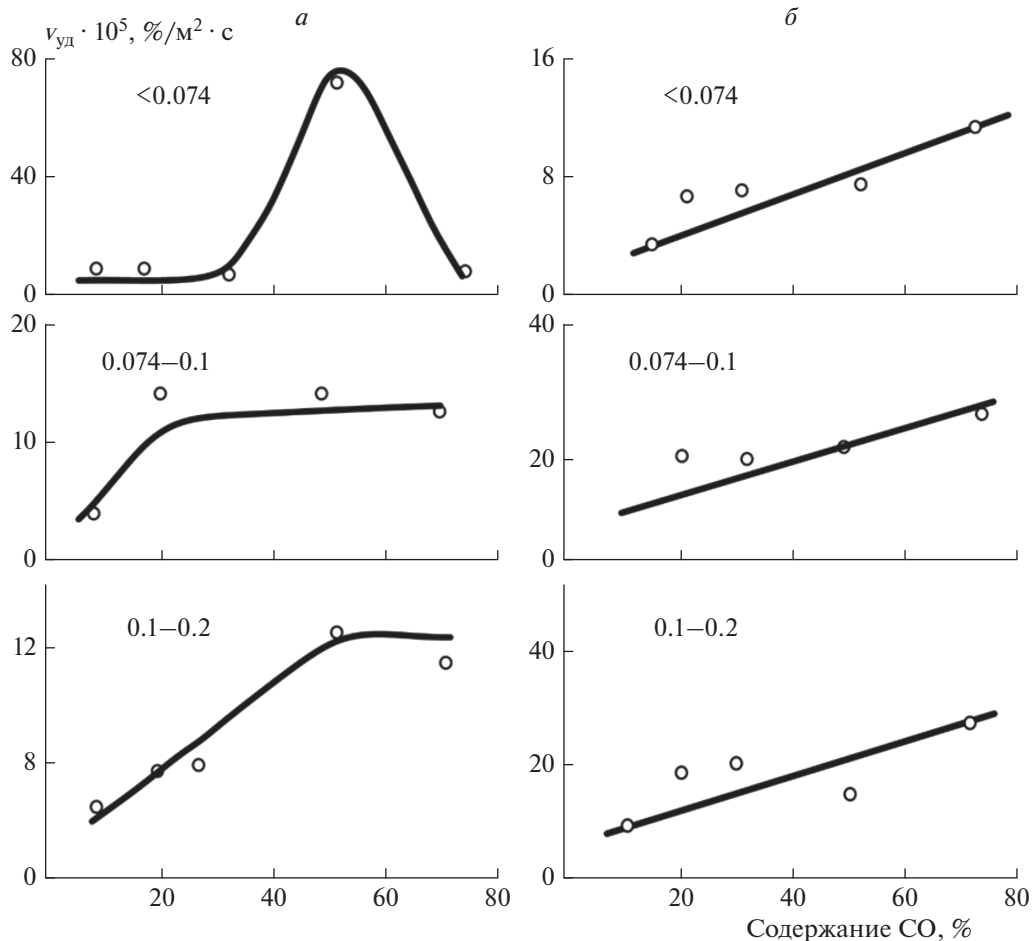


Рис. 1. Зависимости удельной скорости изменения содержания гематита при его восстановлении до магнетита от содержания в атмосфере CO и крупности материалов – цифры у кривых в мм: *a* – гематит 1, 550°C; *б* – то же, 700°C.

$$v_{уд} = \frac{\rho}{S_{уд}}(1 - m\alpha)^{-2/3} C_{O_2}^r \frac{d\alpha}{d\tau}.$$

Запишем конечное выражение для удельной скорости $v_{уд}$ ($\%/m^2 \cdot c$), восстановления гематита до магнетита:

$$v_{уд} = \frac{(1 - 9\alpha)^{-2/3}}{S_{уд}} 30 \frac{d\alpha}{d\tau}. \quad (16)$$

Анализ формулы (16) показал, что расчет $v_{уд}$ можно вести непосредственно по данным дериватограмм, определяя величины α и $d\alpha/d\tau$ при определенной температуре. Из этого следует, что удельная скорость восстановления не зависит от степени превращения, а определяется только природой реагирующего вещества и условиями протекания реакций (давлением реагентов, температурной и т.п.). Анализ влияния этих параметров необходим для понимания механизма реакции.

В работе рассчитаны значения $v_{уд}$ для всех испытуемых фракций гематита (образец № 1) в интервале содержаний $[CO] = 10\text{--}70\%$ для двух температур: 550 и 700°C. Первая соответствует начальной стадии процесса, когда еще не образовалось сплошного магнетитового кольца вокруг гематитовых зерен, а вторая – конечной стадии, когда кольцо есть.

Результаты расчета показаны на рис. 1 в виде зависимостей удельной скорости восстановления гематита от содержания CO в атмосфере. Зависимости для мелкой фракции наименее характерны, так как при больших содержаниях CO начинаются спекание пробы и снижение $v_{уд}$ при $[CO] = 70\%$, что связано с затрудненным доступом восстановителя в слой. Для средней и тем более крупной фракции не наблюдалось спекания в области температур 550°C во всем изученном диапазоне концентраций оксида углерода в атмосфере, поэтому удельные скорости восстановления отражают ход процесса непосредственно на рудных зернах.

В сравнительно широком диапазоне содержания СО (20–70% для фракции 0.074–0.1 мм и 50–70% для фракции 0.1–0.2 мм) отмечается независимость удельной скорости от концентрации при температуре 550 °С. При более высокой температуре скорость восстановления линейно растет с увеличением концентрации СО для всех проб (первый порядок реакции). Аномальное отсутствие зависимости $v_{уд}$ от концентрации восстановителя невозможно объяснить в рамках обычных представлений о скорости топохимических реакций, и эта задача требует специального анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение реакции восстановления гематита до магнетита представляет не только теоретический, но и практический интерес при использовании железорудных окатышей в шихте доменных печей. При низких температурах она протекает с увеличением объема окатышей и их разрушением, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления слоя шихты и затруднению процесса ведения плавки. Для решения этой проблемы предложен ряд рекомендаций. Одна из них связана с процессом обжига железорудных окатышей на конвейерных машинах в слабоокислительной или нейтральной атмосфере. Это позволит сохранить исходный магнетит в окатышах и исключить нежелательные процессы восстановления гематита в магнетит в доменных печах. Другая связана с получением частично диссоциированных окатышей при их обжиге при высоких температурах 1300–1350 °С, что обеспечит получение стеклообразной связки и восстановление окатышей при температурах выше 700 °С, когда не происходит их интенсивного разбухания и разрушения на стадии перехода гематита в магнетит. Внедрение отмеченных рекомендаций позволит повысить качество и эффективность использования железорудных окатышей при производстве чугуна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С. и др. // Черная металлургия. 2012. № 2. С. 53.

2. Горбачев В.А., Шаврин С.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1983. № 2. С. 3.
3. Архипов В.С., Смольников С.И. // Известия вузов. Чер. металлургия. 1989. № 1. С. 10.
4. Гофман Э.Э., Раут Х., Тум В., Айзерман Э. // Черные металлы. 1970. № 13. С. 21.
5. Крутилин А.Н., Кухарчук М.Н., Сычева О.А. // Литье и металлургия. 2012. № 2(65). С. 11.
6. Теплов О.А., Коваленко Л.В., Фолланис Г.Э., Федотов М.А., Фолланис Ю.Г. // Перспективные материалы. 2014. № 9. С. 53.
7. Гасимова А.М., Самедзаде Г.М., Келбалиев Г.И. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. 2017. № 9. С. 36.
8. Блейфус Р.Л. // Экспресс-информация. Черная металлургия. 1972. № 14. С. 1.
9. Brill-Edwards P. // Iron Steel Inst. 1969. V. 207. № 12. P. 1565.
10. Мамедов А.Н., Самедзаде Г.М., Гасимова А.М. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. 2016. № 2. С. 174–177.
11. Авдонина М.П. Дис. ... канд. техн. наук. Свердловск: СГИ, 1975.
12. Меламуд С.Г., Юрьев Б.П., Спиринов Н.А. // Изв. вузов. Черн. металлургия. 2010. № 12. С. 9.
13. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.
14. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: Изд. Дом МИСиС, 2009.
15. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
16. Сапожников Э.Я., Райзенблат Е.М., Климов В.В. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1974. Т. 10. № 6. С. 1085.
17. Чернышев А.М., Корнилова Н.К. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 2. С. 360.
18. Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А. Теория металлургических процессов. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. техн. ун-та, 2010.
19. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48.
20. Гринев А.А., Гудков М.В., Бехли Л.С., Мельников В.П. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 33.
21. Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 621.762

ВЛИЯНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕРМОАКУСТИЧЕСКИЕ
КОЛЕБАНИЯ И ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО
ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ
н-ПЕНТАН – ВОЗДУХ

© 2022 г. К. Я. Трошин^{1*}, Н. М. Рубцов², Г. И. Цветков², В. И. Черныш²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской Академии наук, Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и материаловедения Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: troshin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 19.02.2021;

после доработки 16.03.2021;

принята в печать 22.03.2021

Особенности воспламенения предварительно перемешанных стехиометрических смесей н-пентан – воздух изучены в области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (далее – ОТК) в статическом реакторе быстрого напуска в присутствии металлических платины и палладия. Показано, что в области ОТК в отсутствие благородных металлов происходят термоакустические колебания. Однако в присутствии платинового катализатора, который реагирует с кислородом при температуре пламени и генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем путем конвекции/диффузии, термоакустические режимы воспламенения исчезают. Другими словами, каталитическая поверхность платины устраняет определенную стадию кинетического механизма: вероятно, стадию ингибирования после возникновения холодного пламени, при этом явление ОТК исчезает. При наличии палладиевой каталитической поверхности, не генерирующей распространяющиеся в объем каталитические центры, явление ОТК наблюдается. Обнаруженные закономерности следует учитывать при численном моделировании этого явления в присутствии поверхности платины, т.е. приемлемый химический механизм должен описывать термоакустические колебания в области ОТК; исключение определенной стадии кинетического механизма (вероятно, поверхностного характера) должно вызвать исчезновение режима ОТК реакции в присутствии платинового катализатора. Стадия должна включать поверхностную реакцию активного промежуточного продукта горения на поверхности платины. В этой реакции более активные промежуточные продукты образуются из малоактивного продукта.

Ключевые слова: воспламенение, предварительно перемешанная смесь н-пентан–воздух, термоакустический режим, платина, палладий, отрицательный температурный коэффициент скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X22010162

ВВЕДЕНИЕ

Изучение воспламенения углеводородов имеет очевидное практическое значение, однако нет полной ясности относительно природы необычных явлений, присущих этому процессу. К ним относятся стадийное воспламенение и отрицательный температурный коэффициент скорости реакции (далее – ОТК), наблюдаемые при сравнительно низких температурах. Явление ОТК проявляется в увеличении времени задержки самовоспламенения при росте температуры реактора в некотором интервале температур. Это вызывает нежелательные явления в двигателях внутреннего сгорания [1, 2]. Нет единого мнения относительно детальных механизмов окисления

углеводородов в этом диапазоне температур, а также относительно понимания феномена ОТК.

Как известно, платиновый слой на поверхности реактора проявляет каталитическое действие на реакции окисления водорода и углеводородов [3]. Гетерогенные реакции с участием Pt увеличивают возможность самопроизвольного воспламенения газовой смеси на поверхности и заметно влияют на время задержки воспламенения. Состояние поверхности реактора является еще одним фактором, который определяет пространственную картину воспламенения. Некоторые расхождения в понимании проблемы по зажиганию легковоспламеняющихся газовых смесей каталитической проволокой проанализированы в работе [4]. Например,

в работе [5] для определения температуры каталитического самовоспламенения легковоспламеняющаяся смесь медленно пропускали при атмосферном давлении над платиновым проводом или фольгой. Температуру катализатора повышали путем ступенчатого увеличения тока, подаваемого на катализатор. Однако в работе [6] расчеты температуры самовоспламенения сравнивали с данными для инициированного воспламенения [5], что неверно. Кроме того, в условиях течения газа температура зажигания смесей H_2-O_2 над палладиевой фольгой снижается для более бедных смесей [5], что согласуется с расчетами [5, 6]. Однако в статических условиях в нагретом химическом реакторе с платиновой проволокой внутри него температура самовоспламенения смеси H_2-O_2 увеличивается с ростом концентрации H_2 в легковоспламеняющейся смеси [7]. В работе [5] рассмотрен детальный механизм адсорбции–десорбции и поверхностного окисления водорода на платине, приведены элементарные константы 23 элементарных реакций. Очевидно, что это лишь оценки, а не экспериментальные данные, поэтому достоверность расчетов сомнительна. Во всех рассмотренных выше работах предполагается, что температура вдоль проволоки равномерна; это противоречит эксперименту, приведенному в [4]. Поэтому конкретизация механизма каталитического действия Pt представляется преждевременной.

Подчеркнем, что конструкция и работа современных реакторов, таких как газовые турбины или стационарные и мобильные установки риформинга топлива, требуют надежных кинетических моделей для управления динамикой процессов горения. Явление ОТК вызывает снижение температуры смеси на входе [8]. Такое поведение известно как для высших углеводородов [9], так и для окисления метана. В практических условиях характеристики воспламенения углеводородного топлива можно разделить на два типа: с одностадийным самовоспламенением (ароматические соединения и спирты) и с многостадийным самовоспламенением (н-парафины, ненасыщенные и циклические углеводороды); при этом явление ОТК обычно наблюдается при температурах ниже 850 К. При двустадийном режиме воспламенение на первой стадии играет важную роль, поскольку воспламенение на второй стадии зависит от тепловыделения и промежуточных частиц, образующихся на первой стадии. Кроме того, режим ОТК охватывает температурный диапазон, который относится к детонации в двигателях и связанным с ней явлениям горения [10]. Поскольку углеводороды с двух- и многостадийным самовоспламенением обычно представляют основные топлива [11], процессы в двигателе согласно кинетике горения также будут происходить в две и более стадии; за низкотемпературной

стадией тепловыделения следует высокотемпературная. Важно отметить, что топлива с двухступенчатым зажиганием обеспечивают значительные преимущества в управлении горением и расширении диапазона работы гомогенного воспламенения от сжатия [11, 12]. Следовательно, необходимо понимание явления ОТК для разработки новых стратегий контроля за экономией топлива и снижением выбросов загрязняющих веществ.

Отметим, что литературные данные часто ограничиваются экспериментами, проводимыми при относительно низких температурах и давлениях [13, 14]. Предсказать поведение системы для конкретных ситуаций, таких как присутствие разбавителей или при высоком давлении, довольно сложно. В работе [15] численно исследовали динамику горения в стратифицированной смеси н-гептан – воздух и показали, что в богатых смесях со стратификацией топлива обнаруживаются стук и акустические явления.

Проводили одномерное моделирование для изучения самовоспламенения и распространения пламени в смеси н-гептан – воздух в широком диапазоне температур, включая режим ОТК, при повышенном давлении. Показано, что устойчивое распространение пламени в предварительно перемешанной смеси в условиях ОТК показывает двустадийное поведение, включая как горячее, так и холодное пламя [16].

Определить механизм зажигания систем углеводород – окислитель сложно. Согласно [17, 18], в ударной трубе и машине быстрого сжатия самовоспламенение локализовано в объеме. Мы показали [19], что воспламенение смесей н-пентан – воздух в статическом реакторе быстрого напуска смеси при давлении 1 атм начинается с появления первичного центра в наиболее химически активном месте на поверхности. Этот центр инициирует распространение фронта полусферического пламени с нормальной скоростью, соответствующей температуре стенок и составу газа; воспламенение включает стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Реакция никогда не начинается в объеме, если объем не содержит активную поверхность, например аэрозоль [19].

Ранее мы провели следующие эксперименты, чтобы определить, оказывает ли поверхность реактора каталитический эффект на воспламенение углеводородов [20]. Мы ввели в нагретый реактор платиновую проволоку диаметром 0.3 мм и длиной 0.5 м. Было показано, что вдоль проволоки возникают центры зажигания. Без проволоки на поверхности реактора в интервале ОТК возникает только один центр зажигания.

Осциллограммы давления при зажигании в тех же условиях в отсутствие и присутствии каталитической поверхности показали, что в отсутствие катализатора холодное пламя, сопровождающее

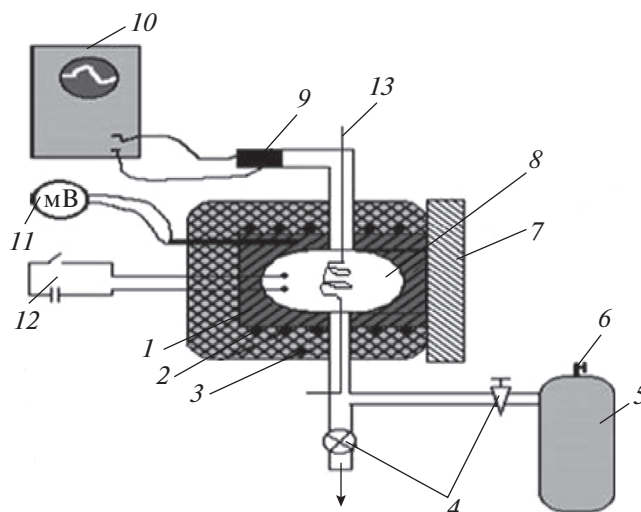


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – реактор, 2 – электронагреватель, 3 – теплоизоляция, 4 – клапаны, 5 – смеситель, 6 – предохранительный клапан редуктора давления, 7 – съемная крышка, 8 – полусферическая вставка, 9 – датчик давления, 10 – система сбора данных на базе АЦП, 11 – цифровой вольтметр, 12 – схема зажигания, 13 – проволока из благородного металла.

ся небольшим разогревом, быстро превращается в горячее. Центры зажигания развиваются очень быстро, что указывает на возникновение горячего пламени, в то время как стадийное воспламенение и холодное пламя предшествуют стадии горячего пламени. Несмотря на то, что осциллограмма роста давления свидетельствует о холоднопламенном зажигании смеси, которое проявляется как небольшая ступень, предшествующая основной повышенной давления и появляющаяся раньше, чем первичный центр зажигания, регистрируемый при видеосъемке, съемочные кадры не показывают холодного пламени.

Было также показано, что в различных температурных областях каталитическая поверхность по-разному воздействует на воспламенение. При сравнительно низкой температуре она не оказывает заметного влияния на время задержки воспламенения, но в температурной области, в которой обычно наблюдается ОТК, наличие этой же поверхности полностью его исключает [20]. В этом случае центры катализируемого воспламенения расположены вдоль поверхности проволоки, т.е. она служит источником воспламенения. Поскольку задержка зажигания в этом случае ведет себя так, как если бы не было разницы между холодным пламенем и горячим зажиганием в температурной области, соответствующей ОТК, можно предположить, например, что каталитическая поверхность устраняет определенную стадию кинетического механизма (стадию ингибирования) после появления холодного пламени. Этот факт представляется очень важным для выяснения природы промежуточных продуктов реакции, вызывающих существование ОТК. Однако остается

неясным, как платиновая проволока, локализованная в небольшом объеме реактора, оказывает столь заметное влияние на объемный процесс.

Настоящая работа посвящена установлению особенностей воздействия благородных металлов (Pt, Pd) на режимы горения в области ОТК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Воспламенение смесей н-пентан – воздух изучали в статическом реакторе быстрого напуска (рис. 1). Предварительно перемешанную топливовоздушную смесь из емкости для хранения пропускали через электромагнитный клапан в предварительно вакуумированный реактор и нагревали до требуемой температуры.

Реактор из нержавеющей стали внутренним диаметром 12 см и длиной 25 см состоял из двух полусферических частей и узкой цилиндрической части между ними. Конструкция нагревателя обеспечивала равномерное распределение температуры в объеме реактора [21], которое контролировали с помощью подвижной термопары, размещенной на поверхности реактора. В ряде экспериментов провода из Pt или Pd диаметром 0.3 мм и длиной 40 см размещали перпендикулярно оси реактора в его центральной части. Изменение давления во времени регистрировали пьезоэлектрическим преобразователем Karat-CI (4 кГц), сигнал от которого подавали через АЦП в компьютер. Перед каждым экспериментом реактор откачивали вакуумным насосом 2NVR 5D до 10^{-2} Торр. Давление в реакторе измеряли с помощью электронного и стандартного вакуумметров. Электромагнитный клапан использовали для открытия и

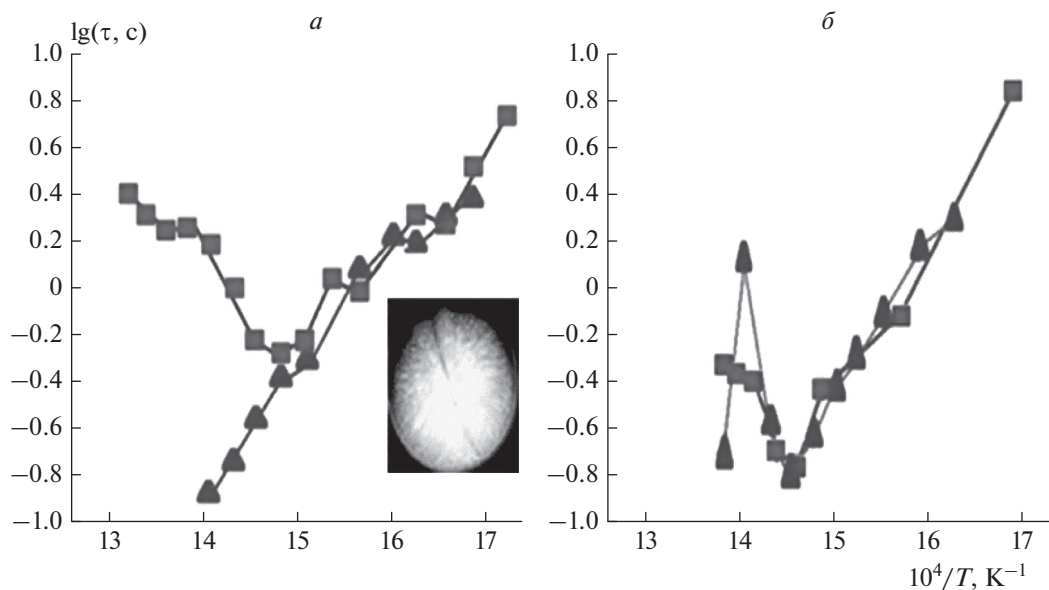


Рис. 2. Температурная зависимость времени задержки воспламенения стехиометрической смеси *n*-пентан – воздух при начальном давлении 3 атм. Квадраты и треугольники представляют время задержки зажигания при отсутствии и наличии каталитической поверхности соответственно; *a* – платиновая каталитическая поверхность; *б* – палладиевая каталитическая поверхность, внутренняя поверхность реактора удаляется перед экспериментами. На вставке: фронт горения 40% смеси H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 316°C; проволока из Pt помещена в реактор из нержавеющей стали [21, 22].

закрытия газовых линий. Использовали *n*-пентан фирмы “Merck” (Germany) марки ХЧ, платина чистотой 99.9% и палладий чистотой 98.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных опытах при измерениях температуры [21] в центре реактора диаметром и длиной 10 см тонкими термопарами длиной 25 мм при атмосферном давлении и температуре 800–980 К было показано, что время прогрева газовой смеси не превышает 0.2 с. Это намного меньше времени, получаемого при учете только теплопроводности.

Перед некоторыми сериями экспериментов внутренний поверхностный слой реактора толщиной 0.5 мм удаляли механически. На рис. 2*a* сравниваются экспериментальные данные по времени задержки зажигания стехиометрической смеси *n*-пентан – воздух в отсутствие (первая серия экспериментов, прямоугольники) и в присутствии (вторая серия экспериментов, треугольники) каталитической поверхности платины. Как видно на рис. 2*a*, в области положительного температурного коэффициента при более низких температурах каталитическая поверхность Pt почти не влияет на время задержки зажигания. Однако в области отрицательного температурного коэффициента роль каталитической поверхности платины становится очень значительной в соответствии с изложенным в работе [20]. При наличии Pt-проволоки

время задержки зажигания уменьшается только с увеличением температуры; явление ОТК отсутствует.

На рис. 3*a, б* показаны осциллограммы давления при зажигании в тех же условиях в отсутствие и в присутствии каталитической платиновой проволоки, которая служит источником воспламенения. Поскольку поведение времени задержки зажигания в этом случае такое, как если бы не было разницы между холодным пламенем и горячим зажиганием в температурной области, соответствующей ОТК [20], можно сделать вывод, что каталитическая поверхность Pt устраняет определенный этап механизма зажигания, например реакцию ингибирования после возникновения холодного пламени.

Как видно из рис. 3*a*, воспламенение в отсутствие каталитической поверхности Pt в области ОТК сопровождается термоакустическими колебаниями; их максимальная амплитуда достигается примерно в середине области ОТК по температуре. Частота колебаний составляет около 500 Гц; это значение примерно соответствует первой моде колебаний полой емкости с размерами, близкими к параметрам реактора, используемого в данной работе [22, 23]. Однако колебания уже не наблюдаются в присутствии каталитической поверхности платины (рис. 3*б*).

В соответствии с принципом Рэлея [24] термоакустическая нестабильность возникает, когда

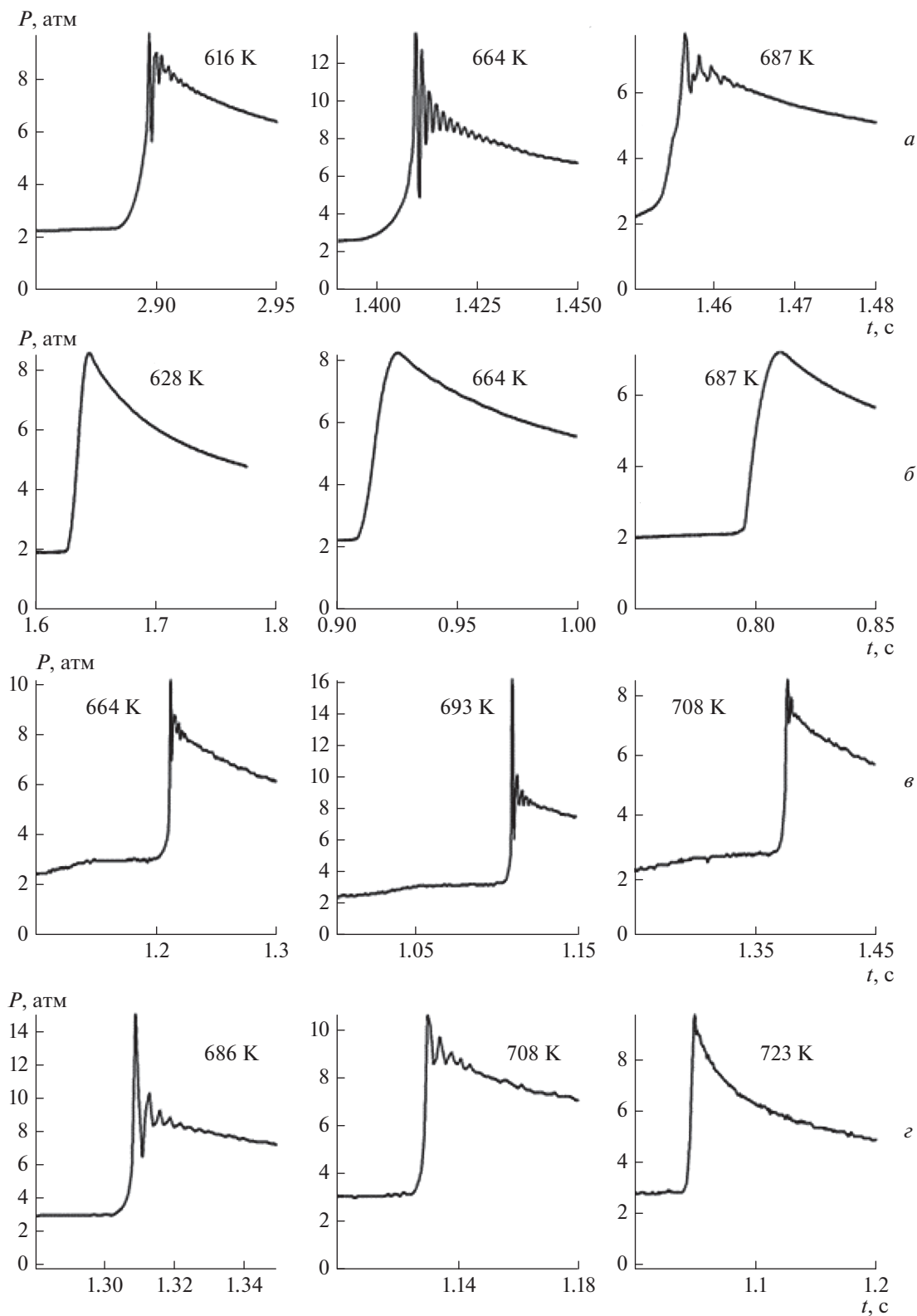


Рис. 3. Осциллограммы изменения давления при воспламенении стехиометрических смесей н-пентан – воздух в области ОТК: *а* – в отсутствие каталитической поверхности, *б* – в присутствии платиновой проволоки, *в* – в отсутствие каталитической поверхности (внутренний поверхностный слой предварительно удаляют), *з* – в присутствии палладиевой проволоки.

тепловыделение согласовано по фазе с давлением. Это означает, что в присутствии Pt выделение тепла и изменение давления во время горения происходят в противофазе, что согласуется с приведенным выше утверждением о том, что каталитическая поверхность Pt исключает определенную стадию горения (стадию ингибирования) после возникновения холодного пламени. Эта стадия может представлять собой, например, разложение некоторого медленного реагирующего промежуточного пероксида на поверхности Pt с образованием более реакционноспособного поверхностного радикала, например O и/или OH, который затем может быть десорбирован. Такой механизм был предложен в работе [25] для разложения перекиси водорода на поверхности платины. Это приводит к изменению скорости тепловыделения во время зажигания. Детальный механизм этой стадии окисления углеводородов, очевидно, требует дальнейшего рассмотрения, поскольку экспериментальные данные о реакциях газообразных алкилпероксидов на поверхности платины к настоящему времени весьма скудны.

Тонкая платиновая проволока занимает небольшой объем и, казалось бы, не может влиять на процесс горения в газе. Однако известно [26], что при температуре выше 500°C молекулы или кластеры как оксида платины, так и самого металла находятся в газовой фазе. Ранее [7, 22] мы показали, что эти частицы попадают в объем реактора путем диффузии/конвекции (см. вставку на рис. 2) и действуют как каталитические центры, на которых происходит воспламенение в ходе распространения фронта пламени. Это центры, реакции которых сильно влияют на механизм горения.

В следующей серии экспериментов платиновую проволоку извлекали из реактора и снова измеряли зависимость логарифма времени задержки зажигания от обратной температуры стехиометрической смеси n-пентан – воздух в области ОТК. Оказалось, что ОТК отсутствовал. Очевидно, это обусловлено каталитическим действием содержащих платину частиц, осажденных на стенках реактора [26] после предыдущих воспламенений.

Для восстановления исходного материала поверхности (нержавеющая сталь) внутренний поверхностный слой реактора толщиной 0.5 мм удаляли механически. На рис. 2б сравниваются экспериментальные данные по времени задержки зажигания стехиометрической смеси n-пентан – воздух в реакторе в отсутствие (прямоугольники) и присутствии (треугольники) каталитической поверхности Pd. Как видно на рис. 2б, как в области положительного температурного коэффициента, так и в области отрицательного температурного коэффициента поверхность палладиевого катализатора почти не влияет на время задержки зажигания. Полученный результат согласуется с

данными работ [27, 28]. В этих работах было показано, что в присутствии фольги из Pd ячеистая структура фронта пламени смесей H_2 – CH_4 –воздух не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt (см. вставку на рис. 2). Это связано с большей стабильностью PdO по сравнению с нестабильным диоксидом PtO₂, который разлагается при температуре выше 500°C (см. выше). На рис. 3в, г показаны осциллограммы давления при зажигании в тех же условиях в отсутствие (в) и в присутствии (г) каталитической поверхности Pd. Внутренняя поверхность реактора была подвергнута механической обработке, однако, как видно на рис. 3в, воспламенение как в отсутствие, так и в присутствии каталитической поверхности Pd в области ОТК сопровождается термоакустическими колебаниями, максимальная амплитуда которых достигается в середине области ОТК. Таким образом, в присутствии каталитической поверхности, которая при температуре пламени заметно не реагирует с кислородом и не генерирует распространяющиеся в объем каталитические центры, явление ОТК имеет место.

Мы предприняли попытку качественно проиллюстрировать влияние химического механизма и тепловыделения на простом примере последовательности двух цепных химических реакций на основе численного моделирования с использованием системы уравнений Навье–Стокса в сжимаемой реагирующей среде в приближении малого числа Маха. Приближение малого числа Маха получают из уравнений Навье–Стокса [29–31] для сжимаемой среды при разложении каждой переменной в ряд по степеням γM^2 , где γ – показатель адиабаты, M – число Маха. Для каждой переменной оставляют член самого низкого порядка, за исключением давления P , которое разделено на два компонента: термодинамическое давление $P_0(t)$, однородное в пространстве, и гидродинамическое давление $p_2(x, y, t)$: $P = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$, где P_0 вычисляется, как в [32]. Плотность ρ , температуру T , давление P и концентрацию C обезразмеривали по их начальным значениям: ρ_0 , T_0 , $P_0 = \rho_0 R T_0$, C_0 . Эта система представлена ниже и описывает распространение пламени в двумерной области.

Процесс горения был представлен элементарным цепным механизмом: реакцией $C \rightarrow 2n$, характеризующейся скоростью w_0 , и реакцией $n + C \rightarrow 2n + n_1 + \text{Продукты}$ (характеризующейся параметрами β_0 , $Q = \beta_1$) [31], а также реакцией $n_1 + C \rightarrow n + \text{Продукты}$, характеризующейся параметрами β , $Q = \beta_2$); Q – количество тепла, выделенного в соответствующей реакции. Уточним, что в процессе стационарного распространения пламени скоростью реакции зарождения цепи, w_0 , можно пренебречь [33]. В этом случае безразмерные уравнения

Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха принимают вид

$$\rho T = P, \quad (1)$$

$$\rho_t + (\rho v)_y + (\rho u)_x = 0, \quad (2)$$

$$\rho(u_t + v v_y + u v_x) + P_y / \gamma M^2 = 1/\text{Fr} + \text{Sc}(\nabla^2 v + (1/3)K_y), \quad (3)$$

$$\rho(v_t + v u_y + u u_x) + P_x / \gamma M^2 = 1/\text{Fr} + \text{Sc}(\nabla^2 u + (1/3)K_x), \quad (4)$$

$$\rho(T_t + v T_y + u T_x) - (\gamma - 1) / \gamma P_t - (\gamma - 1) M^2 (P_t + u P_x + v P_y) = \nabla^2 T + \beta_1 W + \beta_2 W_1, \quad (5)$$

$$\rho(C_t + v C_y + u C_x) = \nabla^2 C + w_0 - \beta_0 n W - \beta_1 W_1, \quad (6)$$

$$\rho(n_t + v n_y + u n_x) = \nabla^2 n + w_0 + 2\beta_0 n W + \beta_1 W_1, \quad (7)$$

$$\rho(n_{it} + v n_{iy} + u n_{ix}) = \nabla^2 n + \beta_0 n W - \beta_1 W_1, \quad (8)$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta_1/T), \quad (9)$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T), \quad (10)$$

$$P_{tt} - (1/M^2) \nabla^2 P = q(C_p - 1)[\beta_1 W_t + \beta_2 (W_1)_t], \quad (11)$$

где $\nabla^2 = (\dots)_{yy} + (\dots)_{xx}$ – двумерный оператор Лапласа; $K = v_y + u_x$ – вязкое рассеяние; нижние индексы “x”, “y”, “t” означают дифференцирование по соответствующим переменным; $P_{tt} = d^2 P / dt^2$, u и v – компоненты скорости в направлениях x и y , соответственно; ζ и ζ_1 – безразмерные коэффициенты, пропорциональные E/R (E – энергия активации соответствующей реакции). Критерий Шмидта $\text{Sc} = \nu/D$, D – коэффициент диффузии, равный $0.3 \text{ см}^2/\text{с}$ при 1 атм [34]; ν – кинематическая вязкость ($10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [34]); коэффициенты β_1 , β_2 характеризуют тепловыделение; β_0 , β – кинетические коэффициенты, пропорциональные числу Дамкелера. Начальные значения следующие: $\rho_0 = 0.001 \text{ г}/\text{см}^3$ [34], $T_0 = 1$, $\gamma = 1.4$, теплоемкость при постоянном давлении $C_p = 0.3 \text{ кал}/\text{г} \cdot \text{град}$ [34] и $C_0 = 1$. Эти значения использовались в расчетах, результаты которых приведены на рис. 4. Число Льюиса равно $\text{Le} = 1$, что предполагает равенство $\text{Sc} = \text{Pr}$, где число Прандтля $\text{Pr} = \rho_0 C_p \nu / \lambda$, λ – теплопроводность. Шкалы длины и скорости определяются как $l_d^2 = Dt_d$ и $Ud = l_d/t_d$ соответственно. Тогда число Рейнольдса $\text{Re} = l_d U_d / \nu = 1/\text{Sc}$. Число Фруда $\text{Fr} = U_d^2 / g l_d$ где g – ускорение свободного падения принято равным нулю. Число Маха $M = U_d / c_0$ и принято равным 0.025 ; c_0 – скорость звука. Очевидно, что если $M = 0$, флуктуации давления от-

сутствуют. При $M \rightarrow 0$ значение P_0 становится намного выше, чем его среднее значение $\rho_0 U_d^2$. Поле скорости определяется этими флуктуациями. Если используется стандартное представление давления, то обычная замена переменных: $P = P_0 p$, приводит к возникновению коэффициента $1/M^2$ в $\text{grad } p$ в уравнении сохранения импульса [35, 36]. Принято, что значения давления удовлетворяют волновому уравнению (уравнение (11)), которое может быть получено из уравнений непрерывности и импульса с учетом внутренних источников и в пренебрежении членами порядка $1/M^4$ [35, 36]. Уравнение (11), описывающее волны в движущихся неоднородных средах с источником тепла, следует из уравнений непрерывности и сохранения импульса ($q = l_d^2 / U_d^2 \rho_0 \approx 1$ – параметр, возникающий при приведении уравнения (11) в безразмерный вид), поэтому система полностью определена. Для того чтобы количество уравнений соответствовало количеству неизвестных, уравнение (1) исключается из набора (1)–(11) в дальнейшем анализе.

Значения параметров были приняты следующими: $\zeta = 4$, $\zeta_1 = 7.5$, $\beta_0 = 0.1$, $\beta = 0.15$, $\beta_1 = 0.22$, $\beta_2 = 0.3$. Коэффициенты диффузии $D_n = D_{n_1} = 0.3$, $T_t = T - T_0$.

Решение задачи осуществляли методом конечных элементов с использованием пакета FlexPDE 6.08, 1996–2008 PDE Solutions Inc. [37]. Результаты расчета термоакустических колебаний в системе (2)–(11) показаны на рис. 4. Вверху показан расчет температурного поля, внизу – кривые изменения давления, рассчитанные в точке реактора, обозначенной квадратом. Эти кривые соответствуют степеням превращения, указанным в верхней части рисунка. Каждая колонка соответствует начальной безразмерной температуре стенки, указанной в нижней части рисунка. Видно, что при температуре стенки $T = 6$ колебания во время горения наиболее интенсивны, а при $T = 3$ и $T = 9$ колебания менее интенсивны; это качественно иллюстрирует экспериментальные результаты.

Из рис. 4 также видно, что взаимная замена энергий активации двух реакций приводит к изменениям в режимах термоакустических колебаний. Это происходит, скорее всего, потому, что тепловыделение и возмущение давления при $\zeta = 4$, $\zeta_1 = 7.5$ во время горения происходят в противофазе, а при $\zeta = 7.5$, $\zeta_1 = 4$ – приблизительно в фазе за счет изменения временных зависимостей тепловыделения при горении.

Следует отметить, что анализ единственной химической реакции при исключении второй ($\beta = 0$), что эквивалентно ее полному ингибированию, не приводит к эффекту, когда при повышении на-

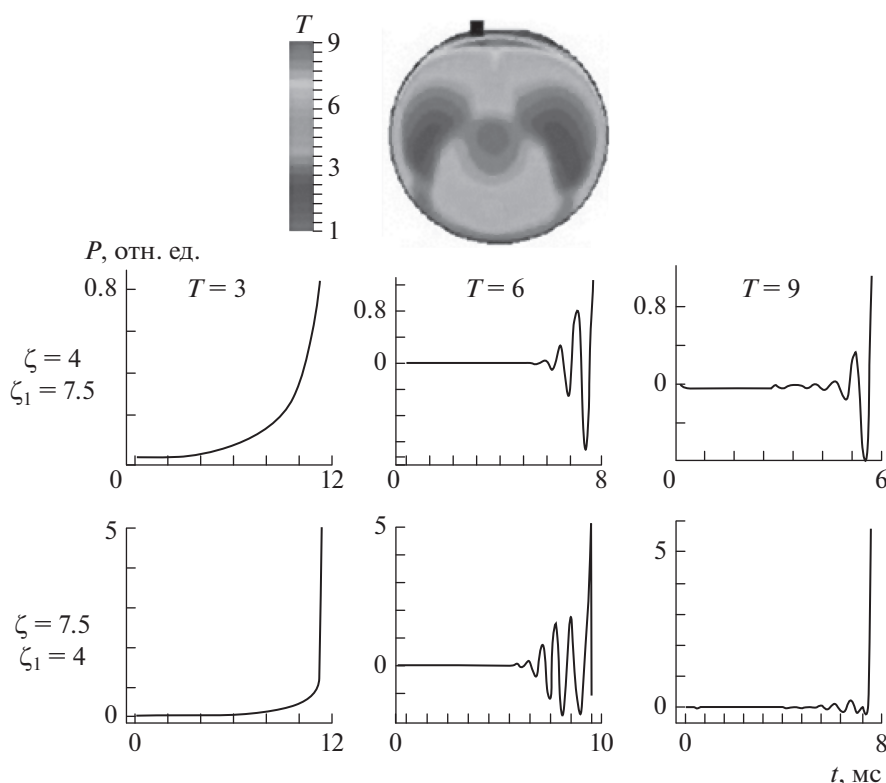


Рис. 4. Результаты численного анализа множества системы уравнений Навье–Стокса в приближении малого числа Маха (подробное объяснение приведено в тексте).

чальной температуры интенсивность термоакустических колебаний сначала увеличивается, а затем уменьшается. Таким образом, очевидно, что приемлемая кинетическая модель должна учитывать возникновение термоакустических колебаний; исключение определенной стадии кинетического механизма (вероятно, поверхностного характера) должно вызвать исчезновение режима ОТК. Очевидно, что установление детального механизма горения для опытов, проведенных в настоящей работе, требует большого количества вычислений с использованием большей вычислительной мощности для анализа всех возможных вариантов механизма реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности воспламенения предварительно перемешанных стехиометрических смесей *n*-пентан – воздух изучены в статическом реакторе быстрого напуска смеси в присутствии металлических Pt и Pd в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Показано, что в отсутствие благородных металлов в области ОТК происходят термоакустические колебания. Однако в присутствии платинового катализатора, который реагирует с кислородом при температуре пламени и генерирует каталитические центры, распространя-

ющиеся в объем, термоакустические режимы теплового воспламенения исчезают. Другими словами, каталитическая поверхность Pt устраняет определенную стадию ингибирования кинетического механизма после возникновения холодного пламени, и явление ОТК исчезает. Последняя может представлять собой, например, разложение некоторого промежуточного медленно реагирующего пероксида на поверхности Pt с образованием более реакционноспособного радикала. В присутствии каталитической поверхности (Pd), которая не реагирует при температуре пламени и не генерирует каталитические центры, распространяющиеся в объем, явление ОТК возникает.

Таким образом, обнаруженные закономерности должны учитываться при численном моделировании явления ОТК. Другими словами, исключение определенной стадии кинетического механизма (вероятно, поверхностного характера) должно вызвать исчезновение колебаний и режима ОТК в присутствии платинового катализатора, т.е. в условиях наших экспериментов. Стадия должна включать поверхностную реакцию активного промежуточного продукта горения на поверхности Pt, в которой более активные промежуточные продукты образуются из малоактивного промежуточного продукта.

В части изучения горения над поверхностью металлических платины и палладия при использовании скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках госзадания (регистрационный номер АААА-А17-117011910011-09); в части изучения горения смесей водород–метан–воздух – в рамках госзаданий (регистрационные номера АААА-А17-117040610346-5 и АААА-А19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мержанов А.Г., Хайкин Б.И.* Теория волн горения в гомогенных средах, Черногловка: ИСМАН, 1992.
2. *Warnatz J., Maas U., Dibble C.R.* Combustion. Physical and chemical aspects, modeling, experiments, formation of pollutants. Berlin: Springer, 2001.
3. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
4. *Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Troshin K.Ya.* // Combust. and Flame. 2020. V. 218. P. 179.
5. *Deutschmann O., Schmidt R., Behrendt F., Warnatz J.* // Proc. Combust. Inst. 1996. V. 26. P. 1747.
6. *Trevino C., Linan A., Kurdyumov V.* // Ibid. 2000. V. 28. P. 1359.
7. *Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. С. 1.
8. *Griffiths J.F., MacNamara J.P., Sheppard C.G.W. et al.* // Fuel. 2002. V. 81. P. 2219.
9. *Qi Y., Wang Z., Wang J., He X.* // Combust. and Flame. 2015. V. 162. P. 4119.
10. *Farrell J.T., Cernansky N.P., Dryer F.L. et al.* // SAE Technical Paper. 2007. 2007-01-020.
11. *Kuwahara K., Tada T., Furutani M., Sakai Y., Ando H.* // SAE Intern. J. Engines. 2013. V. 6. P. 520.
12. *Shibata G., Oyama K., Urushihara T., Nakano T.* SAE Technical paper. 2004. 2004-01-0553.
13. *Healy D., Kopp M.M., Polley N.L. et al.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1617.
14. *Sabia P., de Joannon M., Picarrelli A. et al.* // Combust. and Flame. 2013. V. 160. P. 47.
15. *Ju Y., Sun W., Burke M.P., Gou X., Chen Z.* // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 1245.
16. *Pan J., Wei H., Shu G., Chen Z., Zhao P.* // Combust. and Flame. 2016. V. 174. P. 179.
17. *Saytzev S.G., Soloukhin R.I.* // Proc. 8th symposium (Intern.) on Combust. Pittsburgh: Combust. Inst., 1962. P. 2771.
18. *Livengood J.C., Leary W.A.* // Ind. Eng. Res. 1951. V. 43. P. 2797.
19. *Борисов А.А., Рубцов Н.М., Скачков Г.И., Трошин К.Я.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 30.
20. *Борисов А.А., Кнорре В.Г., Кудряшова Е.Л., Скачков Г.И., Трошин К.Я.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 7. С. 80.
21. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
22. *Рубцов Н.М., Калинин А.П., Цветков Г.И. др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. С. 42.
23. *Goates C.B.* Analytical Expressions for Acoustic Radiation Modes of Simple Curved Structures, Theses and Dissertations. Department of Physics and Astronomy Brigham Young University, 2019. P. 7494; <https://scholarsarchive.byu.edu/etd/7494>
24. *Strutt J.W.* The Theory of Sound. 2nd ed. V. 2. London–N.Y.: Macmillan and Co., 1894.
25. *Serra-Maia R., Bellier M., Chastka S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 21224.
26. *Chaston J.C.* // Platinum Metals Rev. 1964. V. 8. P. 50.
27. *Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др.* // Хим. физика. 2019. № 4. Т. 38. С. 53.
28. *Калинин А.П., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. С. 23.
29. *Buckmaster J.D., Ludford G.S.S.* Theory of Laminar Flames. Cambridge, London: Cambridge University Press, 1982.
30. *Teleaga I., Seaid M.* // Appl. Mathem. Modell. 2008. V. 32. P. 971.
31. *Rubtsov N.M.* The Modes of Gaseous Combustion. Switzerland: Springer Intern. Publ., 2016.
32. *Nicoud F.* // J. Comput. Phys. 2000. V. 158. P. 71.
33. *Посвянский В.С.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
34. Таблицы физических величин / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976.
35. *Абугов Д.И., Бобылев В.М.* Теория и расчет твердо-топливных ракетных двигателей. М.: Машиностроение, 1987.
36. *Lighthill M.J.* // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1954. V. 222. P. 1.
37. *Backstrom G.* Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis. N.Y.: GB Publishing, 2005.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 547.556.3:547.796.1

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛ-1,1'-ДИОЛА И ЕГО ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

© 2022 г. И. Ю. Гудкова¹, И. Н. Зюзин^{1*}, Д. Б. Лемперт¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: zuzin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.12.2020;

после доработки 24.12.2020;

принята в печать 20.01.2021

В качестве потенциальных компонентов ракетных топлив были рассмотрены дигидроксиламмониевая и дигидразониевая соли 5,5'-азотетразол-1,1'-диола и дигидроксиламмониевая соль 5,5'-бистетразол-1,1'-диола (ТКХ-50). Проведенные в настоящем исследовании термодинамические расчеты показали, что часть описанных соединений обладает неплохим потенциалом для создания на их основе твердых ракетных топлив с повышенными энергетическими характеристиками. Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлива от свойств изучаемого соединения — основного наполнителя, доли алюминия в композиции, типа связующего и содержания последнего.

Ключевые слова: 5,5'-азотетразол-1,1'-диол, дигидроксиламмониевая соль 5,5'-бистетразол-1,1'-диола, ТКХ-50, смешанное твердое ракетное топливо, СТРТ, окислитель, удельный импульс, эффективный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X2201006X

ВВЕДЕНИЕ

В продолжение наших исследований по поиску потенциальных компонентов смешанных твердых ракетных топлив (СТРТ) в ряду известных энергоемких соединений [1–6] были рассмотрены 5,5'-азотетразол-1,1'-диол (I) вместе с его дигидроксиламмониевой (II) и дигидразониевой (III) солями [7]. Одним из эффективных приемов повышения энергетики при конструировании новых энергоемких соединений служит использование азогруппы ($-N=N-$) в качестве мостика между гетероциклами [1, 4, 7–11]. С другой стороны, производные 1-окситетразолов — одни из наиболее энергонасыщенных гетероциклов [7, 12–18]. Хотя отдельные примеры 1-окситетразолов известны довольно давно [12, 13], особый интерес к этому классу гетероциклов был простимулирован получением на базе ранее синтезированного 5,5'-бистетразол-1,1'-диола [13] его дигидроксиламмониевой соли (ТКХ-50) — малочувствительного взрывчатого вещества (чувствительность к удару — 20 Дж) с отличной расчетной скоростью детонации (9698 м/с) [8].

Целью настоящей работы было изучение возможности применения соединений I–III и ТКХ-50 для создания композиций СТРТ и термодинамическое обоснование данной задачи. В рамках этой

цели отдельный интерес представляет сравнение дигидроксиламмониевых солей II и ТКХ-50 между собой, другими словами — оценка эффективности введения группы $-N=N-$ в молекулу ТКХ-50.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Создание СТРТ представляет собой сложную многофункциональную задачу, так как создаваемые составы должны не только обладать высокими энергетическими характеристиками, но и удовлетворять многим требованиям — таким, например, как химическая и термическая стабильность, приемлемая чувствительность и др. Энергетические свойства СТРТ определяются не только характеристиками основного компонента, но и всей рецептуры. В результате удачного подбора компонентов и их соотношения в составе СТРТ можно добиться максимально достижимой величины удельного импульса I_{sp} для имеющегося набора рассматриваемых компонентов. Однако в публикациях о новых энергоемких соединениях авторы, если и приводят величину удельного импульса СТРТ, то только для соединения в индивидуальном состоянии (за редкими исключениями). Эта величина ничего не говорит о потенциальных возможно-

стях обсуждаемого компонента, потому что, как уже упоминалось выше, композиция СТРТ не может состоять из единственного компонента. Более того, оценка энергетического потенциала только по величине удельного импульса индивидуально компонента приведет к совершенно неверной оценке его потенциала, что было подробно разобрано в работе [19].

В настоящей работе оценены энергетические характеристики композиций СТРТ, содержащих в качестве основного компонента соединения I–III и ТКХ-50, а в качестве связующего – типовое активное связующее (АС, $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³) [20]. Кроме таких бинарных композиций рассмотрены более сложные составы, содержащие алюминий как энергетический компонент. Поскольку все исследуемые наполнители (I–III, ТКХ-50) содержат мало кислорода (α не выше 0.5) дополнительно изучены трехкомпонентные составы с добавкой одного из окислителей с высокой величиной α , а именно перхлората аммония (ПХА, NH_4ClO_4 ; $\Delta H_f^\circ = -2495$ кДж/кг; $\rho = 1.95$ г/см³; $\alpha = 2.25$) или аммониевой соли динитразовой кислоты (АДНА, $NH_4N_3O_4$, $\Delta H_f^\circ = -1129$ кДж/кг; $\rho = 1.82$ г/см³; $\alpha = 2.0$) [20]. В качестве эталонных составов сравнения были выбраны бинарные СТРТ на основе октогена (НМХ, $\Delta H_f^\circ = 295$ кДж/кг; $\rho = 1.9$ г/см³; $\alpha = 0.67$) – одного из самых эффективных наполнителей СТРТ среди доступных соединений.

Расчеты величин удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c (при давлении в камере и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) проводили с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [21]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному ранее в работах [22, 23]. Для сравнения баллистической эффективности композиций, имеющих разные плотности, при их использовании в двигателях с различными объемно-массовыми характеристиками использовали так называемые величины эффективных импульсов $I_{ef}(n)$ на разных ступенях ракетных систем (n – номер ступени) [24].

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(\rho - 1.9),$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(\rho - 1.8),$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7),$$

где ρ – плотность состава СТРТ в г/см³. Эти величины характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях ракетных систем.

Поскольку составы, содержащие алюминий, имеют потери в реальном значении I_{sp} из-за образования конденсированной фазы в продуктах сгорания, а величина этих потерь оценивается в 0.22% от значения I_{sp} на каждый 1% алюминия [20], то такие композиции сравнивали по значениям эффективных импульсов с учетом этих потерь: $I_{ef}^*(n) = I_{ef}(n) - I_{sp}[Al]0.0022$, где $[Al]$ – процентное содержание алюминия в композиции. Очевидно, что для составов без металлического горючего показатели $I_{ef}^*(n)$ и $I_{ef}(n)$ совпадают. В данном исследовании нас интересует только величина эффективного импульса с учетом двухфазных потерь, $I_{ef}^*(3)$, так как на нижних ступенях, где масса топлива в 4–10 раз выше, чем на третьей, чрезвычайно важны стоимость компонентов и их чувствительность, поэтому соединения I–III и им подобные никак не могут быть реально использованы на нижних ступенях.

Для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик СТРТ и реологических свойств неотвержденной топливной массы составы должны содержать достаточное количество полимерного связующего. Обычно это достигается при объемном содержании связующего не ниже 18–19 об.%. На этот параметр было обращено особое внимание. Для корректного сравнения все рассматриваемые в настоящей работе составы СТРТ специально “подогнаны” под примерно одинаковую объемную долю связующего (18.0 ± 0.1 об.%). Более подробно методика расчетов представлена в работах [1–3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 даны структурные формулы и названия рассматриваемых соединений.

В табл. 1 приведены литературные данные, характеризующие соединения I–III и ТКХ-50.

У соединения I очень высокие показатели $\Delta H_f^\circ = 4461$ кДж/кг и $\rho = 1.9$ г/см³. При таких характеристиках можно ожидать, что композиции с его участием будут иметь хорошие показатели. И действительно, бинарная композиция “85.35% I + 14.65% АС” имеет высокий эффективный импульс на третьей ступени $I_{ef}(3) = 267.8$ с при вполне приемлемой $T_c = 3620$ К (табл. 2). Так как у соединения I высокая энтальпия образования, можно было предположить, что композиции на его основе не нуждаются в дополнительных окислителях, хотя у соединения I величина α для окислителя относительно мала (0.4). Это предположение полностью подтвердилось. Введение в композицию “I + АС” перхлората аммония или АДНА за счет основного наполнителя I при сохранении объемной доли связующего в количестве 18 об.% снижает энергетику композиции (рис. 2, 3, табл. 3, 4). Не привело

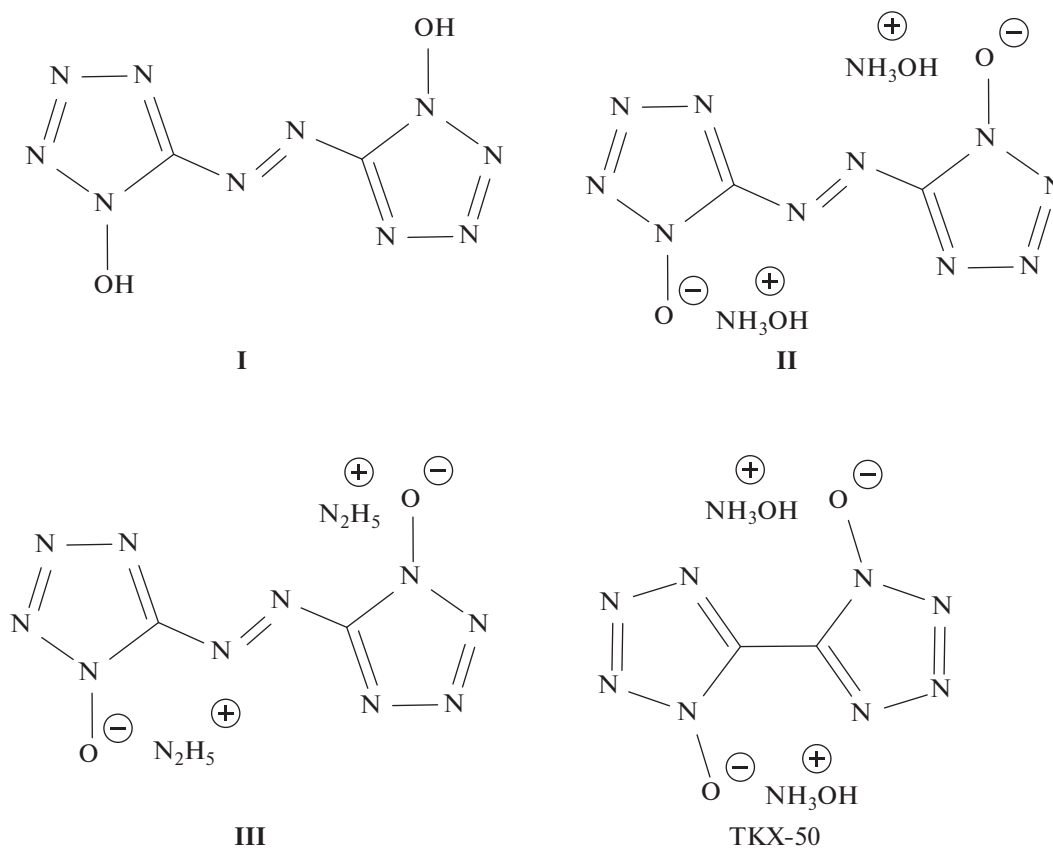


Рис. 1. Структурные формулы и названия соединений I–III и ТКХ-50.

к повышению энергетики бинарного состава и увеличение содержания АС до 29,8 об.% (АС имеет более высокий показатель $\alpha = 0.51$, т.е. выше по сравнению с соединением I), очевидно, из-за низкой энтальпии образования АС ($\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг).

Добавление же в композицию алюминия за счет основного наполнителя позволило заметно

увеличить показатели по сравнению с бинарным составом (I_{sp} на 1.8 с, а I_{ef}^* (3) – на 2.1 с) и это при небольшой доле алюминия в оптимизированном составе “82.9% I + 14.6% АС+2.5% Al” (рис. 4, табл. 5). Температура в камере сгорания, T_c , при этом составила 3565 К, а значение I_{ef}^* (3), даже с учетом потерь из-за образования конденсирован-

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений I–III и ТКХ-50

Соединение	Брутто-формула	ΔH_f° ^a		ρ^b , г/см ³	N ^c , %	α^e	D^d , м/с	IS ^e , Дж	FS ^ж , Н	T_{dec}^z , °С	Ссылки
		кДж/моль	кДж/кг								
I	C ₂ H ₂ N ₁₀ O ₂	883.2	4461	1.902	70.7	0.40	9548	<1	<5	170	[7]
II	C ₂ H ₈ N ₁₂ O ₄	730.9	2769	1.778	63.6	0.50	9348	15	54	190	[7]
III	C ₂ H ₁₀ N ₁₄ O ₂	916.7	3499	1.725	74.8	0.22	9246	3	20	180	[7]
TKX-50	C ₂ H ₈ N ₁₀ O ₄	446.6	1891	1.877	59.3	0.50	9698	20	120	221	[7]

^a Стандартная энтальпия образования (расчетная).

^b Плотность (экспериментальная).

^c Процентное содержание азота в соединении.

^d Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения C_xH_yN_zO_w $\alpha = 2w/(4x + y)$).

^e Скорость детонации (расчетная).

^f Чувствительность к удару (экспериментальная).

^ж Чувствительность к трению (экспериментальная).

^z Температура разложения.

Таблица 2. Состав и энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ с активным связующим (АС) при объемном содержании связующего 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	Связующее			ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
		тип	мас. %	об. %				
I	85.35	АС	14.65	18.0	1.828	3621	264.6	267.8
II	84.5	АС	15.5	18.0	1.728	3219	261.7	262.4
III	84.05	АС	15.95	18.0	1.683	2678	246.5	246.1
ТКХ-50	85.2	АС	14.8	18.0	1.808	2993	252.3	255.0
НМХ	85.3	АС	14.7	18.0	1.826	3178	251.1	254.3

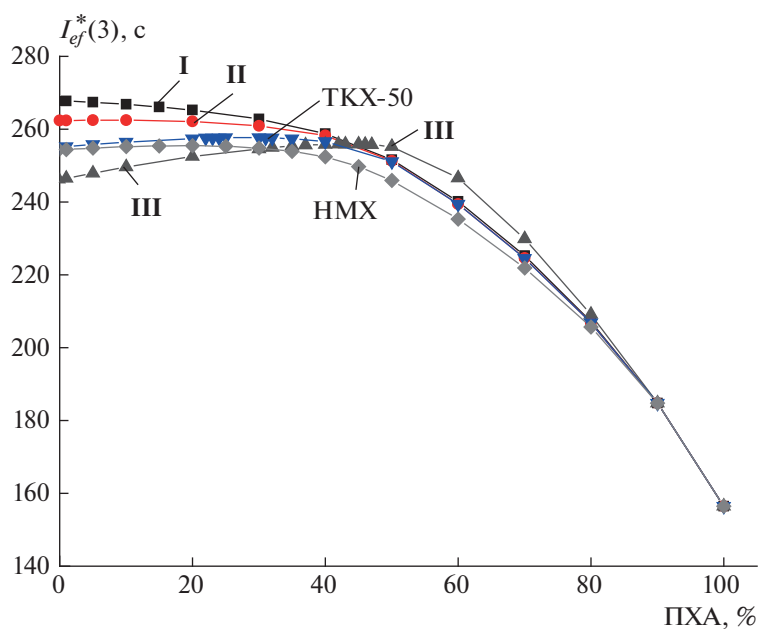
Таблица 3. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ: “исследуемое соединение + АС + ПХА” при объемном содержании АС 18%

Соединение	Доля соединений в СТРТ, %	АС		ПХА, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
		мас. %	об. %						
I	85.35	14.65	18.0	0	1.828	3621	264.6	267.8	267.8
II	79.5	15.5	18.0	5	1.734	3247	261.6	262.5	262.5
III	42.8	15.2	18.0	42	1.768	3189	254.2	255.9	255.9
ТКХ-50	60.3	14.7	18.0	25	1.824	3191	254.6	257.7	257.7
НМХ	65.4	14.6	18.0	20	1.836	3242	252.1	255.5	255.5

ной фазы в продуктах сгорания, представляет собой отличный результат, $I_{ef}^*(3) = 268.5$ с (табл. 5).

Соединение II представляет собой дигидроксиламмониевую соль кислоты I. Благодаря этому

существенно снизилась энтальпия образования ($\Delta H_f^\circ = 2769$ кДж/кг) по сравнению с кислотой I (из-за меньшей ΔH_f° гидроксилamina и весьма существенной теплоты солеобразования). Как

Рис. 2. Зависимость $I_{ef}^*(3)$ от доли ПХА в смешанном наполнителе “соединения I–III, ТКХ-50 или НМХ + ПХА” при объемном содержании активного связующего 18%.

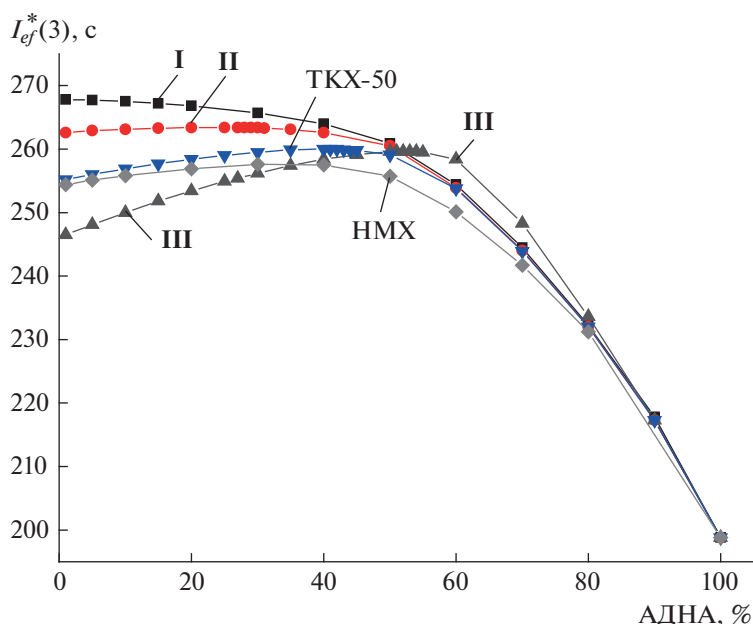


Рис. 3. Зависимость $I_{ef}(3)$ от доли АДНА в смешанном наполнителе “соединения I–III, ТКХ-50 или НМХ + АДНА” при объемном содержании активного связующего 18%.

следствие, резко снизилась и чувствительность к механическим воздействиям (табл. 1). Еще один плюс – втрое увеличилась доля водорода (с 1.01 до 3.05%). Это привело к снижению плотности до 1.778 г/см^3 , но для третьей ступени это не столь критично. Разбавление основного наполнителя II дополнительным окислителем ПХА не привело к повышению энергетики композиции (рис. 2, табл. 3). Аналогичная добавка в бинарный состав дополнительного окислителя АДНА позволила увеличить значение $I_{ef}(3)$ лишь на 1 с, причем в широком интервале содержания доли АДНА в смешанном окислителе показатель $I_{ef}(3)$ почти не меняется (рис. 3). Для оптимизированного состава “64.5% II + 15.5% АС + 20% АДНА” $I_{ef}(3) = 263.4 \text{ с}$ (табл. 4).

Добавка алюминия в бинарный состав “II + АС” дала хорошие результаты (в отличие от добавок

дополнительных окислителей). В бинарной композиции “84.5% II + 15.5% АС” эффективный импульс на третьей ступени $I_{ef}(3) = 262.4 \text{ с}$ при $T_c = 3220 \text{ К}$, а у состава “75% II + 15% АС + 10% Al” значение $I_{ef}^*(3) = 267.3 \text{ с}$ при $T_c = 3510 \text{ К}$ (рис. 4, табл. 2, 5). Несмотря на потери из-за образования конденсированной фазы, результат добавки алюминия оказался весьма существенным. Ранее нами был обнаружен неочевидный феномен: при очень высоком (65–70%) содержании азота в высокоэнтальпийном окислителе добавки алюминия становятся полезными, тогда как для “обычных” окислителей (45–50% азота) алюминий бесполезен, когда энтальпия образования выше примерно 2000 кДж/кг [25].

Из двух полиморфных модификаций дигидратониевой соли III, представленных в статье [7], нами для рассмотрения была выбрана модифика-

Таблица 4. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ: “исследуемое соединение + АС + АДНА” при объемном содержании АС 18%

Соединение	Доля соединений в СТРТ, %	АС		АДНА, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
		мас. %	об. %						
I	85.35	14.65	18.0	0	1.828	3621	264.6	267.8	267.8
II	64.5	15.5	18.0	20	1.734	3287	262.5	263.4	263.4
III	34.5	15.5	18.0	50	1.728	3196	258.9	259.6	259.6
ТКХ-50	45.0	15.0	18.0	40	1.785	3204	257.9	260.0	260.0
НМХ	55.15	14.85	18.0	30	1.803	3237	255.0	257.6	257.6

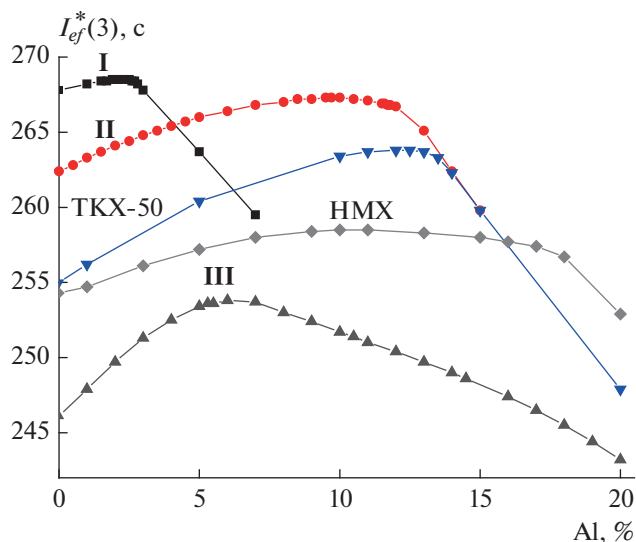


Рис. 4. Зависимость $I_{ef}^*(3)$ от доли Al в композициях на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ при объемном содержании активного связующего 18%.

ция с большей плотностью. Соединение III, как и соединение II, представляет собой соль и характеризуется довольно высоким значением $\Delta H_f^\circ = 3499$ кДж/кг, однако более низким, чем у исходной кислоты I (4461 кДж/кг). Плотность соли III невысока (1.725 г/см³), а процентное содержание кислорода – только 12.2%. Это соединение характеризуется низкой $\alpha = 0.22$, поэтому комбинировать его для создания композиций СТРТ имеет смысл только с активным связующим, а часть основного компонента III целесообразно заменить дополнительным окислителем. Из-за недостатка кислорода эффективный импульс на третьей ступени бинарной композиции “84.05% III + 15.95% АС” весьма мал (246.1 с) при низкой $T_c = 2680$ К (табл. 2). У композиции “42.8% III + 15.2% АС + 42% ПХА” значение $I_{ef}(3) = 255.9$ с (рис. 2, табл. 3), т.е. замена части компонента III на 42.8% ПХА довольно сильно (на 9.8 с) повысила значение $I_{ef}(3)$ по сравнению с бинарным со-

ставом (рис. 2). Температура на срезе сопла при этом не превысила технологически допустимого значения (3800 К) и составила 3190 К.

АДНА – существенно более энергоемкий окислитель, чем ПХА. Потому добавка АДНА в бинарную композицию “III + АС” дала еще больший энергетический выигрыш. Так, у состава “34.5% III + 15.5% АС + 50% АДНА” значение $I_{ef}(3) = 259.6$ с, что на 13.5 с больше, чем у бинарного состава (рис. 3, табл. 4). Имеется и дополнительное преимущество такой композиции над композицией с ПХА – отсутствие HCl в продуктах сгорания, что существенно снижает их негативное воздействие на окружающую среду.

У оптимизированной по содержанию алюминия композиции “78.4% III + 15.6% АС + 6% Al” значение $I_{ef}^*(3) = 253.8$ с (рис. 4, табл. 5), что на 11.1 с больше, чем у бинарного состава (табл. 2). При этом низкая $T_c = 2735$ К – еще одно следствие невысокого показателя α компонента III. Такое сильное влияние алюминия на энергетику состава, несмотря на очень высокое значение энтальпии образования соединения III, можно объяснить тем, что оно относится к полиазотистым (75% азота) соединениям. Как отмечено ранее, увеличение доли азота в высокоэнтальпийном наполнителе повышает пороговое значение ΔH_f° наполнителя так, что введение алюминия в композицию уже становится неэффективным с точки зрения совершенствования энергетических характеристик [11].

У композиции “60.3% ТКХ-50 + 14.7% АС + 25% ПХА” значение $I_{ef}(3) = 257.7$ с, что на 2.7 с выше, чем у бинарного состава “85.2% ТКХ-50 + 14.8% АС” (рис. 2, табл. 3). У композиции на основе соединения ТКХ-50 с АДНА лучший энергетический потенциал, чем с ПХА. Так, у состава “45% ТКХ-50 + 15% АС + 40% АДНА” значение $I_{ef}(3) = 260$ с, что на 5 с больше, чем у бинарного состава. Это – хороший результат (рис. 3, табл. 4). Как и в случае с соединением III, технологическим преимуществом такой композиции над композицией с перхлоратом аммония является отсутствие HCl в продуктах сгорания. Оптимизированная по со-

Таблица 5. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ: “исследуемое соединение + АС + Al” при объемном содержании АС 18%

Соединение	Доля соединений в СТРТ, %	АС		Al, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
		мас.%	об.%						
I	82.9	14.6	18.0	2.5	1.841	3566	266.4	269.9	268.5
II	75	15	18.0	10	1.787	3510	271.0	273.2	267.3
III	78.4	15.6	18.0	6	1.720	2734	256.7	257.2	253.8
ТКХ-50	73.7	14.3	18.0	12	1.876	3405	266.4	270.8	263.8
НМХ	75.6	14.4	18.0	10	1.867	3528	260.1	264.2	258.5

держанию алюминия композиция “73.7% ТКХ-50 + 14.3% АС + 12% Al” имеет хорошие показатели $I_{ef}^*(3) = 263.8$ с и $T_c = 3405$ К (рис. 4, табл. 5), но существенно уступает аналогичному составу на основе компонента II (рис. 4, табл. 5).

Итак, для всех рассмотренных типов композиций СТРТ наилучшие показатели имеет компонент I. Однако соединение I, судя по способности образовывать прочные соли с гидразином и гидроксиламином, представляет собой довольно сильную кислоту, а показатели чувствительности к удару и трению соединения I находятся на уровне инициирующих взрывчатых веществ (табл. 1). Оба эти обстоятельства не способствуют практическому применению этого компонента, а по сути – его исключают.

Для отдельных прикладных задач необходим особый тип СТРТ без конденсированных продуктов сгорания, т.е. композиции, в которых нет алюминия. В рамках этих требований из всех рассмотренных составов СТРТ наилучшие показатели демонстрирует состав “64.5% II + 15.5% АС + 20% АДНА” – $I_{ef}(3) = 263.4$ с ($T_c = 3290$ К), существенно превосходя аналогичный состав “45% ТКХ-50 + 15% АС + 40% АДНА” на основе компонента ТКХ-50 – $I_{ef}(3) = 260$ с ($T_c = 3205$ К). Еще одно преимущество состава на базе компонента II над составом на базе компонента ТКХ-50 – вдвое меньшее содержание окислителя АДНА, довольно чувствительного к удару ($IS = 6$ Дж). Сами компоненты II и ТКХ-50 гораздо менее опасны ($IS = 15$ и 20 Дж, табл. 1). Сочетание в одном составе окислителя АДНА как с компонентом II, так и с ТКХ-50 таит еще одну потенциальную опасность – возможную химическую несовместимость из-за ионного обмена с образованием нестабильной гидроксиламмониевой соли динитратовой кислоты. Поэтому бинарный состав “84.5% II + 15.5% АС” для такого типа топлив представляется наиболее привлекательным, хотя и немного (на 1 с) уступает составу с дополнительным введением окислителя АДНА ($I_{ef}(3) = 262.4$ с, $T_c = 3220$ К). Именно в бинарных композициях с АС наблюдается наиболее выраженный положительный эффект от введения в молекулу ТКХ-50 группы $-N=N-$ между двумя гетероциклами ($I_{ef}(3)$ выше на 7.4 с, табл. 2).

Из рис. 4 видно, что в композициях с алюминием и активным связующим только соединение III уступает по своим энергетическим характеристикам октогену (у композиции “75.6% октоген + 14.4% АС + 10% Al” $I_{ef}^*(3) = 258.5$ с). Видно, что соединения II и ТКХ-50 превосходят по своим энергетическим характеристикам октоген и могут представлять наибольший интерес для создания СТРТ. И в этом типе композиций СТРТ компонент II превосходит ТКХ-50 ($I_{ef}^*(3) = 267.3$ и 263.8 с,

$T_c = 3510$ и 3405 К, табл. 5), но выигрыш в $I_{ef}^*(3)$ не столь велик (+3.5 с), как в бинарных композициях с АС (+7.4 с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединения I–III, ТКХ-50 могут рассматриваться как перспективные компоненты смесевых твердых ракетных топлив. Среди них наилучшие показатели демонстрирует соединение I, но его практическое применение весьма затруднено высокой кислотностью и высокой чувствительностью к удару и трению. Соединение III имеет преимущество над октогеном по показателю $I_{ef}(3)$ только в композициях без алюминия с дополнительным окислителем (с ПХА – на 0.4 с, а с АДНА – на 2 с). Применению соединения III препятствует более высокая чувствительность к удару и трению по сравнению с октогеном. Соединения II и ТКХ-50 гораздо менее чувствительны к удару и трению, чем октоген, и оба превосходят его во всех рассмотренных типах СТРТ. Сравнение же двух дигидроксиламмониевых солей между собой выявило весьма существенное превосходство соединения II над ТКХ-50 (за счет введения в молекулу аниона ТКХ-50 энергоемкой группы $-N=N-$).

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
2. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
3. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X>
4. Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090107>
5. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Казаков А.И. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 4. С. 104; <https://doi.org/10.15372/FGV20200410>
6. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Вацадзе И.А., Курочкина Л.С., Набатова А.В. // Там же. 2019. Т. 55. № 3. С. 92; <https://doi.org/10.15372/FGV20190310>
7. Fischer D., Klapotke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 14. P. 4602; <https://doi.org/10.1002/chem.201203493>
8. Fischer N., Fischer D., Klapotke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 38. P. 20418; <https://doi.org/10.1039/C2JM33646D>

9. *Xiong H., Cheng G., Zhang Z., Yang H.* // *New J. Chem.* 2019. V. 43. № 20. P. 7784; <https://doi.org/10.1039/C9NJ00955H>
10. *He C., Gao H., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M.* // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. № 20. P. 9391; <https://doi.org/10.1039/C8TA02274G>
11. *Овчинников И.И., Махова Н.Н., Хмельницкий Л.И. и др.* // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 4. С. 499.
12. *Чураков А.М., Иоффе С.Л., Кузьмин В.С. и др.* // *Химия гетероцикл. соединений.* 1988. Т. 24. № 12. С. 1666.
13. *Целинский И.В., Мельникова С.Ф., Романова Т.В.* // *Журн. орган. химии.* 2001. Т. 37. № 3. С. 455.
14. *Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 12. P. 3575; <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
15. *Boneberg F., Kirchner A., Klapötke T.M. et al.* // *Chem.: Asian J.* 2013. V. 8. № 1. P. 148; <https://doi.org/10.1002/asia.201200903>
16. *Hafner K., Klapötke T.M., Schmid P.C., Stierstorfer J.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 17. P. 2794; <https://doi.org/10.1002/ejic.201500338>
17. *Klenov M.S., Anikin O.V., Churakov A.M. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. V. 2015. № 28. P. 6170; <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500923>
18. *Zhao G., He C., Yin P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 10. P. 3560; <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01260>
19. *Lempert D.B.* // *Chin. J. Explos. Propel.* 2015. V. 38. № 4. P. 1; <https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.001>
20. *Нечиторенко Г.Н., Лемперт Д.Б.* // *Хим. физика.* 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
21. *Трусов Б.Г.* // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по хим. термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002. С. 483.
22. *Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б.* // *Химия гетероцикл. соединений.* 2016. Т. 52. № 12. С. 1070; <https://doi.org/10.1007/s.10593-017-2008-x>
23. *Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2016. № 8. С. 2018; <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1546-1>
24. *Павловец Г.Я., Цуцуран В.И.* *Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив.* М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
25. *Гудкова И.Ю., Косилко В.П., Лемперт Д.Б.* // *Физика горения и взрыва.* 2019. Т. 55. № 1. С. 37; <https://doi.org/10.15372/FGV20190104>

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ГАЗОВ НА ГОРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ Ni + Al

© 2022 г. Н. А. Кочетов^{1*}, Б. С. Сеплярский¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021;
после доработки 30.04.2021;
принята в печать 20.05.2021

В данной работе проведено сравнение горения неактивированной и механически активированной смесей Ni + Al. Изучалось горение спрессованных образцов и образцов насыпной плотности. Исследованы скорость горения, относительное удлинение образцов, начальная плотность и плотность продуктов горения, микроструктура и фазовый состав исходных смесей и продуктов реакции. Установлено, что механическая активация приводит к значительному возрастанию скорости горения и удлинению спрессованных образцов, а образцы насыпной плотности сохраняют свою длину в процессе горения.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллиды, смесь Ni + Al, алюминид никеля, примесное газовыделение.

DOI: 10.31857/S0207401X22010071

ВВЕДЕНИЕ

Влияние механической активации (МА) порошковых смесей на процессы их горения и воспламенения исследовалось во многих экспериментальных работах [1–8]. В работе [8] были измерены зависимости скорости горения от поперечного размера образца для исходной смеси и для смеси, подвергнутой механической обработке. Установлено, что скорости горения тонких пленок, полученных прокаткой из исходных и МА-смесей Ni + Al, в 4–20 раз превышают скорость горения образцов диаметром 8–12 мм, спрессованных из тех же порошков. На основании этих результатов в [8] был сделан вывод о том, что распространение фронта горения в этих системах описывается конвективно-кондуктивной моделью (ККМ), разработанной в работе [9]. В соответствии с этой моделью конвективный перенос тепла при распространении фронта горения вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений примесных газов перед и за слоем расплава.

В работах [1, 2] показано, что композитные частицы смесей металлов (например, Ni + Al), полученные путем механической активации, сохраняют свою индивидуальность после горения в отличие от частиц исходной смеси. Этот результат означает, что в МА-смесях отсутствует конвективный тепломассоперенос между композитны-

ми частицами в процессе горения и реализация ККМ в них невозможна. Однако эксперименты в работе [2], в которых композитные частицы сохраняли форму, осуществлялись с крупными, отсеянными фракциями МА-смесей, тогда как в работе [8] использовались полидисперсные МА-смеси.

В продуктах горения неактивированной смеси Ni + Al исходные частицы никеля и алюминия утрачивают свою индивидуальность, формируя монолитные продукты, содержащие поры (рис. 1). В работе [10] было установлено, что горение в смеси Ni + Al, не подвергнутой МА, описывается ККМ [9]. Поэтому формирование монолитных продуктов, содержащих поры, при горении полидисперсных МА-смесей является одним из важных свидетельств возможности реализации в них ККМ.

Кроме этого, во многих экспериментальных работах [4, 11–13] отмечается, что температура объемного воспламенения (теплового взрыва) снижается после механической активации смесей. Это, в соответствии с теорией теплового взрыва [14–16], означает, что скорость взаимодействия исходных реагентов после МА увеличивается. В свою очередь, увеличение скорости взаимодействия исходных реагентов должно приводить к увеличению скорости горения МА-смесей. Однако в опубликованных работах описываются случаи как увеличения [13, 17, 18], так и уменьшения

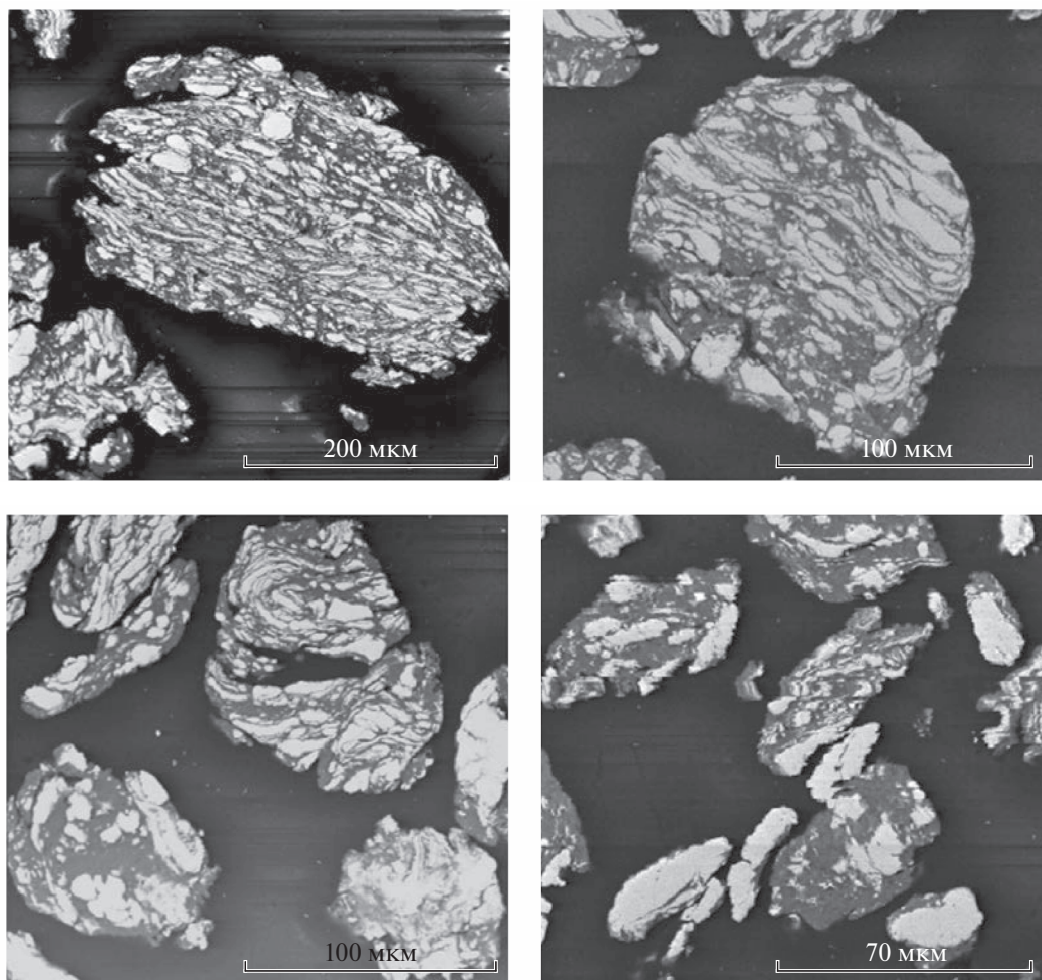


Рис. 1. Фотографии микроструктуры механически активированных композитных частиц Ni + Al с различным увеличением.

[2, 6, 17–21] скорости горения порошковых смесей после МА. Объяснить уменьшение скорости горения МА-смесей в соответствии с ККМ можно выделением примесных газов в процессе горения [19]. Известно, что после МА количество примесных газов в смеси увеличивается [19, 22, 23].

В приведенных выше работах не было получено ответа на следующие вопросы: 1) какова будет микро- и макроструктура продуктов, если вместо отсеянной фракции взять полидисперсную смесь, используемую в большинстве работ по изучению горения МА-смесей, что позволит получить доказательства применимости ККМ для описания горения МА-смесей? 2) как изменятся скорость и микроструктура продуктов горения, если вместо прессованных взять образцы насыпной плотности? Для ответа на эти вопросы в данной работе изучали закономерности горения и структуру продуктов прессованных образцов и образцов насыпной плотности из полидисперсной МА-смеси Ni + Al.

Цель данной работы состоит в получении дополнительных экспериментальных доказательств возможности реализации конвективно-кондуктивного механизма горения МА-смесей на примере полидисперсной МА смеси Ni + Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовался карбонильный никель марки ПНК и порошок алюминия марки АСД-4, который содержит 99.2 мас.% основного вещества. Карбонильный никель содержит не менее 99.9 мас.% никеля. Средний размер частиц компонентов составляет порядка 10 мкм.

Исходные порошки в весовых пропорциях, требуемых для получения стехиометрической смеси Ni + Al (Ni – 68.5 мас.%, Al – 31.5 мас.%), перемешивались методом сухого смешения в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей. Механическая активация порошковой смеси Ni + Al осуществлялась в плане-

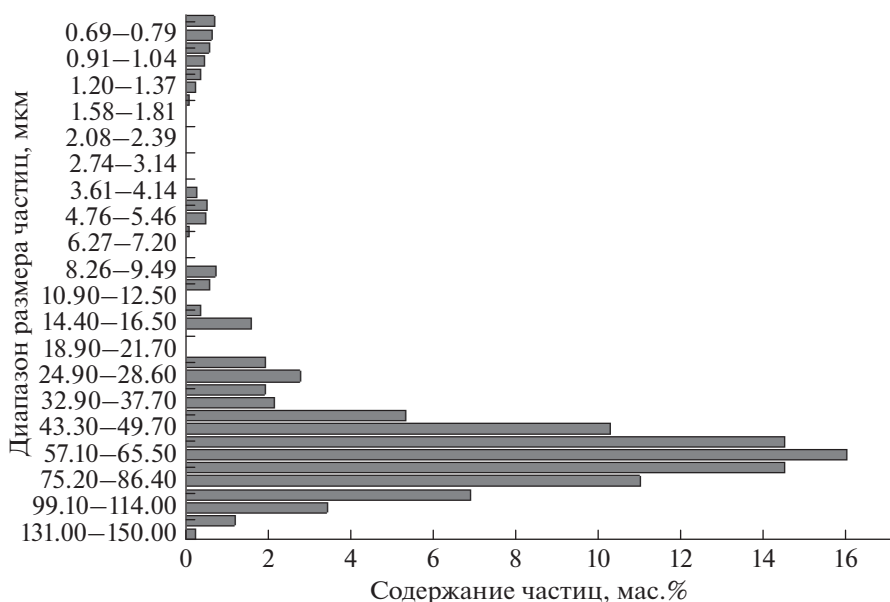


Рис. 2. Распределение по размерам частиц смеси Ni + Al, механически активированных в течение 5 мин.

тарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в воздушной атмосфере [1, 2, 8, 17, 19]. Соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1. Механическая активация осуществлялась в течение 5 мин при ускорении 90g.

Для исследования процесса горения прессованных образцов из смесей исходных и МА-порошков методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 11–17 мм. Масса спрессованных образцов составляла 2.4–3.9 г, а давление прессования образцов – 100 кг/см².

Процесс горения спрессованных образцов осуществлялся в инертной среде аргона при давлении 760 Торр в камере постоянного давления [1, 2, 8, 15, 16]. Видеозапись процесса велась на видеокамеру через смотровое стекло. Погрешность измерений скорости горения и относительного удлинения образцов находилась в пределах 10%. Горение смесей насыпной плотности происходило в оригинальной установке, описанной в работе [10].

Рентгенофазовый анализ активированных смесей и продуктов горения осуществляли на дифрактометре Дрон-3М с использованием монохроматического Cu(K_α)-излучения в интервале углов 2θ = 20°–80° с шагом съемки 0.2°.

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц “Микросайзер-201С”. Погрешность измерений не превышала 1.2%. Микроструктура частиц исходных и активированных смесей, а также шлифы продуктов горения исследовались методом ска-

нирующей электронной микроскопии на микроскопе Ultra Plus фирмы “Carl Zeiss”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ активированных смесей Ni + Al показал, что в процессе МА в течение 5 мин формирование новых фаз не происходит. Сравнение рентгенограмм исходной и активированных смесей показывает уширение пиков интенсивности алюминия и никеля и уменьшение отношения интенсивности этих пиков к интенсивности фона после МА. Этот факт свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей.

Частицы компонентов смеси обладают характерным размером порядка 10 мкм. После механической активации смеси порошков Ni и Al образуется полидисперсная смесь композитных частиц, которые состоят из чередующихся слоев исходных компонентов (рис. 1) [1, 2, 6–8]. Распределение по размеру композитных частиц, полученных после МА смеси Ni + Al, представлено на рис. 2. Средний размер композитных частиц составляет ~70 мкм, однако в смеси также присутствуют частицы значительно меньших размеров.

Результаты измерения начальной плотности, плотности продуктов горения, скорости горения и удлинения образцов после горения для прессованных образцов и образцов насыпной плотности из исходной и МА-смесей Ni + Al представлены в табл. 1. Образцы, спрессованные из исходной смеси, имеют значительно большую плотность (3.1 г/см³) по сравнению с образцами исходной

Таблица 1. Характеристики образцов

Образец смеси Ni + Al	Начальная плотность, г/см ³	Плотность продуктов горения, г/см ³	Скорость горения, см/с	Относительное удлинение образца, %
Исходная смесь насыпной плотности	2.1	2.1	0.3	0
Исходная смесь, прессованный образец	3.1	2.68	0.4	15
МА-смесь, насыпной плотности	2.2	2.2	3.8	0
МА-смесь, прессованный образец	2.8	2.4	3	35

смеси насыпной плотности (2.1 г/см³). Скорость горения прессованных образцов из исходной смеси незначительно превышает скорость горения образцов из исходной смеси насыпной плотности (0.4 и 0.3 см/с).

В процессе горения прессованных образцов примесное газовыделение приводит к удлинению образца на 15%. Это, в свою очередь, приводит к тому, что в случае горения прессованных образцов из исходной смеси плотность продуктов горения меньше плотности исходного образца. В то же время при горении образцов насыпной плотности примесные газы выделяются без затруднений и удлинения образца не происходит. В случае неактивированных смесей плотность насыпных образцов меньше плотности прессованных как до, так и после горения.

Образцы, спрессованные из МА-смеси, и образцы из МА-смеси насыпной плотности имеют соответственно значения плотности 2.8 и 2.2 г/см³. Несмотря на уменьшение плотности, скорость горения прессованных образцов после механиче-

ской активации смеси возрастает практически на порядок величины: 0.4 см/с для образцов из исходной и 3 см/с – из МА-смеси. Для прессованных образцов процесс горения сопровождается удлинением, причем относительное удлинение больше для МА-смеси (35% вместо 15% для исходной смеси). Образцы, спрессованные из МА-смеси, получаются непрочными: при попытке введения термодары в образец они разрушались. Более значительное удлинение спрессованных образцов из МА-смеси вызвано увеличением содержания примесных газов, которые попадают в смесь в процессе механической активации [19, 22, 23]. Основная часть этих газов выделяется за фронтом горения, так как больший рост образцов из МА-смеси не приводит к уменьшению их скорости горения [24, 25]. Так же как и образцы насыпной плотности из исходной смеси, образцы из МА-смесей насыпной плотности не изменяют своей длины в процессе горения. В случае активированных смесей скорость горения образцов насыпной плотности больше скорости горения прессованных образцов.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения всех образцов (исходных и активированных смесей, прессованных и насыпной плотности) показал наличие единственной фазы, NiAl, в продуктах горения (рис. 3). Неожиданные результаты были получены при анализе макроструктуры сгоревших образцов: из прессованного образца получается непрочный продукт, а из смеси насыпной плотности – прочный монолитный спек. Последнее обстоятельство позволило сделать шлиф продуктов горения – см. рис. 4а. Как видно из этого рисунка исходные композитные частицы (так же как и в случае с неактивированной смесью никеля и алюминия (рис. 4б)) утрачивают свою индивидуальность, формируя прочный монолитный образец, содержащий черные включения – поры.

В случае горения образцов, спрессованных из МА-смеси, продукт горения представлял собой пористый непрочный образец из слабо спеченных частиц, который при разрезании крошился,

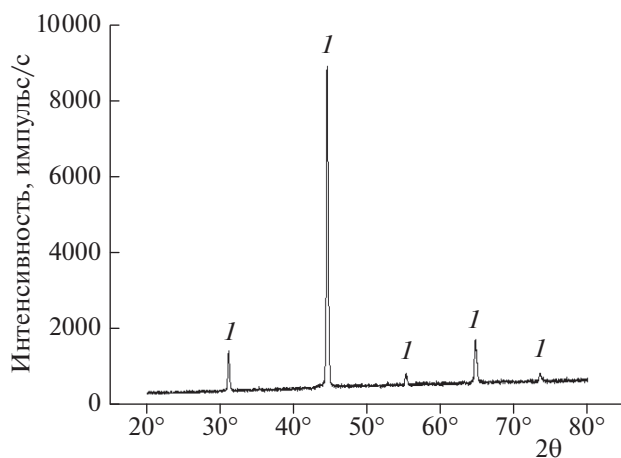


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов горения МА-смеси Ni + Al: I – фаза NiAl.

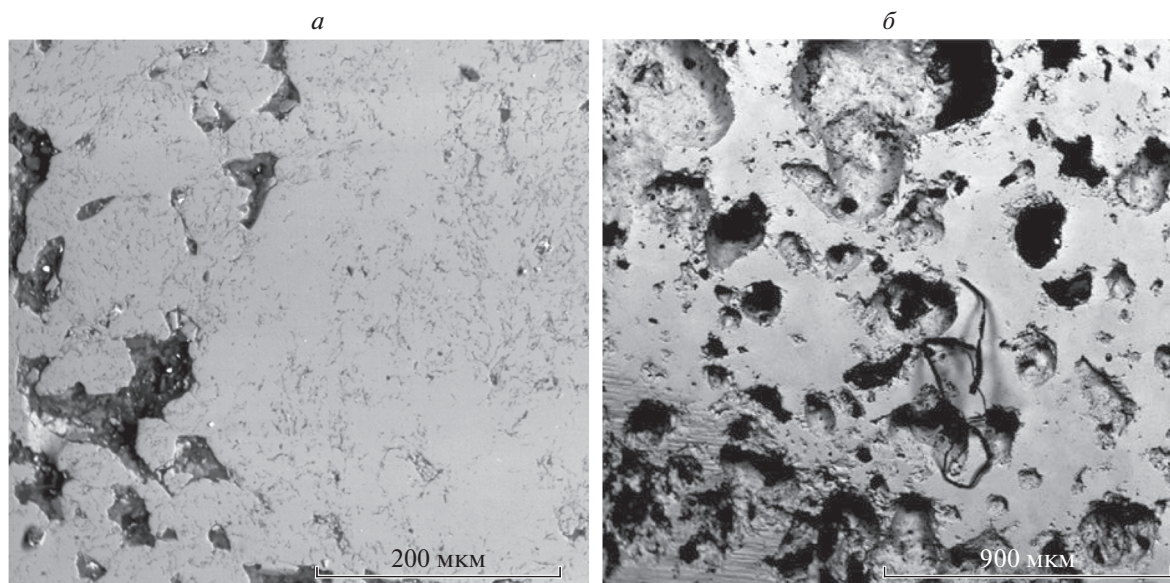


Рис. 4. Фотографии микроструктуры шлифов продуктов горения смеси Ni + Al насыпной плотности: *а* – активированной смеси, *б* – исходной смеси.

поэтому пригодный для съемки поперечный срез образца сделать не удалось. На рис. 5 приведена фотография излома сгоревшего образца. Такая микроструктура есть следствие удлинения образца в процессе горения из-за примесного газовыделения. Удлинение образца препятствует слиянию композитных частиц, наблюдавшемуся в случае горения смесей насыпной плотности.

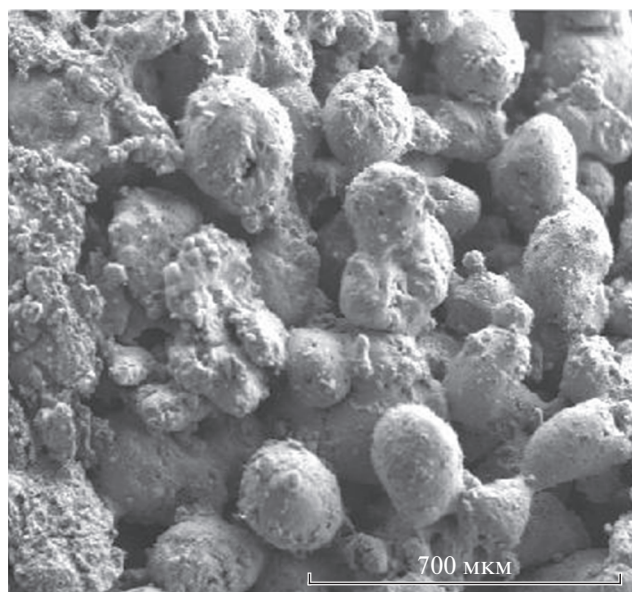


Рис. 5. Микроструктура продуктов горения образца, спрессованного из механически активированной смеси Ni + Al.

ВЫВОДЫ

1. Примесное газовыделение оказывает существенное влияние на скорость горения, макро и микроструктуру сгоревших образцов и их прочность. Этот факт необходимо учитывать при разработке математических моделей горения МА-смесей.

2. Сделанный в работе [2] вывод о том, что композитные частицы сохраняют свою индивидуальность в продуктах реакции, относится к крупным, отсеянными фракциями МА-смесей. В полидисперсных МА-смесях при отсутствии затруднений для выхода примесных газов исходные композитные частицы утрачивают свою индивидуальность, формируя прочный монолитный образец. Следовательно, никаких принципиальных препятствий для реализации ККМ в МА-смесях нет.

Авторы работы признательны И.Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и их продуктов синтеза, Н.В. Сачковой за получение фотографий микроструктуры образцов, М.Л. Бусуриной за измерение распределения размера частиц, Р.А. Кочеткову за проведение экспериментов по горению смесей насыпной плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочетов Н.А., Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 8. С. 1124.
2. Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 4. С. 61.
3. Filimonov V.Yu., Korzhagin M.A., Ditenberg I.A et al. // Powder Technol. 2013. V. 335. P. 606; <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.11.022>

4. Корчагин М.А. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 77; <https://doi.org/10.15372/FGV20150509>
5. Medda E., Delogu F., Cao G. // Mater. Sci. Eng., A. 2003. V. 361. P. 23; [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00566-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00566-5)
6. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 51.
7. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Там же. 2003. Т. 39. № 1. С. 60.
8. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Там же. 2014. Т. 50. № 4. С. 29.
9. Сеплярский Б.С. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
10. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 24; <https://doi.org/10.1134/S0207401X1903006>
11. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2012. V. 21. № 2. P. 104; <https://doi.org/10.3103/S1061386212020100>
12. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2013. V. 22. № 1. P. 60; <https://doi.org/10.3103/S1061386213010123>
13. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Ponomarev V.I. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. № 2. P. 120; <https://doi.org/10.3103/S106138621002007X>
14. Лапшин О.В. Смоляков В.К. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 5. С. 64; <https://doi.org/10.15372/FGV20170507>
15. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 6. С. 3.
16. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б. и др. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980.
17. Kochetov N.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2013. V. 22. № 3. P. 170; <https://doi.org/10.3103/S1061386213030023>
18. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
19. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 44; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18100059>
20. Mukasyan A.S., Shuck K.E., Pauls J.M. et al. // Adv. Eng. Mat. 2018. 1701065. 9 P; <https://doi.org/10.1002/adem.201701065>
21. Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Barinova A.P. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2000. V. 9. № 3. P. 307.
22. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210; <https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
23. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2015. V. 24. № 2. P. 90; <https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
24. Катунина О.К., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2004. V. 13. № 3. P. 193.
25. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.127; 547.461

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА
(FOX-7). 3. РЕАКЦИЯ В РАСТВОРАХ© 2022 г. Г. М. Назин¹, В. В. Дубихин¹, А. И. Казаков^{1*},
А. В. Набатова¹, А. В. Шастин¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021;

после доработки 16.04.2021;

принята в печать 20.04.2021

Манометрическим и калориметрическим методами исследована кинетика термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в растворах при температурах 180–240 °С и концентрации FOX-7 ~1 вес.%. В качестве растворителей использованы хлор- и *o*-дихлорбензол, нитробензол и *n*-нитротолуол. Показана независимость скорости разложения от полярности растворителя и определены кинетические параметры реакции в растворе. Полученные данные использованы для обсуждения механизма реакции, а также для прогнозирования величин скоростей превращения FOX-7 в жидком и твердом состояниях.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, кинетика, термическое разложение, раствор.

DOI: 10.31857/S0207401X22010125

ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики разложения взрывчатых веществ (ВВ) в растворах позволяет измерить скорость мономолекулярной стадии разложения, не осложненной воздействием побочных факторов, которые обычно проявляются при проведении реакции в твердой или жидкой (расплав) фазах [1–3]. Перевод реакции в раствор позволяет полностью исключить роль твердой фазы и уменьшить влияние сильных автокаталитических реакций, характерных для жидкофазных процессов. В случае 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) заметными побочными процессами являются сублимация и быстрый распад вещества в паровой фазе [4]. В растворе эти явления также исчезают.

Между скоростями мономолекулярной реакции в газовой фазе, растворах и жидком состоянии существует количественная связь [5]. В отсутствие полярного эффекта растворителя, т.е. при независимости скорости реакции от диэлектрической проницаемости среды, константы скорости и энергия активации в газовой фазе, растворе и в жидком состоянии (E_p , E_r и E_j соответственно) имеют практически одинаковые значения. Это дает возможность использовать E_p для сравнения эксперимента с квантовохимическими расчетами E_r и обсуждения механизма реакции, который согласуется с результатами этих расчетов. В свою очередь, через равенство $E_p = E_j$ данные, полу-

ченные в растворе, оказываются связанными с разложением в твердой фазе. Полуэмпирические модели мономолекулярных реакций в твердой фазе (см. [6]) позволяют, при знании плотности или теплоты плавления вещества, расчетным путем находить разность $\Delta E = E_{\text{тв}} - E_{\text{ж}}$ и отношение констант $k_{\text{ж}}/k_{\text{тв}}$ при любой температуре.

При наличии полярного эффекта связь константы k_p с k_r теряется, но параметры k_j и E_j могут быть определены из данных, полученных в растворе, после внесения поправки на полярный эффект, который определяется экспериментально. Из-за высокой температуры плавления проведение экспериментов с FOX-7 в жидкой фазе невозможно, поэтому исследование кинетики разложения ВВ в растворах является единственным способом нахождения параметров жидкофазной реакции.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы исследовать кинетику разложения FOX-7 в разбавленных растворах и определить полярный эффект растворителя. Проблема выбора растворителей, пригодных для изучения *S*-нитросоединений при повышенных температурах, рассмотрена в работе [7]. Результаты, полученные в [7], будут использованы при выполнении данного исследования.

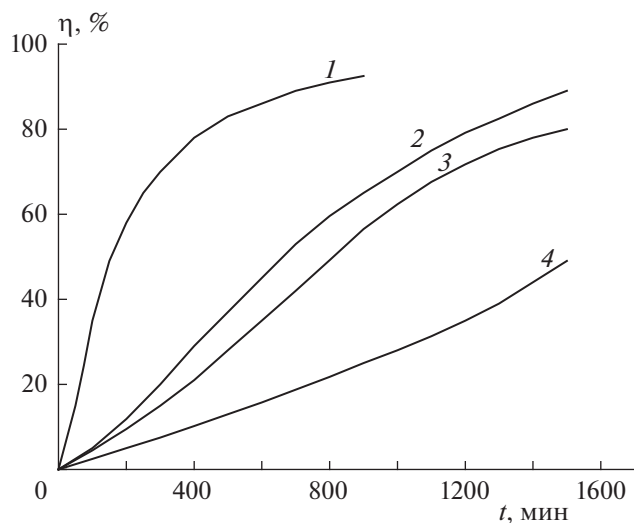


Рис. 1. Примеры кинетических кривых разложения FOX-7 в нитробензоле при следующих значениях температуры ($^{\circ}\text{C}$) и концентрации FOX-7 (вес.%): 1 – 210 и 1.0, 2 – 190 и 1.5, 3 – 190 и 0.5, 4 – 180 и 0.8.

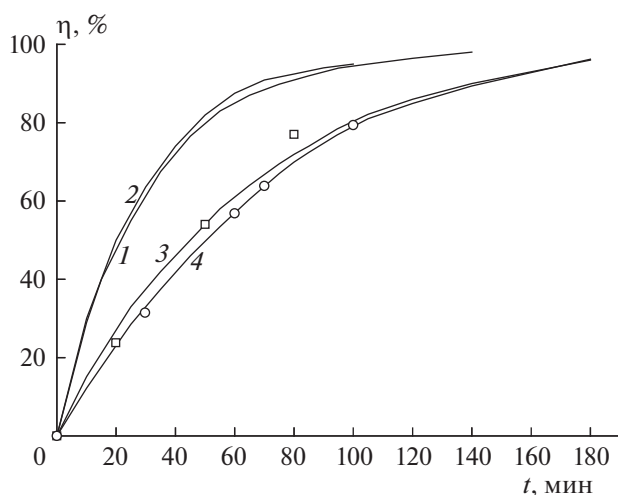


Рис. 2. Примеры кинетических кривых разложения FOX-7 в растворах при температурах 140 $^{\circ}\text{C}$ (1, 2) и 130 $^{\circ}\text{C}$ (3, 4). Растворитель и концентрация FOX-7 (мас.%): 1 – нитробензол, 1.0; 2 – о-дихлорбензол, 1.0; 3 – нитробензол, 0.5; 4 – хлорбензол, 1.0. Квадратами и кружками обозначены данные для разложения в о-дихлорбензоле и н-нитротолуоле, соответственно, при 130 $^{\circ}\text{C}$ и $C = 0.5$ вес.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно [7], наиболее подходящими растворителями для исследования С-нитросоединений при высоких температурах являются ароматические углеводороды, хлор- и нитропроизводные бензола. Эти растворители термически устойчивы до 300 $^{\circ}\text{C}$, не взаимодействуют с нитросоединениями и не окисляются диоксидом азота. Ряд по-

лярности, установленный для этих растворителей по значениям диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре, сохраняется и при высоких температурах и охватывает весь диапазон значений ϵ , возможных для нитросоединений.

В связи с очень плохой растворимостью FOX-7 в углеводородах в качестве растворителей использованы только полярные соединения – нитробензол ($\epsilon = 38.5$ при 25 $^{\circ}\text{C}$), хлорбензол ($\epsilon = 5.0$), о-дихлорбензол ($\epsilon = 5.6$) и п-нитротолуол, который по своей полярности, по-видимому, близок к нитробензолу.

Измерения выполнены манометрическим методом. Аппаратура для применения этого метода при повышенных давлениях описана в работе [4].

Реакции проводились при концентрациях FOX-7 $C = 0.5\text{--}1.5$ вес.% (0.034–0.10 моль/л). Все опыты доводились до конца, что позволяло найти такую важную характеристику реакции, как степень разложения $\eta = P/P_{\infty}$. Наиболее подробно кинетика разложения исследована в нитробензоле.

Примеры кинетических кривых распада при пониженных температурах приведены на рис. 1. При 210 $^{\circ}\text{C}$ и более низких температурах реакция в нитробензоле идет с небольшим ускорением, величина которого зависит от концентрации вещества, однако начальная скорость остается постоянной, по крайней мере в интервале значений $C = 0.5\text{--}1.5$ вес.%. При повышении температуры каталитическая реакция становится незаметной, и при 230–240 $^{\circ}\text{C}$ распад описывается уравнением первого порядка (рис. 2). Кинетические кривые, полученные в нитробензоле, хлорбензоле, о-дихлорбензоле и п-нитротолуоле при 230 $^{\circ}\text{C}$, практически совпадают. То же самое наблюдается для реакции в нитробензоле и в о-дихлорбензоле при 240 $^{\circ}\text{C}$. Из равенства скоростей в разных растворителях следует, что полярный эффект растворителя при разложении FOX-7 отсутствует.

В координатах уравнения Аррениуса константы скорости в нитробензоле представлены на рис. 3. Там же приведены данные для твердой фазы, взятые из работы [8]. Видно, что прямые для раствора и твердой фазы идут практически параллельно, т.е. энергии активации в растворе и в твердом состоянии различаются незначительно. Данные в растворе описываются уравнением $k_p = 10^{11.9 \pm 0.9} \times \exp(-149.0 \pm 8.4)/RT$. Ранее [8] было получено $k_{\text{тв}} = 10^{11.3 \pm 0.9} \exp(-161.2 \pm 8.4)/RT$, где $R = = 8.314$ Дж/моль \cdot град.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Независимость скорости разложения FOX-7 от полярности растворителя свидетельствует о том, что структура переходного состояния в лимитирующей стадии процесса соответствует диполь-

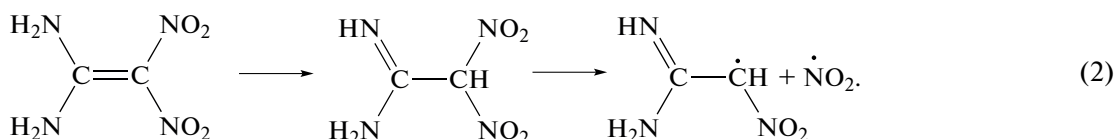
ному моменту, близкому к аналогичному параметру для FOX-7. Это согласуется с механизмом реакции,

который заключается в изомеризации FOX-7 в *аци*-форму [4]:



В переходном состоянии первичного акта происходит перенос водорода от аминогруппы к нитрогруппе, при этом общий дипольный момент изменяется мало.

В теоретических работах [9, 10] обсуждается также возможность такого канала реакции, как перенос атома водорода от аминогруппы на атом углерода с образованием динитросоединения:



Эта реакция имеет энергию активации около 200 кДж/моль. Экспериментальное значение $E_p \approx E_r = 149$ кДж/моль лучше соответствует реакции (1).

В твердой фазе разложение FOX-7 идет с энергией активации 161.2 кДж/моль, что на 12 кДж/моль больше, чем для жидкой фазы. Эта разница лежит в пределах экспериментальной ошибки. Константа скорости разложения в твердой фазе при 200°C в 100 раз меньше, чем в растворе. Найденное отношение $k_p/k_{тв}$ и близость значений E_p и $E_{тв}$ согласуются с существующими в настоящее время полуэмпирическими моделями мономолекулярных реакций в твердой фазе.

Первая модель, разработанная Боном [11], основывается на весьма веском предположении, что реакции разложения в молекулярных кристаллах идут на поверхности микроблоков, т.е. в местах скопления всех дефектов кристаллической решетки. Модель включает два постулата: 1) все молекулы, лежащие на поверхности, имеют одинаковую реакционную способность; 2) энергия активации в твердой фазе $E_{тв}$ остается такой же, как в жидкой фазе, т.е. $\Delta E = E_{тв} - E_{ж} = 0$, а скорость реакции уменьшается из-за снижения числа реакционноспособных молекул. Формально это сводится к уменьшению предэкспоненциального множителя в n раз, $A_{ж}/A_{тв} = n$, где n — доля молекул микроблока, лежащих на его поверхности.

Величина n зависит от формы и размеров как микроблоков, так и молекул. Поэтому расчеты $k_{ж}/k_{тв}$, выполненные в рамках модели Бона, являются приближенными. В то же время эта модель позволяет достаточно надежно оценить практически важную величину — максимальное изменение $k_{ж}/k_{тв}$, которое может быть достигнуто при переходе реакции из жидкого состояния в твер-

дое. Это значение, равное примерно 100, должно наблюдаться для веществ с молекулярным весом $M < 500$ г/моль и с размером микроблоков не менее 500 нм.

Условия, при которых реакция локализуется на поверхности микроблоков, позволяет определить модель расплавленной клетки (см. [6]), которая рассматривает реакцию в ненарушенной кристаллической решетке, т.е. в объеме кристалла: для этого случая $A_{тв} = A_{ж}$ и $\Delta E = 0.6Q_{пл}$, где $Q_{пл}$ — теплота плавления. При $Q_{пл} > 25$ кДж/моль $k_{ж}/k_{тв} > 100$, торможение реакции в объеме становится слишком большим и преобладает реакция на по-

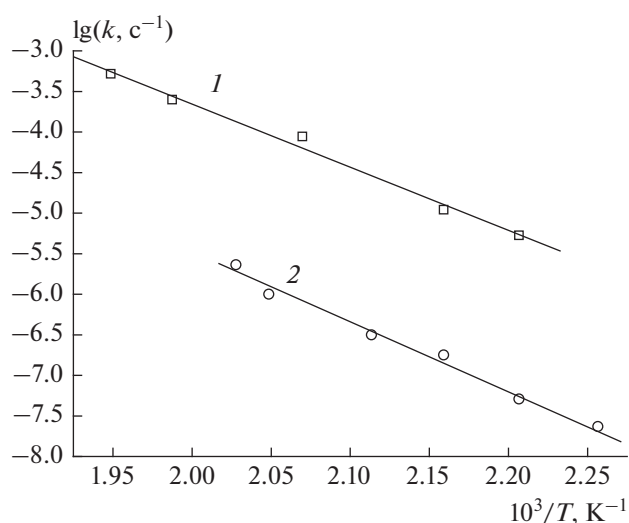


Рис. 3. Аррениусовская зависимость констант скорости разложения FOX-7 в растворе нитробензола (1) и в твердом состоянии (2).

верхности. Для многих взрывчатых веществ, особенно для соединений, имеющих высокие температуры плавления, условие $Q_{пл} > 25$ кДж/моль выполняется, и разложение идет только на поверхности.

Максимально возможное снижение скорости в твердом состоянии, предсказанное в рамках модели Бона, экспериментально найдено для таких известных и хорошо изученных ВВ, как гексоген, октоген, ТЭН, тетрил и CL-20 [6]. По тормозящему влиянию кристаллической решетки на скорость реакции разложения FOX-7 не отличается от этих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Константа скорости разложения FOX-7 в растворах не зависит от полярности растворителя, что дает возможность считать кинетические параметры реакции, измеренные в растворе ($E = 149$ кДж/моль, $A = 10^{11.9} \text{ с}^{-1}$), близкими к аналогичным параметрам при разложении FOX-7 в газовой и жидкой фазах. Опытное значение $E_r = E_p$ близки к величине, полученной квантовохимическим расчетом (131 кДж/моль), сделанным для реакции изомеризации FOX-7 в *аци*-форму.

Энергия активации $E_{ж} \approx E_p$ отличается от энергии активации в твердом состоянии $E_{тв}$ на 12 кДж/моль, что не превышает ошибку эксперимента. Близость величин $E_{ж}$ и $E_{тв}$, предсказанная моделью твердофазных реакций, локализованных на дефектах кристаллической решетки, подтверждает найденное в работе [8] значение $E_{тв}$.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках госзаданий (регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119100800130-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Зюзин И.Н. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020146>
2. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040137>
3. Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Захаров В.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080065>
4. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
5. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
6. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1417; <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0215-7>
7. Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30.
8. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
9. Kiselev V.G., Gritsan N.P. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 36. P. 8002; <https://doi.org/10.1021/jp507102x>
10. Krisyuk B. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2020. V 17. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.22211/cejem/118513>
11. Химия твердого состояния / Под ред. Гарнера В.Е. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 621.763: 669.715

ФОРМИРОВАНИЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlC В ГИДРИДНОМ ЦИКЛЕ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ КАРБОГИДРИДОВ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. С. К. Долуханян^{1*}, А. Г. Алексанян¹, О. П. Тер-Галстян¹, Г. Н. Мурадян¹,
Н. Л. Мнацаканян¹, К. В. Асатрян¹, А. С. Мнацаканян¹

¹Институт химической физики Национальной Академии наук Армении им. А.Б. Налбандяна, Ереван, Армения

*E-mail: seda@ichph.sci.am

Поступила в редакцию 16.12.2020;

после доработки 12.01.2021;

принята в печать 20.01.2021

Создание и разработка новых методов и технологий получения МАХ-фаз – преспективных материалов на основе бескислородной керамики, востребованных в современном материаловедении в качестве конструкционных материалов, является актуальной задачей. Существующие методы их получения довольно сложны, энергоемки и многостадийны. Разработка жизнеспособных коммерческих предложений, обеспечивающих меньшую стоимость и создающих возможность изготовления МАХ-фаз в большем количестве, представляет научный и практический интерес. В настоящей работе представлены результаты исследований процессов формирования МАХ-фазы Ti_2AlC в гидридном цикле (ГЦ) при использовании в качестве исходных компонентов карбогидридов титана $TiC_{0.45}H_{1.07-1.17}$ (содержание H_2 – 1.97–2.17 вес.%) с ГПУ-структурой и $TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$ (содержание H_2 – 0.44–1.48 вес.%) с ГЦК-структурой. Изучалась реакция $TiC_{0.45-0.5}H_{0.22-1.17} + 0.5Al \rightarrow Ti_2AlC + H_2 \uparrow$. В задачу работы входило установление влияния температур и времени нагрева на фазовый состав и структуру МАХ-фазы Ti_2AlC . Для аттестации образцов использовался следующий набор методов анализа: химический, дифференциально-термический, рентгенофазовый. Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM Prisma E. В результате исследований в ГЦ была синтезирована однофазная МАХ-фаза Ti_2AlC ($a = 3.0553 \text{ \AA}$, $c = 13.6459 \text{ \AA}$, $c/a = 4.466$; группа симметрии $R\bar{6}_3/mmc$). Формирование МАХ-фазы Ti_2AlC в ГЦ происходит по твердофазному механизму, в одну технологическую стадию при температуре нагрева до 1000°C в течение 0.5–1 ч. Показаны преимущества метода гидридного цикла при синтезе МАХ-фазы Ti_2AlC относительно традиционных методов, которые позволяют упростить технологический процесс, снизить энергозатраты и повысить качество.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тугоплавкие соединения, гидриды и карбогидриды титана, “гидридный цикл”, МАХ-фазы.

DOI: 10.31857/S0207401X22010046

ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к МАХ-фазам связан с уникальным набором свойств, которые обусловлены природой их особого кристаллического строения. Это многослойные химические соединения с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл, A – элемент подгруппы “А” таблицы Менделеева, X – углерод или азот. Слоистая гексагональная элементарная ячейка МАХ-фаз относится к пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$, в которой шестиугольные (hexagonal) слои $M_{n+1}X_n$ расположены между слоями A (Si, Al, Ga и т.д.) [1–3]. Они (МАХ-фазы) были исследованы в Дрексельском университете (США) в лаборатории профессора М. Барсоума на протяжении более десяти лет, где и были синтезированы десятки слоистых карбидов, нитридов и карбонитридов. Эти карбиды и

нитриды сочетают в себе достоинства как керамических, так и металлических материалов, и в некоторых публикациях их называют “металлическая керамика”. Подобно металлам, МАХ-фазы обладают высокой прочностью, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000°C и выше, высокой электрической и тепловой проводимостью, превосходной жаростойкостью, а также легко подвергаются механической обработке. С другой стороны, как керамические материалы, они стойки к окислению, к усталостным нагрузкам, жаростойкие, сохраняют прочность при высоких температурах, имеют небольшой удельный вес (низкую плотность),

обладают высоким модулем упругости, характеризуются низким коэффициентом трения и низким тепловым коэффициентом расширения [1–4].

Потенциальные области применения МАХ-фаз: термоустойчивые огнеупоры, высокотемпературные нагревательные элементы, покрытия для электрических контактов, а также МАХ-фазы, устойчивые к радиационному (особенно нейтронному) облучению [4] и поэтому пригодные для ядерных применений. Кроме того, МАХ-фазы являются исходным материалом для получения МХenes-семейства двумерных карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов. Удаление слоя А из МАХ-фаз приводит к образованию двумерных слоев, которые маркируются как МХenes. Известно, что двумерные (2D) материалы, такие как графен, обладают уникальными свойствами, что может потенциально привести к некоторым перспективным их применениям [5–7].

Известны около пятидесяти МАХ-фаз, соответствующих стехиометрической формуле M_2AX ($M_{n+1}AX_n$, т.е. $n = 1$). Их принято обозначать как 211. В кристаллической решетке M_2AX параметр c должен быть примерно в 4 раза больше параметра a . Композиты алюминий–МАХ-фаза обладают способностью улучшать пластичность и ударную вязкость. Среди них фаза Ti_2AlC является одной наиболее интересной с типичной структурой 211. Она обладает самой низкой плотностью среди всех соединений этого класса, отличной электропроводностью, небольшим коэффициентом трения [8], имеет высокую температуру плавления ($1625^\circ C$) и стабильна при высоких температурах [5].

Наиболее известными способами получения МАХ-фаз являются: индукционная, электродуговая или электронно-лучевая плавки; порошковая металлургия – горячее изостатическое прессование (ГИП), реактивное спекание, такое как горячее прессование, искровое плазменное спекание, спекание с импульсным разрядом; химическое осаждение из паровой фазы при различных температурах; самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и др.

Процесс синтеза МАХ-фаз Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 и других методом ГИП из смеси тонкодисперсных порошков (размер частиц – 2–10 мкм) титана, углерода, алюминия и карбида кремния хорошо отработан в Дрексельском университете (США) М. Барсоу с сотр. [1, 3, 4]. Горячее изостатическое прессование требует больших затрат энергии, времени и большого числа технологических операций, характерных для порошковой металлургии: прессование, вакуумное спекание или горячее прессование, отжиг пластификатора и др.

Фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 были получены методом искрового плазменного спекания с использованием порошков Ti , Al и графита [9]. Был также

использован метод СВС в сочетании с ГИП [10–14]. Авторами работы [14] было показано, что МАХ-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 возможно синтезировать, используя СВС с восстановительной стадией при горении системы $TiO_2-Mg-Al-C$ в среде аргона под давлением 3 МПа. Синтез проводили при нагревании порошков до температуры $1500^\circ C$ в течение 2 ч. В синтезированных таким образом МАХ-фазах кроме основных фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 содержались фазы $MgAl_2O_4$ и TiC .

Почти при всех перечисленных выше методах наряду с МАХ-фазами, например Ti_2AlC , всегда наблюдались второстепенные фазы, такие как TiC_x , $TiAl_x$ и Ti_3AlC_2 [1–15]. Существующие методы их получения довольно сложны, энергоемки и многостадийны и не являются практическими методами для массового промышленного производства изделий из МАХ-фаз. Недавние исследования и разработки выявили потенциал для практического применения МАХ-фаз. Задачи на ближайшее будущее состоят в том, чтобы продолжить изучение известных на сегодняшний день МАХ-фаз и добиться дальнейшего прогресса в облегчении их промышленного применения [16]. Таким образом, создание и разработка новых методов и технологий получения МАХ-фаз, материалов, востребованных в современном материаловедении в качестве конструкционных материалов для авиакосмической, оборонной, химической, пищевой промышленности, медицины (имплантанты) и других областей является актуальной задачей.

В этой связи наиболее актуальной проблемой в исследовании МАХ-фаз является разработка жизнеспособных коммерческих предложений, обеспечивающих меньшую стоимость, создающих возможность изготовления МАХ-фаз сложной геометрии в большем количестве.

В настоящее время исследования по МАХ-фазам финансируются агентствами, научными фондами и оборонной промышленностью в России, США, Китае, Европе, Австралии и др. В Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений ИХФ НАН РА был разработан новый высокоэффективный метод получения сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов – метод гидридного цикла [17–23]. Сущность метода заключается в использовании в качестве исходных материалов гидридов переходных металлов. В процессе нагрева компактированной смеси двух и более гидридов и удалении водорода при температурах чуть выше температур диссоциации гидридов происходит формирование прочных, беспористых сплавов. В настоящей работе метод ГЦ использован для синтеза МАХ-фазы состава Ti_2AlC .

Таблица 1. Параметры процесса ГЦ и характеристики МАХ-фаз

Карбогидриды титана; кристаллическая структура; параметры в Å	Условия ГЦ	МАХ-фаза; кристаллическая структура; параметры в Å
Ti; ГПУ ($P6_3/mmc$); $a = 2.95, c = 4.686$	—	—
$TiC_{0.45}H_{1.07-1.17}$ (содержание H_2 – 1.97–2.15 вес.%); основная фаза – ГПУ ($P6_3/mmc$), $a = 3.0442, c = 5.0930$; + 1–5% ГЦК-фазы, $a = 4.3101$	$P_{пр} = 20000$ кГс $T_H = 1000^\circ C$ $t = 1$ ч	Ti_2AlC ; гексагональная ($P6_3/mmc$); $a = 3.0553, c = 13.6459, c/a = 4.466$
$TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$ (содержание H_2 – 0.4–1.48 вес.%); основная фаза – ГЦК, $a = 4.3165$; + до 5% ГПУ-фазы	$P_{пр} = 20000$ кГс $T_H = 1000^\circ C$ $t = 0.5-1$ ч	Ti_2AlC ; гексагональная ($P6_3/mmc$); $a = 3.0614, c = 13.663, c/a = 4.466$

Примечание: $P_{пр}$ – усилие прессования образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали титан марки ПТМ-1, алюминий чистотой 99.7% и ламповую сажу. Для проведения настоящих исследований предварительно методом СВС были синтезированы карбогидриды титана $TiC_{0.45}H_{1.07-1.17}$ с ГПУ-структурой (содержание H_2 – 1.97–2.17 вес.%) и $TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$ с ГЦК+ (5–10%) ГПУ-структурой (содержание H_2 – 0.4–1.48 вес.%); см. табл. 1 [24, 25]. Карбогидриды измельчались до фракции <7.5 мкм. Тщательно перемешанная смесь карбогидридов с порошком алюминия прессовалась в цанговых прессформах в цилиндрические таблетки диаметром 22 мм и высотой 20 мм на гидравлическом прессе (усилие прессования – до 20000–45000 кГс).

Исследования проводили в герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Таблетки устанавливали в реактор, вакуумировали до 10^{-3} Торр и включали нагрев. Процесс ГЦ проводили при температурах 600–1000°C.

Для аттестации образцов использовали следующие анализы: химический, дифференциально-термический (ДТА, дериватограф Q-1500) и рентгенофазовый (РФА, дифрактометр ДРОН-0.5). Дифференциально-термический анализ проводили при нагреве образца до 1000°C со скоростью нагрева 20°C/мин. Дифракционные картины идентифицировали с помощью Международной картотеки ASTM. Параметры кристаллических решеток рассчитывались по известным формулам. Количественный фазовый анализ проводили путем расчета нормированной интенсивности самого

высокого дифракционного пика каждой фазы. Ошибки в количественном анализе были определены при повторении расчетов 3 раза для параллельных образцов. Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM Prisma E. Плотность образцов измеряли гидростатическим методом, рентгеновскую плотность рассчитывали по параметрам кристаллической решетки.

В задачу входило экспериментальное исследование влияния химического и фазового состава шихты (соотношения карбогидрида титана и порошков алюминия в реакционной смеси), размеров зерен карбогидрида титана (микро- и наноразмеры), давления прессования при компактировании

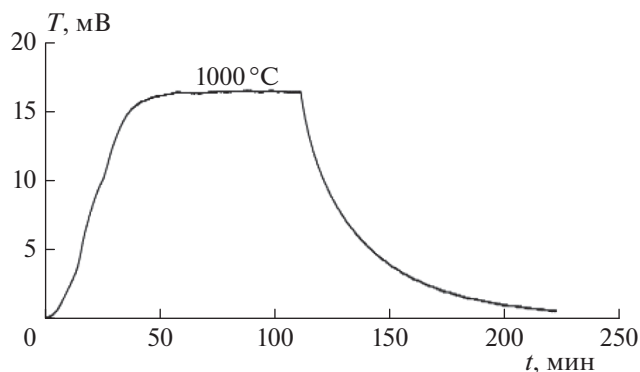


Рис. 1. Термограмма процесса ГЦ при нагреве реакционной смеси $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ до 1000°C в течение 60 мин.

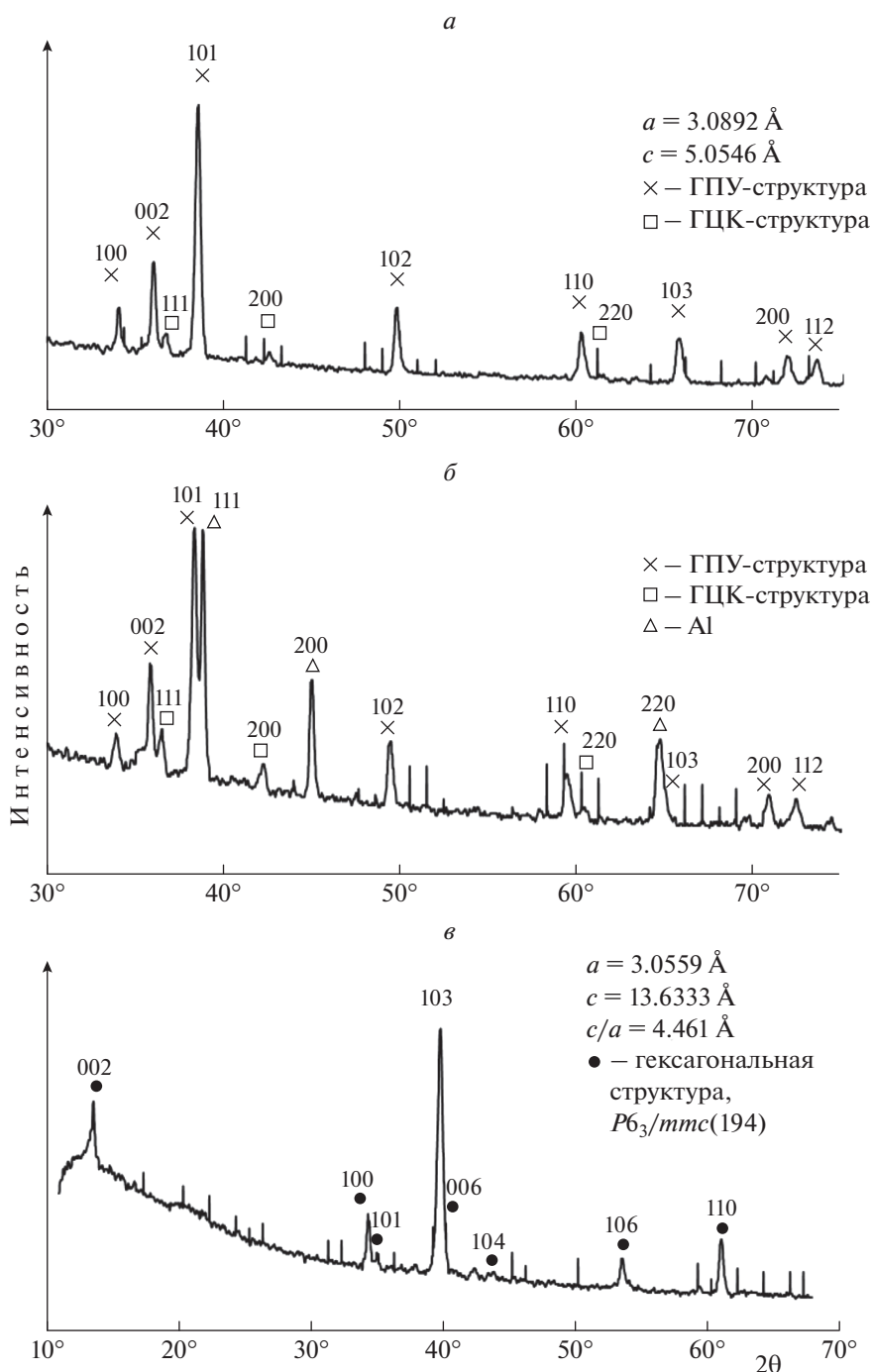


Рис. 2. Дифракционные картины: *а* – карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$ (ГПУ + 5% ГЦК); *б* – реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$; *в* – МАХ-фазы состава Ti_2AlC , полученного в ГЦ при нагреве до $T_H = 1000^\circ C$ и выдержке в течение 60 мин.

шихты, а также режимов дегидрирования/спекания (температуры и скорости нагрева в ГЦ) на характеристики полученных фаз.

Надо отметить, что синтезированные порошки карбогидрида титана благодаря высокому содержанию водорода легко диспергируются до размеров частиц <10 мкм и ниже (до субмикронных размеров, включая нано размеры кристалли-

тов: 20–80 нм [26]). Кроме того, при приготовлении реакционной шихты тщательное перемешивание смеси в течение 30–60 мин приводит к дальнейшему интенсивному измельчению исходного карбогидрида титана.

Исследовалась реакция $TiC_{0.45-5}H_{0.22-1.17} + 0.5Al \rightarrow Ti_2AlC + H_2\uparrow$. На рис. 1 представлена термограмма процесса ГЦ при нагреве реакцион-

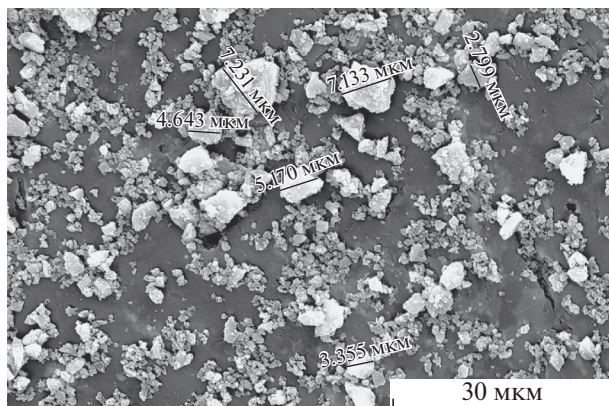


Рис. 3. Микроструктура карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$.

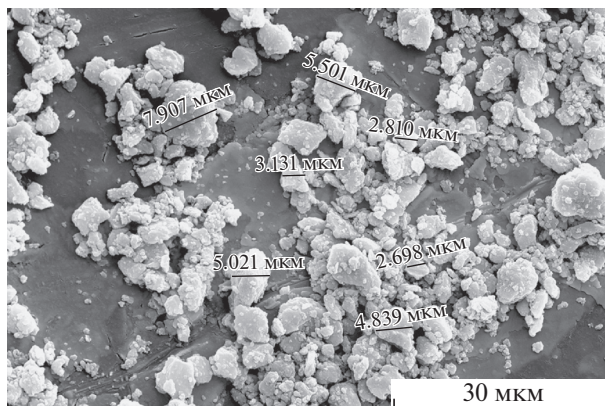


Рис. 4. Микроструктура МАХ-фазы $Ti_2AlC_{0.9}$.

ной смеси $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ до $T_n = 1000^\circ C$ в течение времени $t = 60$ мин.

По данным РФА в результате проведения серии экспериментов в ГЦ была синтезирована однофазная МАХ-фаза состава Ti_2AlC с гексагональной элементарной ячейкой и параметрами $a = 3.055 \text{ \AA}$, $c = 13.6459 \text{ \AA}$, $c/a = 4.47$ со следами ГЦК-фазы TiC . На рис. 2 представлены дифракционные картины: *a* – исходного карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$ (ГПУ + 5% ГЦК); *b* – реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$; *в* – МАХ-фазы состава Ti_2AlC , полученного в ГЦ при нагреве до $T_n = 1000^\circ C$ и $t = 60$ мин.

На рис. 3 представлена микроструктура карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$, исследованная с помощью растровой электронной микроскопии. Как видно, размер зерен составляет < 7.2 мкм.

На рис. 4 представлена микроструктура МАХ-фазы состава $Ti_2AlC_{0.9}$. Максимальный размер зерен МАХ-фазы не превышает 7.9 мкм.

В другой серии экспериментов для синтеза МАХ-фазы был использован карбогидрид $TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$, содержащий в основном ГЦК-фазу с примесью 5% ГПУ (табл. 1). Первоначально предполагали, что использование карбогидрида с ГПУ структурой должно способствовать формированию МАХ-фазы состава Ti_2AlC в ГЦ. Дальнейшие исследования показали, что формирование МАХ-фазы состава Ti_2AlC происходит также при использовании ГЦК-карбогидрида $TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$, даже при небольшом содержании водорода.

На рис. 5 представлены дифракционные картины: *a* – карбогидрида $TiC_{0.5}H_{0.67}$ (ГЦК + 5% ГПУ); *b* – реакционной шихты $TiC_{0.5}H_{0.67} + 0.5Al$; МАХ-фазы состава Ti_2AlC , полученных в ГЦ при нагреве до $T_n = 1000^\circ C$ и выдержках в течение 60 (*в*) и 30 мин (*г*). Было показано, что для формирования МАХ-фазы Ti_2AlC в ГЦ достаточно нагревать исходную шихту при $1000^\circ C$ в течение 30 мин.

Для выявления термических эффектов, протекающих в ГЦ, и установления механизма формирования МАХ-фазы состава Ti_2AlC был проведен ДТА исходного карбогидрида состава $TiC_{0.45}H_{1.17}$ и реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ в условиях, близких к ГЦ. На рис. 6 представлены ДТА-кривые: *a* – карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$, *b* – реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$. При нагреве до $1000^\circ C$ карбогидрида титана на ДТА-кривой 2 (рис. 6*a*) наблюдаются три эндопика, обусловленные диссоциацией водорода из карбогидрида титана при 460, 580 и $800^\circ C$ соответственно. При нагреве реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ (рис. 6*b*) на ДТА-кривой наблюдаются: один эндопик при $580^\circ C$, обусловленный выходом водорода из карбогидрида титана, один экзопик при $640^\circ C$ и второй эндопик при $790^\circ C$.

Данные РФА промежуточных и конечных продуктов, полученные в процессе ГЦ и ДТА при закалке при разных температурах, позволили установить маршрут формирования МАХ-фазы в ГЦ. При нагреве реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ начинается частичная диссоциация водорода из карбогидрида. Разрыв связи $TiC_{0.45}H_{1.17-x}H_x$ приводит к активации карбогидрида и экзотермическому взаимодействию его с алюминием при $640^\circ C$. Появление экзопика вероятнее всего связано с взаимодействием алюминия с частично разложенным карбогидридом титана и, фактически, началом формирования МАХ-фазы Ti_2AlC . При этом образуется промежуточная фаза (алюмокарбогидрид), которая с повышением температуры теряет последнюю порцию водорода (второй эндопик при $790^\circ C$), что практически приводит к структурированию МАХ-фазы.

Таким образом, при внедрении алюминия в нестехиометрический карбогидрид титана происходит фазовый переход ГПУ-структуры карбогидрида с параметрами $a = 2.95 \text{ \AA}$; $c = 4.686 \text{ \AA}$; $c/a = 1.59$ в гексагональную МАХ-фазу Ti_2AlC с параметрами

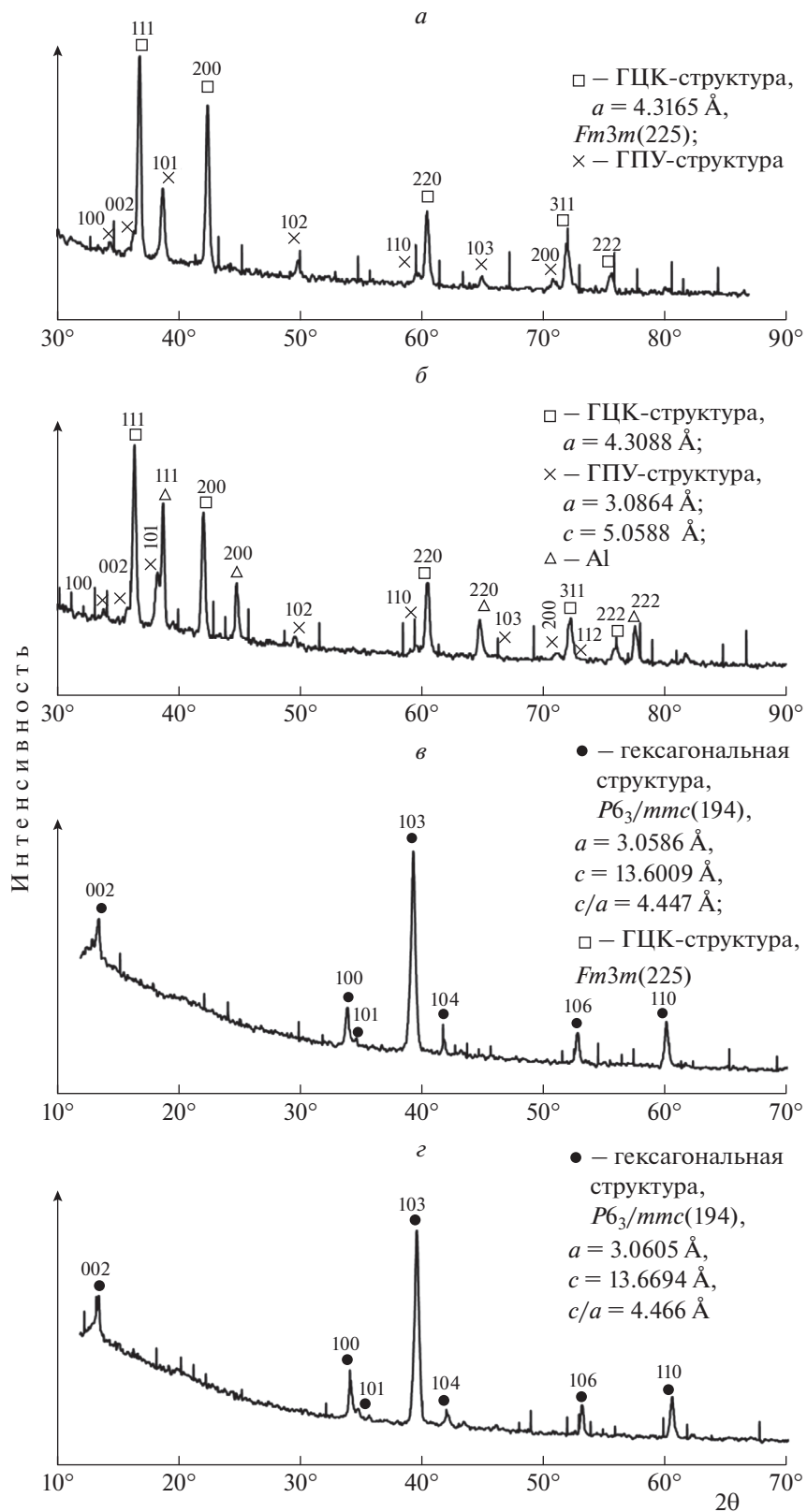


Рис. 5. Дифракционные картины: *а* – карбогидрида $TiC_{0.5}H_{0.67}$ (ГЦК + 5% ГПУ); *б* – реакционной шихты $TiC_{0.5}H_{0.67} + 0.5Al$; МАХ-фаз состава Ti_2AlC , полученных в ГЦ при нагреве до $T_H = 1000^\circ C$ и выдержках в течение 60 (*в*) и 30 мин (*г*).

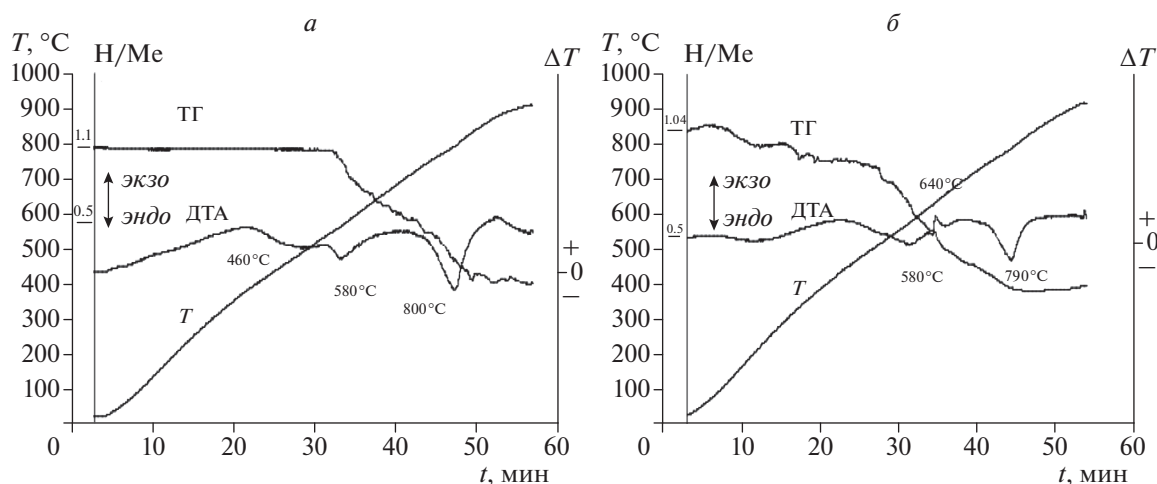


Рис. 6. Кривые ДТА: *a* – карбогибрида состава $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{1.17}$, *б* – реакционной шихты $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{1.17} + 0.5\text{Al}$.

элементарной ячейки $a = 3.0568 \text{ \AA}$, $c = 13.658 \text{ \AA}$, $c/a = 4.468$. В табл. 1 представлены условия проведения процесса ГЦ и характеристики МАХ-фаз, полученных в ГЦ.

Несколько иначе можно описать формирование МАХ-фазы Ti_2AlC при использовании карбогибрида $\text{TiC}_{0.5}\text{H}_{0.22-0.73}$ с ГЦК-структурой, содержащего 1–5% ГПУ-фазы. При нагреве, в зависимости от содержания водорода в ГЦК карбогибриде титана, диссоциация последнего происходит при $T = 780^\circ\text{C}$. Разрушаются связи $\text{TiC}_{0.5}\text{—H}$, и активированный таким образом нестехиометрический карбид титана экзотермически взаимодействует с алюминием аналогично ГПУ-карбогибриду состава $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{1.17}$. При этом происходит фазовый переход уже ГЦК-структуры ($a = 4.3165$) в гексагональную МАХ-фазу Ti_2AlC с параметрами гексагональной элементарной решетки $a = 3.0614 \text{ \AA}$, $c = 13.663 \text{ \AA}$, $c/a = 4.466$.

Плотность синтезированной МАХ-фазы состава Ti_2AlC , измеренная гидростатическим методом, равна $3.78\text{--}3.88 \text{ г/см}^3$; рентгеновская плотность, рассчитанная по параметрам гексагональной кристаллической решетки ($a = 3.0553\text{--}3.568 \text{ \AA}$, $c = 13.6459\text{--}3.658 \text{ \AA}$), равна 4.034 г/см^3 . Измеренная рентгеновская плотность МАХ-фазы Ti_2AlC и параметры гексагональной кристаллической решетки хорошо совпадают с известными литературными данными [16, 27].

Мишель Борсоум в работе [27] пишет “На данный момент лучшая и первая МАХ-фаза, которая будет принята для высокотемпературных приложений, вероятно, будет Ti_2AlC по двум причинам: во-первых, присутствие алюминия, обладающего превосходной стойкостью к окислению; во-вторых, Ti_2AlC , скорее всего, самый дешевый из МАХ-фаз”.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирована МАХ-фаза состава Ti_2AlC методом гидридного цикла при использовании в качестве исходных реагентов карбогидридов титана: $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{1.07-1.17}$ с ГПУ-структурой; $\text{TiC}_{0.5}\text{H}_{0.22-0.73}$ с ГЦК-структурой, и порошка алюминия.

2. Показано, что однофазная МАХ-фаза Ti_2AlC формируется при использовании карбогидридов с ГПУ- и ГЦК-структурами.

3. Установлено, что на формирование МАХ-фазы Ti_2AlC в ГЦ существенное влияние оказывают:

- природа химической связи $\text{TiC}_{0.45-0.5}\text{—H}$ и фазовые переходы;

- физические свойства карбогидридов – пластичность, высокая диспергируемость до микронных, субмикронных и наноразмеров в зерне порошка;

- химические свойства (содержание водорода, относительно низкие температуры диссоциации).

4. Показан одностадийный твердофазный механизм формирования МАХ-фазы Ti_2AlC в ГЦ.

5. Установлены оптимальные параметры процесса ГЦ, приводящие к формированию однофазной МАХ-фазы Ti_2AlC .

6. Показаны преимущества метода гидридного цикла при синтезе МАХ-фазы Ti_2AlC относительно традиционных методов: снижение температур и длительности процесса; понижение энергозатрат; одностадийность; высокопроизводительность и экологическая чистота; доступность высокоэффективного, неэнергоемкого технологического СВС-процесса получения карбогидридов титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. // Amer. Sci. 2000. V. 89. P. 336.
2. Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Jun Lu et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 2. P. 1322.
3. Barsoum M.W. // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. Issues 1–4. P. 201.
4. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. // J. Metallurg. Mater. Trans. 2000. № 31. P. 1857.
5. Rao C.N., Subrahmanyam K.S., Matte H.S. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V. 11. P. 054502.
6. Gogotsi Y. // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 8491; www.acsnano.org
7. Шабалин И.Л. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. № 4. С. 73; dx.doi.org/https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-73-81
8. Lu Chengjie, Sun Liangbo, Zhang Jie et al. // Ceram. Intern. 2017. V. 43. № 12. P. 8579.
9. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q., Hong X.L. // J. Article Mater. Lett. 2005. V. 59. № 1. P. 131; https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.052
10. Bai Yuelel, He Xiaodong, Li Yibin, Chuncheng Zhu et al. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 8. P. 2528; https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0327
11. Łopacín'ski Michał, Puszyński Jan, Lis Jerzy // J. Amer. Ceram. Soc. 2004. V. 84. № 12. P. 3051; https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01138.x
12. Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 1. P. 30.
13. Bagliuk G.A., Suprun O.V., Mamonova A.A. // Phys. Chem. Solid State. 2017. V. 18. № 4. P. 438; https://doi.org/10.15330/pccs.18.4.438-443
14. Martirosyan V.A., Sasuntsyan M.E. // Intern. J. Pharma Sci. Sci. Res. 2019. V. 5. Issue 1.
15. Вершинников В.И., Ковалёв Д.Ю. // Сб. матер. Международн. конф. “СВС-50”. 2017. С. 89; ISBN 978-5-91845-080-2
16. Sun M. // Intern. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 3. P. 143; https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001
17. Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г., Мнацаканян Н.Л. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 1.
18. Dolukhanyan, S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. № 2. P. 85.
19. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 786.
20. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 14234.
21. Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2014. V. 23. № 2. P. 78.
22. Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 38.
23. Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 1.
24. Долуханян С.К., Мартиросян Н.А., Мержанов А.Г., Налбандян А.Б. Способ получения карбогидрида титана: А.с. № 683191.СССР // Б. И. 1978. № 32. С. 13.
25. Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1981. № 4. С. 24.
26. Shekhtman V.Sh., Dolukhanyan S.K., Abrosimova G.E. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 435.
27. Barsoum M. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011; https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448

ВОДА, АКТИВИРОВАННАЯ СТРУЕЙ АРГОНОВОЙ СВЧ-ПЛАЗМЫ, КАК ФАКТОР, СТИМУЛИРУЮЩИЙ ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН РАСТЕНИЙ

© 2022 г. К. Ф. Сергейчев^{1*}, Н. А. Лукина¹, Л. М. Апашева², Е. Н. Овчаренко², А. В. Лобанов^{2,3}

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

³Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: k-sergeichev@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.01.2021;

после доработки 11.06.2021;

принята в печать 21.06.2021

Благодаря новой безэлектродной СВЧ-технике генерации плазмы в открытой атмосфере получены растворы пероксида водорода и соединений азота. Метод основан на активации дистиллированной воды струей термической аргоновой плазмы безэлектродного СВЧ-разряда на воздухе при атмосферном давлении. Активированная плазмой вода оказывает стимулирующее действие на прорастание семян и рост растений, что по эффективности значительно превосходит влияние растворов промышленного пероксида водорода со стабилизирующими добавками.

Ключевые слова: микроволны, плазма, вода, пероксид водорода, оксиды азота, всхожесть семян.

DOI: 10.31857/S0207401X22010137

ВВЕДЕНИЕ

В происхождении жизни на Земле и в процессе эволюции биосферы разряды молнии в атмосфере играли конструктивную роль [1]. Разряды – это инициатор химических реакций, образующих соединения, важные для жизни растений, такие как оксиды азота NO_x и пероксид водорода H_2O_2 (далее – пероксид). Атмосферный воздух по объему состоит на 78% из азота, на 20% из кислорода, на 0.03% из углекислого газа и на 1% из аргона. Молекула азота химически стабильна благодаря прочной связи ее атомов. Чтобы разорвать связь атомов для образования оксидов азота, требуется высокая энергия, которая выделяется при разрядах молнии [2]. В результате электрических разрядов образуются оксиды азота NO_x , которые в отличие от газообразного азота легко растворяются в дождевой воде, и растения потребляют азот из растворов нитратов.

Пероксид, выпадающий с дождем, весьма важен для растений. Концентрация пероксида, а также другие метеорологические и химические параметры осадков определялись в Майами (США) в сезоны 1995 и 1996 г. [3]. Значения измеренных концентраций H_2O_2 находились в диапазоне от 0.3 до 38.6 мкМ и составляли в среднем 6.9 мкМ. Наблюдалась сильная сезонная зависимость концентрации пероксида в дождевой воде;

была отмечена тенденция к значительному увеличению его концентрации при увеличении температуры дождевой воды и продолжительности грозы.

В агропромышленных комплексах для стимуляции прорастания семян начали использовать дождевую воду, а затем – водные растворы пероксида, чтобы побудить семена потреблять больше кислорода и воды [4–7], вместо обычных методов активации для их прорастания, таких как стратификация семян, механическая или химическая скарификация. Существуют публикации, посвященные повышению всхожести семян путем их прямой обработки так называемой “холодной плазмой” барьерного [8] и коронного [9] электрических разрядов, лазерным или СВЧ-облучением [10], что в той или иной степени воздействует на их биохимический состав.

Пероксид ранее считали токсичной молекулой, которая повреждает растительные клетки. Со временем стало ясно, что пероксид естественным образом синтезируется в самих клетках растений. Его роль в качестве сигнальной молекулы растения стала предметом обсуждения в конце XX века [11, 12]. Функция пероксида в растительных клетках проявляется во время роста и развития растения, выступая в качестве его иммунного ответа на опасность, возникающую при изменениях внешних условий [13]. При абиотических/биотических стрессах про-

дукция активных форм кислорода (АФК) усиливается, что может вызывать окислительное повреждение структур растительных клеток и приводит к ингибированию роста растений, а в конечном итоге — к гибели. Среди различных АФК наиболее долгоживущий и свободно диффундирующий пероксид играет роль стрессового сигнала для стимуляции адаптации растений к неблагоприятным условиям. Для использования пероксида в качестве сигнальной молекулы необходимо поддерживать его концентрацию на безопасном уровне. Среди других молекул-защитников растений от различных абиотических/биотических стрессов оксид азота (II) NO в последнее время привлекает все большее внимание [14]. Молекулы NO являются важнейшими функционально-метаболическими компонентами клеток растения, которые принимают участие в сложных физиологических процессах, таких как прорастание, развитие корней и старение. Под контролем клеточного гомеостаза оксида азота и молекул, полученных из NO, можно смягчить стрессы растений, подвергшихся неблагоприятным факторам окружающей среды, таким как засоленность, тяжелые металлы, ультрафиолетовое излучение В, озон и механические повреждения [14].

Прорастание семян является определяющей фазой жизненного цикла растений [15, 16]. Роль пероксида при прорастании семян и дальнейшем развитии растений была проиллюстрирована рядом исследований [17, 18]. Активное участие пероксида водорода в химических стадиях фотосинтеза было показано для ряда молекулярных моделей на основе хлорофилла и его синтетических аналогов, в которых образуется или расходуется H_2O_2 наряду с другими активными формами кислорода [19–22]. В обзоре [23] пероксид рассматривается как сигнальная молекула в физиологии семян и подчеркивается важность перекрестных эффектов между пероксидом и, например, фитогормонами растений, такими как абсцизовая кислота, гиббереллины, а также химически активными оксидами азота и сероводородом, который также участвует в передаче сигнала при прорастании семян. Подчеркивается, что высокая концентрация пероксида не требуется для выполнения функции сигнализации. Согласно сообщению [24], темпы прорастания семян и роста растений сильно зависят от комбинации двух компонентов, генерируемых плазмой в воде: H_2O_2 и NO_x , между которыми проявляется синергизм в действии на высвобождение семян из состояния покоя.

В сельскохозяйственной практике используют коммерческий пероксид, который производится химической промышленностью в больших объемах. Растворы пероксида промышленного производства содержат определенное количество ионов переходных металлов, железа, марганца, меди, которые являются катализаторами распада перок-

сида и проникают из сырья в конечный продукт. Следы солей кобальта и хрома являются также “вредными” катализаторами разложения пероксида при хранении. Поэтому в пероксид вводятся специальные стабилизирующие добавки, чтобы минимизировать его разложение при хранении и использовании.

В настоящей работе предлагается новая методика получения комплексного раствора из воды, активированной плазмой (ВАП), содержащего пероксид и нитраты, в котором отсутствуют другие примеси и который оказывает стимулирующие действие на развитие растений. Метод основан на активации чистой (дистиллированной) воды струей термической аргоновой плазмы безэлектродного СВЧ-разряда в воздушной среде при атмосферном давлении. Цель работы — сравнение эффективности действия на прорастание семян двух качественно разных типов водных растворов, а именно комплексного раствора на основе ВАП, полученного из дистиллированной воды с помощью термической плазменной СВЧ-струи, и раствора коммерческого пероксида, который в своем составе имеет производственные примеси и стабилизаторы.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Устройство для производства ВАП было разработано на основе технологии плазмохимического осаждения из паровой фазы углеродной пленки на подложку путем ее обработки термической микроволновой плазменной струей, работающей при атмосферном давлении. Схема установки представлена на рис. 1. В качестве источника энергии использовался коммерческий магнетрон 1 Samsung OM75P (31) мощностью 0.9 кВт, работающий на частоте 2.45 ГГц в режиме непрерывной генерации. Сверхвысокочастотная энергия от магнетрона распространяется внутри волновода 2 прямоугольного сечения и, проходя через изолятор 3, поступает в плазмотрон, где преобразуется в волну типа TEM коаксиального волновода 4. Поршень 6 служит для согласования плазмотрона с целью оптимальной передачи энергии в плазменную струю. Центральный проводник 5 коаксиального волновода представляет собой полую медную трубку диаметром 6 мм с заостренным наконечником и соплом диаметром 1.5 мм, из которого аргон вытекает в виде слегка расширяющейся струи. Под действием СВЧ-поля, излучаемого с конца коаксиального волновода, струя аргона превращается в плазменную струю. Пространство коаксиального волновода изолировано от остальной волноводной системы кварцевой трубкой 7, через которую азот в качестве буферного газа пропускается для стабилизации плазменной струи 8. Нисходящая струя плазмы позволяет готовить ВАП в открытых чашках из

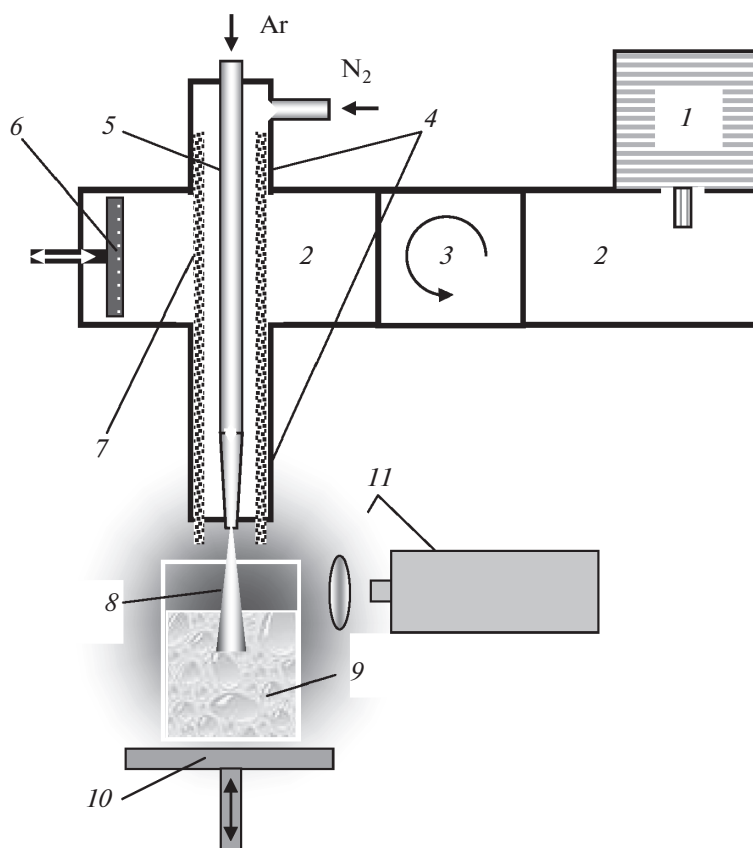


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – магнетрон Samsung OM75P(31); 2 – прямоугольный волновод сечением $45 \times 90 \text{ мм}^2$; 3 – циркулятор; 4 – коаксиальный волновод; 5 – центральный проводник коаксиальной линии – трубка, заканчивающаяся внизу соплом; 6 – настроечный поршень; 7 – кварцевая трубка; 8 – плазменный факел; 9 – кварцевый стакан с водой; 10 – подвижный стол (лифт); 11 – спектрометр AvaSpec-3648.

термостойкого стекла. Плазмообразующий аргон вытекает из сопла при давлении $p \geq 1$ атм. При направленной скорости потока 30–50 м/с скорость газа составляла 3–5 л/мин. Плазменная струя отрывается от сопла, поскольку скорость нейтральной струи аргона выше скорости фронта ионизации, который распространяется вдоль газового потока в направлении сопла. Микроволновая мощность передается в плазменную струю благодаря емкостной связи между соплом и плазменной струей.

Линии меди в спектре оптической эмиссии плазмы не обнаруживаются, поскольку медное сопло не нагревается и не распыляется плазмой, что позволяет считать СВЧ-разряд безэлектродным. Таким образом, активированная вода не содержит ионов меди, и свойственное им участие в образовании радикальных частиц [25] в данном случае можно исключить. Яркое светящееся ядро струи имеет диаметр 0.2–0.3 см и длину не превышающую четверти длины волны микроволнового излучения в свободном пространстве: $\lambda/4 \approx 3 \text{ см}$; температура электронов в ядре горячей плазмы $\sim 1.5 \text{ эВ}$, температура газа $\sim 4000 \text{ К}$ [26]. Плазма со-

стоит из ионов аргона и возбужденных атомов аргона и азота, падающих на поверхность воды с большой направленной скоростью. Газодинамическое давление плазменной струи в проводнике 5 (рис. 1) на ее коротком расстоянии от поверхности воды создает яму глубиной и диаметром, равными 1.5 см. Ультрафиолетовое излучение, которое создает ореол фотоионизации и возбуждения в газах, окружающих плазменную струю: азоте, воздухе и водяном паре, также является фактором активации воды. Обработку дистиллированной воды объемом 100 мл проводят в чашке 9 из термостойкого стекла, помещенную на настольный подъемник 10, который после поджига плазмы служит для приведения поверхности воды в контакт с плазменной струей и ее погружения в воду. Радиационные, акустические, оптические и плазмохимические процессы в воде происходят в полости вокруг плазменной струи под действием неравновесной плазмы. Озон, образующийся в водном растворе пероксида, нестабилен и распадается с константой скорости $k = (0.023 \pm 0.002) \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ [27], что поз-

воляет не учитывать его концентрацию в успокоившемся растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Концентрацию пероксида в комплексном растворе ВАП измеряли спектрально-иодометрическим методом [28]. Концентрацию растворенных оксидов азота определяли из измерений электропроводности раствора в соответствии с установленным коэффициентом пропорциональности между концентрацией $[\text{HNO}_3] = 10^{-3}$ М и проводимостью раствора $358 \cdot 10^{-6}$ См/см [29]. Поскольку максимально достижимое значение проводимости раствора пероксида в воде с концентрацией $[\text{H}_2\text{O}_2] = 14.7$ М (его весовое отношение к воде составляет 1 : 1) не превышает $6 \cdot 10^{-6}$ См/см [30], правомерно не учитывать вклад H_2O_2 в проводимость раствора, что позволяет точно определять концентрацию HNO_3 – продукта превращения NO_x .

Тест-объектами были семена следующих растений: огурца сорта “Конкурент” и редиса сорта “Жара” (семена редиса с пониженной всхожестью). Дистиллированную воду с рН = 6.7 использовали для активации плазмы микроволнового разряда в количестве 100 мл в ячейке из термостойкого стекла диаметром 7.5 см и высотой 8 см. Плазменная струя микроволнового разряда была частично погружена в воду при расстоянии между поверхностью воды и концом сопла 1.5 см. Плазменная обработка воды продолжалась 15 мин. Из-за активного испарения воды из ямки вокруг плазменной струи объем полученного раствора уменьшился до 75 мл. Контрольным образцом служил промышленный пероксид производства ООО “Прохим” (г. Санкт-Петербург, Россия).

Сравнение влияния растворов на всхожесть семян изучали в растворах с равной и фиксированной концентрацией пероксида. Растворы готовили путем многократного разведения исходных растворов в дистиллированной воде. Семена проращивали в стеклянных чашках Петри диаметром 9 см. Семена в каждом эксперименте в количестве 30 шт. выкладывали на фильтровальную бумагу, увлажненную тестируемыми растворами в объеме 3 мл. Затем чашки помещали в термостат с температурой +20°C. После инкубации в течение 48 ч регистрировали количество проросших семян.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от времени обработки плазмой концентрация образующегося H_2O_2 изменяется в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ М. Общая концентрация образующихся оксидов азота $[\text{NO}_x]$, определенная по проводимости $[\text{HNO}_3]$ раствора при 20°C, имеет предельное значение, равное $3.1 \cdot 10^{-2}$ М.

Начальную концентрацию растворов пероксида задавали посредством разбавления непосредственно перед опытом. Использовали следующие рабочие концентрации пероксида: $4 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-6}$ М. Концентрация NO_x в этой серии уменьшалась от указанного выше предельного значения в соответствии со степенью разбавления. После инкубации в течение 48 ч в темноте количество проросших семян в каждой группе было разным (проросшими считали семена с длиной корня не менее 1.5 мм). Контрольные эксперименты проводили в дистиллированной воде, в которой всхожесть семян огурца достигала 70%, а семян редиса – 30%.

Результаты экспериментов с семенами огурца и редиса представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Графики, приведенные на рис. 2 и 3, показывают всхожесть (G , %) , т.е. процент проросших семян относительно их общего изначального количества в зависимости от абсолютных значений концентрации пероксида в водных растворах. Оптимум всхожести семян огурца (~90%) достигается при концентрации перекиси $4 \cdot 10^{-5}$ М в растворе ВАП, тогда как эффективность прорастания в промышленном растворе пероксида при той же концентрации значительно меньше. Для семян редиса с пониженной всхожестью эффективность прорастания в воде, активированной плазмой, была более значительной. Прорастание семян редиса в растворе ВАП с концентрацией пероксида $4 \cdot 10^{-5}$ М существенно возросло с 30% до 85%, тогда как в растворе промышленного пероксида при его максимальной концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ М всхожесть семян редиса не достигла 60%.

Прорастание семян обеих культур в растворе промышленного пероксида характеризуется медленным монотонным ростом с увеличением его концентрации на порядки значений. Несколько различный характер кривых, возможно, отражает специфическое действие стабилизаторов, содержащихся в коммерческом H_2O_2 . В то же время прорастание семян в растворе ВАП характеризуется быстрым ростом до концентрации пероксида, равной $4 \cdot 10^{-5}$ М, выше которой наблюдается снижение всхожести. Обращает на себя внимание тот факт, что максимальный стимулирующий эффект соответствует приблизительно одной и той же концентрации пероксида водорода в случаях обеих растительных тест-культур, что может объясняться общностью физиологических механизмов действия H_2O_2 в фотосинтезе или связанных с ним процессов. Для опыта с водой, содержащей исходно $4 \cdot 10^{-5}$ М H_2O_2 и $3 \cdot 10^{-4}$ М NO_x , после контакта с прорастающими семенами огурца в течение 48 ч конечная концентрация действующих веществ составила $5 \cdot 10^{-6}$ М для H_2O_2 и $7 \cdot 10^{-5}$ М для NO_x .

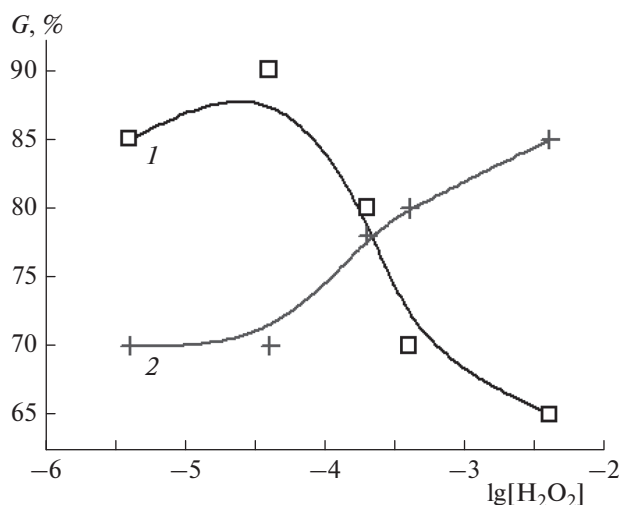


Рис. 2. Прорастание семян огурца: 1 – вода, активированная в плазме СВЧ-разряда; 2 – раствор промышленного H_2O_2 . Контроль: прорастание в дистиллированной воде – 70%.

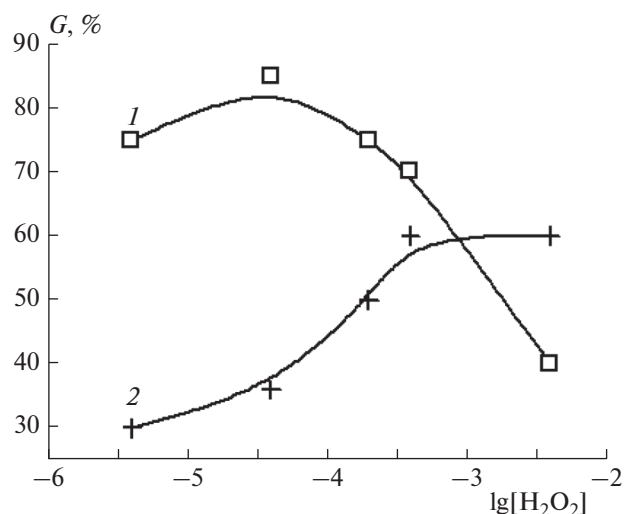


Рис. 3. Прорастание семян редиса пониженной всхожести: 1 – вода, активированная плазмой СВЧ-разряда; 2 – раствор промышленного H_2O_2 . Контроль: прорастание в дистиллированной воде – 30%.

Из результатов экспериментов видно, что влияние растворов промышленного пероксида на всхожесть семян значительно ниже, чем влияние растворов ВАП. Скорость прорастания семян огурца и редиса в промышленном растворе пероксида при низких концентрациях последнего не отличается от такового в дистиллированной воде, а затем равномерно увеличивается на порядки с ростом концентрации пероксида. В отличие от этого, всхожесть семян в растворе ВАП резко возрастает при концентрации пероксида $3 \cdot 10^{-6}$ М и достигает максимума при $4 \cdot 10^{-5}$ М. С дальнейшим увеличением концентрации пероксида в ВАП эффект прорастания снижается до уровня контроля. Наблюдаемое снижение всхожести может быть связано с повышенной концентрацией пероксида или NO_x . Последнее обстоятельство потребует поиска условий для получения ВАП со значительно более низким содержанием нитратов. Важно подчеркнуть, что область оптимальных по стимулирующему действию значений концентрации пероксида в интервале от $4 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ М совпадает со средними значениями количества пероксида в атмосферных осадках [3].

Влияние промышленного раствора перекиси водорода на всхожесть семян при низких концентрациях, вероятно, ослабляется в присутствии стабилизатора, добавляемого для длительного хранения, что препятствует его действию. Стабилизаторы, с одной стороны, образуют комплексы с пероксидом водорода, предотвращают его нахождение в свободной активной форме и тем самым не дают семенам получать достаточное количество кислорода для их прорастания. С другой стороны, сами по себе стабилизаторы могут пред-

ставлять собой вещества, действующие угнетающе на развитие и рост растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе создана установка для получения водных растворов, проявляющих биологическую активность в отношении прорастания семян значимых сельскохозяйственных растений. Метод основан на активации воды струей термической аргоновой плазмы безэлектродного СВЧ-разряда в воздушной среде при атмосферном давлении. Образующаяся активированная вода содержит пероксид водорода и соединения азота. Показано, что эффективность стимулирующего влияния на прорастание семян растворов после плазменной активации воды существенно выше, чем действие эквимоллярных растворов H_2O_2 , полученных путем разведения коммерческого пероксида. Наряду с практическим аспектом, результаты работы указывают на колоссальную важность учета состава атмосферных осадков и природной воды в функционировании агропромышленных установок открытого типа [31, 32].

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller S.L., Urey H.C. // Science. 1959. V. 130. № 3370. P. 245; <https://doi.org/10.1126/science.130.3370>

2. Stark M.S., Anastasi C., Harrison J.T.H. // J. Geophys. Res. 1996. V. 101. P. 6963.
3. Zuo Y., Deng Y. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 19. 3451; [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00274-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00274-4)
4. Wojtyla L., Garnczarska M., Zalewski T. et al. // J. Plant Physiol. 2006. V. 163. 1207; <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2006.06.014>
5. Barba-Espin G., Diaz-Vivancos P., Clemente-Moreno M.J. et al. // Plant Cell Environ. 2010. V. 33. № 6. P. 981; <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2010.02120.x>
6. Naumova I.K., Maksimov A.I., Khlyustova A.V. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2011. V. 47. № 3. P. 263.
7. Duval J.R., NeSmith D.S. // Hortscience. 2000. V. 35. № 1. P. 85; <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.35.1.85>
8. Fridman A., Chirokov A., Gutsol A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. № 2. P. R1; <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/R01>
9. Brandenburg R. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. № 5. 053001; <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa6426>
10. Chang J.-S., Lawless P.A., Yamamoto T. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1991. V. 19. № 6. P. 1152.
11. Chien C.T., Lin T.P. // Seed Sci. Technol. 1994. V. 22. P. 231.
12. Breusegem F.V., Vranova E., Dat J.F., Inze D. // Plant Sci. 2001. V. 161. P. 405.
13. Hossain M.A., Bhattacharjee S., Armin S.M. et al. // Front Plant Sci. 2015. V. 6. 420; <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00420>
14. Khan M.N., Mobin M., Mohammad F., Corpas F.J. Nitric Oxide in Plants: Metabolism and Role in Stress Physiology. Switzerland: Springer, 2014.
15. Jann R.C., Amen R.D. // The Physiology and Biochemistry of Seed Dormancy and Germination / Ed. Khan A.A. Amsterdam: North Holland Publishing, 1977. P. 728.
16. Ismail S.Z., Khandaker M.M., Mat N., Boyce A.N. // J. Agronomy. 2015. V. 14. № 4. P. 331; <https://doi.org/10.3923/ja.2015.331.336>
17. Thirumdas R., Kothakota A., Annapure U. et al. // Trends in Food Science & Technology. 2018. V. 77. P. 21; <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.007>
18. Комиссаров Г.Г. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 1. С. 24.
19. Лобанов А.В., Холуйская С.Н., Комиссаров Г.Г. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 5. С. 44.
20. Лобанов А.В., Холуйская С.Н., Комиссаров Г.Г. // ДАН. 2004. Т. 399. № 1. С. 71.
21. Lobanov A.V., Nevrova O.V., Patovskii V.A., Sin'ko G.V., Komissarov G.G. // Macroheterocycles. 2011. V. 4. № 2. P. 132.
22. Сультимова Н.Б., Левин П.П., Лобанов А.В., Музафаров А.М. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 3. С. 186.
23. Alvarez M.E., Pennell R.I., Meijer P.J. et al. // Cell. 1998. V. 92. P. 773.
24. Liu Y., Ye N., Liu R., Chen M., Zhang J. // J. Exp. Bot. 2010. V. 61. № 11. P. 2979; <https://doi.org/10.1093/jxb/erq125>
25. Лобанов А.В., Голубева Е.Н., Зубанова Е. М., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 438.
26. Sergeichev K.F., Lukina N.A., Arutyunyan N.R. // Plasma Phys. Rep. 2019. V. 45. P. 551; <https://doi.org/10.1134/S1063780X19060096>
27. Разумовский С.Д., Гриневич Т.В., Коровина Г.В. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 10. С. 54.
28. Лобанов А.В., Рубцова Н.А., Веденеева Ю.А., Комиссаров Г.Г. // ДАН. 2008. Т. 421. № 6. С. 773.
29. Weast R.C. CRC Handbook of Chemistry, and Physics. 70th ed. Florida: CRC Press, Boca Raton, 1989. P. D-221.
30. Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R.L. Hydrogen Peroxide. ACS Monograph. N.Y.: Reinhold Publishing Corp., 1955.
31. Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Шишкина Л.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 50; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020132>
32. Ларин И.К. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 85; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030085>
33. Ларин И.К. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 44; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20040111>
34. Родионов И.Д., Родионов А.И., Родионова И.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 30; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070136>

ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И “БАЛЛАСТНЫЕ ИОНЫ”

© 2022 г. В. Ф. Громов¹, М. И. Иким^{1*}, Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikim1104@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.07.2021;
после доработки 14.07.2021;
принята в печать 20.07.2021

Изучена очистка водных растворов, содержащих наряду с солями тяжелых металлов (свинец и медь) соли натрия и кальция. Показано, что очистка с использованием катионообменной смолы марки АК-2 приводит к удалению из раствора только солей натрия и кальция. Очистка с помощью сорбентов на основе краун-эфиров также не дает полного удаления ионов тяжелых металлов из растворов. Практически полное удаление всех солей из растворов достигается при использовании двухстадийной очистки: сначала растворы пропускают через смолу марки АК-2 и затем обрабатывают их сорбентами на основе краун-эфиров.

Ключевые слова: краун-эфиры, сорбент, тяжелые металлы, селективность.

DOI: 10.31857/S0207401X22010058

Очистка промывных и сточных вод, содержащих следы тяжелых и радиоактивных металлов, представляет собой серьезную проблему. Многочисленные исследования (см., например, работы [1–4]) показали, что использование полимерных и минеральных сорбентов, содержащих краун-эфиры, позволяет практически полностью удалить соли тяжелых и радиоактивных металлов из водных растворов. Однако в реальных условиях необходимо проводить очистку растворов, содержащих помимо радиоактивных солей или солей тяжелых металлов также и “балластные” ионы, такие, например, как натрий, кальций и т.п. Важно при этом, что концентрация “балластных” ионов в растворе может на несколько порядков превышать концентрацию солей тяжелых металлов. Наличие “балластных” ионов может сильно затормозить скорость адсорбции катионов тяжелых металлов на поверхности сорбента и тем самым уменьшить концентрацию сорбированных катионов, а следовательно, приводит к значительному снижению эффективности сорбента.

В связи с этим основной задачей при разработке эффективных методов очистки вод, загрязненных катионами различных металлов, является создание селективных сорбирующих систем, способных извлекать катионы “вредных” тяжелых металлов и радиоактивных элементов в присутствии “балластных” ионов (таких, например, как

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и др.), не оказывающих вредного влияния на окружающую среду. Одним из оптимальных методов комплексной очистки сточных вод, содержащих как соли тяжелых или радиоактивных металлов, так и “балластные” ионы, может быть технологическая схема, включающая стадию очистки растворов от “балластных” ионов с помощью ионообменных смол и последующую обработку с помощью краун-эфиров. Важно отметить, что такая схема позволит не только очистить водные растворы от присутствующих в них ионов металлов, но также и утилизировать выделяемые из раствора соли тяжелых или радиоактивных металлов.

Для удаления из промывных и сточных вод радиоактивных производств катионов кальция и натрия в работе была использована катионообменная смола марки АК-2, содержащая функциональную группу $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{SO}_3\text{Na}$, присоединенную к бензольному кольцу. Выбор сульфокатионита АК-2 обусловлен тем, что сорбция ионов на таком катионите не зависит от pH раствора, протекает за счет ионного обмена без образования комплексов и полностью обратима.

Сточные воды, содержащие радиоактивные примеси, имеют высокие значения pH: 7.0–12.0. Сорбция ионов кальция и натрия на катионитах КУ-2 максимальна при pH = 7.5, в то время как сорбция тяжелых и редкоземельных металлов – в

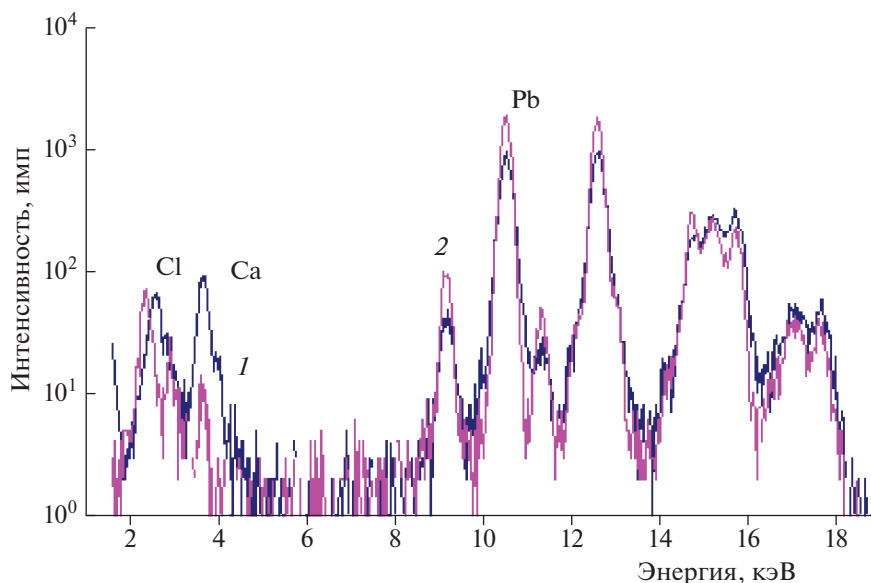


Рис. 1. Спектры флуоресцентного излучения химических элементов образцов, полученных из растворов, содержащих соли свинца и кальция, до и после выдержки над ионообменной смолой марки АК-2: 1 – исходный раствор, 2 – после двухчасовой выдержки.

интервале рН от 1 до 4. Таким образом, использование катионита АК-2 как в H^+ -, так и в Na^+ -форме создает условия преимущественной сорбции “балластных” ионов. Обменная емкость по натрию катионита АК-2 составляет приблизительно 4.9–5.2 мг-экв/г.

Очистку растворов, содержащих соли натрия или кальция, а также малые концентрации солей меди или свинца, в данной работе проводили по двухстадийной схеме. На первой стадии предварительной очистки воду, содержащую “балласт-

ные” ионы кальция и натрия, а также катионы Cu^{2+} или Pb^{2+} , подавали на колонку с водород-катионитовым фильтром. После обработки катионитовым раствором пропускали через слой сорбента, содержащего соответствующий краун-эфир. Выбор используемого в качестве сорбента краун-эфира обусловлен размером иона тяжелого металла. Размер полости краун-эфира должен соответствовать размеру иона извлекаемого металла. Так, для извлечения иона свинца (ионный диаметр – 2.4 Å) был использован сорбент на основе краун-эфира 18-краун-6 (размер полости – около 3 Å), в то время как для извлечения ионов меди (1.44 Å) большей эффективностью обладает сорбент, содержащий краун-эфир 15-краун-5 (диаметр полости – около 2 Å). Сорбенты получали путем радиационной полимеризации акриламида в присутствии соответствующих краун-эфиров [5].

Для сравнения была изучена также одностадийная схема очистки, не включающая предварительную стадию обработки раствора на катионите АК-2. Для исследования в работе использовали растворы, содержащие катионы свинца в количестве $7.1 \cdot 10^{-4}$ и $6.7 \cdot 10^{-4}$ г/г или меди – $6.8 \cdot 10^{-4}$ и $6.5 \cdot 10^{-4}$ г/г, а также “балластные” соли (1% NaCl и 0.2% $CaCl_2$).

После выдержки растворов со свинцом в течение 2 ч в колонке с сорбентом на основе эфира 18-краун-6 концентрация свинца практически не изменилась и составила $4.6 \cdot 10^{-4}$ г/г, а после трех часовой выдержки – $4.3 \cdot 10^{-4}$ г/г. Такой же эффект наблюдался и при обработке раствора, содержащего соль меди. Концентрация меди в рас-

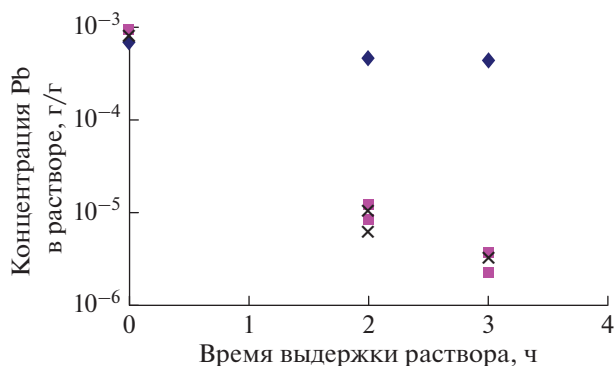


Рис. 2. Влияние обработки водных растворов солей свинца сорбентом на основе краун-эфира 18-краун-6 на концентрацию этих солей в очищенных растворах. Обработку растворов проводили после предварительной очистки исходных растворов на катионите АК-2: \blacklozenge – без выдержки, \blacksquare – предварительная выдержка в смоле в течение 2 ч, \times – предварительная выдержка в смоле в течение 3 ч.

творях после их выдержки в течение 2 ч в колонке с сорбентом на основе эфира 15-краун-5 составила $3.5 \cdot 10^{-4}$ г/г, после трех часовой выдержки — $3.3 \cdot 10^{-4}$ г/г. Концентрация “балластных” солей в растворе также существенно не изменилась. Этот результат отличается от полученных нами ранее данных, согласно которым обработка водных растворов свинца и меди краун-эфирами 18-краун-6 и 15-краун-5, соответственно, приводила к уменьшению концентрации солей в растворе на 2–3 порядка [5, 6]. Таким образом, наличие в растворе “балластных” солей существенно снижает эффективность извлечения свинца и меди из растворов с помощью сорбентов на основе краун-эфиров.

Другая картина наблюдалась при использовании двухстадийного процесса очистки. На первом этапе исходные растворы выдерживали в течение 2 и 3 ч над ионообменной смолой марки АК-2. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры характеристического излучения элементов, полученные при измерениях исходных растворов, содержащих соли свинца и кальция, до и после их выдержки над ионообменной смолой.

Из рис. 1 следует, что в спектрах проб, полученных после выдержки растворов над ионообменной смолой в течение 2 ч, пики хлора и кальция отсутствуют, в то же время интенсивность пика флуоресценции свинца практически не изменилась. Аналогичный результат получен и при пропускании водных растворов, содержащих помимо “балластных” ионов катионы меди.

На второй стадии растворы, полученные после двух- и трехчасовой обработки ионообменной смолой, выдерживали в течение 2 и 3 ч в колонках с сорбентами на основе краун-эфиров 15-краун-5 и 18-краун-6. На рис. 2 представлены результаты измерений концентрации свинца в растворах до и

после их двухэтапной очистки, в которой на второй стадии использовали сорбент на основе эфира 18-краун-6. Для сравнения здесь же приведены данные, полученные при одноэтапной очистке (без предварительно выдержки исходных растворов над смолой АК-2). Аналогичная обработка растворов, содержащих катионы меди, на сорбенте, основанном на эфире 15-краун-5, привела к понижению их концентрации почти на 3 порядка.

Таким образом, полученные результаты указывают на значительно более высокую эффективность двухэтапной очистки растворов от тяжелых металлов в присутствии “балластных” солей. После трехчасовой выдержки растворов, предварительно обработанных катионитом АК-2, над сорбентами на основе соответствующих краун-эфиров, концентрация меди составила $1.8 \cdot 10^{-6}$ г/г (что показывает уменьшение по сравнению с исходным раствором в 380 раз), а свинца — $3.4 \cdot 10^{-6}$ г/г (уменьшение в 200 раз).

Работа выполнена за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-25038_мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nogami M., Haratani T., Tachibana Y. et al.* // J. Radioanalyt. Nuclear Chem. 2015. V. 303. P. 1549.
2. *Wu S.-C., Sun C.-Y.* // Chinese Chem. Lett. 2013. V. 24. № 7. P. 633.
3. *Wang J., Zhuang S.* // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 328. P. 52.
4. *Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 55.
5. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Иким М. И. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 59.
6. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Иким М.И. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 67.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С РАСПЛАВОМ НИКЕЛЯ

© 2022 г. А. Е. Сычев^{1*}, С. Г. Вадченко¹, А. С. Щукин¹, А. В. Аборкин²,
А. В. Карпов¹, П. А. Лазарев^{1,2}, О. Д. Боярченко¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

*E-mail: sytshev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 19.03.2021;

после доработки 07.04.2021;

принята в печать 20.04.2021

В работе исследованы особенности высокотемпературного взаимодействия углеродных волокон с расплавом никеля при воздействии короткого электрического импульса и формировании на поверхности никеля многослойного графитового покрытия. Насыщение никелевой капли углеродом достигается в результате диффузии при контакте с углеродными волокнами. Формирование на поверхности никеля многослойного графитового покрытия толщиной около 3 мкм происходит за счет сегрегации атомов углерода, растворенных в расплавленной капле никеля.

Ключевые слова: никель, углеродные волокна, графен, кристаллизация.

DOI: 10.31857/S0207401X22010150

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим превосходным механическим свойствам и высокой коррозионной и износостойкости никелевые сплавы и композиты нашли применение в области инструментальной и аэрокосмической промышленности [1, 2]. Композиты Ni–C привлекают интерес исследователей из-за их разнообразного применения, которое включает защитные прокладки [3], гидрирование [4], хранение водорода [5] и синтез углеродных наноразмерных трубок (УНТ) [6]. Большое внимание уделено взаимодействию углерода с различными металлами с образованием структурированных наноразмерных покрытий и композитов [7–9].

Взаимодействие в системе углерод–металл играет важную роль в материаловедении, особенно когда речь идет о металлах переходной группы. В процессе их взаимодействия происходит образование твердых растворов или соединений, в которых углерод занимает промежуточные участки. Существует также способность переходных металлов (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta и др.) к образованию карбидов. Остается малоизученным вопрос применения наноразмерного углерода в виде УНТ или волокон, а также графеноподобного углерода на структурообразование и формирование свойств композитов.

Смачивание графита жидкими металлами происходит, как правило, в тех случаях, когда металл достаточно интенсивно химически взаимодействует с углеродом [10]. Сравнительно полный анализ опытных данных проведен Ю.В. Найдичем [11]. Графит сочетает ковалентные связи со слабо выраженной металличностью. Железо, кобальт, никель в жидком состоянии интенсивно взаимодействуют с бором и углеродистыми материалами и хорошо смачивают их. Контактные углы смачивания не превышают 50°. Однако данные по смачиваемости актуальны для равновесных фаз и могут отличаться для случаев быстропротекающих неравновесных процессов. По-видимому, поверхностные слои металлов, насыщенные углеродом, формируют графитоподобные ковалентные связи, вследствие чего взаимодействие этих слоев с поверхностью оказывается слабым.

Хорошо изучен процесс роста графитовых покрытий на поверхности металлов, который состоит не менее чем из двух этапов: растворение (освобождение) атомов углерода в металле при высоких температурах (700–1000 °С) и их кристаллизация на поверхности металла в форме графена [12]. Известна каталитическая активность никелевых подложек в процессах выращивания УНТ [13, 14]. Никель является привлекательной системой в качестве подложки для производства графена, поскольку рассогласование решетки между графеном и

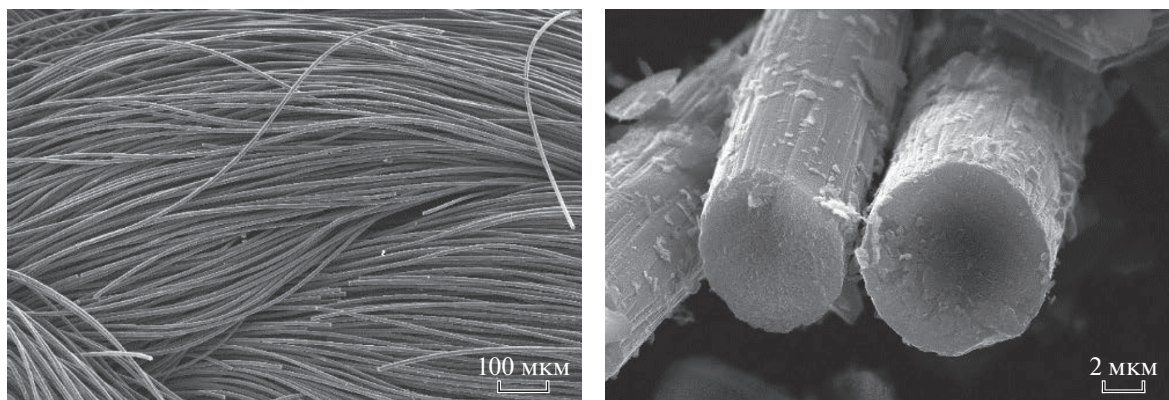


Рис. 1. Изображение углеродных волокон, полученное с использованием сканирующего электронного микроскопа.



Рис. 2. Внешний вид и схема нагревательного элемента.

Ni(111) невелико (~1%), рост графена происходит преимущественно в геометрии *top-fcc*, сохраняя ту же ориентацию, что и никелевая подложка [15].

Цель данной работы – исследование особенностей высокотемпературного взаимодействия углеродных волокон с расплавом никеля при воздействии короткого электрического импульса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошок Ni наносили в виде небольшой насыпной навески (1–2 г) на углеродные волокна длиной 15 мм (рис. 1), закрепленные между медными электрическими контактами нагревательного элемента (рис. 2). Нагревательный элемент размещали в реакционной камере вакуумного универсального поста ВУП-5, которую откачивали до 10^{-4} Па. Через углеродные волокна пропускался регулируемый постоянный электрический ток (до 500 А, 12 В) до плавления порошков, которое определяли визуально через смотровое окно экспериментальной установки. Установка позволяет нагревать образцы до температуры около 3900°C , что было определено в предыдущих экспериментах по плавлению образца-свидетеля из HfC, температура плавления которого составляет 3927°C

[16]. После плавления порошковой навески нагревательный элемент выключали; образец оставался в камере до полного остывания. В работе использовали образцы углеродных волокон (Quorum Technologies Ltd., UK) [17] диаметром 10–15 мкм (рис. 1) и порошка никеля (марка ПНК-УТ).

Образцы исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Ultra Plus (Carl Zeiss, Германия) на базе микроскопа Ultra 55 с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 XT (Oxford Instruments, UK). Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) регистрировали спектры в диапазоне $200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с помощью установки “Нанолaborатория ИНТЕГРА Спектра” (НТ–МДТ, Россия). Химический элементный состав поверхности синтезированного продукта, а также ионное травление и картирование проводили с помощью метода времяпролетной масс-спектрометрии на масс-спектрометре вторичных ионов TOF.SIMS 5-100P (ION-TOF GmbH, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При пропускании электрического тока через нагревательный элемент образцы нагреваются

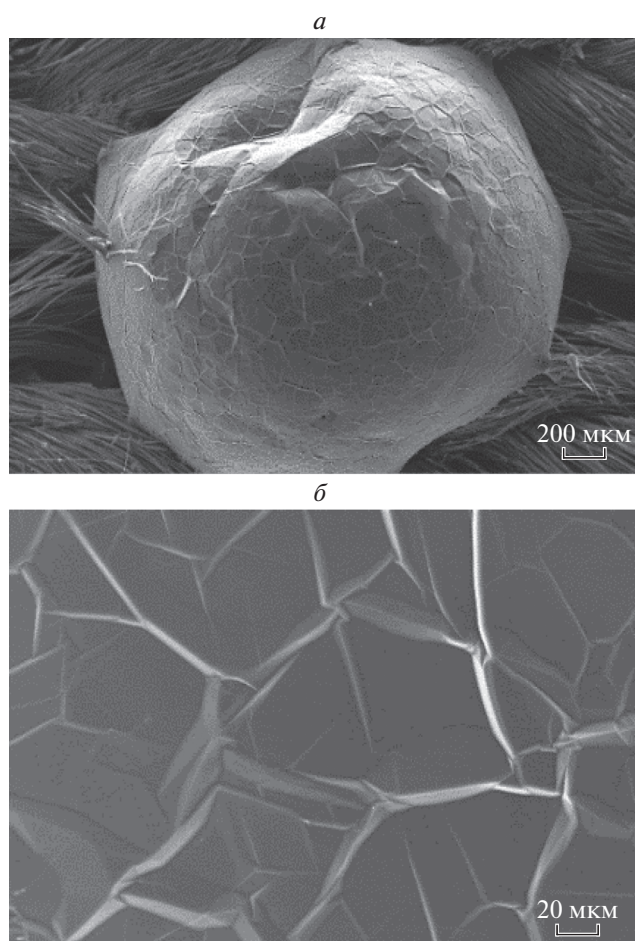


Рис. 3. *a* – Внешний вид никелевой сферической частицы, *б* – фрагмент микроструктуры ее поверхности.

выше температуры плавления никеля; графитовые волокна, контактирующие с расплавом, начинают в нем растворяться. В результате плавления порошковой навески (температура плавления никеля составляет 1452°C) происходит коагуляция расплавленного порошка с формированием сферических частиц диаметром до 2 мм

(рис. 3). Микроструктурное исследование показало, что углеродные волокна частично растворяются в расплаве Ni, на что указывает характерная коррозия (растворение) углеродных нитей (см. рис. 4 и 5).

Коэффициент диффузии С в твердофазном Ni при температуре 1400°C составляет $\sim 10^{-9}$ м²/с [18], т.е. в твердой фазе при температуре, близкой к температуре плавления, время диффузии углерода на глубину всего образца толщиной 600 мкм будет ~ 10 –20 с. Однако скорость диффузии в порошках может значительно отличаться из-за наличия межфазных границ между отдельными частицами металла. Твердофазная растворимость С в Ni достигает 2.7 ат. % при температуре эвтектики 1319°C и снижается при увеличении температуры. Интенсивность диффузии значительно возрастает в жидкой фазе (расплаве Ni), поскольку Ni и С неограниченно взаимно растворимы при температурах выше температуры эвтектики и содержания С в Ni, равном 10 ат. % [19, 20]. Растворимость С в расплаве Ni ограничена линией ликвидуса и закономерно возрастает с ростом температуры.

При охлаждении образца, которое происходит преимущественно за счет излучения, градиент температуры направлен по нормали к поверхности капли расплава и точка минимума температуры находится на границе раздела фаз (т.е., на поверхности), что приводит к интенсивной преципитации углеродных пленок из пересыщенного раствора С в Ni в приповерхностном слое капли расплава. Снижение температуры вплоть до эвтектической (1319°C) приводит к пересыщению и преципитации углеродных структур во всем объеме капли расплава, что ведет к образованию межзеренных углеродных прослоек. Другой возможный вариант формирования углеродных прослоек внутри объема никелевой капли заключается в выделении избыточного С из метастабильного пересыщенного твердого раствора Ni(C) при снижении температуры ниже эвтектической, так как при этом растворимость С в Ni уменьшается [21].

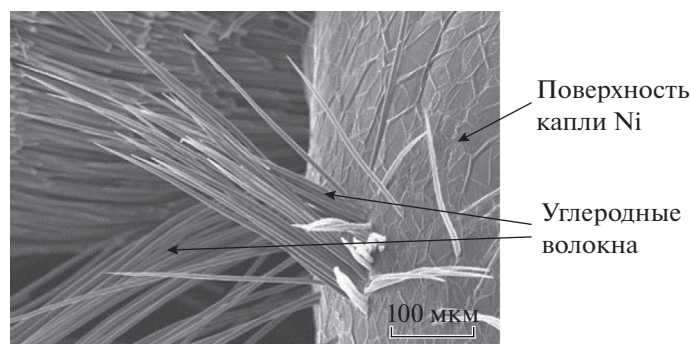
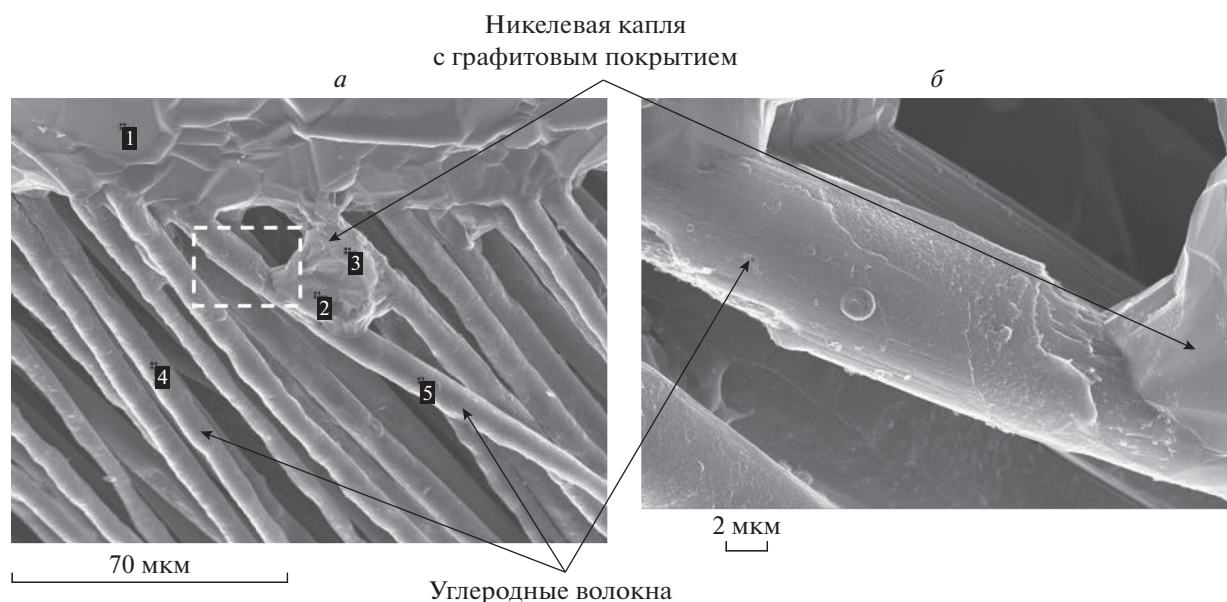


Рис. 4. Углеродные волокна на поверхности никелевой капли.



в

№ точки	C, ат.%	Al, ат.%	Ni, ат.%
1	99.7	0.1	0.2
2	97.8	0.1	8.1
3	93.4	0.1	6.5
4	100.0	0	0
5	100.0	0	0

Рис. 5. *а* – Микроструктура взаимодействия углеродных волокон с расплавленным никелем, *б* – увеличенный фрагмент.

В результате переплавки никелевого порошка на углеродных волокнах сформировалась капля, покрытая слоем углерода (рис. 3). Можно предположить, что имеет место растворимость углерода в расплаве при максимальной температуре нагрева выше температуры плавления никеля. По мере охлаждения расплава после выключения нагревательного элемента вследствие уменьшения растворимости углерод образует графитовые покрытия на поверхности никелевой капли (рис. 3б).

Растворимость углерода С в Ni при температуре 1319°C составляет 2.7 ат.%, а при температуре 700°C – 0.4 ат.% [20]. Ni практически не растворяется в графите. Микроструктурный анализ показал также присутствие углеродных волокон в образовавшихся сферических частицах Ni (рис. 3а).

На рис. 3а и 4 показан слой графита, образовавшийся на поверхности никеля после кристаллизации металла из расплава. Пленка имеет специфическую морфологию гладких участков (фасеток), отделенных друг от друга внеплоскостными гранями. Границы фасеток имеют полигональную форму, что является характерной чертой граненого роста графита [22].

На рис. 5а представлено изображение микроструктуры капли и результаты ЭДА в области взаимодействия углеродных волокон с расплавленным никелем. На рис. 5б показан фрагмент в области взаимодействия углеродного волокна с расплавленным никелем. Интересно отметить, что изменилась форма и размеры графитового волокна в области контакта с никелевой каплей. Углеродное волокно довольно интенсивно меняет первоначальную форму при нагреве в контакте с никелем – происходит растворение углерода без образования химических соединений. Ni очень активен в процессах растворения углерода, а его карбид (Ni_3C) является метастабильным соединением и образуется лишь при высоких скоростях охлаждения и высоком давлении [17]. Поэтому, отсутствие диффузионных затруднений на межфазной границе при взаимодействии никеля с углеродом не препятствует массопереносу углерода в расплав. Согласно данным из [23], лимитирующей стадией массопереноса является только атомарное растворение и переход в расплав микрогруппировок углерода.

Анализ микроструктуры поперечного сечения никелевой капли с сформированным на ее поверхности многослойным графитовым покрытием (рис. 6а) позволил оценить его толщину – око-

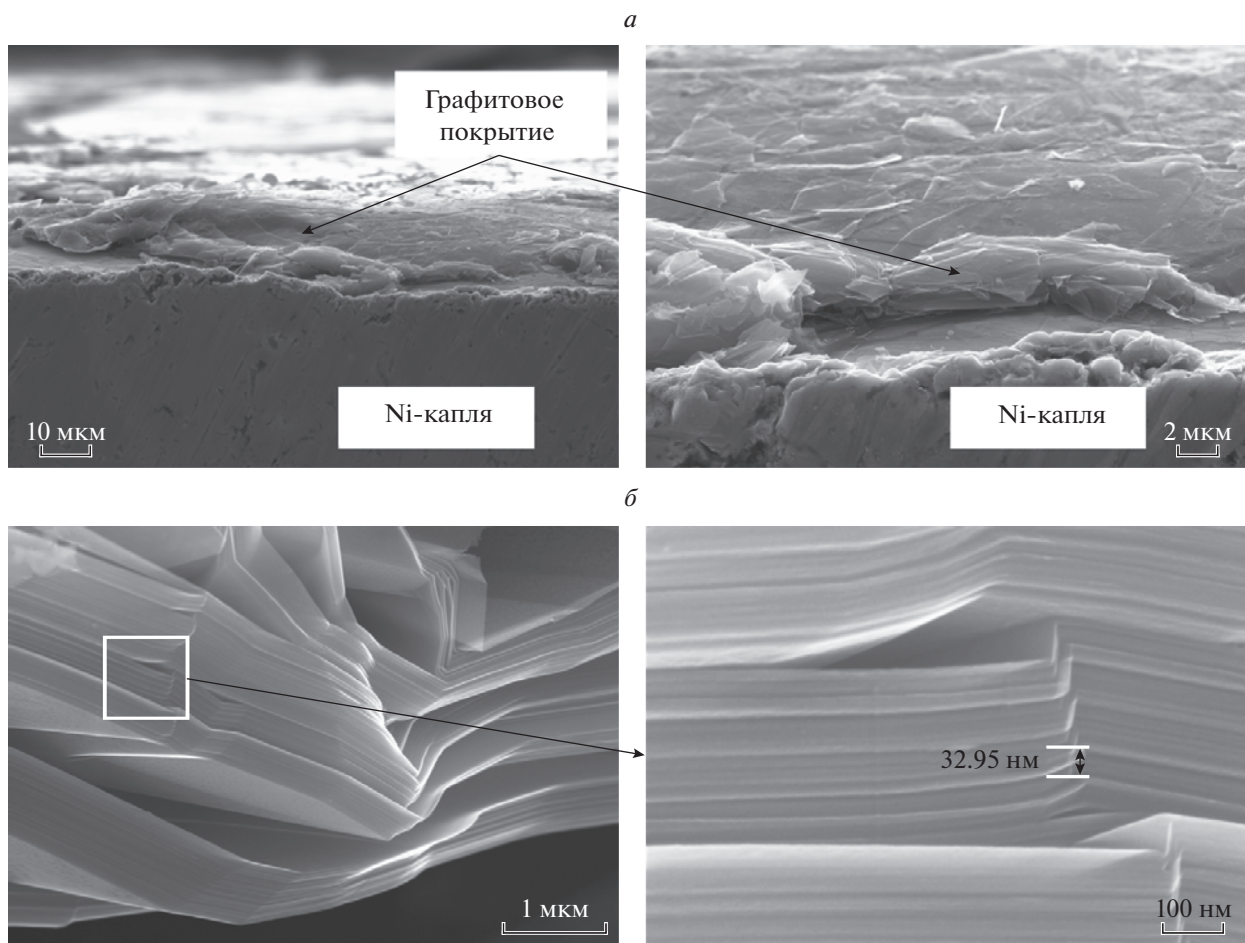


Рис. 6. Микроструктура графитового покрытия (а) на никелевой капле со стороны поперечного сечения, многослойная структура покрытия (б).

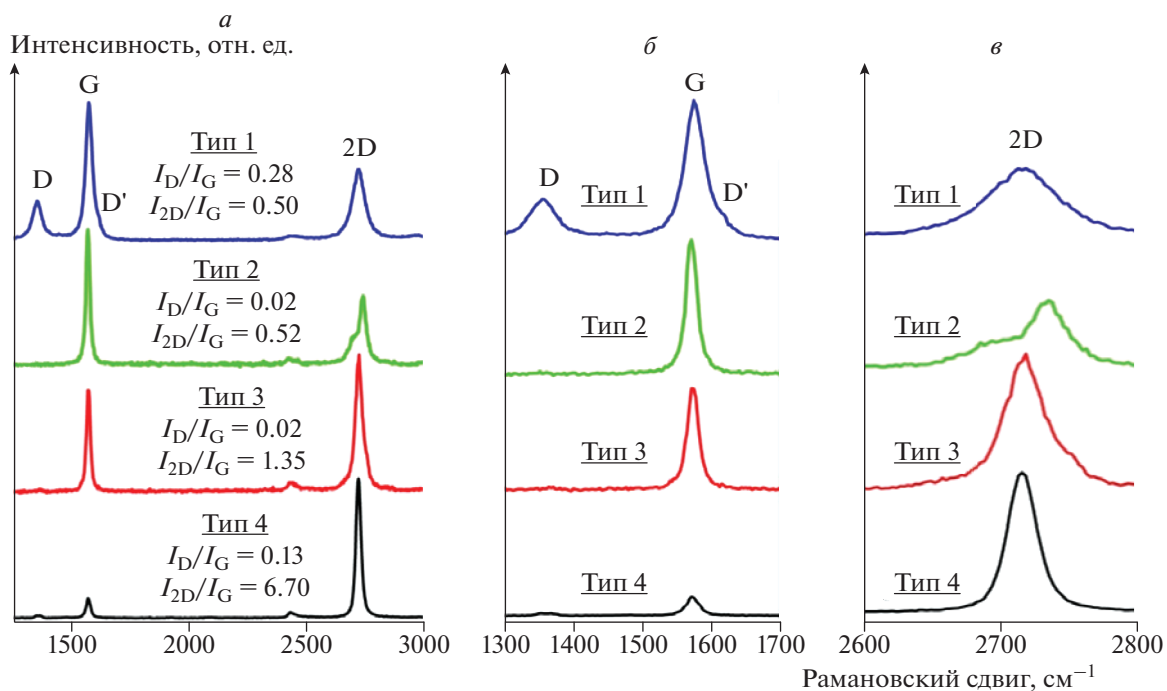


Рис. 7. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния графитового покрытия (а); увеличенные фрагменты в области рамановского сдвига для D-, G-, D'- (б) и 2D-полос (в).

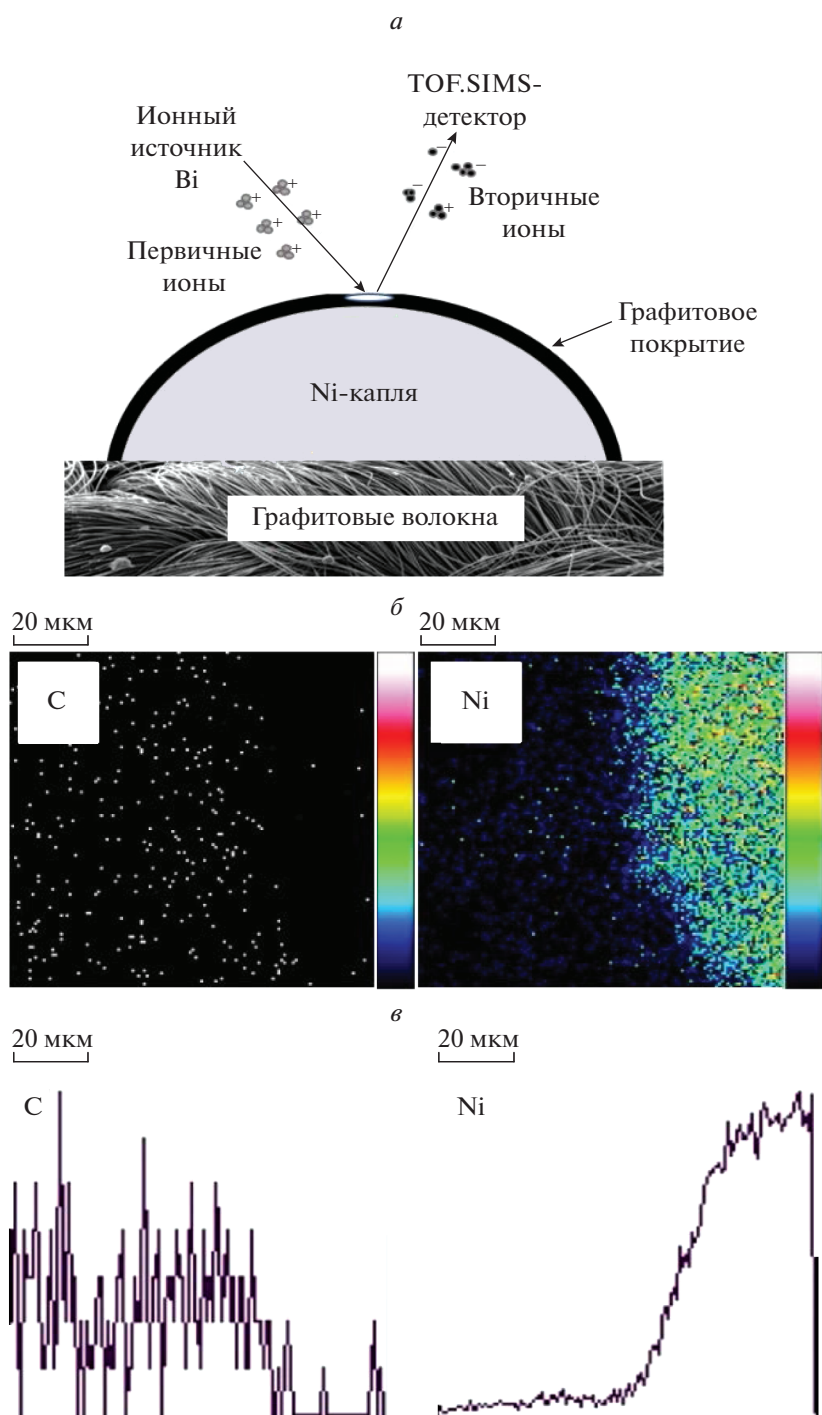


Рис. 8. *a* – Схема проведения ионного рассеяния, *б* – ионное картирование, *в* – концентрационные профили Ni и C в области травления.

ло 3 мкм. На рис. 6б представлена фотография микроструктуры многослойного графитового покрытия, состоящего из наноразмерных слоев толщиной менее 30 нм. Для идентификации аллотропной формы формируемого углеродного покрытия проведено изучение структуры поверхности образца с использованием спектроскопии комбина-

ционного рассеяния (КР). По измеренным рамановским спектрам выявлены четыре характерных типа углеродных структур с различным числом графитовых слоев, сформированных в ходе кристаллизации расплава (рис. 7).

Полнопрофильные спектры комбинационного рассеяния, а также увеличенные фрагменты полос

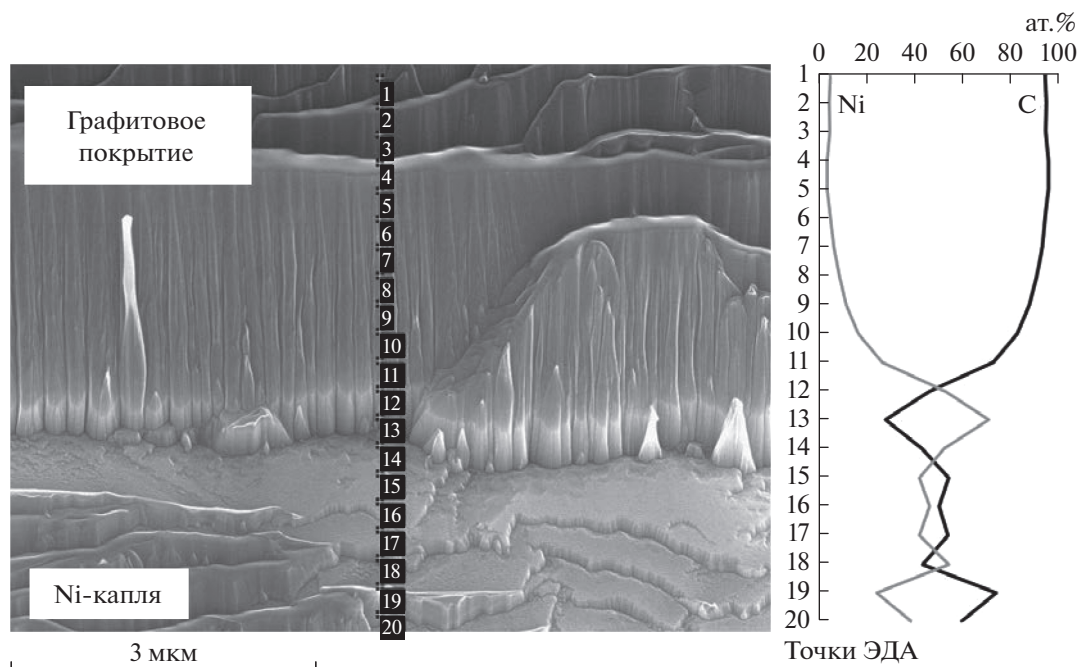


Рис. 9. Микроструктура и данные энергодисперсионного анализа (концентрационные профили Ni и C) поперечного сечения области “графитовое покрытие—никелевая капля”.

D, G и 2D приведены на рис. 7. Для первого типа структуры отмечено наличие D-, G-, D'- и 2D-полос, свойственных графиту с высокой степенью трехмерной упорядоченности. При этом ширина линии на половине максимума пиков (FWHM) велика по сравнению с другими фиксируемыми типами структур и составляет 34.4 и 66.5 см⁻¹ для G- и 2D-пику соответственно (рис. 7б, в). Соотношение интенсивностей пиков, I_{2D}/I_G , составляет ~0.5.

Особенностями второго типа структуры являются значительное снижение интенсивности D-линии до уровня, близкого к нулевому и уменьшение величины FWHM основных G- и 2D-пику в ~1.7 раз — до 19.4 и 37.3 см⁻¹. Также следует отметить бифуркацию 2D-линии и формирование низкочастотной компоненты, что свойственно графену, состоящему из нескольких слоев. Соотношение I_{2D}/I_G составляет ~0.52.

Для третьего типа, помимо отсутствия D-пика, характерно увеличение интенсивности 2D-линии. При этом соотношение I_{2D}/I_G составляет ~1.35, что свидетельствует о дальнейшем снижении числа слоев по сравнению с третьим типом.

И наконец, четвертый тип углеродной структуры имеет D- и G-пики малой интенсивности и узкий (FWHM = 26.1 см⁻¹) высокоинтенсивный 2D-пик. Соотношение I_{2D}/I_G составляет ~6.7, что позволяет идентифицировать структуру этого типа как однослойный графен.

С целью изучения внутреннего строения графитового покрытия на поверхности никеля с помощью времяпролетного масс-спектрометра TOF.SIMS 5 было проведено растровое ионное травление (рассеяние); размер растра составлял 150 × 150 мкм². Послойное травление покрытия проводилось ионами кислорода O₂⁺ с энергией 2 кэВ под углом 45°. На рис. 8а представлена схема проведения ионного рассеяния. Рассеяние покрытия проводилось в течение 40 мин с образованием кратера травления до появления на масс-спектре пиков ионов Ni⁻. Размер области, анализируемой пучком ионов Bi⁺ на границе растра травления “графитовое покрытие — капля никеля”, имел площадь 100 × 100 мкм². Ионное картирование, представленное на рис. 8б, наглядно демонстрирует границу области травления “графитовое покрытие—никелевая капля”. В области шириной около 20 мкм (рис. 8в) происходит падение концентрационных профилей интенсивности пиков ионов Ni⁻ и рост интенсивности пиков ионов C⁻. В графитовом покрытии полностью отсутствует никель Ni.

Детальный анализ микроструктуры кратера распыления проводили с помощью метода электронной микроскопии. На рис. 9 представлена фотография микроструктуры и данные энергодисперсионного анализа (ЭДА) границы области травления “графитовое покрытие—никелевая капля” (рис. 8а). Поверхность травления имеет террасную (ступенчатую) структуру. Данные ЭДА подтвержда-

ют результаты, полученные методом времяпролетной масс-спектрометрии об элементном составе графитового покрытия. В графитовом покрытии никель не обнаружен. В тоже время в никелевой капле обнаружен растворенный углерод.

Интегральный энергодисперсионный микроанализ поперечного шлифа капли Ni показал наличие C (до 20 ат.%), который присутствует в виде межзеренных прослоек и в качестве твердого раствора в объеме Ni. Концентрация C в расплаве Ni может достигать значения в 20 ат.% при температуре около или даже выше 3000 °C [24], что вполне достижимо для используемой экспериментальной установки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пропускание короткого электрического импульса через углеродные волокна создает условия для плавления и кристаллизации, расположенных на их поверхности капель никеля. Насыщенные никелевыми каплями углеродом достигается в результате диффузии при контакте с углеродными волокнами. Формирование на поверхности никеля многослойного графитового покрытия толщиной около 3 мкм происходит за счет сегрегации атомов углерода, растворенных в расплавленной капле никеля. В объеме капли Ni также присутствует до 20 ат.% C, который расположен в межзеренных прослойках и в виде включений метастабильного пересыщенного твердого раствора Ni(C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhong Z.Y., Xiong Z.T., Sun L.F., Luo J.Z., Chen P., Wu X. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 37. P. 9507.
- Li J.L., Xiong D.S. // Wear. 2008. V. 265. № 3–4. P. 533.
- Afanasov I.M., Shornikova O.N., Avdeev V.V., Lebedev O.I. et al. // Carbon. 2009. V. 47. № 2. P. 513.
- Mani C.M., Braun M., Molinari V., Antonietti M., Fehler N. // ChemCatChem. 2017. V. 9. № 17. P. 3388.
- Mehrabi M., Parvin P., Reyhani A., Mortazavi S.Z. // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. № 9. P. 095030.
- Akbarzadeh R., Dehghani H. J. // Solid State Electrochem. 2018. V. 22. № 2. P. 395.
- Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Слуцкий В.Г., Шуб Б.Р. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067>
- Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120063>
- Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Елишина Л.А. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 6. С. 18; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18060031>
- Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. Учебное пособие для вузов. М.: ИПР-ЖР, 2001.
- Naidich Yu.V. // Prog. Surf. Memb. Sci. 1981. V. 14. P. 353.
- Baraton L., He Z.B., Lee C.S., Cojocaru C.S., Chatelet M. et al. // EPL (Europhysics Letters). 2011. V. 96. № 4. P. 46003; <https://doi.org/10.1209/0295-5075/96/46003>
- Rodriguez N.M. // J. Mater. Res. 1993. V. 8. № 12. P. 3233.
- Булярский С.В., Зенова Е.В., Лакалин А.В., Молоденский М.С., Павлов А.А. и др. // ЖТФ. 2018. Т. 88 № 12. С. 1873.
- Bianchini F., Patera L.L., Peressi M., Africh C., Comelli G. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 3. P. 467; <https://doi.org/10.1021/jz402609d>
- Buinevich V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Trusov G.V., Kuskov K.V. et al. // Ceram. Intern. 2020. V. 46. P. 16068; <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.158>
- <https://www.quorumtech.com/wp-content/uploads/2020/08/Carbon-consumables.pdf>
- Le Claire A.D. Landolt-Börnstein. Diffusion in Solid Metals and Alloys. Figures for 8. Group III Condensed Matter. V. 26 / Ed. Mehrer H. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1990; https://doi.org/10.1007/10390457_91
- Landolt-Börnstein. Group IV Physical Chemistry. V. 19C1 (Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data). Part 1 / Eds. Franke P., Seifert H.J // Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012; https://doi.org/10.1007/978-3-540-88142-1_69
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х т. М.: Машиностроение, 1996–2000.
- Predel B. (Carbon-Nickel) // Landolt-Börnstein. Group IV Physical Chemistry. V. 12B (B-Ba...Cu-Zr). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012; https://doi.org/10.1007/978-3-540-44756-6_100
- Amini S., Kalaantari H., Garay J., Balandin A., Abbaschian R. // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 6255; <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5432-9>
- Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н. // XI Междунар. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии”. Сб. тез. докл. Москва (Троицк): Технологический ин-т сверхтвердых и новых углеродных материалов, 2018. С. 80.
- Predel B. (Carbon-Nickel) // Landolt-Börnstein. Group IV Physical Chemistry. V. 5B. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1992; https://doi.org/10.1007/10040476_647

ВЛИЯНИЕ СПОНТАННЫХ ФЛУКТУАЦИЙ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ТУРБУЛЕНТНОСТИ. 1. РАСЧЕТ ВКЛАДА СПОНТАННЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

© 2022 г. И. В. Лебедь*

Институт прикладной механики Российской академии наук, Москва, Россия

**E-mail: lebed-ivl@yandex.ru*

Поступила в редакцию 09.03.2021;

после доработки 27.04.2021;

принята в печать 20.05.2021

Уравнения многомоментной гидродинамики привлечены для изучения процесса искажения регулярных режимов течения в задаче обтекания покоящейся сферы. Исследуется влияние на эти искажения спонтанных флуктуаций, которые постоянно присутствуют в среде независимо от внешнего воздействия. После пересечения критического значения числа Рейнольдса стационарное решение уравнений многомоментной гидродинамики теряет устойчивость. Потеря устойчивости сопровождается качественным изменением в поведении спонтанных флуктуаций. Независимость в их поведении исчезает. Законы сохранения вынуждают спонтанные флуктуации подстраивать свое поведение во времени и в пространстве под поведение гидродинамических величин. При отсутствии неупорядоченных возмущений выполнение законов сохранения в системе, потерявшей устойчивость, обеспечивается спонтанными флуктуациями.

Ключевые слова: неустойчивость, спонтанные флуктуации, турбулентность.

DOI: 10.31857/S0207401X22010095

ВВЕДЕНИЕ

Анализ данных эксперимента привел исследователей к выводу, что возникновение турбулентности связано с появлением крупных вихрей (когерентных структур), зарождающихся вблизи ограничивающих течение поверхностей [1, 2]. В соответствии с существующими представлениями турбулентность интерпретируется в терминах эволюции когерентных структур. Полуэмпирический детерминистический подход к расчету турбулентности сформировался около 150 лет назад. Усредненные по Рейнольдсу уравнения Навье–Стокса (RANS), отражающие этот подход, выведены в те же далекие времена. Эти уравнения и их современная модификация (моделирование крупных вихрей (LES)) решаются вплоть до настоящего времени, несмотря на значительные количественные и качественные расхождения с данными эксперимента. В каждом конкретном случае необходимым условием корректности приближенных полуэмпирических методов является совпадение результатов RANS- и LES-расчетов с результатами прямого численного интегрирования уравнений Навье–Стокса. Прямое численное интегрирование является наиболее точным способом моделирования наблюдаемых явлений, простых и сложных.

Обтекание твердой сферы является простейшей задачей гидродинамики. Решение этой задачи при низких значениях числа Рейнольдса (Re) найдено во времена создания уравнений Навье–Стокса. При умеренно высоких значениях Re в эксперименте регистрируется только одна регулярная когерентная структура в следе за сферой — зона закручивания. При повышении Re в эксперименте дополнительно регистрируется в дальнем следе за сферой набор регулярных когерентных структур, образующих вихревую дорожку. Дальнейшее повышение Re сопровождается постепенным замещением регулярной картины течения на турбулентную.

Прямое численное интегрирование уравнений Навье–Стокса позволяет успешно воспроизвести все устойчивые регулярные течения вокруг сферы, однако оно не в состоянии воспроизвести ни одного из наблюдаемых неустойчивых регулярных режимов (см. обзор [3]). Уравнения многомоментной гидродинамики позволяют сделать следующий шаг на пути продвижения по Re . В отличие от решений уравнений классической гидродинамики, решения уравнений многомоментной гидродинамики удовлетворительно воспроизводят все наблюдаемые регулярные течения, последовательно возникающие после того, как основное течение

теряет свою устойчивость (периодические пульсации зоны закручивания и два режима вихревого испускания) [4, 5].

Сравнение результатов прямого численного интегрирования с экспериментом показывает, что детерминистическое многопериодическое решение уравнений Навье–Стокса не имеет ни малейших перспектив проинтерпретировать хаотический турбулентный режим обтекания сферы [6–8]. Регулярное движение когерентных структур (устойчивое и неустойчивое), которое описывается решениями детерминистических уравнений многомоментной гидродинамики, также не в состоянии воспроизвести турбулентную картину течения (смотри обзор [8]). Это является причиной интереса к исследованию влияния стохастических факторов на возникновение и развитие турбулентности, а именно, неупорядоченных возмущений и спонтанных флуктуаций.

Турбулентные процессы протекают в окружающей среде, на промышленных предприятиях, в экспериментальных установках. Влияние турбулентности необходимо учитывать при разработке химических технологий; турбулентность оказывает сильное воздействие на режим горения [9, 10]. При наблюдении за турбулентными процессами в поле течения регистрируется большое количество крупных вихрей. Картина течения, возникающая в результате эволюции большого числа регулярных когерентных структур, зачастую отождествляется с турбулентной картиной. Решения детерминистических уравнений (уравнений Навье–Стокса, RANS- и LES-уравнений) зачастую успешно интерпретируют устойчивое движение регулярных когерентных структур. Такой подход создает представление о возможности интерпретации турбулентных течений в терминах решений детерминистических уравнений. Провал детерминистических уравнений (уравнений Навье–Стокса и уравнений многомоментной гидродинамики) при попытке воспроизведения турбулентности в простейшей задаче гидродинамики, задаче обтекания сферы, развеивает эту иллюзию.

В работах [11–13] предложено искать возможность приведения детерминистических уравнений к пригодному для интерпретации турбулентности виду на пути включения в эти уравнения стохастических составляющих. Детерминистические уравнения многомоментной гидродинамики дополняются стохастическими составляющими, ответственными за неупорядоченные возмущения. Исследуется влияние неупорядоченных возмущений, возникающих в набегающем на неподвижную сферу потоке за счет внешнего воздействия. Исследование показало, что при определенных условиях интенсивность неупорядоченных возмущений резко возрастает. Это создает хаотическую картину течения в следе за сферой [11–13]. В отличие от

неупорядоченных возмущений спонтанные флуктуации существуют в каждой точке среды постоянно, независимо от внешнего воздействия. Настоящая работа посвящена исследованию влияния спонтанных флуктуаций на возникновение и развитие турбулентности.

В разд. 1 детерминистические уравнения многомоментной гидродинамики дополняются стохастическими составляющими, ответственными за спонтанные флуктуации. В разд. 2 проводится учет вклада спонтанных флуктуаций в парную энтропию системы. Вносится существенное дополнение к критерию эволюции системы, потерявшей устойчивость. В дальнейших исследованиях сформулированы общие представления о спонтанных флуктуациях. Уравнения многомоментной гидродинамики, учитывающие вклад спонтанных флуктуаций, проинтегрированы численно в режиме неустойчивости.

1. УЧЕТ СПОНТАННЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ НЕУСТОЙЧИВОГО РЕЖИМА ОБТЕКАНИЯ СФЕРЫ

Общий подход к решению уравнений многомоментной гидродинамики в терминах парных функций распределения изложен в работах [4, 14]. В соответствии с [4] в задаче с независимыми от времени t граничными условиями парная функция строится в виде ряда произведений так называемых траекторных инвариантов (уравнение (1.6) в [4]). Функция распределения используется для расчета гидродинамических величин [15, Гл. 4]. Подстановка рассчитанных распределений гидродинамических величин в уравнения многомоментной гидродинамики [15, Гл.5] приводит к замкнутой нелинейной системе дифференциальных уравнений n -порядка для безразмерных коэффициентов $\hat{C}_i(t)$:

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} = F_i(\hat{C}_1, \dots, \hat{C}_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.1)$$

Здесь $\hat{C}_i(t)$ являются линейной комбинацией коэффициентов разложения (1.6) из [4].

Рассмотрим твердую сферу с радиусом a , движущуюся с постоянной скоростью U_0 в неподвижном газе. Сфера покоится в декартовой системе XYZ с началом, совпадающим с центром движущегося тела. Тогда скорость набегающего потока газа на бесконечном расстоянии от сферы равна U_0 . Пусть направление скорости совпадает с положительным направлением оси Z . Пусть r , θ и φ являются сферическими координатами некоторой точки среды x .

В задаче обтекания сферы с радиусом a сохранение трех низших членов разложения (1.6) из работы [4] дает классическое решение Стокса, справед-

ливое при низких значениях числа Рейнольдса: $Re \ll 1$. Здесь $Re = mn_0U_02a/\eta_0$, n_0 и T_0 – плотность и температура невозмущенной среды, η_0 – коэффициент динамической вязкости, m – масса частицы газа. Для продвижения по Re , помимо стоковских членов, в разложении (1.6) из [4] сохранены следующие низшие члены разложения. Сохранение низших членов привело к замкнутой системе (1.1) из 20 уравнений для 20 коэффициентов \hat{C}_i , $i = 1, \dots, 20$. Система (1.1) состоит из 19 алгебраических уравнений, линейных и нелинейных, и одного линейного дифференциального уравнения.

Пусть $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, есть некоторое осесимметричное решение системы (1.1), тогда $\hat{C}_i^{(0)}$ есть стационарная составляющая этого решения. Нестационарная составляющая $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ названа в [4] регулярной флуктуацией стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$. Решение $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, позволяет рассчитать распределения всех главных гидродинамических величин. Коэффициенты $\hat{C}_1^{(0)}$, $\hat{C}_2^{(0)}$, $\hat{C}_3^{(0)}$ и $\hat{C}_4^{(0)}$ ответственны за распределение плотности числа частиц, коэффициенты $\hat{C}_5^{(0)}$, $\hat{C}_6^{(0)}$, $\hat{C}_7^{(0)}$, $\hat{C}_8^{(0)}$, $\hat{C}_9^{(0)}$, $\hat{C}_{18}^{(0)}$ и $\hat{C}_{19}^{(0)}$ задают распределение давления и напряжений, коэффициенты $\hat{C}_{10}^{(0)}$, $\hat{C}_{11}^{(0)}$, $\hat{C}_{12}^{(0)}$, $\hat{C}_{13}^{(0)}$, $\hat{C}_{15}^{(0)}$, $\hat{C}_{16}^{(0)}$ и $\hat{C}_{17}^{(0)}$ ответственны за распределения тепловых потоков, коэффициенты $\hat{C}_{14}^{(0)}$ и $\hat{C}_{20}^{(0)}$ задают распределение скорости течения.

Численное интегрирование системы (1.1) показало, что стационарное решение $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, остается устойчивым вплоть до некоторого критического значения числа Рейнольдса $Re_0^* = 129.1$

[4]. Пересечение Re_0^* сопровождается потерей устойчивости. Начиная с некоторого момента времени $t = 0$, малые отклонения $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ от стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$ начинают экспоненциально нарастать. Нарастание регулярной флуктуации $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ происходит вплоть до момента времени $t = t_* > 0$. В момент t_* решение $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ обрывается. Однако в окрестности точки обрыва t_* существует решение $\delta\hat{C}_i^{*r(0)}(t^*)$ системы так называемых обратных уравнений многомоментной гидродинамики [15, Гл.7], которое экспоненциально затухает. Системы прямых и обратных уравнений идентичны, однако время t^* отсчитывается в прогрессирующем направлении на временной оси, направленной из будущего в прошлое.

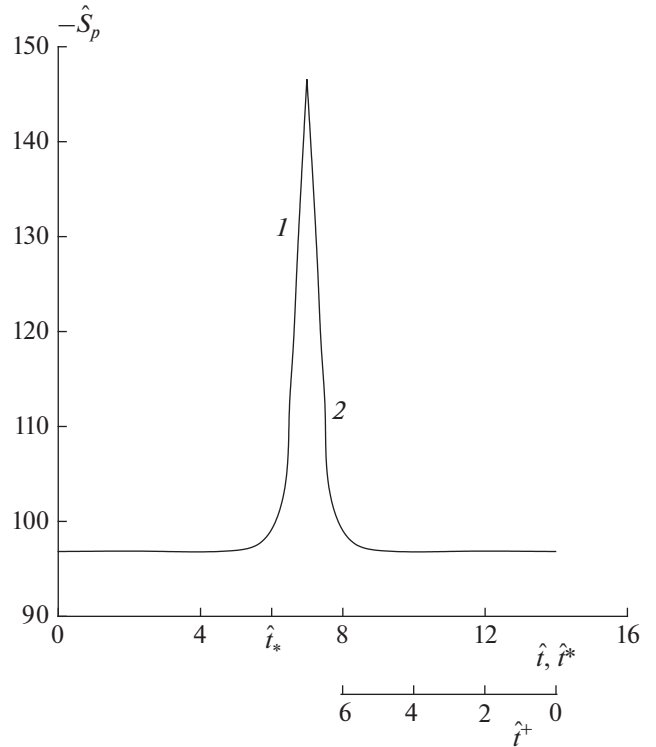


Рис. 1. Поведение во времени парной энтропии \hat{S}_p при $Re = 400$, $t = (Re a/2U_0)\hat{t}$.

К моменту $t^* = 2t_*$ решение $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{*r(0)}(t^*)$ достигает окрестности неустойчивого стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$. Процесс последовательного нарастания и затухания отклонения повторяется с периодом $T = 2t_*$ [4].

Стационарное решение $\hat{C}_i^{(0)}$ удовлетворительно интерпретирует экспериментально наблюдаемую осесимметричную зону закручивания см. рис. 1 из работы [11]. Решения $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $0 < t < t_*$, и $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{*r(0)}(t^*)$, $t_* < t^* < 2t_*$, удовлетворительно интерпретируют осесимметричные пульсации зоны закручивания в следе за сферой, наблюдаемые экспериментально [16, 17].

При устойчивости течения ($Re < Re_0^*$) каждое малое отклонение $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t = 0)$ от решения $\hat{C}_i^{(0)}$ затухает, $|\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)| \ll |\hat{C}_i^{(0)}|$. После потери устойчивости ($Re > Re_0^*$) нарастающая регулярная флуктуация $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ достигает порядка величины коэф-

фициента $\hat{C}_i^{(0)}$. Каждая флуктуация $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t=0)$ начинает вести себя во времени сугубо индивидуально. Возможность интерпретации каждого из потерявших устойчивость решений в терминах некоторого среднего решения пропадает. Таким образом, нелинейная система (1.1) разводит первоначально близкие решения. Ансамбль Гиббса распадается. Такое поведение решений получило название “эффект бабочки Лоренца” [18].

Уравнения многомоментной гидродинамики, как и уравнения классической гидродинамики, описывают, вообще говоря, пространственно-временную эволюцию не какой-либо отдельной системы, а целого ансамбля систем (ансамбля Гиббса) [19]. Каждая отдельная система ансамбля обладает всеми возможными значениями микроскопических параметров, совместимых с изначально заданными значениями макроскопических параметров. При этом макроскопические параметры отдельной системы задаются не точно, а в определенных пределах, соответствующих порядку возможных флуктуаций. После распада ансамбля Гиббса возможность интерпретации каждой отдельной системы ансамбля в терминах некоторой средней системы пропадает. Более того, после распада ансамбля Гиббса представление диссипативных моментов (тензора вязких напряжений и вектора теплового потока) в терминах главных гидродинамических величин становится некорректным.

В работе [20] при моделировании индивидуальной системы каждая гидродинамическая величина в уравнениях классической гидродинамики дополнялась членами, ответственными за отклонения гидродинамических величин от их средних значений. В устойчивой среде ($\text{Re} < \text{Re}^*$) малые отклонения (регулярные или хаотические), которые возникают в некоторый начальный момент времени $t = 0$, затухают. Таким образом, малые отклонения вносят пренебрежимо малый вклад в распределения гидродинамических величин, представленные средним по ансамблю стационарным решением $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$. Необходимости в расчете отклонений не возникает. Качественно иной порядок наступает после потери системой устойчивости ($\text{Re} > \text{Re}_0^*$). В неустойчивой среде регулярные флуктуации $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ разрастаются, достигая величины решения $\hat{C}_i^{(0)}$. Регулярное решение $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \bar{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ оказывается не в состоянии удовлетворить законам сохранения массы импульса и энергии (1.12)–(1.14) из [4]. Причиной этого является зависимость от времени, которую коэффициенты $\hat{C}_i^{(0)}$ приобретают в результате роста

$\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ после потери устойчивости. В частности, закон сохранения импульса выполнится, если

$$\frac{\partial \hat{C}_i^{(0)}}{\partial t} = 0, \quad i = 14, 20. \quad (1.2)$$

Однако функция $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \bar{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, является решением замкнутой системы (1.1). Таким образом, решение $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, вообще говоря, не в состоянии удовлетворить уравнению (1.2). То есть, учет лишь регулярной составляющей $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ нестационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ не обеспечивает выполнение закона сохранения импульса.

В соответствии с представлениями из работы [20] уравнения для регулярных коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ следует дополнить членами, ответственными за эволюцию малых стохастических отклонений гидродинамических величин от их средних значений. Пусть среда не содержит неупорядоченных возмущений, возникающих за счет внешнего воздействия. В отличие от неупорядоченных возмущений спонтанные флуктуации присутствуют в реальной физической системе постоянно, независимо от внешнего воздействия. Спонтанная флуктуация является случайным событием в каждой точке среды \mathbf{x} . Следуя представлениям из [20], проведем учет спонтанных флуктуаций. Будем искать малое отклонение $\delta\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x})$ статистического коэффициента $\hat{C}_{20}^{(0)}$, который доминирует в распределении скорости течения (3.9) из [4], в виде линейной комбинации независимых составляющих:

$$\begin{aligned} \delta\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t) + \delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x}), \\ \hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \bar{C}_{20}^{(0)} + \delta\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (1.3)$$

В уравнении (1.3) составляющая, ответственная за неупорядоченные возмущения, опущена; $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$ является спонтанной флуктуацией стационарного решения $\hat{C}_{20}^{(0)}$, отвечающей i -компоненте скорости течения, $i = r, \theta$. Наряду с $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$ зададим спонтанную флуктуацию $\delta\hat{C}_{20}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, которая отвечает модулю скорости течения. Подставив выражение (1.3) для коэффициента $\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x})$ в доминирующий член распределения плотности потока частиц $n\mathbf{U}$ (уравнение (3.9) из [4]), получим

$$\begin{aligned} nU_r &= n_0U_0 \cos \theta \left(1 - \frac{3a}{2r} + \frac{1a^3}{2r^3} \right) + n_0U_0 \operatorname{Re} \hat{C}_{20}^{(0)} (3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta) \frac{a^2}{r^2} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right)^2 + n_0 (\delta U_r^{(r)} + \delta U_r^{(s)}), \\ nU_\theta &= n_0U_0 \sin \theta \left(-1 + \frac{3a}{4r} + \frac{1a^3}{4r^3} \right) + n_0U_0 \operatorname{Re} \hat{C}_{20}^{(0)} \sin \theta (12 \cos \theta - 28 \cos^3 \theta) \frac{a^4}{r^4} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right) + n_0 (\delta U_\theta^{(r)} + \delta U_\theta^{(s)}). \end{aligned} \quad (1.4)$$

В уравнении (1.4) $\delta U^{(s)}$ является спонтанной флуктуацией составляющей скорости течения,

$$\begin{aligned} \delta U_r^{(s)} &= U_0 \delta \hat{U}_r^{(s)} = U_0 \delta \hat{U}_r^{s(0)} (3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta) \frac{a^2}{r^2} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right)^2, \\ \delta U_\theta^{(s)} &= U_0 \delta \hat{U}_\theta^{(s)} = U_0 \delta \hat{U}_\theta^{s(0)} \sin \theta (12 \cos \theta - 28 \cos^3 \theta) \frac{a^4}{r^4} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Здесь $\delta \hat{U}_i^{s(0)} = \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}$, величина $\delta \hat{U}^{s(0)} = \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{s(0)}$ является спонтанной флуктуацией модуля скорости течения, регулярная флуктуация $\delta U^{(r)}$ определена в [4].

Коэффициенты $\hat{C}_5^{(0)}$, $\hat{C}_6^{(0)}$, $\hat{C}_7^{(0)}$, $\hat{C}_8^{(0)}$, $\hat{C}_9^{(0)}$, $\hat{C}_{18}^{(0)}$ и $\hat{C}_{19}^{(0)}$ ответственны за распределение давления p^G и тензора напряжений p_{kl}^G , создаваемых в результате движения центров масс пар частиц. По аналогии с уравнением (1.3), будем искать флуктуацию статистического коэффициента $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 5, 6, 7, 8, 9, 18, 19$, в виде

$$\begin{aligned} \hat{C}_i^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{(0)}(t, \mathbf{x}), \quad \delta \hat{C}_i^{(0)}(t, \mathbf{x}) = \delta \hat{C}_i^{r(0)}(t) + \delta \hat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}), \\ i = 5, 6, 7, 19, \quad \hat{C}_{i,kl}^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \hat{C}_{i,kl}^{(0)} + \delta \hat{C}_{i,kl}^{(0)}(t, \mathbf{x}), \quad \delta \hat{C}_{i,kl}^{(0)}(t, \mathbf{x}) = \\ &= \delta \hat{C}_{i,kl}^{r(0)}(t) + \delta \hat{C}_{i,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x}), \quad i = 5, 6, 7, 8, 9, 18, 19. \end{aligned} \quad (1.6)$$

В уравнении (1.6) $\delta \hat{C}_i^{s(0)}$ и $\delta \hat{C}_{i,kl}^{s(0)}$ являются спонтанными флуктуациями коэффициента $\hat{C}_i^{(0)}$.

Коэффициенты $\hat{C}_i^{(0)}(t, \mathbf{x})$ ответственны за давление p^G , коэффициенты $\hat{C}_{i,kl}^{(0)}(t, \mathbf{x})$ — за тензор напряжений p_{kl}^G . Аналитические выражения для p^G и p_{kl}^G , обладающее порядком величины $n_0 k T_0 \text{Ma}^2$, имеют вид

$$\begin{aligned} p^G &= n_0 k T_0 \text{Ma}^2 \sum_i \hat{C}_i^{(0)} f^{(i)}(r, \theta) + n_0 k T_0 (\delta \hat{p}^{G(r)} + \delta \hat{p}^{G(s)}), \\ i = 5, 6, 7, 19, \quad p_{kl}^G &= n_0 k T_0 \text{Ma}^2 \sum_i \hat{C}_{i,kl}^{(0)} f_{kl}^{(i)}(r, \theta) + n_0 k T_0 (\delta \hat{p}_{kl}^{G(r)} + \delta \hat{p}_{kl}^{G(s)}), \\ & \quad i = 5, 6, 7, 8, 9, 18, 19. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Здесь $\text{Ma}^2 = m U_0^2 / k T_0$, k — постоянная Больцмана; $\delta \hat{p}^{G(s)}$ и $\delta \hat{p}_{kl}^{G(s)}$ являются спонтанными флуктуациями давления p^G и тензора напряжений p_{kl}^G :

$$\begin{aligned} \delta \hat{p}^{G(s)} &= \text{Ma}^2 \sum_i \delta \hat{C}_i^{s(0)} f^{(i)}(r, \theta), \\ i &= 5, 6, 7, 19, \\ \delta \hat{p}_{kl}^{G(s)} &= \text{Ma}^2 \sum_i \delta \hat{C}_{i,kl}^{s(0)} f_{kl}^{(i)}(r, \theta), \\ i &= 5, 6, 7, 8, 9, 18, 19. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Регулярные флуктуации $\delta \hat{p}^{G(r)}$ и $\delta \hat{p}_{kl}^{G(r)}$ определены в [4]. Пространственная структура безразмерных функций $f^{(i)}(r, \theta)$ и $f_{kl}^{(i)}(r, \theta)$ представлена в работах [4, 14].

Пусть p^v и p_{kl}^v являются соответственно давлением и тензором напряжений, которые создаются в результате относительного движения частиц в паре. Следуя представлениям из работы [20], учтем спонтанные флуктуации давления p^v и тензора напряжений p_{kl}^v в порядке величины $n_0 k T_0 \text{Ma}^2$ (уравнение (4.5) из [14]):

$$\begin{aligned} p^v &= n_0 k T_0 \text{Ma}^2 \hat{C}_{20}^{(0)} A^v + n_0 k T_0 (\delta \hat{p}^{v(r)} + \delta \hat{p}^{v(s)}), \\ p_{kl}^v &= n_0 k T_0 \text{Ma}^2 \hat{C}_{20}^{(0)} A_{kl}^v + n_0 k T_0 (\delta \hat{p}_{kl}^{v(r)} + \delta \hat{p}_{kl}^{v(s)}). \end{aligned} \quad (1.9)$$

В уравнении (1.9) $\delta \hat{p}^{v(s)}$ и $\delta \hat{p}_{kl}^{v(s)}$ — спонтанные флуктуации давления p^v и тензора напряжений p_{kl}^v . Регулярные флуктуации $\delta \hat{p}^{v(r)}$ и $\delta \hat{p}_{kl}^{v(r)}$ определены в [4]. Пространственная структура безраз-

мерных функций $A^v(r, \theta)$, $A_{kl}^v(r, \theta)$ представлена в работах [4, 14]. Выражения для спонтанных флуктуаций выводятся по аналогии с выражениями для неупорядоченных возмущений из работы [11]:

$$\begin{aligned} \delta \hat{p}^{v(s)} &= \text{Ma}^2 \sum_i \delta \hat{C}_i^{s(0)} f^{(i)}(r, \theta), \quad i = 23, \dots, 26, \\ \delta \hat{p}_{kl}^{v(s)} &= \text{Ma}^2 \sum_i \delta \hat{C}_{i,kl}^{s(0)} f_{kl}^{(i)}(r, \theta), \quad i = 27, \dots, 33. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Подставим выражение (1.4) для плотности потока частиц $n\mathbf{U}$, выражения (1.7) и (1.9) для давлений p^G , p^v и тензоров напряжений p_{kl}^G , p_{kl}^v в уравнение сохранения импульса из работы [15, Гл.5]. Следуя общей идеологии решения уравнений многомоментной гидродинамики, приравняем нулю выражения при каждом произведении $(a/r)^j \cos^m \theta \sin^n \theta$ с четными j и четными $m+n$ отдельно [4]. В результате получаем

$$\frac{\partial \delta C_{20}^{r(0)}(t)}{\partial t} + \frac{\partial \delta C_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x})}{\partial t} + \frac{1}{n_0 m a} F_{20}^{(j,m+n)}(t, \mathbf{x}) = 0. \quad (1.11)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \delta C_{20}^{r(0)}(t) &= U_0 \text{Re} \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t), \\ \delta C_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x}) &= U_0 \text{Re} \delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (1.12)$$

В уравнении (1.11) функция $F_{20}^{(j,m+n)}(t, \mathbf{x})$ является линейной комбинацией спонтанных флуктуаций $\delta C_i^{s(0)}$ и $\delta C_{i,kl}^{s(0)}$:

$$\begin{aligned} \delta C_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}) &= n_0 k T_0 \text{Ma}^2 \delta \hat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}), \\ i &= 5, 6, 7, 19, 23, \dots, 26, \\ \delta C_{i,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x}) &= n_0 k T_0 \text{Ma}^2 \delta \hat{C}_{i,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x}), \\ i &= 5, \dots, 9, 18, 19, 27, \dots, 33. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Функция $F_{20}^{(j,m+n)}(t, \mathbf{x})$ не содержит пространственных производных коэффициентов из уравнения (1.13).

Система уравнений многомоментной гидродинамики (1.1) диктует характерный временной масштаб изменения гидродинамических величин: $\tau_h = \text{Re} a / 2U_0$, т.е. временной интервал τ_h является характерным масштабом изменения регуляционной флуктуации $\delta C_{20}^{r(0)}$ [4]. Крупномасштабные спонтанные флуктуации скорости течения $(\text{Re} |\delta C_{20}^{s(0)}| \sim U_0)$ также обладают характерным масштабом изменения τ_h . Мелкомасштабные спонтанные флуктуации скорости течения $(\text{Re} |\delta C_{20}^{s(0)}| \ll U_0)$ изменяются в порядке своей величины на масштабе $\tau_s \ll \tau_h$. Мелкомасштабные спонтанные флуктуации вносят пренебрежимо малый вклад в распределения гидродинамических величин, однако, вообще говоря, их производные

по времени имеют основной порядок величины. Таким образом, учет спонтанных флуктуаций (крупномасштабных и мелкомасштабных) позволяет, в принципе, обеспечить выполнение закона сохранения импульса (1.11).

2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОВЕДЕНИЯ НЕУСТОЙЧИВОЙ СИСТЕМЫ В ТЕРМИНАХ ПАРНОЙ ЭНТРОПИИ

Понятия локальной парной энтропии $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ и парной энтропии системы $S_p^{(0)}(t)$ вводятся в работе [15, Гл. 6]; верхний индекс “0” соответствует решению $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, которое используется для расчета функций $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ и $S_p^{(0)}(t)$. Уравнение (6.1.12) в работе [15] определяет локальную парную энтропии $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ в терминах главных гидродинамических величин. В задаче обтекания сферы явные аналитические выражения для пространственных распределений главных гидродинамических величин (уравнения (4.4)–(4.10) в [14]) содержат двадцать безразмерных коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$.

В соответствии с представлениями из [20] при описании отдельной системы каждую гидродинамическую величину следует дополнить флуктуационной составляющей. В разд. 1 вклад спонтанных флуктуаций учитывается в безразмерных коэффициентах, формирующих гидродинамические величины. Коэффициенты $\hat{C}_i^{(0)}$ и $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 7, 19$ содержатся в выражениях для скалярных гидродинамических величин: плотности среды n и давления p^G . Вклад спонтанных флуктуаций в n и p^G учитывается за счет членов, пропорциональных коэффициентам $\delta \hat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 1, \dots, 7, 19$ (уравнение (1.8) для p^G). Коэффициенты $\hat{C}_{20}^{(0)}$ и $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ содержатся в выражениях для давления p^v . Выражение для скалярной величины p^v дополняется членами, пропорциональными коэффициентам $\delta \hat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 23, \dots, 26$ (уравнение (1.10)).

Коэффициенты $\hat{C}_i^{(0)}$ и $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 10, \dots, 13, 15, \dots, 17, 14, 20$, содержатся в выражениях для векторных гидродинамических величин: скорости течения \mathbf{U} и теплового потока \mathbf{q}^v . Вклад спонтанных флуктуаций в \mathbf{U} и \mathbf{q}^v учитывается за счет членов, пропорциональных коэффициентам $\delta \hat{C}_{i,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 10, \dots, 13, 15, \dots, 17, 14, 20$ (уравнение (1.5) для \mathbf{U}). Коэффициенты $\hat{C}_i^{(0)}$ и $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 5, \dots, 9, 18, 19$, содержатся в выражениях для тензора напряжений

p_{kl}^G . Выражение для p_{kl}^G содержит члены, пропорциональные коэффициентам $\delta\hat{C}_{i,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 5, \dots, 9, 18, 19$ (уравнение (1.8)). Коэффициенты $\hat{C}_{20}^{(0)}$ и $\delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ входят в выражения для тензора напряжений p_{kl}^v . Вклад спонтанных флуктуаций в p_{kl}^v учитывается за счет членов, пропорциональных коэффициентам $\delta\hat{C}_{i,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 27, \dots, 33$ (уравнение (1.10)).

Подстановка выражений для гидродинамических величин с коэффициентами $\hat{C}_i^{(0)}$ и $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, $\delta\hat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 1, \dots, 7, 19, 21, \dots, 26$, $\delta\hat{C}_{i,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 10, \dots, 13, 15, \dots, 17, 14, 20$, $\delta\hat{C}_{i,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 5, \dots, 9, 18, 19, 27, \dots, 33$, в уравнение для парной энтропии позволяет выделить составляющие энтропии, ответственные за спонтанные флуктуации. Выражения для пространственных распределений гидродинамических величин содержат безразмерные параметры Ma^2 и Re . Зависимость от Re содержится в коэффициентах. Подставим уравнения (4.4)–(4.10) из [14] с коэффициентами, формирующими стационарное решение, регулярными и спонтанные флуктуации, в уравнение

(6.1.12) из [15] для локальной парной энтропии $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$. Проинтегрируем полученную функцию по \mathbf{x} в пределах объема V системы. В результате выражение для парной энтропии системы представляется в виде бесконечного ряда по параметру Ma^2 :

$$S_p^{(0)}(t) = \sum_{l=0}^{\infty} S_p^{(0,l)}(t) = S_0 \sum_{l=0}^{\infty} (Ma^2)^l \hat{S}_p^{(0,l)}(t), \quad (2.1)$$

где $S_0 = kn_0v_0$, $v_0 = (4/3)\pi a^3$. Твердая сфера, совершающая равномерное и прямолинейное движение в невозмущенной среде, является открытой системой с независимыми от времени граничными условиями. Первые два члена разложения (2.1) могут быть опущены, так как эти члены являются постоянными величинами [21]. В пределе $Ma^2 \ll 1$ третий член доминирует в разложении (2.1):

$$S_p^{(0,2)}(t) = kn_0v_0 Ma^4 \left[\hat{S}_p^{(0,2)} + \delta\hat{S}_p^{(0,2)}(t) \right]; \quad (2.2)$$

здесь

$$\delta\hat{S}_p^{(0,2)}(t) = \delta\hat{S}_p^{r(0,2)}(t) + \delta\hat{S}_p^{s(0,2)}(t). \quad (2.3)$$

В уравнении (2.3)

$$\begin{aligned} \hat{S}_p^{(0,2)} &= \hat{S}_p^{(0,2)}(\hat{C}_1^{(0)}, \dots, \hat{C}_{20}^{(0)}), \quad \delta\hat{S}_p^{r(0,2)}(t) = \hat{S}_p^{r(0,2)}[\hat{C}_1^{(0)}, \dots, \hat{C}_{20}^{(0)}, \delta\hat{C}_1^{r(0)}(t), \dots, \delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t)], \quad \delta\hat{S}_p^{s(0,2)}(t) = \\ &= \int_V \hat{F}_p^{s(0,2)}(\mathbf{x}, \hat{C}_1^{(0)} + \delta\hat{C}_1^{r(0)}(t), \dots, \hat{C}_{20}^{(0)} + \delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t), \delta\hat{C}_1^{s(0)}(t, \mathbf{x}), \dots, \delta\hat{C}_{33,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x})) d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

В уравнении (2.4) безразмерная парная энтропия $\hat{S}_p^{(0,2)}$ является нелинейной функцией безразмерных стационарных коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, а безразмерная парная энтропия $\delta\hat{S}_p^{r(0,2)}(t)$ – нелинейной функцией коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}$ и регулярных флуктуаций $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$ (уравнения (4.4)–(4.10) в [14]). Функция $\hat{F}_p^{s(0,2)}$ является линейной комбинацией спонтанных флуктуаций $\delta\hat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 1, \dots, 7, 19, 21, \dots, 26$, $\delta\hat{C}_{i,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 10, \dots, 13, 15, \dots, 17, 14, 20$, $\delta\hat{C}_{i,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 5, \dots, 9, 18, 19, 27, \dots, 33$. Нелинейные по $\delta\hat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $\delta\hat{C}_{i,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$ и $\delta\hat{C}_{i,kl}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$ слагаемые опущены. Функция $\hat{F}_p^{s(0,2)}$ определена в работе [21].

Изменение парной энтропии $S_p^{(0)}(t)$ во времени происходит либо за счет ее оттока через ограничивающую систему поверхность, $\Delta_{EX}S_p^{(0)}(t)$, либо за счет производства ее самой системой, $\Delta_{IN}S_p^{(0)}(t)$:

$$\frac{\partial S_p^{(0)}(t)}{\partial t} + \Delta_{EX}S_p^{(0)}(t) = \Delta_{IN}S_p^{(0)}(t). \quad (2.5)$$

Здесь

$$S_p^{(0)}(t) = \bar{S}_p^{(0)} + \delta S_p^{(0)}(t), \quad \delta S_p^{(0)}(t) = \delta S_p^{r(0)}(t) + \delta S_p^{s(0)}(t).$$

Общее выражение для производства локальной парной энтропии за счет столкновений, $\Delta_{IN}S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$, представлено уравнением (6.2.14) в работе [15]. В соответствии с уравнением (6.2.14) из [15] в каждой точке пространства \mathbf{x} и в каждый момент времени t $\Delta_{IN}S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ является величиной неотрицательной. Таким образом, столкновения частиц генерируют энтропию в каждый момент времени в каждой точке пространства. Уравнение (2.5) справедливо при отсчете времени в прогрессирующем направлении на временной оси, устремленной из прошлого в будущее.

Понятия обратной локальной парной энтропии $S_p^{*(0)}(t^*, \mathbf{x})$ и обратной парной энтропии системы $S_p^{*(0)}(t^*)$ вводятся в [15, Гл.7]. Уравнение (7.4.44) в [15] определяет локальную парную эн-

тропии $S_p^{*(0)}(t^*, \mathbf{x})$ в терминах главных гидродинамических величин. Уравнение баланса энтропии имеет вид

$$\frac{\partial S_p^{*(0)}(t^*)}{\partial t^*} + \Delta_{EX} S_p^{*(0)}(t^*) = \Delta_{IN} S_p^{*(0)}(t^*). \quad (2.6)$$

Здесь

$$\begin{aligned} S_p^{*(0)}(t^*) &= \bar{S}_p^{(0)} + \delta S_p^{*(0)}(t^*), \\ \delta S_p^{*(0)}(t^*) &= \delta S_p^{*r(0)}(t^*) + \delta S_p^{*s(0)}(t^*). \end{aligned}$$

Аналитическое выражение для производства локальной парной энтропии за счет столкновений $\Delta_{IN} S_p^{*(0)}(t^*, \mathbf{x})$ представлено уравнением (7.4.49) в работе [15]. В соответствии с (7.4.49) из [15] в каждой точке пространства \mathbf{x} и в каждый момент времени t^* $\Delta_{IN} S_p^{*(0)}(t^*, \mathbf{x})$ является величиной неположительной. То есть, столкновения частиц поглощают энтропию в каждый момент времени в каждой точке пространства. Уравнение (2.6) справедливо при отсчете времени в прогрессирующем направлении на временной оси, устремленной из будущего в прошлое.

Кривая 1 на рис. 1 представляет зависимость от времени парной энтропии $\hat{S}_p^{(0,2)} + \delta \hat{S}_p^{r(0,2)}(t)$, рассчитанной по решению $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, в доминирующем порядке (уравнение (2.2)). Параметры расчета парной энтропии приведены в [5]. С момента времени $t = 0$ и вплоть до момента времени $t = t_*$ обрыва решения энтропия системы непрерывно падает. Такое поведение энтропии соответствует удалению потерявшей устойчивость системы от состояния статистического равновесия. Кривая 2 на рис.1 дает зависимость от времени парной энтропии $\hat{S}_p^{(0,2)} + \delta \hat{S}_p^{*r(0,2)}(t^*)$, рассчитанной по решению $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$. Движение изображающей точки с момента $t^* = t_*$ и вплоть до момента $t^* = 2t_*$ соответствует приближению состояния системы к состоянию статистического равновесия. Решение $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$ позволяет проинтерпретировать эволюцию неустойчивой системы при отсчете времени t^+ в регрессирующем направлении на шкале времени, направленной из прошлого в будущее; при этом [22]

$$\begin{aligned} S_p^{*(0,2)}(t^*) &= S_p^{+(0,2)}(t^+), \\ \frac{\partial S_p^{*(0,2)}(t^*)}{\partial t^*} &= -\frac{\partial S_p^{+(0,2)}(t^+)}{\partial t^+}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Соотношение связи времен на разных осях принимает вид $t^+ = -t^* + 2t_*$. Регрессирующий

порядок отсчета времени t^+ представлен на оси, расположенной под осью абсцисс на рис. 1. В работе [5] использовано одинаковое обозначение для регрессирующего направления отсчета времени t^+ на временной оси, направленной из прошлого в будущее, и прогрессирующего направления отсчета времени t^* на временной оси, направленной из будущего в прошлое. Одинаковое обозначение создает некоторые трудности в понимании результатов работы [5]. Соотношения (2.7) способствуют устранению этих трудностей.

Принцип сохранения и потери устойчивости в открытой системе сформулирован в работе [21]. В соответствии с этим принципом система остается устойчивой, пока производство энтропии в системе $\Delta_{IN} S_p^{(0)}(t)$ превышает отток энтропии через ограничивающую систему поверхность, $\Delta_{EX} S_p^{(0)}(t)$. Нарушение этого условия сопровождается потерей устойчивости. При этом всякая флуктуация энтропии $\delta S_p^{(0)}(t = 0) < 0$, порождаемая системой в некоторый начальный момент $t = 0$, начинает нарастать. В частности, в системе с независимыми от времени граничными условиями

$$\frac{\partial S_p^{(0)}(t)}{\partial t} = \frac{\partial \delta S_p^{(0)}(t)}{\partial t} < 0 \quad \text{для} \quad \delta S_p^{(0)}(t = 0) < 0. \quad (2.8)$$

В соответствии с уравнением (2.8), после пересечения первого критического значения числа Рейнольдса Re_0^* энтропия потерявшей устойчивость системы начинает удаляться от состояния статистического равновесия. По мере роста Re один неустойчивый режим обтекания замещается другим, тоже неустойчивым. Причина замещения состоит в том, что решение, соответствующее замещающему режиму обтекания, становится более предпочтительным по сравнению с решением, соответствующим замещенному режиму обтекания. Критерий эволюции [5] определяет приоритет при конкуренции решений уравнений многомоментной гидродинамики.

В соответствии с критерием эволюции потерявшая устойчивость открытая система с независимыми от времени граничными условиями выбирает такое направление эволюции, которое обеспечивает наиболее быстрое падение энтропии. А именно, из двух направлений развития неустойчивости, обладающих в некоторый момент времени $t = t'$ одинаковыми значениями энтропии и производной энтропии, флуктуация находит такое направление, которое обладает более низким значением второй производной энтропии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S_p^{(\alpha)}(t)}{\partial t^2} \Big|_{t=t'} &< \frac{\partial^2 S_p^{(\beta)}(t)}{\partial t^2} \Big|_{t=t'} \quad \text{при} \quad S_p^{(\alpha)}(t) \Big|_{t=t'} = S_p^{(\beta)}(t) \Big|_{t=t'}, \\ \frac{\partial S_p^{(\alpha)}(t)}{\partial t} \Big|_{t=t'} &= \frac{\partial S_p^{(\beta)}(t)}{\partial t} \Big|_{t=t'} \quad \text{для} \quad \delta S_p^{(\alpha)}(t=t') < 0 \quad \delta S_p^{(\beta)}(t=t') < 0. \end{aligned} \quad (2.9)$$

То есть, в момент времени $t = t'$ система выбирает α -направление, так как вторая производная энтропии по времени обладает более низким значением по сравнению с β -направлением.

При конкуренции решений прямых уравнений многомоментной гидродинамики с решениями обратных уравнений критерий эволюции принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S_p^{(\alpha)}(t)}{\partial t^2} \Big|_{t=t'} &< -\frac{\partial^2 S_p^{(\beta)}(t^*)}{\partial (t^*)^2} \Big|_{t^*=t'} \quad \text{при} \quad S_p^{(\alpha)}(t) \Big|_{t=t'} = S_p^{*(\beta)}(t^*) \Big|_{t^*=t'}, \\ \frac{\partial S_p^{(\alpha)}(t)}{\partial t} \Big|_{t=t'} &= -\frac{\partial S_p^{*(\beta)}(t^*)}{\partial t^*} \Big|_{t^*=t'} \quad \text{для} \quad \delta S_p^{(\alpha)}(t=t') < 0 \\ &\delta S_p^{*(\beta)}(t^*=t') < 0. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Кривая 1 на рис. 2 представляет зависимость от времени производной парной энтропии $(\hat{S}_p^{(0,2)} + \delta \hat{S}_p^{r(0,2)}(t)) / \partial \hat{t}$, рассчитанной по решению прямых уравнений многомоментной гидродинамики $\hat{C}_i^{(0)}(t)$. Кривая 3 на рис. 2 представляет зависимость от времени производной парной энтропии $(\hat{S}_p^{*(0,2)} + \delta \hat{S}_p^{*r(0,2)}(t^*)) / \partial \hat{t}^*$, рассчитанной по решению обратных уравнений многомоментной гидродинамики $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$. Решения $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ и $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$ удовлетворительно воспроизводят осесимметричные пульсации зоны закручивания в следе за сферой, наблюдаемые экспериментально [16, 17]. В соответствии с критерием (2.10) ни одно из этих решений не имеет приоритета в точке пересечения $t = t'$. Кривая 2 на рис. 2 задает зависимость от времени производной парной энтропии $(\hat{S}_p^{(1,2)} + \delta \hat{S}_p^{r(1,2)}(t)) / \partial \hat{t}$, рассчитанной по решению прямых уравнений многомоментной гидродинамики $\hat{C}_i^{(1)}(t)$. Решение $\hat{C}_i^{(1)}(t)$ удовлетворительно воспроизводит наблюдаемое вихревое кольцо, образующееся на периферии зоны закручивания [17]. В соответствии с критерием (2.10) решение $\hat{C}_i^{(1)}(t)$ имеет приоритет перед решением $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$ в точке пересечения $t = t'$. Пусть изображающая точка движется по кривой 3 при отсчете времени t^* в положительном направлении. Тогда в соответствии с критерием (2.10) в момент $t = t'$ изображающая точка покидает кривую 3, продолжая

движение по кривой 2 в положительном направлении отсчета времени t [5]. Переход изображающей точки от одного решения к другому удовлетворительно интерпретирует вихревое испускание, наблюдаемое экспериментально [17].

Таким образом, расчет энтропии есть необходимое условие интерпретации поведения системы, потерявшей устойчивость, в терминах решений уравнений многомоментной гидродинамики. Необходимость расчета энтропии возникает потому, что решения уравнений многомоментной гидродинамики предлагают системе несколько вариантов эволюции. Энтропия системы, а точнее ее производная во времени, указывают то единственное направление, в котором развивается система, потерявшая устойчивость.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уравнения классической гидродинамики выстроены на трех низших главных гидродинамических величинах. Высшие главные гидродинамические величины не используются при построении классической гидродинамики. Проведенный анализ показывает, что интерпретация явлений в терминах решений уравнений классической гидродинамики справедлива, вообще говоря, лишь в пределах слабого отклонения состояния среды от статистического равновесия, в частности при $Re \ll 1$ [15, Гл.6]. Тем не менее решения уравнений классической гидродинамики удовлетворительно воспроизводят устойчивые течения при умеренно высоких значениях числа Рейнольдса [3, 23]. Это означает, что появляющаяся в реше-

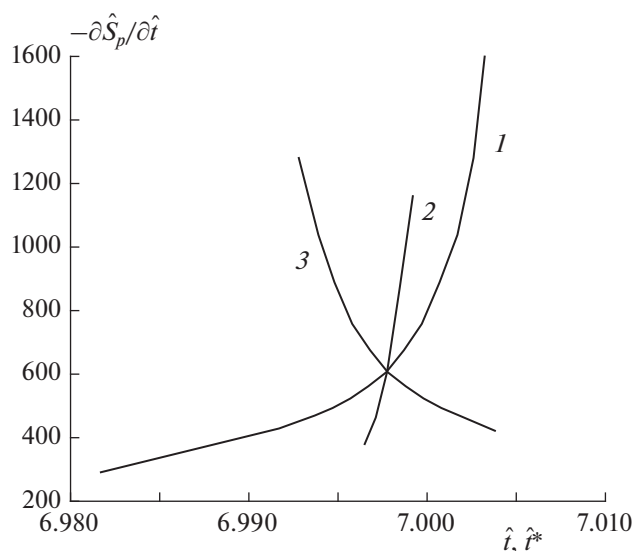


Рис. 2. Поведение во времени производной парной энтропии $\partial \hat{S}_p / \partial \hat{t}$ при $Re = 400$, $t = (Re a / 2U_0) \hat{t}$.

ниях уравнений Навье—Стокса погрешность не на столько велика, чтобы заметно исказить рассчитываемые картины течения. Однако эта погрешность разрастается крайне быстро после потери устойчивости. Это объясняется свойством нелинейных уравнений разводить близкие решения даже в ограниченной области фазового пространства [18]. Таким образом, решения уравнений классической гидродинамики теряют направление развития системы, теряющей устойчивость [3, 23].

Возможность корректного воспроизведения направления развития неустойчивой системы появляется в результате увеличения количества главных гидродинамических величин. В работе [15, Гл.5] уравнения многомоментной гидродинамики выстроены на семи главных гидродинамических величинах, отвечающих измеряемым моментам функции распределения. Решения уравнений многомоментной гидродинамики ведут систему в направлении, качественно отличающемся от направления, задаваемого решениями уравнений классической гидродинамики.

Оказалось, что в зоне закручивания, потерявшей устойчивость, каждое регулярное решение системы (1.1) повело себя сугубо индивидуально. Перестало существовать некоторое среднее решение, пригодное для интерпретации всех изначально близких регулярных решений. Ансамбль Гиббса распался. Потерявшее устойчивость решение не смогло удовлетворить законам сохранения числа частиц, импульса и энергии.

Учет стохастических факторов позволяет обеспечить выполнение законов сохранения. В работах [11–13] система уравнений для гидродинамических величин решалась совместно с системой уравне-

ний для неупорядоченных возмущений, возникающих в набегающем потоке за счет внешнего воздействия. При отсутствии внешнего воздействия уравнения сохранения дополняются составляющими, ответственными за спонтанные флуктуации. Таким образом, независимость в поведении спонтанных флуктуаций исчезает. В зоне закручивания спонтанные флуктуации вынуждены вести себя во времени и в пространстве вполне определенным образом, согласно уравнениям сохранения. А именно, спонтанные флуктуации должны подстраивать свое поведение во времени и в пространстве под поведение гидродинамических величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987.
2. Townsend A.A. The structure of turbulent shear flow. Cambridge University Press, 1956.
3. Лебедь И.В., Уманский С.Я. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 1. С. 65.
4. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 72.
5. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 1.
6. Tomboulides A.G., Orszag S.A. // J. Fluid Mech. 2000. V. 416. P. 45.
7. Natarajan R., A. Acrivos A. // J. Fluid Mech. 1993. V. 254. P. 323.
8. Lebed I.V. // J. Adv. Phys. 2016. V. 12. P. 5460.
9. Басевич В.Я., Беляев А.А., Иванов В.С. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 69.
10. Бетев А.С., Киверин А.Д., Медведев С.П., Яковенко И.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 17.
11. Киселев А.Ф., Лебедь И.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 79.

12. *Киселев А.Ф., Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 80.
13. *Kiselev A.Ph., Lebed I.V.* // Chaos, Solitons, Fractals. 2021. V. 142. 10491.
14. *Lebed I.V.* // Open J. Fluid Dynam. 2014. V. 4. P.163.
15. *Lebed I.V.* The foundations of multimoment hydrodynamics, Part 1: ideas, methods and equations. N.-Y.: Nova Sci. Publ., 2018.
16. *Taneda S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. № 10. P. 1104.
17. *Chomaz J.M., Bonneton P., Hopfinger E.J.* // J. Fluid Mech. 1993. V. 234. P.1.
18. *Schuster H.G.* Deterministic chaos. Weinheim: Physik Verlag, 1984.
19. *Liboff R.L.* Introduction to the theory of kinetic equations. N.-Y.: Willey, 1969.
20. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Статистическая физика Ч. 2. М.: Наука, 1978.
21. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 25.
22. *Lebed I.V.* // J. Adv. Phys. 2015. V. 9. P. 2487.
23. *Лебедь И.В., Уманский С.Я.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 2. С. 70.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует оригинальные и обобщающие работы, вскрывающие физическую сущность химических превращений. Принимаются статьи в основном по следующей тематике.

Элементарные процессы (передача энергии, перенос заряда, химические превращения).

Строение химических соединений, реакционная способность. Влияние внешних полей и среды на химическое превращение; молекулярная динамика и молекулярная организация.

Динамика и кинетика фото- и радиационно-индуцированных процессов.

Механизм химических реакций в газовой и конденсированной фазах и на межфазных границах.

Цепные и тепловые процессы воспламенения, горения и детонации в газах, в двухфазных и конденсированных системах; ударные волны.

Новые физические методы исследования химических реакций, химическая физика биологических процессов; химическая физика полимерных материалов; химическая физика наноматериалов.

Статьи зарубежных авторов публикуются в английской версии журнала.

Статьи, поступившие в редакцию на русском языке, публикуются в английской версии журнала (Russian Journal of Physical Chemistry A) по решению Редколлегии.

I. Схема построения статьи для журнала (набирать текст в формате DOC, шрифт Times New Roman; 14 шрифт, 1.5 интервала для статьи, включая аннотацию, список литературы, страницу “Подписи к рисункам”):

УДК 535.71 (в левом углу, набрать курсивом)

ЗАГЛАВИЕ СТАТЬИ (набрать прописными полужирными буквами)

И. О. Фамилия (авторы)

Место работы авторов (название института и РАН (т.е. *Российской академии наук*))
писать полностью, без указания почтового адреса, набрать курсивом)

E-mail: электронный адрес одного из авторов (набрать по центру курсивом)

Поступила в редакцию

после доработки

принята в печать

(верхние три строки набрать прямо, по центру, без подчеркиваний и многоточий;
даты проставляются редакцией)

Текст аннотации (**без слова “аннотация”, без абзаца**) на русском языке (14 шрифт, 1.5 интервала)

Ключевые слова: (без абзаца, 14 шрифт, 1.5 интервала; сами слова набрать прямо, в конце поставить точку)

Текст статьи (14 шрифт, 1.5 интервала; название раздела набирать прописными полужирными буквами, подраздела – строчными полужирными, подподраздела – строчными светлыми; в конце точка не ставится).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (набрать по центру светлыми прописными буквами)

На отдельных страницах: список литературы для русской и отдельно английской версий (**нумерация без квадратных скобок**), подписи к рисункам, рисунки (каждый), таблицы (каждая), английский текст аннотации.

II. Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания).

КНИГА

Ширяев А.С. Экологические и демографические проблемы здоровья. М.: Медицина, 1976. Ч. 2.

Для переводных книг одновременно с выходными данными русского перевода даются выходные данные на языке оригинала (авторы, название, издательство, город, год).

ЖУРНАЛ

Реутов С.И., Сафронов К.Б. // *Вопр. экономики.* 1985. № 1. С. 57.

Шарапов В.Н., Васильева А.М. // *Докл. АН СССР.* 1984. Т. 279. № 2. С. 471.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

Салонов Ю.М., Суворов В.Н. Методы оценки эффективности взаимозамещения производственных ресурсов: А.с. 163513. СССР // *Б.И.* 1986. № 13. С. 44.

МАТЕРИАЛЫ СИМПОЗИУМОВ, КОНФЕРЕНЦИЙ

Kauffman C.W., Chuanjun Y., Nicholls J.A. et al. // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1982. P. 591.

ПАТЕНТ

Оформляется как авторское свидетельство.

ПРЕПРИНТ

Спиридонова В.И. Препринт № 453. М.: ИНИОН, 1984.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

Спиридонова В.И. Понятие свободы у М. Крозье и его критика. М.: 1984, 24 с. Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

ДИССЕРТАЦИЯ, АВТОРЕФЕРАТ

Мельник Л.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.

Примечание: если авторов более пяти, необходимо давать первые три фамилии и др.

При подготовке статей необходимо соблюдать следующие правила

1. Статьи должны быть тщательно отредактированы, оформлены и распечатаны на лазерном принтере (не принимаются статьи с плохо и мелко набранными символами в формулах и индексах). Объем статьи не должен превышать авторский лист, обзорной статьи — полтора авторских листа. В объем статьи входят: аннотация, текст, таблицы, библиография, подрисовочные подписи и рисунки (*не более одного рисунка на каждые 3.5 стр. текста*, рис. 1а и 1б считаются за два рисунка); в тексте статьи необходимо давать (*в скобках*) оригинальное написание иностранных фамилий, кроме всемирно известных. **Авторы могут предоставить свой вариант перевода статьи.**

Ссылки на рисунки и таблицы набираются с пробелами (рис. 1, табл. 2 вместо рис.1,табл.2). Кавычки и скобки не отделяются пробелами от заключенных в них слов: (при 300 К), (а). Между знаком номера и числом ставится пробел: (№ 2).

2. Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 7 стр. (2 рис.) текста, а в “Письма в редакцию” — 2 стр.

3. **В редакцию предоставляются (jcr@chph.ras.ru) один экземпляр статьи с полным комплектом документов, а также электронная версия (диск) текста (полностью идентичная распечатанным на бумаге экземплярам), включая рисунки.** В конце статьи ставятся подписи авторов. *К статье на отдельной странице прилагаются данные авторов* (фамилия, имя, отчество, домашним и служебным телефонами и электронным адресом), указавлицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. **Необходимые для публикации документы — акт экспертизы и направление от института**, в котором выполнена работа; справка аспиранта, если таковой присутствует среди авторов, а также договоры о передаче авторского права (*только в электронном виде отдельными файлами*), подписанными всеми авторами статьи (*дата проставляется редакцией*): по форме, которую вы можете найти (и “скачать”) на сайте <http://j.chph.ru> или сделать запрос в редакцию по адресу jcr@chph.ras.ru. **Правила для авторов и образец оформления статьи** расположены на сайте <http://j.chph.ru>.

Заключение договора является основой для передачи рукописи в производство, поскольку указанным договором автор гарантирует не только предоставление определенных прав на ее использование, но и оригинальность статьи, передачу статьи только одному издателю.

3.1. Порядок предоставления электронной версии.

Файлы электронной версии статьи, содержащие текстовую часть и табличный материал, предоставляются в формате DOC, шрифт (размер 14) Times New Roman, интервал между строками — 1.5. Иллюстрации должны быть выполнены отдельными файлами. Папке, содержащей файлы, и самим файлам статьи присвоить имя (с использованием только латинских букв) по транслитерации фамилии первого автора произведения.

4. Текст статьи печатается без помарок и вставок *через 1.5 компьютерных интервала 14 шрифтом, сноски — 12 шрифтом через 2 интервала (редактор Word, формат DOC)* с полями 3 см с левой стороны, 2 см — снизу и сверху, 2 — справа. На странице не более 28–30 строк по 60–65 знаков в строке. Страницы нумеруются по порядку в правом верхнем углу без литерных наращений (т.е. 7, 8 и т.д., а не 7, 7а и т.д.). Рукописи, направленные авторам на доработку, подлежат возврату в редакцию в рекомендованный срок с произведенными изменениями и исправлениями в тексте. Подробный ответ рецензенту должен быть отдельным файлом, в котором на каждое замечание рецензента приводится ответ авторов.

5. Каждая таблица должна быть пронумерована и напечатана на отдельной странице (если в статье одна таблица, она тоже нумеруется). Слово “Таблица” и ее номер набираются светлым курсивом; название (отдельный список не нужен) располагается над таблицей и набирается полужирным шрифтом,

в конце точка не ставится. В тексте статьи набирать – табл., исключая начало предложения, где это слово пишется полностью. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

6. В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Обращаем внимание авторов: если нет возможности дать полную ссылку, можно указать сайт данной работы. *В тексте статьи ссылки обозначаются порядковой цифрой и в квадратных скобках. Не допускаются обозначения нескольких литературных источников одной цифрой.* Необходимо предоставить в редакцию *два варианта списка литературы, соответственно для русской и английской версий*, по возможности снабдив их указанием идентификатора цифрового объекта (doi). Также необходимо предоставить **аннотацию** на английском языке.

7. **Рисунки (и таблицы) размещаются отдельно от текста** в конце статьи. Рисунки должны быть с хорошим разрешением в масштабе, позволяющем четко различать надписи, обозначения и символы точек. **Заключать рисунок в рамку не нужно.** Переменные по осям желательно обозначать не длинной надписью, а символами, объясняя их значение в тексте или в подписи к рисунку (*все вместе на отдельной странице*). Не рекомендуется загромождать рисунок лишними деталями: вставки необходимо по возможности убрать, большинство надписей выносится в подпись к рисунку, а на рисунке заменяется цифрами (*курсив*). **Надписи и единицы измерения должны быть на русском языке.** Если рисунок состоит из нескольких частей, каждая из них обозначается русскими курсивными буквами *a, b, v* и т.д. и располагается *сверху по центру* над каждой частью. На полях рукописи (**слева**) указывается место **рисунка и таблицы** (напротив первой ссылки на него в тексте). Подпись под рисунком: Рис. 1, на следующей строке – к статье Петрова и др. В тексте статьи следует писать – рис. 1 (строчные светлые буквы), на странице “Подписи к рисункам” – **Рис. 1.** (с прописной буквы, полужирными, после цифры поставить точку). **Если в статье один рисунок, он тоже нумеруется.**

8. Химические и математические формулы и символы. Шрифт нижних и верхних индексов должен быть чуть меньше символов на строке. *Следует избегать громоздких математических обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней*, а также *exp* – для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, *номер формулы ставится у правого края страницы.* **Нумеровать нужно лишь те формулы, на которые имеются ссылки в статье.** Разметка одного экземпляра распечатки: надстрочные и подстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху соответственно: $C^{\textcircled{2}}$, $H_{\textcircled{1}}$. Запрещается пользоваться русскими буквами в формулах, индексах и обозначениях.

9. При разметке статьи нужно выполнить следующее: *греческие* буквы подчеркивать красным карандашом снизу (одной чертой), *векторные* величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского *рукописного* шрифта следует отмечать на полях и подчеркивать желтым карандашом (например, \mathcal{H} рукоп.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные и строчные) буквы латинского алфавита, имеющие сходные начертания (*C, c; K, k; P, p; O, o; S, s; U, u; V, v* и т.д.), буквы *I(i)* и *J(j)*, букву *I* и римскую единицу *I*, а также арабскую цифру *1* и римскую *I*, | (вертикальная черта), цифру *1* и штрих в индексах, латинское эль *l* и *e*. *Прописные* буквы подчеркиваются простым карандашом двумя черточками снизу $\underline{\underline{C}}$, а *строчные* – сверху ($\overline{\overline{c}}$).

Математические символы типа *sin, sh, Re, lim, inf, max, exp*, ноль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу простым карандашом (например, $\lg l = \underline{\square} 0, \underline{\square} \text{Fe}$).

Следует избегать значков типа *x* (крестик), *O* (кружок). *Сокращения названий соединений, научных терминов и выражений, кроме общепринятых* (ЭПР, ЭДС и т.д.), – не допускаются.

10. Авторы должны исключить неприемлемые практики, перечисленные ниже:

- фабрикация и фальсификация данных;
- плагиат: неправомерное использование чужих идей и работ без соответствующего указания источника и получения разрешения на их использование;
- повторная публикация: подача статей в несколько журналов;
- дублирующие публикации (самоплагиат: направление и публикация похожих или идентичных рукописей в разные журналы, часто на разных языках).

11. Все материалы, поступившие для публикации, проходят анонимное рецензирование.

12. После принятия рукописи к публикации автор не может вносить существенных изменений и дополнений.

13. Корректуры русской и английской версий высылаются только по электронной почте.

14. Оттиски русской и английской версий высылаются по электронной почте.

15. Решение о публикации или отклонении авторских материалов принимается редакционной коллегией.

16. Редакция не вступает в дискуссию с авторами отклоненных статей.

17. Рукописи не возвращаются.

18. Редакция оставляет за собой право не рассматривать статьи, оформленные не по правилам.

19. Журнал издается Pleiades Publishing, Ltd. на английском языке под названием **Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics**.