

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

ТРУДЫ  
ВЛАДИМИРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

Выпуск 10

ИНФОРМАЦИОННЫЕ И ЛАЗЕРНЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ, ПРАКТИКИ И ПРОИЗВОДСТВА



Владимир 2014

УДК 539.1/.2(06)  
ББК 22.38я431  
Т78

**Редакционная коллегия:**

В. Г. Прокошев, д-р физ.-мат. наук, профессор (гл. редактор)  
В. Н. Ланцов, д-р техн. наук, профессор (зам. гл. редактора)  
Н. Н. Давыдов, д-р техн. наук, профессор  
С. М. Аракелян, д-р физ.-мат. наук, профессор  
А. А. Давыдов, д-р физ.-мат. наук, профессор  
Н. И. Дубровин, д-р физ.-мат. наук, профессор  
В. В. Дорожков, канд. техн. наук  
В. Г. Рау, д-р физ.-мат. наук, профессор  
А. Ю. Скировский, директор издательства  
М. В. Шишкина, ст. преподаватель (отв. секретарь)

**Труды** Владимирского государственного университета.  
Т78 Вып. 10. Информационные и лазерные технологии. Вопросы теории,  
практики и производства / Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столе-  
товых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2014. – 100 с.

ISBN 978-5-9984-0431-3

В десятый выпуск сборника включены статьи сотрудников университета, содержащие результаты, полученные в ходе исследований, относящихся к приоритетному направлению развития науки, технологии и техники, информационной и лазерной технологий. Объединены материалы, отражающие достижения в изучении физических основ нанотехнологий, математического моделирования, а также представлены технические и технологические аспекты.

Представляют интерес для специалистов, работающих в данном направлении, а также могут быть использованы преподавателями при работе со студентами.

УДК 539.1/.2(06)  
ББК 22.38я431

ISBN 978-5-9984-0431-3

© ВлГУ, 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Л.В. Грунская, В.В. Исакевич, А.А. Закиров, Д.В. Рубай И.В. Рябов, О.А. Филатов</b> ПРОГРАММНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ В СПЕКТРАЛЬНОЙ И ВРЕМЕННОЙ ОБЛАСТЯХ СТРУКТУРЫ СИГНАЛОВ, ВЫЗВАННЫХ ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И ГЕОМАГНИТНОМ ПОЛЯХ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ АТМОСФЕРЫ .....	5
<b>А.А. Антипов, С.М. Аракелян, Д.Н. Бухаров, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик, Л.А. Ширкин</b> ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО-НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ .....	10
<b>А.А. Антипов, С.М. Аракелян, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик, А.В. Осипов</b> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОКОНТАКТОВ КЛАСТЕРНОГО ТИПА .....	16
<b>А.А. Кузнецов, Н.Г. Конопасов</b> ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ РАБОТЕ МЕТЕОТРОНА V .....	22
<b>А.А. Кузнецов, Н.Г. Конопасов</b> ВОЗДЕЙСТВИЕ СТРУИ МЕТЕОТРОНА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В ЗЕМЛЕ .....	27
<b>Н.И. Дубровин, Т.В. Дубровина</b> ДИСКРЕТНАЯ ТЕОРЕМА ОСТРОГРАДСКОГО – ГАУССА .....	31
<b>Н.И. Дубровин, Т.В. Дубровина</b> МЕТОД ИТЕРАЦИИ ОГРУБЛЕНИЯ СЛУЧАЙНЫХ ВЕЛИЧИН .....	34
<b>Е.С. Седов, А.П. Алоджанц, С.М. Аракелян, И.И. Лин, Р.К. Ли</b> НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА ДВУМЕРНОГО ПОЛЯРИТОННОГО КРИСТАЛЛА .....	37
<b>Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, С.А. Маков, В.Г. Прокошев, К.С. Хорьков</b> ПРЯМОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ .....	41
<b>Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, И.Н. Гордеева, В.Г. Прокошев, К.С. Хорьков</b> АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОГО МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МАТЕРИАЛЫ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ .....	47

<b>Д.В. Абрамов, М.О. Ильина, В.Г. Прокошев</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ НАНОИНДУСТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ .....	51
<b>В.А. Лёшина, С.Н. Кошков, О.В. Мишулина</b> ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ОБЛЕГЧЕННОЙ СТЕКЛОТАРЫ .....	58
<b>В.А. Лёшина, Ю.С. Федосова, П.Н. Шаров</b> КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА .....	61
<b>П.Ю. Шамин, М.А. Номан, К.С. Хорьков</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩИХ МАСОК ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ .....	64
<b>Н.А. Козлов, А.В. Тарасов, Е.В. Ермолаева</b> КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИАМИДА-66 В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ .....	70
<b>А.А. Токарева, Д.В. Штыгайло, Д.А. Кочуев, К.С. Хорьков, Д.В. Абрамов</b> ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ИЗЛУЧЕНИИ .....	79
<b>И.В. Сиверцева, Ф.А. Черкасов, Д.А. Кочуев, К.С. Хорьков, Д.В. Абрамов</b> РАССЛАИВАНИЕ ПЛЕНКИ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ .....	82
<b>А.В. Григорьев, А.И. Груздев, И.С. Хачатурян</b> ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СТАЛИ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО МОНИТОРА .....	85
<b>И.С. Слепынин</b> РАЗДЕЛЯЮЩИЕ ФУНКЦИИ. РАСПОЗНАВАНИЕ ОБРАЗОВ .....	88
<b>Е.Б. Давыдова, Н.Н. Давыдов</b> АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ЖИДКОЙ ЗАКАЛОЧНОЙ СРЕДЫ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ .....	91
<b>В.А. Лёшина, И.А. Пулина</b> ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛА .....	97

Л.В. Грунская, В.В. Исакевич, А.А. Закиров, Д.В. Рубай  
И.В. Рябов, О.А. Филатов

**ПРОГРАММНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
В СПЕКТРАЛЬНОЙ И ВРЕМЕННОЙ ОБЛАСТЯХ СТРУКТУРЫ  
СИГНАЛОВ, ВЫЗВАННЫХ ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ  
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И ГЕОМАГНИТНОМ ПОЛЯХ ПОГРАНИЧНОГО  
СЛОЯ АТМОСФЕРЫ**

*Разработан программно-аналитический комплекс для исследования структуры сигналов в спектральной и временной областях, вызванных геофизическими процессами. Новизна разработанного метода состоит в том, что спектральному анализу подвергается не сам исходный временной ряд, а его собственные векторы, на которые он раскладывается, что позволяет применить спектральный анализ к отдельным некоррелированным составляющим временного ряда, связанным с определенными физическими процессами.*

Спектральный анализ временных рядов электрического поля приземного слоя атмосферы не позволил достоверно выделить влияние лунных приливов на электрическое и геомагнитное поле, что привело к необходимости проведения исследований структуры сигналов в спектральной и временной областях с помощью разрабатываемого программно-аналитического комплекса на базе метода собственных векторов корреляционных матриц временных рядов.

В исследованиях временных рядов природных явлений достаточно широко используются как метод спектрального анализа, так и методы, основанные на представлениях сигналов в базисах собственных векторов ковариационных матриц. Можно показать, что собственные векторы ковариационной

матрицы асимптотически инвариантны к аддитивным некоррелированным стационарным шумам исследуемого временного ряда. Собственные векторы полностью определяются ковариационной матрицей временного ряда и выбранным исследователем интервалом анализа. Собственные векторы образуют ортонормированный базис, каждый из базисных векторов которого определяет свои свойства исследуемого природного объекта. Формальный логический анализ ситуации говорит за то, что если у природного объекта есть некоторые характерные свойства, то они должны быть представлены определенной группой базисных векторов. Поскольку базис собственных векторов определяется в ходе исследования самим временным рядом, а не «произволом» исследователя, есть надежда на

то, что в собственных векторах будут «самовыражены» свойства исследуемого объекта [1 – 4].

В настоящее время разработаны функциональные модели методов выявления признаков природных явлений в собственных векторах ковариационных матриц и критерии отбора собственных векторов, несущих признаки природных явлений; сформулирована гипотеза о преимуществе спектрального анализа собственных векторов ковариационной матрицы временного ряда перед непосредственным спектральным анализом временного ряда при выявлении периодических составляющих временных рядов, а также метод спектрального анализа собственных векторов ковариационной матрицы временного ряда; разработан критерий для выявления периодических составляющих в собственных векторах исследуемого временного ряда (критерий СиОМАС). С помощью метода спектрального анализа собственных векторов ковариационной матрицы временного ряда проанализированы многолетние временные ряды вертикальной составляющей напряженности электрического поля приземного слоя атмосферы по разнесенным в пространстве станциям и выявлены периодические составляющие, соответствующие периодам лунных и солнечных приливов; подтверждена гипотеза о преимуществе спектрального анализа собственных векторов ковариационной матрицы

временного ряда перед непосредственным спектральным анализом и показана оправданность ее расширения на случай выявления сложнопериодических составляющих вертикальной составляющей напряженности электрического поля приземного слоя атмосферы.

На данном этапе исследований по каждому лунному и солнечному приливам проанализированы данные электрического поля пограничного слоя атмосферы станций: полигон ВлГУ, Байкал, Обнинск, Верхняя Дуброва, Душети, Воейково.

Использование метода спектрального анализа собственных векторов в многолетних временных рядах вертикальной составляющей электрического поля показало его эффективность для выявления периодических составляющих с относительным энергетическим вкладом вплоть до  $10^{-4}$ .

В табл. 1 – 2 сведены результаты, полученные при визуальном анализе амплитудных спектров собственных векторов. Каждая из таблиц содержит полную информацию о выявлении частоты определенного источника (в табл. 1 – К – коэффициент корреляции отрезка гармонического сигнала и собственного вектора; НСВ – номера отобранных собственных векторов; Н – отношение максимума и среднего значения амплитудного спектра собственного вектора; СМ – совпадение максимума амплитудного спектра и выявляемой частоты).

Величина частоты совпадений максимумов амплитудного спектра отобранных собственных векторов с частотами источников как для рядов  $E_z$ , так и для компонент геомагнитного поля составила величину 99 %.

Коэффициент корреляции (медианное значение) между отобранными СВ и сдвинутой синусоидой для компоненты  $E_z$  для солнечных и лунных приливов для станций с десятками лет мониторинга (Воейково, Верхняя Дуброва, Душети) составляет 0,78. Для станций с временем мониторинга в несколько лет (полигон ВлГУ, Байкал, Обнинск) медианное значение коэффициента корреляции составляет 0,535.

Отношение сигнал/шум (отношение максимального значения амплитудного спектра у отобранных собственных векторов к его среднему значению для компоненты  $E_z$  для станций с большим временем мониторинга (Воейково, Верхняя Дуброва, Душети) составляет в среднем 267, а для станций полигона ВлГУ, Байкала и Обнинска – в среднем 179.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности метода собственных векторов.

На рис. 1, 2 представлены примеры амплитудных спектров и периодограмм собственных векторов, соответствующих лунному приливу  $M_2$  по данным двух станций.

Таблица 1

Результаты выявления гармонической составляющей, совпадающей с частотой прилива  $S_1$  во временных рядах вертикальной составляющей электрического поля

Станция	Компонента поля	К	НСВ	Н	СМ
Верхняя Дуброва	$E_z$	0.97	26, 27	334, 291	++
Воейково	$E_z$	0.99	22,23	361, 341	++
Душети	$E_z$	0.99	3,4	279, 273	++
Байкал	$E_z$	0.52	34,35	149, 182	++
Обнинск	$E_z$	0.97	3,4	411, 410	++
Полигон ВлГУ	$E_z$	0.65	53,54	100, 110	++

Таблица 2

Результаты выявления гармонической составляющей, совпадающей с частотой прилива  $S_2$  во временных рядах вертикальной составляющей электрического поля

Станция	Компонента поля	К	НСВ	Н	СМ
Верхняя Дуброва	$E_z$	0.89	93,94	293, 237	++
Воейково	$E_z$	0.87	109, 110	212, 256	++
Душети	$E_z$	0.99	10,11	349, 357	++
Байкал	$E_z$	0.74	93,94	388, 377	++
Обнинск	$E_z$	0.93	9,10	262, 219	++
Полигон ВлГУ	$E_z$	0.79	775, 776	181, 234	++

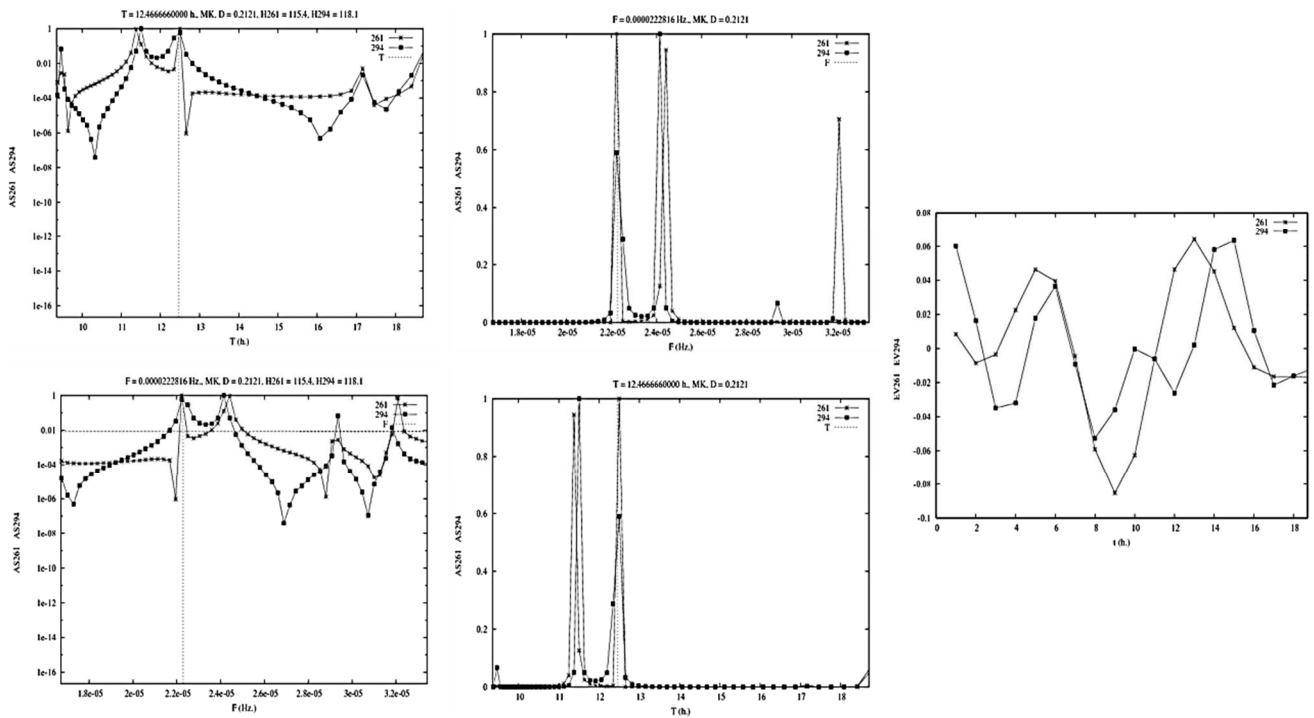


Рис. 1. Амплитудные спектры и периодограммы, соответствующие паре собственных векторов, отобранных по критерию максимума коэффициента корреляции с гармоническим сигналом с частотой прилива M2. Компонента Ez электрического поля, ВлГУ, 2003 – 2011 гг.

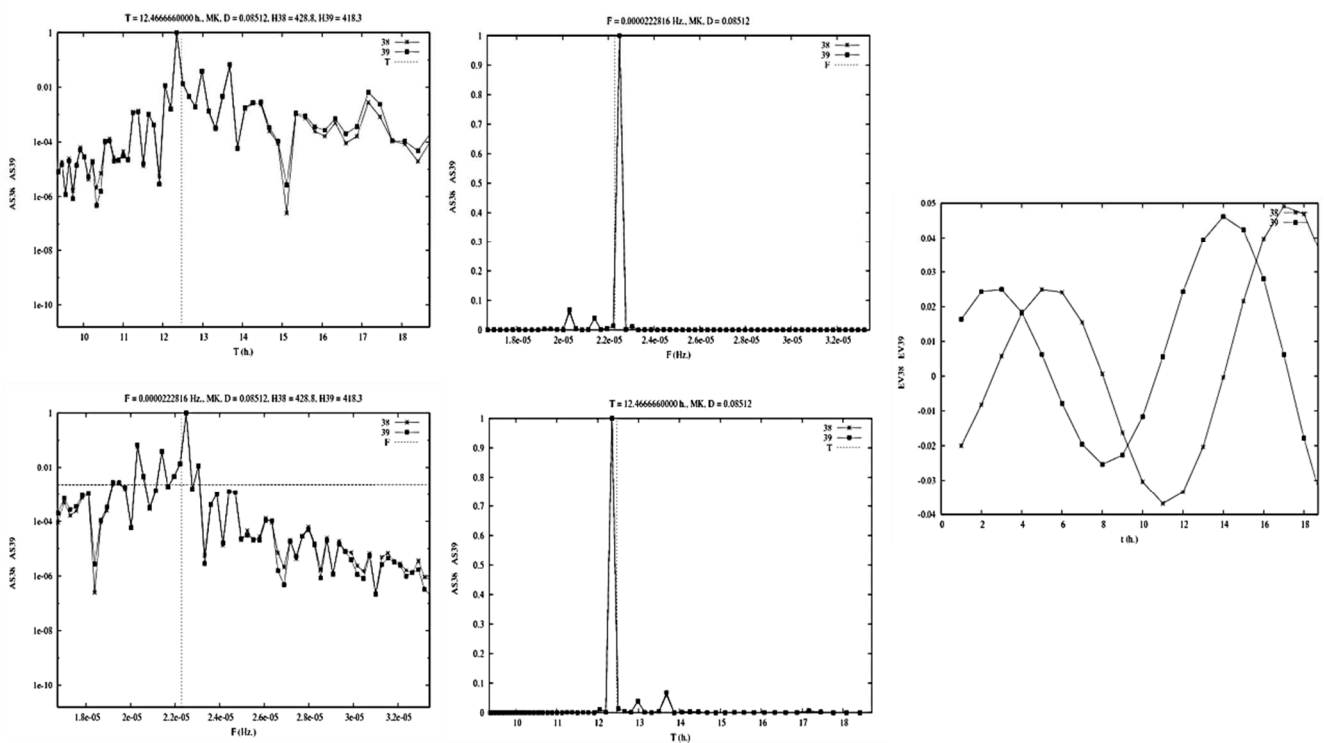


Рис. 2. Амплитудные спектры и периодограммы, соответствующие паре собственных векторов, отобранных по критерию максимума коэффициента корреляции с гармоническим сигналом с частотой прилива M2. Компонента Ez электрического поля, Байкал, Монды, 2006 – 2008 гг.



Разработанная методика анализа собственных векторов значительно расширяет возможности выявления в многомерных временных рядах и массивах произвольной размерности аддитивных энергетически не доминирующих компонент, параметры которых связаны (коррелированы) с природными и техногенными явлениями, подлежащими раннему обнаружению. На основании разработанной типологии собственных векторов и тензоров, а также спектров их собственных значений методика расширяет возможность интерпретации результатов айгеноскопии временных рядов и массивов произвольной размерности; при оформлении международных патентов потенциально позволит в перспективе иметь долю рынка коррелометров и анализаторов-айгеноскопов; потенциально расширит возможности обнаружителей и диагностической аппаратуры и алгоритмов в радио, гидролокации, гидроакустике и медико-биологических приложениях.

Работа осуществляется при поддержке гранта РФФИ 11-05-97518, ФЦП №14.740.11.0407, ФЦП № 16.740.11.0185 и ГЗ № 5.2971.2011.

## Библиографические ссылки

1. Grunskaya L.V., Morozov V.N., Efimov V.A. Connection of Atmosphere Electric Fields with Moon and Solar Tides // Special Issue: XIV ICAE ATMOSRES-D-12-00166.

2. Батин, А. С., Исакевич В. В., Грунская Л. В. и др. Каскады дискриминантных функционалов в задачах анализа временных рядов в базисах собственных векторов ковариационных матриц // Нелинейный мир. Изд-во Радиотехника. 2012. № 4. С. 215 – 222.

3. Исакевич В. В., Исакевич Д. В., Батин А. С. и др. Использование собственных векторов ковариационных матриц для обнаружения гармонических составляющих временных рядов // Изв. ин-та инженерной физики. 2012. Т. 17. № 3. С. 45 – 50.

4. Грунская Л. В., Исакевич В. В., Закиров А. А. и др. Программно-аппаратный комплекс исследования электромагнитных полей пограничного слоя атмосферы // Биомедицинская радиоэлектроника. 2012. № 6. С. 42 – 47.

А.А. Антипов, С.М. Аракелян, Д.Н. Бухаров, С.В. Кутровская,  
А.О. Кучерик, Л.А. Ширкин

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО-НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

*Проведены исследования формирования микро- и наночастиц при лазерном воздействии на мишени, помещенные в жидкости. Для генерации частиц использовались различные источники лазерного излучения (от непрерывного до фемтосекундного), что позволило покрыть диапазон интенсивностей воздействия от  $10^5$  до  $10^{17}$  Вт/см<sup>2</sup>. Анализ экспериментальных результатов показал, что размер синтезируемых частиц зависит как от интенсивности и длительности лазерного импульса, так и от физических свойств жидкой среды.*

### Введение

Синтез наночастиц – одно из наиболее активно развивающихся направлений нанотехнологий. В основном это связано с тем, что при достижении наноразмерного диапазона свойства материалов начинают значительным образом отличаться от массивных образцов [1 – 4]. Лазерная абляция твердых тел – одно из перспективных направлений получения наночастиц с управляемыми свойствами. Свойства наночастиц, образующихся в процессе лазерной абляции твердых тел в жидкостях, зависят от многих параметров (длина волны лазерного излучения, плотность энергии пучка на мишени, род жидкости и т. д.). Поскольку в процессе абляции происходит вынос вещества мишени в жидкость, то наночастицы остаются в объеме жидкости, образуя коллоидный раствор [2, 4].

### Эксперимент

В экспериментах для получения коллоидных систем в качестве мишени использовались пластины никеля, меди и титана. Выбор данных материалов был обусловлен тем, что наночастицы никеля и титана активно используются

при создании композиционных наноструктурированных материалов (в качестве армирующих добавок [1]), наночастицы никеля обладают каталитическими свойствами [5], а наночастицы меди активно используются для создания гидрофобных покрытий [1].

В качестве жидких сред использовались этанол  $C_2H_5OH$  (плотность  $\rho = 789,3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость  $\nu = 1,22 \cdot 10^{-3}$  кг/(м·с)); глицерин  $C_3H_5(OH)_3$  (плотность  $\rho = 1261$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость  $\nu = 1400 \times 10^{-3}$  кг/(м·с)).

В процессе лазерного воздействия на твердую мишень, погруженную в жидкость при воздействии интенсивности непрерывного лазерного излучения до  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> плазменного факела не наблюдалось; при больших интенсивностях фиксировалось образование плазменного факела и формирование конвективного движения жидкости. В соответствии с выводами работы [2] можно предположить, что образовавшиеся наночастицы вновь возвращаются в зону облучения лазерного пучка из-за конвективного движения. Это приводит к изменению функции распределения частиц по размерам.

При воздействии на систему импульсно-периодического излучения с наносекундной и фемтосекундной длительностью импульсов наблюдалось кипение жидкости на границе с мишенью.

Результаты измерения размеров частиц для различных экспериментов приведены в таблице.

основе шести последовательных измерений частиц с разницей во времени между каждым измерением – одна минута. В процессе измерений не наблюдалось сдвига гистограмм, что говорит, во-первых, о стабильности коллоида и, во-вторых, – о сферической форме частиц.

Результаты измерения размеров частиц для различных экспериментов

№ п/п	Параметры лазерного воздействия (длина волны $\lambda$ , длительность импульса $\tau$ , интенсивность $I$ , время воздействия $t$ )	Жидкая фаза	Мишень	Средний размер синтезированных частиц, нм
1	Непрерывное излучение $\lambda=1,06$ мкм, $I = 10^4-10^6$ Вт/см <sup>2</sup> $t = 1$ мин	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Ni	9 – 22
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ni	240 – 300
		C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Cu	8 – 30
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Cu	130 – 200
		C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Ti	10 – 35
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ti	160 – 220
2	Импульсно-периодическое излучение $\lambda = 1,06$ мкм, $\tau=100$ нс, $I = 10^6-10^7$ Вт/см <sup>2</sup> $t = 1$ мин	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Ni	50 – 80
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ni	300 – 350
		C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Cu	40 – 50
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Cu	220 – 260
		C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Ti	45 – 70
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ti	280 – 320
3	Импульсно-периодическое излучение $\lambda = 0,8$ мкм, $\tau = 50$ фс, $I = 10^{12}-10^{15}$ Вт/см <sup>2</sup> $t = 1$ мин	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Ni	10 – 30
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ni	290 – 330
		C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Cu	10 – 30
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Cu	220 – 260
		C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Ti	12 – 37
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ti	230 – 270

Размеры образовавшихся частиц определялись с использованием анализатора размеров частиц по динамическому рассеянию света – Horiba LB-550. Данный анализатор предназначен для измерения частиц в диапазоне от 3 нм до 6 микрон. Гистограммы распределения частиц по размерам для медной мишени представлены на рис. 1. Приведены усредненные значения, рассчитанные на

Формы частиц исследовались с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ). Для этого капля раствора наносилась на предметное стекло с использованием капилляра с внутренним диаметром 5 мкм, после чего жидкость выпаривалась в муфельной печи. Результаты исследования представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в процессе испарения капли происходит активная миграция частиц из центра к краям, что вызвано действием капиллярных сил,

Таким образом, на размеры синтезируемых частиц влияют как интенсивность лазерного воздействия с учетом длительности импульса, так и свой-

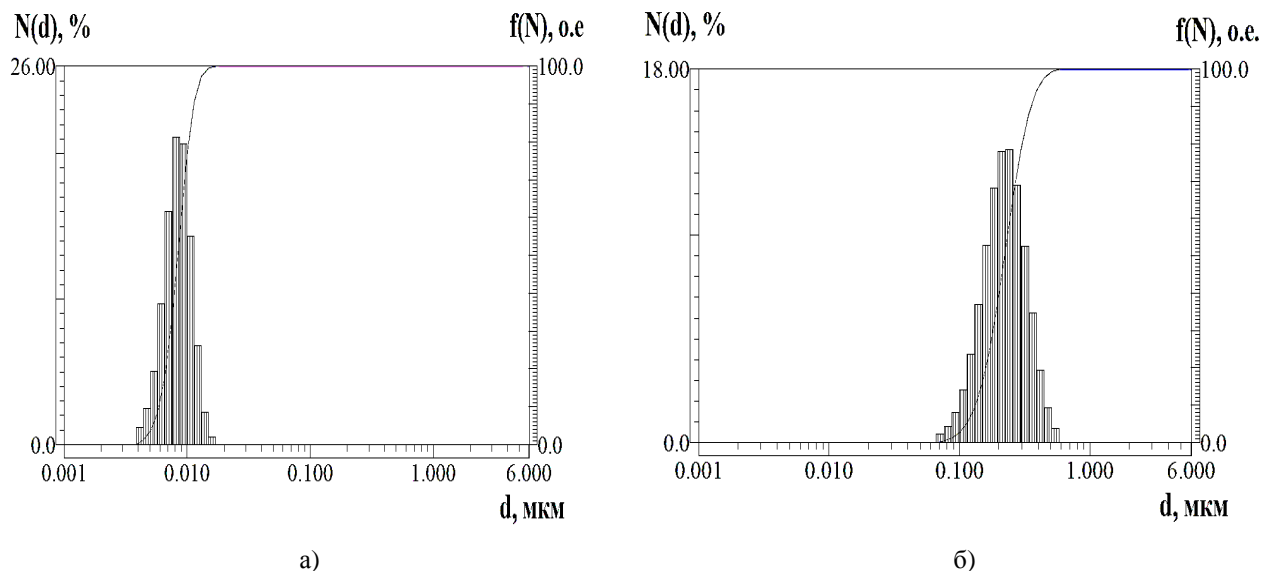


Рис. 1. Диаграмма распределения медных частиц: а – в глицерине; б – в этаноле

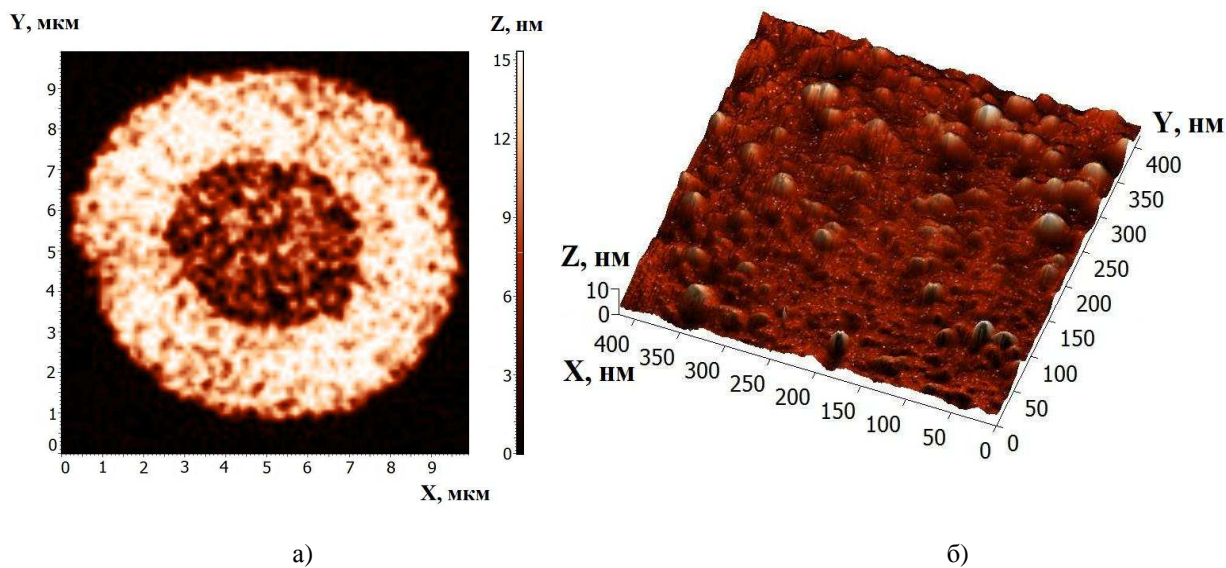


Рис. 2. АСМ-изображения области лазерного осаждения частиц меди: а – структура осажденной капли; б – приближение осажденных частиц

граница осажденного слоя достаточно однородна. Такого неравномерного осаждения частиц можно избежать, предварительно прогревая подложку [6].

ства самой жидкой среды. Причем использование непрерывного лазерного излучения умеренной интенсивности позволяет получать наночастицы наимень-

ших размеров и представляется наиболее перспективным для дальнейшего применения [7]. Это может быть связано с тем, что при действии более коротких лазерных импульсов изначально в струе продуктов абляции формируются кластеры, которые в дальнейшем только увеличивают свои размеры из-за присоединения кластеров меньших размеров и отдельных частиц. Такое поведение системы в процессе лазерного воздействия можно описать, используя кинетическое уравнение Смолуховского.

### Моделирование процессов лазерной абляции в жидкости

Рассмотрим модель, в рамках которой предполагаем, что действие непрерывного лазерного излучения приводит к локальному тепловому нагреву массивного металлического образца.

Механизм нагрева заключается в поглощении излучения электронами в скин-слое, что приводит к тепловой раскочке атомов кристаллической решетки и как следствие – с поверхности образца начинается миграция наиболее слабо закрепленных атомов.

Математические модели, обычно используемые при описании подобных процессов агрегации и основанные на дискретном уравнении Смолуховского, применимы и для процессов лазерной абляции в жидкостях [8]. При этом предполагалось, что дисперсная система пространственно однородна и в начальный момент времени имеются агрегаты различной массы, кратной массе одной частицы  $m$ . Считаем, что если агрегат состоит из  $k$  частиц, то его масса  $m_k$ . Под действием броуновских флуктуаций агрегаты сближаются,

сталкиваются и с некоторой вероятностью слипаются, образуя новые частицы с массой, равной сумме масс столкнувшихся частиц. Дисперсная система предполагается настолько слабоконцентрированной, чтобы можно было рассматривать лишь парные столкновения, а тройными и более высокого порядка – пренебрегаем. Также предполагалось, что на вероятность сближения, столкновения и слипания двух агрегатов мало влияет наличие других агрегатов. Парные столкновения могут приводить к образованию агрегата из  $k$  частиц, если сталкиваются и слипаются агрегаты из  $k-p$  и  $p$  частиц, но могут способствовать и уходу агрегата из класса  $k$ -частичных, если он слипается с агрегатом из  $p$  частиц [8, 9].

Таким образом, кинетическое уравнение Смолуховского может быть представлено в виде, в котором введены положительные и отрицательные источники:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{k-1} K(k-p, p) n_{k-p} n_p - \sum_{p=1}^{k-1} K(k, p) n_k n_p,$$

где  $K(k-p, p) = K(p, k-p)$  – ядро кинетического уравнения коагуляции, соответствующее вероятности столкновения и слипания агрегатов из  $k-p$  и  $p$  частиц, что определяется микрофизикой движения и взаимодействия агрегатов в дисперсионной фазе [8, 9].

Система уравнений представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений относительно концентраций частиц  $n_k$  с начальными

условиями – начальными концентрациями, которые задаются в виде случайных чисел, распределенных либо равномерно, либо по нормальному закону.

Для описания парных взаимодействий нами использовалось ядро  $K(k, p) = (k + p) (k^{2/3} + p^{2/3})$  [9], позволяющее описывать броуновское движе-

Важное качественное отличие (рис. 3, а и 3, б) позволяет говорить о значительном влиянии темпа и режима нагрева образца и времени воздействия. Можно предположить, что уменьшение времени воздействия напрямую связано с особенностями формирования наноструктур в наших экспериментах.

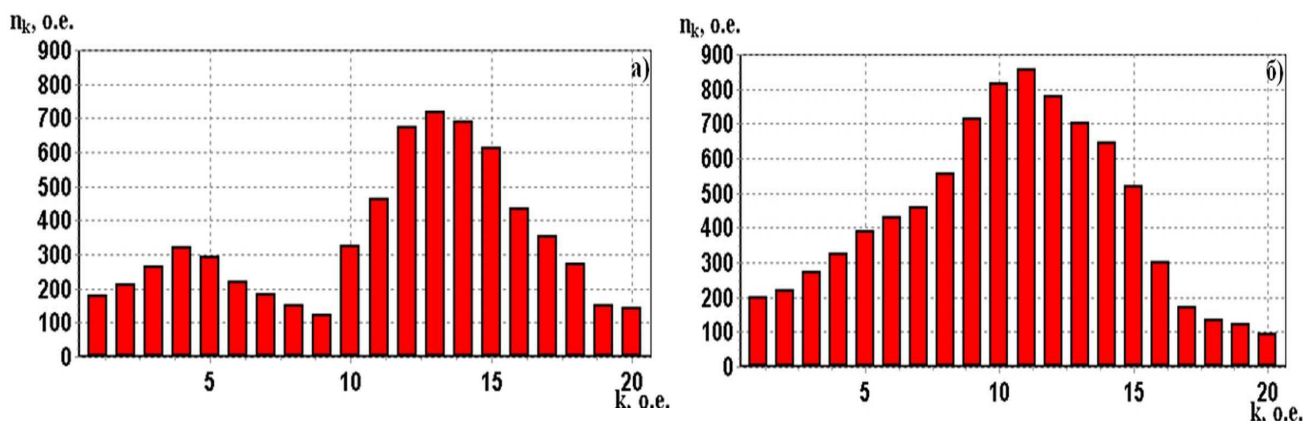


Рис. 3. Гистограммы распределения  $k$ -мерных агрегатов для  $t = 0,1$  для начального равномерного распределения концентраций (а) и нормального (б)

ние агрегатов. Система уравнений решалась методом Адамса [9] на отрезке  $t = [0;1]$  с шагом  $h = 0,01$ .

Из рис. 3 видно, что характер распределения концентраций частиц во времени существенно зависит от начального распределения частиц; максимальная концентрация наблюдается в диапазоне условных размеров от 10 до 15. С увеличением расчетного времени гистограммы локализуются относительно максимумов; при этом количество одномеров начинает существенно возрастать, а  $k$ -мерные агрегаты размерами более 15 распадаются, и столь существенного различия гистограмм далее не наблюдается.

Полученные результаты не описывают полностью все разнообразие эффектов при воздействии лазерного излучения. В частности, в модели не учитывается возможность повторного воздействия лазерного излучения, возникающие конвективные движения жидкости, изменение вязкости жидкой среды в процессе лазерного нагрева. Но полученные результаты дают корректное представление о развитии процесса синтеза наночастиц и качественно совпадают с экспериментальными.

### Заключение

В данной работе с помощью метода лазерного синтеза наночастиц при

абляции твердых материалов, помещенных в жидкость, исследованы возможности управляемого получения микро- и наночастиц в различных условиях. Анализ распределения размеров полученных частиц после лазерного воздействия показал, что наиболее перспективным для синтеза металлических наночастиц является использование в качестве жидкой среды глицерина в условиях непрерывного лазерного воздействия, что позволяет получать частицы со средним размером 10 – 30 нм. Такое управляемое наноструктурирование материалов представляет интерес для новых физических принципов создания устройств для фотоники (периодические структуры/фотонные кристаллы, градиентные материалы, тонкие прозрачные пленки и т.д.). Для их получения будут развиты новые методы осаждения, основанные на методах капельного и лазерного осаждения металлических частиц.

### **Библиографические ссылки**

1. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига, 2006. 592 с.
2. Симакин А. В., Воронов В. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды института общей физики им. А. М. Прохорова. Т. 60. 2004.
3. Казакевич П. В., Воронов В. В., Симакин А. В. и др. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // Квантовая электроника. Т. 34. № 10. 2004. С. 951 – 956.
4. Кругляков П. М., Хаскова Т. Н. Физическая и коллоидная химия. М. : Высш. шк., 2007. С. 319.
5. Морозов Ю. Г., Белоусова О. В., Кузнецов М. В. Получение наночастиц никеля для каталитических применений // Неорганические материалы. Т. 47. № 1. 2011. С. 41–46.
6. Молчанов С. П., Лебедев-Степанов П. В., Алфимов М. В. Влияние температуры подложки на самосборку частиц в испаряющейся капле коллоидного раствора // Российские нанотехнологии. Т. 9 – 10. № 5, С. 61 – 66.
7. Антипов А. А., Аракелян С. М., Емельянов В. И. и др. Образование ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при воздействии непрерывного лазерного излучения на пленки РbТе // Квантовая электроника. 2011. № 41 (8). С. 735 – 737.
8. Булгаков А. В., Булгакова Н. М. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск : Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
9. Галкин В. А. Уравнение Смолуховского. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2001. 336 с.

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОКОНТАКТОВ КЛАСТЕРНОГО ТИПА

*Приведены результаты экспериментов по формированию металлических микроконтактов с использованием метода лазерного осаждения наночастиц из растворов. Проведены исследования свойств проводимости сформированных контактов в зависимости от их морфологических свойств. Описание структуры контакта дается с позиции фрактальной геометрии. При этом выявленные закономерности носят общий характер и универсальны для твердотельных наноструктур из металлов и полупроводников.*

### Эксперимент

Для формирования микроконтактов использовался метод лазерного осаждения металлических наночастиц из коллоидных систем на твердую диэлектрическую подложку, который позволяет формировать протяженные массивы наночастиц кластерного типа с управляемой морфологией [1 – 3]. Характерные размеры осаждаемого массива наночастиц варьировались от 5 до 60 мкм в поперечном направлении и произвольной длины в продольном (от 5 мкм) с толщиной (высотой) осаждаемой структуры от 200 нм до 10 мкм (с шероховатостью соответственно от 5 до 500 нм). В коллоидном растворе присутствовали наночастицы никеля Ni со средними размерами 10, 25, 50, 100 нм (по одному размеру в каждом эксперименте). Выбор данного материала обусловлен тем, что, обладая свойствами металлов платиновой группы, в настоящее время он все более активно используется в устройствах наноэлектроники благодаря существенному изменению физических свойств при переходе в наноструктурированное состояние.

На рис. 1 представлено полученное с помощью атомно-силового микроскопа АСМ-изображение осажденного протяженного массива наночастиц никеля из коллоидного раствора (на основе глицерина) на поверхность стеклянной/кварцевой подложки (с начальным размером частиц в коллоиде 100 нм). Осаждение осуществлялось с использованием лазерного комплекса на основе иттербиевого волоконного лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм) с длительностью импульсов 100 нс, частотой следования

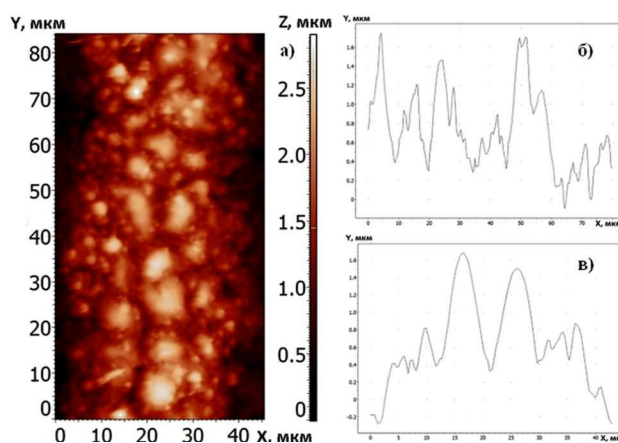


Рис. 1. АСМ-изображение осажденного протяженного массива наночастиц никеля (диаметр частиц в коллоиде 100 нм): а – двумерное изображение; б – продольный профиль; в – поперечный профиль



импульсов 20 кГц и средней мощностью 2,5 Вт; диаметр лазерного пучка – 40 мкм.

Коллоидный раствор наночастиц наносился на поверхность стеклянной подложки тонким слоем толщиной до 1 мкм. Формирование массива наночастиц на поверхности подложки (зернистая его структура) – область осаждения – осуществлялось сканированием лазерного пучка (дважды вдоль одного и того же направления) со скоростью 0,6 мм/с. Сформированный массив наночастиц имел протяженность 100 мкм, средний поперечный размер 40 мкм, среднюю высоту 1,8 мкм и шероховатость 27 нм. С уменьшением размеров наночастиц изменялись средняя высота осажденного массива наночастиц до 200 нм и шероховатость до 5 нм (для наночастиц с начальными размерами 10 нм в коллоиде). Для осаждения частиц с меньшими размерами уменьшалась средняя мощность лазерного излучения, в этом случае дополнительным управляющим фактором становится концентрация раствора. Как видно из рис. 2 при увеличении концентрации формируются кластеры типа «цветная капуста», типичные для процесса осаждения кристаллического никеля. Такой способ управления осаждением представляется перспективным для развития в дальнейшем новых способов формирования микроконтактов с изменяемыми электрофизическими свойствами.

### **Фрактальная модель и обсуждение**

Полное электросопротивление  $R$  образовавшегося в неоднородной структуре микроконтакта (для электропроводности по его продольной длине, вдоль которой прикладывается поле  $\vec{E}$ )

может быть рассчитано для случая, когда характерная длина резисторного участка определяется длиной свободного пробега электрона согласно соотношению [2,4]

$$R = \frac{16\rho^\infty\lambda^\infty}{\pi d^2} \left(1 + \frac{L}{d} + \frac{d}{\lambda^\infty}\right), \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр контакта,  $\lambda^\infty$  – длина свободного пробега электронов в массивном материале,  $\rho$  – удельное электросопротивление контактирующих частиц материала,  $L$  – длина микроконтакта.

Получаемые в нашем эксперименте наноструктуры находятся на границе применимости соотношения (1), поскольку микроконтакт состоит из наночастиц с диаметрами, приближающимися к длине свободного пробега электрона в материале (~10 – 100 нм), т.е. считаем, что внутри каждой наночастицы электрон может двигаться бесстолкновительно [5]. При этом ток в данной системе соприкасающихся наночастиц будет протекать только через поверхности соприкосновения площадки с площадью, стремящейся к нулю.

Таким образом, речь идет об образовании множества продольных каналов для протекания тока, что существенно затрудняет поперечное распространение тока (нет целостного/однородного поперечного сечения для участка цепи проводника). В этом случае для оценки полного электросопротивления микроконтакта необходимо модифицировать интегральное выражение закона Ома для участка цепи, из которого выведена и форма (1).

Расчет электросопротивления для неоднородного по поперечному сечению участка цепи определяется интегральным соотношением

$$R = \int_1^2 \rho \frac{dl}{S}, \quad (2)$$

где  $\rho$  – удельное электросопротивление материала;  $S$  – площадь поперечного сечения, пределы интегрирования определяют выбранную длину проводника  $l$  (она может быть сравнимой с длиной свободного пробега электрона, что определяется характерными размерами кластера/наночастиц).

Для проводящего слоя, подобного представленному на рис. 2, использование соотношения (2) не вполне корректно, поскольку наблюдаемый рельеф возникающей зернистой структуры не является всюду дифференцируемой функцией и при получаемых характерных размерах протяженных массивов наночастиц размерные эффекты начинают оказывать существенное влияние на проводимость материала.

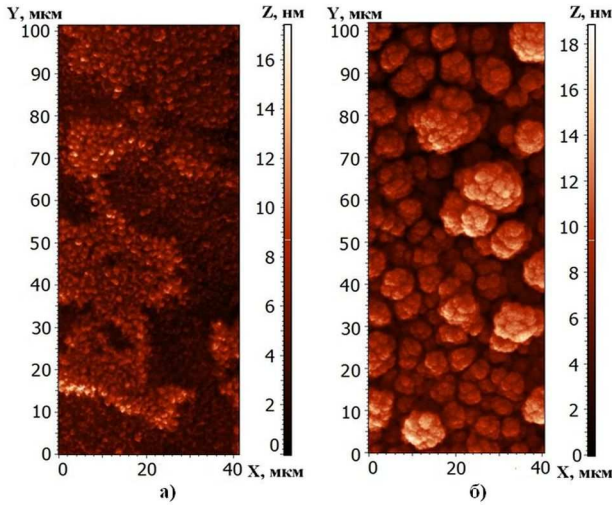


Рис. 2. АСМ-изображения протяженных массивов наноструктур, получаемых на поверхности стеклянной подложки в процессе лазерного осаждения; средняя мощность  $P = 2$  Вт, скорость сканирования  $1,5$  мм/с: а – концентрация частиц в коллоиде  $10^4 \text{см}^{-3}$ ; б – концентрация частиц в коллоиде  $10^6 \text{см}^{-3}$

Для более точного расчета электросопротивления в данном случае требуется перейти от интеграла (2) к сумме

$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \rho \frac{l_i}{S_i}, \quad (3)$$

где  $l_i$  – длина и  $S_i$  – площадь поперечного сечения  $i$ -го зерна.

Очевидно, что общая длина проводящего участка будет зависеть от точности проводимых измерений (количества точек в измеряемой области). Поэтому вместо суммирования по элементам участка цепи можно оценить общую длину характерного продольного профиля осажденного слоя, вдоль которого распространяется ток, используя методы фрактальной геометрии:

$$L = l_{\pi} \left( \frac{L_0}{l_{\pi}} \right)^D, \quad (4)$$

где  $L_0$  – длина наблюдаемой кривой по прямой от начальной до конечной точки контактов на проводящей поверхности,  $l_{\pi}$  – длина множества покрытия (расстояние между соседними измерениями),  $D$  – фрактальная размерность наблюдаемого осредненного рельефа вдоль продольного направления, рассчитанная по методу, предложенному нами в работе [6].

Использование атомно-силового микроскопа (АСМ) позволяет провести достаточно точные измерения данных параметров; расстояние между точками будем определять как  $l_{\pi}$ , общая длина измеряемой области –  $L_0$ .

Аналогичным образом учитывается изменение площади поперечного сечения покрытия

$$S = S_{\pi} \left( \frac{S_0}{S_{\pi}} \right)^{2-D_1}, \quad (5)$$

где  $S_{\pi}$  – площадь минимального элемента покрытия,  $S_0$  – площадь эллипса, в который вписан усредненный рельеф поперечного среза,  $D_1$  – фрактальная размерность границы поперечного среза проводящего участка на поверхности подложки.

С учетом соотношений (2) – (5) можно перейти к модифицированному соотношению для расчета электросопротивления участка цепи с фрактальным рельефом

$$R = \rho \frac{l_n \left(\frac{L_0}{l_n}\right)^D}{s_n \left(\frac{S_0}{s_n}\right)^{2-D_1}}. \quad (6)$$

Таким образом, при измерении электросопротивления в наноструктурах необходимо учитывать изменение значения сопротивления в зависимости от морфологии полученного в процессе лазерного осаждения поверхностного нанослоя.

Внесенные поправки – соотношение (6) – будут существенными в том случае, когда в системе реализуются микроконтакты, и величина шероховатости поверхности осажденного слоя начинает оказывать существенное влияние на сопротивление участка материала в целом. Изменение значений фрактальных размерностей, являющихся управляемыми параметрами задачи, в общем случае должно приводить и к изменению величины электрического сопротивления. Необходимо отметить, что точность определения фрактальной размерности будет существенно влиять на величину рассчитываемого по формуле (6) значения сопротивления. Для повышения точности расчета величин  $D$  и  $D_1$  измерения на атомно-силовом микроскопе проводились с разрешением 1000 измеряемых точек на 10 мкм, что позволило определять значение фрактальных размерностей с точностью до второго знака после запятой.

Использование соотношения (6) с рассчитанными по данным эксперимента значениями фрактальных размерностей  $D = 1,11$  и  $D_1 = 1,29$  дает значение электросопротивления заданного участка 16,03 Ом для исследуемых кластерных структур атомарного Ni.

Измеренное в эксперименте значение электросопротивления того же участка с использованием измерителя электросопротивления RMS-EL-Z дает значение  $15,37 \pm 0,61$  Ом. Точность данного измерения электросопротивления определяется усреднением по близким (случайным – при многократных измерениях) точкам контакта датчика/иглы измерителя электросопротивления и исследуемой поверхности (при фиксированном в среднем расстоянии между измеряемыми точками участка цепи). Кроме того, происходит дополнительное усреднение в локализованной точке по поперечному сечению конца измерительной иглы измерителя электросопротивления. Оба эти фактора определяют фактическую точность измерения.

При сохранении тех же макоразмеров наноструктуры Ni, но с увеличением шероховатости поверхности за счет движения лазерного пучка с большей скоростью удалось добиться получения структуры с  $D = 1,21$  и  $D_1 = 1,24$  величина электросопротивления в соответствии с соотношением (6) увеличивается и составляет 23,61 Ом. В этом случае при прямом измерении значение сопротивления получается  $R = 24,79 \pm 0,81$  Ом. Таким образом, при значительном повышении шероховатости поверхности, когда фрактальные размерности наноструктур могут стремиться к 2, будет наблюдаться существенное увеличение сопротивления. Это препятствует формированию однородных каналов электрического тока внутри материала.

Отличие в значениях величин электросопротивления, рассчитанных в соответствии с (6) и непосредственно измеренных, определяется (кроме влияния аппаратной функции измерителя и

качеством электроконтакта) как выбранной процедурой усреднения профиля осажденного слоя, так и влиянием размера наночастиц (рис. 3).

Кроме того, физическая причина таких различий может быть связана с проявлением эффекта квантования контактанса.

Полученная тенденция к уменьшению сопротивления в подобных кластерных наноструктурах делает перспективным получение проводящих контактов со свойствами, близкими к сверхпроводникам при комнатной температуре.

Очевидно, что размер частиц, используемых для формирования микроконтакта, будет существенно изменять величину электрического сопротивления. Такую зависимость можно выявить, изготавливая и осаждавая коллоидные системы из наночастиц различного размера. Однако однозначное сравнение результатов затруднительно, т.к. с уменьшением размеров наночастиц уменьшается и шероховатость контакта, а также сама фрактальная размерность. Тем не менее, можно определить общую закономерность. Результаты наших измерений представлены на рис. 3.

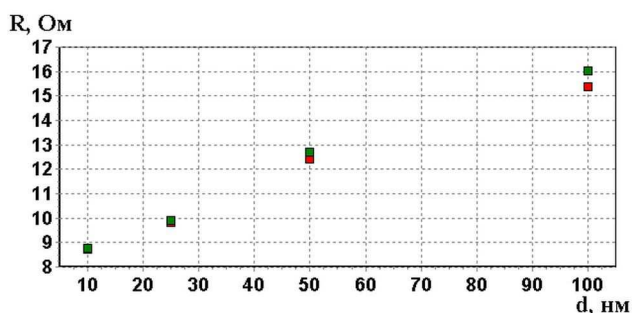


Рис. 3. Зависимость электросопротивления  $R$  от диаметра  $d$  образовавшихся на проводящей поверхности наночастиц кластеров атомарного Ni. Красные маркеры – непосредственно измеренные значения, зеленые – рассчитанные с помощью АСМ-измерений в соответствии с соотношением (6)

Как видно из данной зависимости (см. рис. 3) управлять электросопротивлением осажденного нанослоя можно, используя не только непосредственное изменение шероховатости поверхности за счет условий лазерного эксперимента, но и размера осаждаемых на подложку наночастиц. Важно, что с уменьшением размера наночастиц значения сопротивления, полученные с помощью соотношения (6), приближаются к непосредственно измеряемым величинам.

Этот факт, связанный с лучшей применимостью фрактальных подходов к наноструктурам с малыми размерами наночастиц, требует введения дополнительного корректирующего члена в выражение (6). Процедуру можно выполнить феноменологически, основываясь на требовании совпадения экспериментальных значений с вычисленными с помощью соответствующего подгоночного параметра.

В заключение отметим, что в любом случае расчетные значения  $R$  будут чувствительны к точности собственно полученных значений фрактальных параметров –  $D$  и  $D_1$ . Эта точность сама зависит от выбранной процедуры оценки этих параметров [6]. В данном случае достаточен был расчет значений  $D$  и  $D_1$  до второго знака после запятой (дальнейшее уменьшение шага расчета существенно не меняло степени совпадения на рис. 3 значений  $R$  – рассчитанных и измеренных).

## **Заключение**

В данной работе предложен способ оценки сопротивления микроконтакта на основе подходов фрактальной геометрии. Показано, что предлагаемый подход позволяет направленным образом изменять свойства электропроводности в зависимости от управляемой лазерным излучением морфологии осажденного слоя. При этом необходимо учитывать диаметр осаждаемых на подложку наночастиц, площадь контактных поверхностей и др. Влияние этих факторов носит общий характер и универсально для рассматриваемых металлических и полупроводниковых наноструктурированных материалов. Дальнейшие исследования представляют особый интерес в связи с вопросами проявления в таких структурах макроскопических квантовых эффектов электропроводности при комнатных температурах.

## **Библиографические ссылки**

1. Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В. и др. Способ лазерного осаждения наночастиц из растворов. Патент РФ № 2433948, приоритет от 28.07.2010 г.
2. Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В. и др. Осаждение металлических наночастиц из коллоидных растворов импульсно-периодическим лазерным излучением // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 200 – 205.
3. Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В. и др. Формирование протяженных массивов наноструктур при осаждении металлических наночастиц из коллоидных растворов импульсно-периодическим лазерным излучением // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 3. С. 4 – 8.
4. Караев А. К. Электрическое сопротивление микроконтактов толсто-пленочных резисторов в режиме перехода от теплового к баллистическому движению электронов в контактной зоне // Приборостроение и радиоэлектроника. 2006. № 4. С. 62 – 63.
5. Глазман Л. И., Лесовик Г. Б., Хмельницкий Д. Е. и др. Безотражательный квантовый транспорт и фундаментальные ступени баллистического сопротивления в микросужениях // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 218 – 220.
6. Аракелян С. М., Быков В. А., Кутровская С. В. и др. Использование методов фрактальной геометрии для анализа морфологических свойств и управления качеством получаемого информационного массива по результатам измерений наноразмерных объектов с использованием атомно-силового микроскопа // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 4. С. 8 – 13.

А.А. Кузнецов, Н.Г. Конопасов

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ РАБОТЕ МЕТЕОТРОНА V

*Приведены основание и описание двух серий полевых экспериментов по регистрации вариаций напряженности электрического поля при воздействии на пограничный слой атмосферы нагретой бездымной вертикальной струи метеотрона V. Показаны характеристики антенных устройств регистрации вариаций E-составляющей электромагнитного поля в диапазоне частот 0,01 – 40 Гц. По данным статистической и спектральной обработки сигналов с применением среднегеометрического показано, что влияние нагретой струи на локальное естественное электрическое поле имеет инерционный характер.*

Естественные восходящие потоки в атмосфере являются первопричиной чрезвычайно энергоемких процессов образования кучевых и грозовых облаков, ураганов и смерчей, сопровождающихся в той или иной степени электрическими явлениями. Поэтому изучением электричества приземного слоя занимаются давно и основательно – от исследования атмосферных помех до искусственного вызывания молниевых разрядов. Известны опыты по стимулированию развития облаков и процессов каплеобразования с измерениями метеоэлементов, интенсивности осадков, фото- и кинографированием. Однако сведения об измерениях электрических полей при этом крайне скудны.

Экспериментальная тепловая установка метеотрон V обладает мощностью 400 МВт, сравнимой с солнечной энергией, поступающей в секунду на 1 км<sup>2</sup> земной поверхности [1, 2]. Резонно ожидать, что развитие тепловой струи в атмосфере будет также сопровождаться электрическими явлениями.

Основанием этой гипотезы могут служить известные механизмы возмущения локального электрического поля [2 – 4]:

1. Тепловая струя содержит области некомпенсированных зарядов, которые в турбулентной струе непрерывно перемещаются, ускоряются и разрушаются. В результате этого возникает собственное электрическое поле струи, аддитивно сопряженное с естественным электрическим полем.

2. Область струи по своим физическим параметрам (температуре, химическому составу, электропроводности, диэлектрической проницаемости и влажности) сильно отличается от параметров окружающей атмосферы, что должно вызывать «деформацию» силовых линий электростатического поля Земли с изменением характера вариаций напряженности локального электрического поля.

3. Мультипликативное воздействие газодинамических колебаний

струи на свойства трассы распространения электромагнитных волн, принимаемых аппаратурой.

4. Восходящий поток воздействует на метеоусловия, которые в значительной степени определяют характер вариаций электрического поля Земли в КНЧ диапазоне.

Для проверки гипотезы была проведена серия экспериментов по регистрации электрического поля измерительными каналами 1 – 4 (см. таблицу)

в периоды до включения, во время работы и после выключения тепловой установки. При соответствующих метеоусловиях дальнобойность активного участка струи была 250 – 300 м, а диаметр на высоте 100 м – около 60 м. Антенны измерительных каналов находились от центра установки на различных расстояниях – 1-го канала на расстоянии 140 м, 2-го – 90 м, 3-го – 50 м, 4-го – 30 м.

Характеристики антенных устройств регистрации вариаций  $E$ -составляющей электромагнитного поля в диапазоне частот 0,01 – 40 Гц [5]

Канал	Антенна	Конструктивные особенности, размеры антенны	Количество и тип изоляторов	Емкость $C_A$ , пФ	Входной блок	Регистратор
1	Вертикальная штыревая	Труба из нержавеющей стали ( $d = 38$ мм, $h = 1$ м) на пропитанной креозотом опоре ( $h_{эф} = 2,4$ м)	один АФ-6/375 с гидрофобным покрытием (ГФП)	20	У1-7	УСЧ 8-03
2	Горизонтальная	Стальная труба ( $d = 60$ мм, $l = 5$ м) на деревянной опоре ( $h_{эф} = 2$ м)	два АФ-6/375 с ГФП	85	ЭД-05М	УСЧ 8-03
3	Пирамидальная	Трехгранная пирамида из стальных труб с $d = 57$ мм высотой $h = 4$ м	три ПФ-6Б с ГФП	300	УПТ с ВП	УСЧ 8-03
4	Вертикальная штыревая	Стальная труба с антикоррозийным покрытием ( $d = 40$ мм, $h = 4,5$ м) на стальной мачте ( $h = 15$ м)	один фарфоровый с ГФП	49 расч.	ЭМ-8	УСЧ 8-03
6	Горизонтальная 3-лучевая	Три стальные оцинкованные трубы ( $l_1 = 3,45$ м; $l_2 = 3,57$ м; $l_3 = 3,45$ м, $d = 57$ мм), расходящиеся лучами под углом $120^\circ$ на опорах высотой $h = 2,5$ м	четыре ПФ-6Б с ГФП	156	УПТ с ВП	УСЧ 8-03

На рис. 1, *a* видно, что ближний канал 4 отчетливо регистрирует увеличение амплитуды и изменение качества

Спектр плотности мощности (рис. 2, *a*), рассчитанный с учетом передаточной характеристики приемного канала

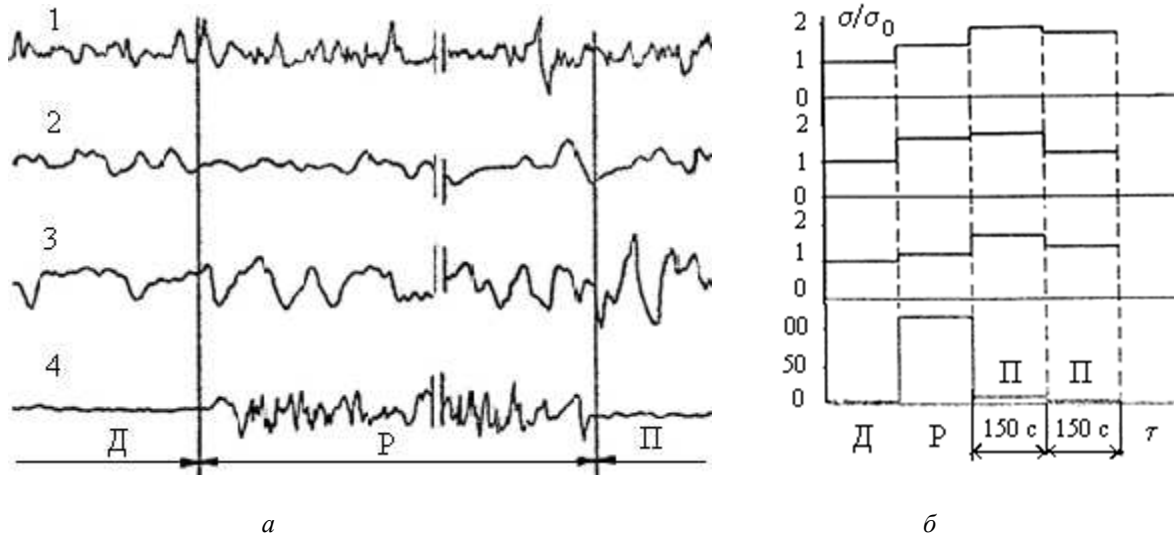


Рис. 1. Компьютерная версия диаграммы вариаций напряженности электрического поля (*a*) и соответствующая динамика нормированной дисперсии (*б*) по каналам записи 1 – 4

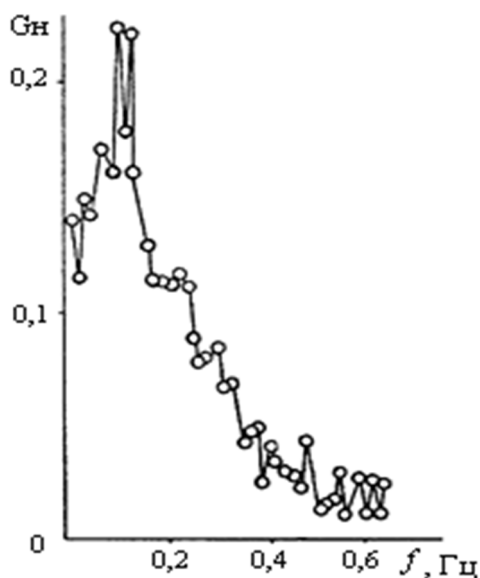
вариаций напряженности электрического поля. По другим каналам изменения менее существенные. Для статистической обработки были взяты участки диаграммы до работы Д, во время работы Р и после работы метеотрона П длительностью по 150 с. По этим участкам была проведена оценка динамики дисперсии (рис. 2).

По ближнему к установке каналу 4 дисперсия во время работы возрастала в 115 раз. По остальным каналам происходило монотонное увеличение дисперсии, которое продолжалось в течение 150 с и после выключения установки. В последующий интервал времени (150 с) дисперсия сигнала спадала.

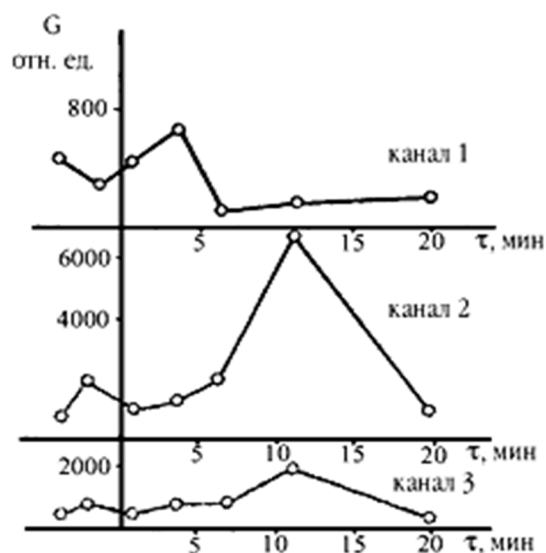
4 в интервале частот  $0,01 \div 0,5$  Гц, обусловлен только воздействием струи, так как в этом случае отношение амплитуд сигнал/шум не менее 10. Вероятно, наличие в спектре максимума на частоте  $(0,08 - 0,1)$  Гц связано с газодинамическими поперечными пульсациями струи на инфразвуковых частотах [1, 2]. Для частоты 0,04 Гц представлена динамика спектральной мощности на рис. 2, *б*.

Процесс воздействия нагретой струи на естественное электрическое поле носит инерционный характер с временем запаздывания, исчисляемым минутами (рис. 1, *б*; 2, *б*), и может служить оценкой времени жизни термика, образующегося при прерывании нагретой электрически заряженной струи выключением установки.





а



б

Рис. 2. Спектр вариаций напряженности по регистрации каналом 4 (а) и временной ход спектральной плотности мощности на частоте 0,04 Гц для каналов 1, 2 и 3 (б)

Другая серия опытов по регистрации электрических полей была проведена в системе единого времени двумя пунктами – стационарным (см. выше) и передвижным на расстоянии 14 км к востоку от установки. Серия состояла из пяти опытов, в каждом из которых время работы установки составляло 10 мин, а перерыв между включениями – 50 мин. Результаты, полученные при регистрациях измерительными каналами 1 – 4 стационарного пункта, оказались идентичными вышеприведенным. В области передвижного пункта работали 1, 2 и 6-й каналы регистрации (см. таблицу).

По диаграммам реализаций сигналов отдельных каналов передвижного пункта выделение характерных моментов времени работы установки оказа-

лось затруднительным. Чтобы определить, нарушает ли стационарность помеховой обстановки в месте приема включение установки метеотрон, производилось вычисление среднегеометрического по всем опытам и каналам записей. Среднегеометрическое значение определялось в форме синхронного произведения отклонений пера самописца по всем каналам во всех опытах

$$\Pi = \frac{\prod_1^5 l_1 \times \prod_1^5 l_2 \times \prod_1^5 l_3}{15},$$

где  $\prod_1^5$  – произведение по пяти опытам;  $l_1, l_2, l_3$  – отклонение пера самописца при регистрации напряженности электрического поля.

После зажигания топливовоздушной смеси и начала работы метеотрона (момент отмечен стрелкой с абсциссой

240 с) в интервале времени 1 – 2,2 с отмечалось резкое импульсное увеличение среднегеометрического (рис. 3), означающее нарушение стационарности в помеховой обстановке. В последующий период наблюдалось заметное снижение общего уровня помехи по всем каналам. Предположительно такой результат может быть объяснен эффектом шунтирования электрически заряженной струей области тропосферы сгущением в этой области линий плотности атмосферных токов и соответствующего уменьшения этих токов в окружающих областях.

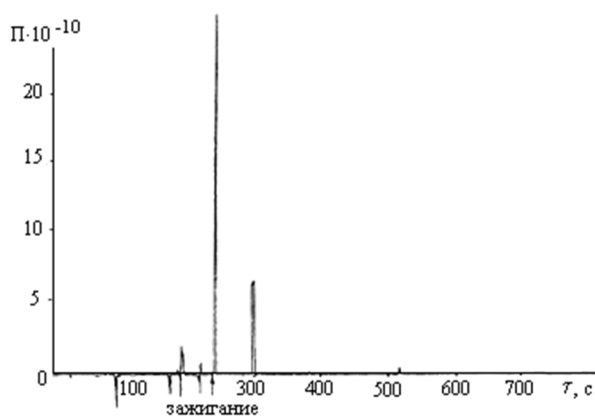


Рис. 3. Синхронное произведение вариаций напряженности, зарегистрированных измерительными каналами передвижного пункта

### Выводы

Процесс воздействия нагретой струи на естественное электрическое

поле носит инерционный характер с возможным механизмом шунтирования вариаций напряженности.

### Библиографические ссылки

1. Кузнецов А. А., Бухарова О. Д. Динамика макропроцессов в пламени и нагретой струе // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 1. С. 35 – 41.
2. Кузнецов А. А. Исследование тепло- и электрофизических свойств мощной тепловой струи: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Одесса: ОГУ, 1988. 189 с.
3. Александров М. С. и др. Флуктуации электромагнитного поля Земли в диапазоне СНЧ. М. : Наука. 1972. 196 с.
4. Кунин В. Н., Александров М. С., Конопасов Н. Г. и др. Эффекты, возникающие при приеме электромагнитного поля вблизи мощной тепловой струи. М. : Изв. АН СССР. Сер. Геомагнетизм и аэрномия. 1986. Т. 2. С. 359 – 361.
5. Кузнецов А. А., Конопасов Н. Г. Комплекс антенных устройств для регистрации вариаций напряженности электрического поля при работе установки метеотрон // Антенны. 2010. № 8. С. 44 – 52.

## ВОЗДЕЙСТВИЕ СТРУИ МЕТЕОТРОНА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В ЗЕМЛЕ

*Приведены методики экспериментов, характеристики наземного и подземного каналов, результаты обработки и сравнительного анализа реализаций сигналов вариаций напряженности электрического поля вблизи установки метеотрона, работающей на разных режимах производительности. Показана эффективность использования подземной антенны и предложен основной механизм генерации земных токов.*

Сплошной объем пламени и вертикальная бездымная нагретая струя метеотрона [1] меняют не только характеристики локальных электрических полей, но и условия распространения электромагнитных волн [1 – 3]. С одной стороны, создание в атмосфере электрически заряженных аэрозольных облаков позволяет моделировать в натуральных условиях процессы, происходящие в грозовых облаках и вулканических струях. С другой стороны, экспериментальные исследования взаимосвязи вариаций напряженности электрического поля с газодинамическими пульсациями в струе метеотрона необходимы для изучения газодинамической структуры потоков и струй с возможностью направленного воздействия на помеховую обстановку и изменением условий приема сигнала.

Известно, что электрические колебания, возбуждаемые вынужденно-

конвективными струями реактивных двигателей, связаны с их газодинамическими параметрами [4 – 6]. Для установления такой связи для вертикальных свободных естественно-конвективных струй с малой начальной скоростью были проведены эксперименты по регистрации электрического поля в крайне-низкочастотном диапазоне при работе метеотрона приемными каналами 12 и 13 [7]. Эти регистрирующие каналы принципиально построены по одной блок-схеме, которая состоит из антенного устройства, входного блока, фильтра сетевых помех, усилителя и выходного регистрирующего прибора. Каналы идентичны по своему устройству и характеристикам. Антенна 12-го канала расположена над поверхностью земли на высоте 1,5 м, а 13-го канала – под землей (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Характеристики антенных устройств регистрации вариаций  $E_z$ -составляющей электромагнитного поля в диапазоне частот 0,01 – 40 Гц [7, 8]

Канал	Вертикальная антенна	Конструктивные особенности, размеры вибратора антенны	Количество и тип изоляторов	Емкость $C_A$ , пФ	Входной блок	Регистратор
12	Штыревая наземная	Труба нержавеющей стали диаметром 38 мм и высотой 1 м ( $h_{эф} = 1,5$ м)	1 фторопластовый ФТ-4	20	У5-6	Н3020-3
13	Штыревая подземная	Латунный штырь длиной 1 м в бетонированном колодце глубиной 2 м ( $h_{эф} = -0,5$ м)	1 фарфоровый	20	У5-6	Н3020-3

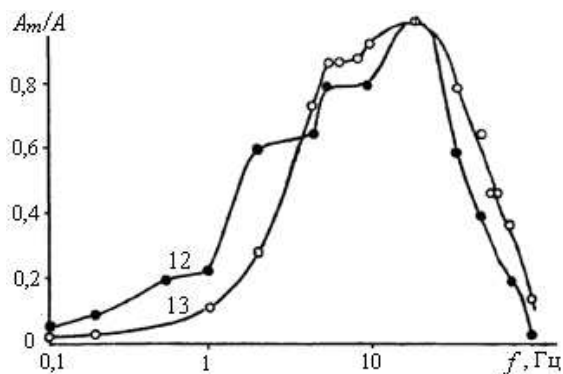


Рис. 1. Частотные характеристики измерительных каналов 12 и 13

На электроды, размещенные в непромерзающих озерах, находящихся на расстоянии 1250 м друг от друга, подавался сигнал с генератора ГЗ-16 на частоте 9 Гц. Амплитуда этого сигнала была модулирована с частотой 1 Гц на глубину до 10 %. При этом через электроды протекал ток 40 – 44 мА [3]. Чтобы исключить сомнения относительно причин, вызывающих изменения сигнала на выходе приемников,

спектр излучения струи искусственно формировался за счет модуляции давления на входе в форсунки частотами 0,1 и 0,7 Гц. Для выявления сетевых связей между измерительной аппаратурой и силовыми агрегатами тепловой установки были проведены регистрации при модуляции давления при распылении топлива без воспламенения. Связь не была обнаружена.

Результаты одной из серий модуляций при горении топлива представлены на рис. 2. Сплошные кривые линии отражают динамику разницы между верхней и нижней огибающей по реализациям подземного (рис. 2, а) и наземного каналов (рис. 2, б).

Модуляция давления на входе в форсунки при горении топлива (рис. 2, в) вызывает изменения электрического поля над и под землей, совпадающие по частоте и фазе с изменением давления. На реализации сигнала подземного канала связь выражена более четко.

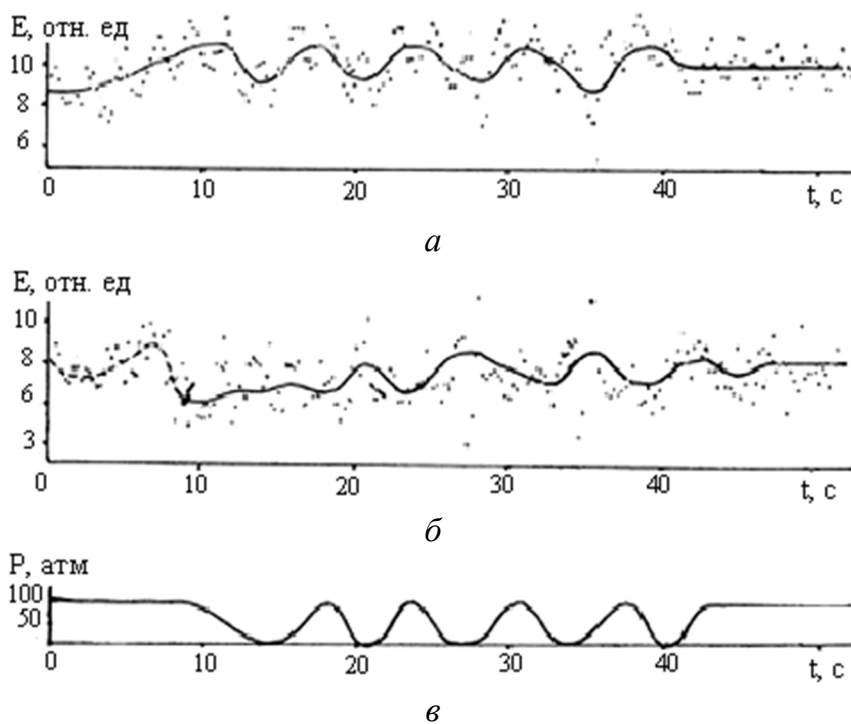


Рис. 2. Вариации электрического поля, зарегистрированные подземным (а) и наземным (б) каналами при постоянном и переменном давлении топлива на входе в форсунки (в)

Аналогичные результаты при модуляции давления топлива без воспламенения представлены на рис. 3. По полученным данным (см. рис. 2 и 3) были проведены оценки среднего значения (М) и дисперсии (Д) до, во время и после окончания модуляции (табл. 2). При работе метеотрона в режиме модуляции дисперсия вариаций напряженности

электрического поля в земле возрастает на порядок при наличии пламени, а после модуляции падает в два раза и ниже постоянного значения дисперсии при отсутствии пламени. Среднее значение напряженности в обоих случаях не зависит от наличия или отсутствия пламени.

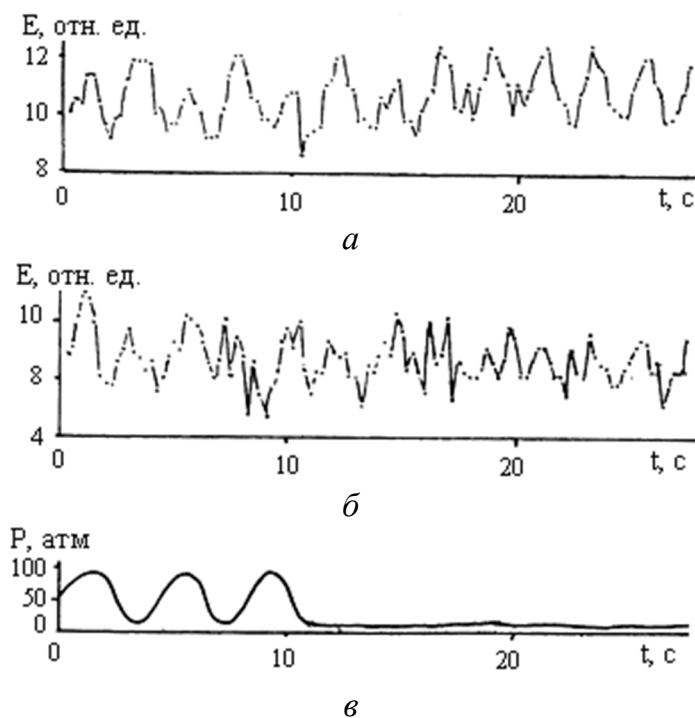


Рис. 3. Вариации электрического поля, зарегистрированные подземным (а) и наземным (б) каналами при изменениях давления топлива на входе в форсунки (в) без воспламенения

Таблица 2

Статистические характеристики вариаций напряженности электрического поля по данным подземного канала при различных режимах работы установки

Режимы работы		До модуляции	Модуляция	После модуляции
Горение топлива	М	9,7	10,5	10,4
	Д	1,4	6,7	0,6
Распыление без зажигания	М	-	10,3	10,8
	Д	-	0,77	0,71

Все полученные реализации сигналов подвергали спектральной обработке (рис. 4).

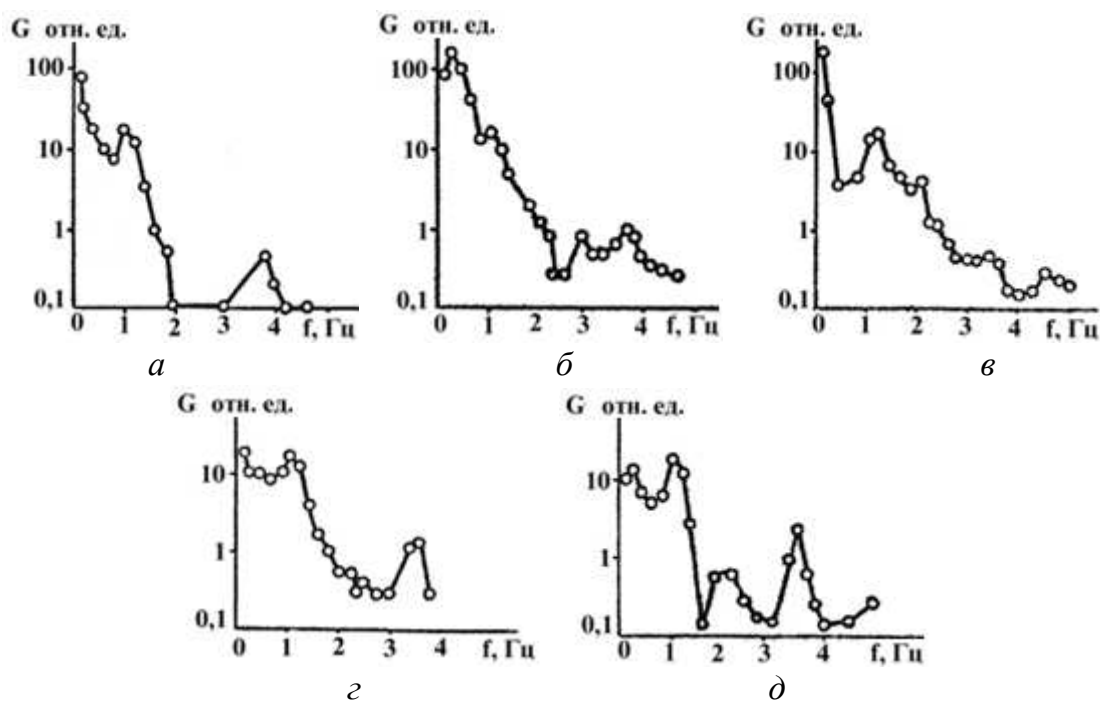


Рис. 4. Спектры плотности мощности вариаций электрического поля под землей: частота модуляции давления топлива 0,3 Гц без воспламенения (а); давление постоянно при горении (б); частота модуляции давления 0,2 Гц при горении (в); спектр помехи до включения метеотрона (з); спектр помехи после выключения метеотрона (д)

## Выводы

Процесс горения топлива слабо влияет на амплитудную составляющую вариаций поля под землей на частоте модуляции. Если при довольно хорошей электропроводности наличие электрического поля в земле связано с возникновением токов, то при работе тепловой установки со струи на землю течет ток, величина которого практически не зависит от наличия пламени, но задана процессом распыления топлива с разделением электрических зарядов и электризацией нагретой струи.

## Библиографические ссылки

1. Кузнецов А. А., Бухарова О. Д. Динамика макропроцессов в пламени и нагретой струе // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 1. С. 35 – 41.
2. Конопасов Н. Г., Кунин В. Н., Кузнецов А. А. и др. Электромагнитное

поле увлажненной тепловой вертикальной струи метеотрона // Физика атмосферы и океана. 1985. Т. 21. № 6. С. 662 – 666.

3. Кунин В. Н., Александров М. С., Конопасов Н. Г. и др. Эффекты, возникающие при приеме электромагнитного поля вблизи мощной тепловой струи. М. : Изв. АН СССР. Сер. Геомагнетизм и аэрономия. 1986. Т. 2. С. 359 – 361.

4. Хомяк Е., Ярославский Ю. Применение измерений ионизационного тока к определению структуры турбулентного пламени // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6. № 3. С. 390 – 400.

5. Шпакович Н. И. К вопросу о переносе электрических зарядов в струях, вытекающих из авиационных ГТД // Аэродинамика. Вып. 8. Ч. 1. Киев, 1973. С. 105 – 108.

6. Ватажин А. Б., Старик А. М., Холщевникова Е. К. Электрическая зарядка частиц сажи в выхлопных струях авиационных двигателей // Механика жидкости и газа. 2004. № 3. С. 34 – 43.

7. Кузнецов А. А., Конопасов Н. Г. Комплекс антенных устройств для регистрации вариаций напряженности

электрического поля при работе установки метеотрон // Антенны. 2010. № 8. С. 44 – 52.

8. Кузнецов А. А. Исследование тепло- и электрофизических свойств мощной тепловой струи: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Одесса : ОГУ. 1988. 189 с.

**Н.И. Дубровин, Т.В. Дубровина**

### **ДИСКРЕТНАЯ ТЕОРЕМА ОСТРОГРАДСКОГО – ГАУССА**

*Доказывается дискретный аналог классической теоремы Остроградского – Гаусса. Применяется для доказательства теоремы Форда-Фалкерсона. Результаты имеют научное, методическое и педагогическое применение.*

Всем математикам и физикам, а также многим инженерам известна классическая теорема Остроградского – Гаусса: поток векторного поля через замкнутую поверхность равен тройному интегралу по объему, ограниченному этой поверхностью, от дивергенции данного векторного поля (см. [1, теорема 23.9]). Оказывается эта теорема имеет существенную связь с другой классической теоремой Форда-Фалкерсона (см. [1, теорема 50.16]), доказанной на столетие позже: максимальный допустимый поток в сети (сеть – ориентированный нагруженный граф с одним источником и одним стоком) равен суммарной нагрузке минимального сечения сети.

Обозначим через  $\text{beg}(e)$  начало ребра  $e$ , а через  $\text{end}(e)$  – его конец.

Рассмотрим ориентированный граф  $G$  с множеством вершин  $V$  и множеством дуг  $E$ . Поток на этом графе назовем отображение  $\phi: E \rightarrow \mathbb{R}$ . Поток можно складывать и умножать на числа покомпонентно. Таким образом, получается действительное линейное пространство  $\mathcal{F}(G)$ , состоящее из всевозможных потоков на орграфе  $G$ . Для вершины  $v$  орграфа с потоком  $(G, \phi)$  определим дивергенцию

$$\text{div}_\phi(v) = \sum_{\text{beg}(e)=v} \phi(e) - \sum_{\text{end}(e)=v} \phi(e).$$

Ясно, что отображение  $\phi \rightarrow \text{div}_\phi v$  линейно (вершина  $v$  – фиксирована):

$$\text{div}_{\phi+\psi}(v) = \text{div}_\phi v + \text{div}_\psi v;$$

$$\text{div}_{\lambda\phi} v = \lambda \cdot \text{div}_\phi v.$$

Среди всех потоков на орграфе  $G$  выделим важное подпространство  $\mathcal{F}_0(G)$  соленоидальных потоков, имеющих нулевую дивергенцию в любой вершине. На наш взгляд, размерность этого подпространства является очень важной характеристикой графа  $G$

$$\text{cycle}(G) := \dim \mathcal{F}_0(G).$$

Примеры. а) Для полного орграфа эта размерность равна  $(n-1)^2$ , где  $n$  – количество вершин. б) Для цикла эта размерность равна единице. в) Для цепи и, более общо, для дерева эта размерность нулевая.

Рассмотрим непустое подмножество  $V_*$  множества вершин  $V$ . Определим границу  $\partial V_*$  этого подмножества как совокупность всех вершин  $v \in V_*$ , смежных с какой-либо вершиной из дополнения  $V/V_*$ .

**Теорема.** Пусть  $\phi$  – поток на орграфе  $G$ , а  $V_*$  – непустое подмножество вершин. Тогда

$$\begin{aligned} & \sum_{\text{beg}(e) \in V_*; \text{end}(e) \notin V_*} \phi(e) - \sum_{\text{end}(e) \in V_*; \text{beg}(e) \notin V_*} \phi(e) = \\ & = \sum_{v \in V_*} \text{div}_\phi v. \end{aligned} \quad (1)$$

Заметим, что в левой части суммирование идет по дугам, инцидентным вершинам, принадлежащим границе  $\partial V_*$ . Тем самым левая часть соотношения (1) есть дискретный аналог потока векторного поля через границу.

Доказательство дискретного аналога теоремы Остроградского – Гаусса алгебраическое и значительно проще непрерывного случая.

Будем считать, что наш орграф без петель (они не вносят никакого вклада в дивергенцию вершины) и без кратных ребер (кратные ребра можно объединить в одно, наделяя его суммарной нагрузкой). Тем самым ребра можно трактовать как пары вершин, первая компонента пары – начало ребра, а вторая – конец. Кроме того, вершины перенумеруем:  $V = \{1, 2, \dots, n\}$ . Обозначим через

$$x_{ij} = \begin{cases} \phi(i, j), & \text{если } (i, j) \in E; \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

В этих обозначениях

$$\text{div}_\phi j = \sum_{i=1}^n x_{ji} - \sum_{i=1}^n x_{ij}.$$

Без ограничения общности можно считать, что  $V_* = \{1, \dots, k\}$ , где  $1 \leq k < n$ . Следующая выкладка завершает доказательство теоремы

$$\begin{aligned} \sum_{v \in V_*} \text{div}_\phi v &= \sum_{1 \leq j \leq k} \text{div}_\phi j = \sum_{1 \leq j \leq k} \left( \sum_{i=1}^n x_{ji} - \sum_{i=1}^n x_{ij} \right) = \\ &= \sum_{1 \leq j \leq k} \left( \sum_{i=1}^k x_{ji} - \sum_{i=1}^k x_{ij} + \sum_{i=k+1}^n x_{ji} - \sum_{i=k+1}^n x_{ij} \right) = \\ &= \sum_{1 \leq j \leq k} x_{ji} - \sum_{1 \leq j \leq k} x_{ij} + \sum_{1 \leq j \leq k} \left( \sum_{i=k+1}^n x_{ji} - \sum_{i=k+1}^n x_{ij} \right) = \\ &= 0 + \sum_{1 \leq j \leq k} \sum_{i=k+1}^n x_{ji} - \sum_{1 \leq j \leq k} \sum_{i=k+1}^n x_{ij} = \\ &= \sum_{\text{beg}(e) \in V_*; \text{end}(e) \notin V_*} \phi(e) - \sum_{\text{end}(e) \in V_*; \text{beg}(e) \notin V_*} \phi(e). \end{aligned}$$

Объясним связь доказанной теоремы с теоремой Форда-Фалкерсона. Пусть  $G$  – сеть, т.е. нагруженный орграф с одним источником  $a$  и одним стоком  $b$ . Нагрузку  $w: E \rightarrow \mathbb{R}$  считаем неотрицательной ( $w(e) \geq 0$  для лю-



бого ребра  $e$ ). Поток  $\phi$  называется допустимым, если а)  $0 \leq \phi(e) \leq w(e)$  для любого ребра  $e$  и б)  $\text{div}_\phi v = 0$  для любой вершины  $v$ , не являющейся источником или стоком. Взяв в качестве множества  $V_*$  источник и применив теорему, сразу получаем равенство:

$$\text{div}_\phi a = \text{div}_\phi b.$$

Напомним, что это число называется величиной потока  $\phi$  и обозначается  $I(\phi)$  (см. [1, гл. 50]).

Далее пусть  $V = V_a \cup V_b$  – разрез орграфа  $G$  (т.е.  $V_a, V_b$  не пусты, не пересекаются и их объединение исчерпывает  $V$ ), а  $\langle V_a; V_b \rangle$  – совокупность ребер с началом из  $V_a$  и концом из  $V_b$ . Тогда, взяв  $V_* = V_a$  и применив теорему, получаем:

$$\begin{aligned} I(\phi) &= \sum_{v \in V_a} \text{div}_\phi v = \sum_{\text{beg}(e) \in V_a; \text{end}(e) \in V_b} \phi(e) - \\ &- \sum_{\text{end}(e) \in V_a; \text{beg}(e) \in V_b} \phi(e) \leq \sum_{\text{beg}(e) \in V_a; \text{end}(e) \in V_b} \phi(e) \leq \\ &\leq w(V_a; V_b) \end{aligned} \quad (2)$$

Теорема Форда-Фалкерсона состоит в том, что

$$\max_{\phi} I(\phi) = \min_{V_a} w(V_a; V_b). \quad (3)$$

Таким образом, неравенство " $\leq$ " в соотношении (3) следует из вышедоказанного.

Докажем обратное неравенство. Пусть  $(V_a; V_b)$  – минимальный разрез и  $I(\phi) < w(V_a; V_b)$ . Построим новую нагрузку орграфа  $G$

$$w'(e) = w(e) - \phi(e).$$

Выбросим все ребра  $e$  такие, что  $w'(e) = 0$ . Получим граф  $G'$ .

Случай 1. В графе  $G'$  есть путь от источника до стока. Тогда имеется ненулевой допустимый поток  $\phi'$  и причем такой, что  $\phi'(e) = w'(e)$  хотя бы для одного ребра. Следовательно,  $\phi + \phi'$  – допустимый поток на графе  $G$ , у которого число ребер  $e$  с условием  $\phi(e) + \phi'(e) = w(e)$  увеличилось по сравнению с потоком  $\phi$ .

Продолжая таким же образом, получаем поток (снова его обозначим  $\phi$ ), для которого не имеет место случай 1.

Случай 2. В графе  $G'$  нет пути от источника до стока. Тогда минимальный разрез графа  $G'$  должен быть нулевым. Действительно, множество вершин  $V_a$ , достижимых из источника, есть собственное подмножество и понятно, что оно определяет нулевой разрез (иначе можно было бы построить путь от источника за пределы множества  $V_a$ ). Тем самым доказано, что  $I(\phi)$  равно суммарной нагрузке некоторого разреза графа  $G$ . Неравенство (2) показывает, что этот разрез обязательно минимален, и поэтому равенство (3) следует.

### Библиографическая ссылка

1. Владимирский Б. М., Горстко А. Б., Ерусалимский Я. М. Математика. Общий курс. СПб, 2002.

## МЕТОД ИТЕРАЦИИ ОГРУБЛЕНИЯ СЛУЧАЙНЫХ ВЕЛИЧИН

*Адаптивные коммуникационные сети с быстроменяющейся топологией являются актуальнейшим предметом исследования в последнее время. Цель работы – предложить алгоритм замены непрерывной случайной величины на дискретную случайную величину с небольшим множеством значений. Этот алгоритм может быть «зашит» в узлы сети с целью формирования маршрутных таблиц.*

В высокодинамичных сетях передачи данных приходится прогнозировать вероятность активности той или иной связи для построения маршрутных таблиц. При этом сканирование сети и изменения топологии сети происходят практически непрерывно (более подробно эта проблема описана в [3] и [4]). Нужно ли так же непрерывно пересчитывать маршрутные таблицы? Нет, не нужно по двум причинам, вторая из которых главная: 1) ежемоментный пересчет маршрутных таблиц требует больших вычислительных ресурсов, в том числе такие ресурсы предполагаются в мобильных узлах сети (а это могут быть весьма скромные по размерам и мощностям приемопередатчики); 2) сканируются фактические значения непрерывных случайных величин, а набор маршрутов (т.е. маршрутная таблица) есть дискретный объект; из этого следует, что малые изменения значений непрерывных величин не могут повлечь изменения маршрутов. Вторая причина может быть интерпретирована и с позиций здравого смысла – на наши «жизненные маршруты» малые изменения в окружающем мире не должны сказываться (в противном случае это свидетельствует о ментальном заболевании индивида). С математической

точки зрения задача заключается в огрублении случайной величины  $X$ , заданной функцией распределения  $F(x)$ . Под термином «огрубление» понимается построение дискретной случайной величины, которая принимает относительно небольшое число значений (порядка десяти) и которая ближе всех отстоит от  $X$  на классе дискретных случайных величин с тем же самым количеством возможных значений. Величину отличия случайной величины от дискретной случайной величины можно измерять в различных метриках. Опишем некоторые из них.

Сначала строго определим процедуру огрубления (см. также [1] и [2]). Пусть  $M$  – натуральное число (предполагается, что  $M$  порядка десяти). *М-огрублением случайных величин* назовем алгоритм  $\Gamma$ , в силу которого случайной величине  $D$  ставится в соответствие дискретная случайная величина  $\Gamma(D)$ , принимающая  $M$  возможных значений  $q_1 < q_2 < \dots < q_M$ .

Алгоритм  $\Gamma$  выбирается так, чтобы обеспечить минимальное отличие  $D$  от  $\Gamma(D)$  в смысле некоторого заданного критерия отличия КР.

Пусть  $[a, b]$  – отрезок возможных значений случайной величины  $D$  и

$a = a_0 < a_1 < \dots < a_M = b$  (1)  
 разбиение отрезка  $[a, b]$ . Шкалу  $q_1 < q_2 < \dots < q_M$  выберем как отмеченные точки этого разбиения, т.е. предполагается, что  $q_i \in [a_{i-1}, a_i]$  для любого  $i$ . Алгоритм огрубления работает следующим образом:

$$D \in (a_{i-1}, a_i] \Rightarrow \Gamma(D) = q_i. \quad (2)$$

В случае (2) функция распределения (обозначим ее  $\Gamma F(x)$ ) случайной величины  $\Gamma(D)$  выглядит так

$$\Gamma F(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x < q_1 \\ F(a_1), & \text{если } q_1 \leq x < q_2 \\ \dots \\ F(a_k), & \text{если } q_{k-1} \leq x < q_k \\ \dots \\ 1, & \text{если } x \geq q_M. \end{cases} \quad (3)$$

Для заданного действительного числа  $p \geq 1$  сформулируем критерий КР(p):

$$\int_a^b |F(x) - \Gamma F(x)|^p dx \rightarrow \min. \quad (4)$$

В случаях  $p = 1$  и  $p = 2$  возможно аналитическое решение задачи (см. [1] и [2]), но оно громоздко само по себе и приводит к формулам, подсчет по которым влечет погрешности в вычислениях. Считаем, что может быть  $p = \infty$ , в этом случае имеется в виду равномерная метрика на пространстве функций. Этот случай также допускает аналитическое решение.

В данной работе предлагается итерационный метод построения огрубления, реализуемый очень небольшой программой. Ввиду краткости и прозрачности этой программы совершенно не важно на каком языке программирования ее записать, мы выбрали Visual Basic for Application. В

начале алгоритм огрубления формулируется в виде описания на естественном русском языке. Считаем (и это не ограничивает общности), что возможные значения огрубляемой случайной величины принадлежат отрезку  $[0; 1]$ .

Алгоритм огрубления:

1. Задаем функцию распределения  $y = F(x)$  на отрезке  $[0; 1]$ .
2. Задаем обратную функцию  $x = G(y)$  (на отрезке  $[0; 1]$ ).
3. Задаем натуральное число  $M$ .
4. Задаем массивы  $q [1..M]$  и  $a [0..M]$ .
5. Полагаем  $a[0] = 0$ .
6. Задаем начальный отрезок  $[qL, qR]$  для  $q[1]$  (можно  $qL = 0, qR = 0,5$ ).
7. Начало итераций: пока  $a[M]$  не будет отличаться от единицы на заданную наперед погрешность  $\text{eps}$ , выполняем следующие процедуры:
  - а)  $q[1] = (qL + qR) / 2$ ;
  - б) цикл по  $i$  от 1 до  $M - 1$ ;
  - в)  $a[i] = G(2F(q[i]) - F(a[i - 1]))$ ;
  - г) если  $a[i] > 1$ , то  $qR = q[1]$  и возврат к началу итераций (п.а); иначе  $q[i+1] = 2a[i] - q[i]$ ;
  - д) если  $q[i+1] > 1$ , то  $qR = q[1]$  и возврат к началу итераций;
  - е) конец цикла;
  - ж) считаем  $a[M] = G(2F(q[M]) - F(a[M - 1]))$ ;
  - з) если  $a[M] > 1 + \text{eps} / 2$ , то  $qR = q[1]$ ;
  - и) если  $a[M] < 1 - \text{eps} / 2$ , то  $qL = q[1]$ ;
  - иначе выходим из итераций;
  - к) возврат к началу итераций.
8. Результатом являются полученные в итоге итераций массивы  $q[i]$  и  $a[i]$ .

9. Огрубленная функция распределения задается равенством  $GF(x) = F(a[k])$ , если  $q[k - 1] \leq x < q[k]$ .

На Visual Basic'е код программы выглядит так:

```
Sub Rouf()
Const M = 6
Dim q(1 To M) As Single
Dim a(M) As Single
Dim qL, qR As Single
Const eps = 0.00001
a(0) = 0: qL = 0: qR = 0.5
Do Until Abs(a(M) - 1) < eps
Line1: q(1) = (qL + qR) / 2
For i = 1 To M - 1
a(i) = G(2 * F(q(i)) - F(a(i - 1)))
If a(i) > 1 Then
qR = q(1): GoTo Line1
Else
q(i + 1) = 2 * a(i) - q(i)
End If
If q(i + 1) > 1 Then
qR = q(1): GoTo Line1
Next
a(M) = G(2 * F(q(M)) - F(a(M - 1)))
If a(M) > 1 + eps / 2 Then qR = q(1)
If a(M) < 1 - eps / 2 Then qL = q(1)
Loop
'Распечатка значений q(i)
.....
End Sub
```

Function F(x As Single) As Single ' здесь задается функция F

```
F = x * x
End Function
```

Function G(y As Single) As Single ' здесь задается обратная функция G

```
G = Sqr(y)
End Function
```

### Библиографические ссылки

1. Тухтамирзаев А. Ю. Огрубление случайных величин, его применение в сетях передачи данных // XVI Всерос. науч.-метод. конференция "Телематика'2009". СПб. 2009.

2. Дубровин Н. И., Тухтамирзаев А. Ю. Огрубление распределения нагрузки в сетях передачи данных // Математика. Образование : XVII Междунар. конф. Чебоксары, 2009.

3. Милованов, Д. С., Тухтамирзаев А. Ю., Шамин П. Ю. Вопросы маршрутизации в сети с быстроизменяющейся топологией на основе её статистических характеристик // Перспективы развития телекоммуникационных систем и информационные технологии : науч.-практ. конф. СПб., 2009.

4. Милованов Д. С., Тухтамирзаев А. Ю., Шамин П. Ю. Проблемы маршрутизации в сети с быстроменяющейся топологией // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2009. № 1. С. 28 – 32.

Е.С. Седов<sup>1</sup>, А.П. Алоджанц<sup>1</sup>, С.М. Аракелян<sup>1</sup>, И.И. Лин<sup>2</sup>, Р.К. Ли<sup>2</sup>

## НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА ДВУМЕРНОГО ПОЛЯРИТОННОГО КРИСТАЛЛА

*Исследованы когерентные нелинейные свойства поляритонного кристалла. В пределе непрерывной среды рассмотрено нелинейное уравнение Шредингера, описывающее динамику связанных атомно-оптических состояний – поляритонов нижней дисперсионной ветви в структуре поляритонного кристалла. Предсказано существование стабильной волновой функции поляритонного кристалла для основного состояния.*

### Введение

Целью данной работы является изучение фундаментальных аспектов формирования поляритонов в нелинейных пространственно-периодических атомных структурах с запрещенной зоной.

В работе будут исследованы нелинейные свойства с участием поляритонов в искусственных двумерных структурах с запрещенной зоной – *поляритонных кристаллах* (ПолК), рассмотренных ранее в [1, 2]. Физически поляритонный кристалл представляет собой *новый (квантовый) наноматериал*, обладающий гигантскими нелинейными свойствами за счет чрезвычайно малого объема резонаторов. Подобные структуры могут быть использованы для целей квантовой записи и хранения информации. В данной работе основной акцент будет сделан на исследовании нелинейных макроскопических свойств, связанных с поведением поляритонов в ПолК.

### Нелинейная динамика поляритонов в ПолК

ПолК может быть создан на основе атомно-оптического взаимодействия в двумерной матрице резонаторов, как показано на рис. 1. Мы рассматриваем цепочку из  $M$  одно-модовых микрорезонаторов, при этом в плоскости  $XU$  взаимодействуют только соседние микрорезонаторы. Каждая ячейка представляет собой атомно-фотонный кластер, содержащий малое (но макроскопическое) число ультра-холодных двухуровневых атомов; состояния атомов на нижнем и верхнем уровнях обозначены как  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ . Для создания подобной системы можно также поместить двухуровневые атомы в оптическую решётку, минимумы которой совпадают с положением дефектов в структуре с запрещённой зоной.

<sup>1</sup> Владимирский государственный университет.

<sup>2</sup> Institute of Photonics Technologies, National Tsing-Hua University, Taiwan, Hsinchu.

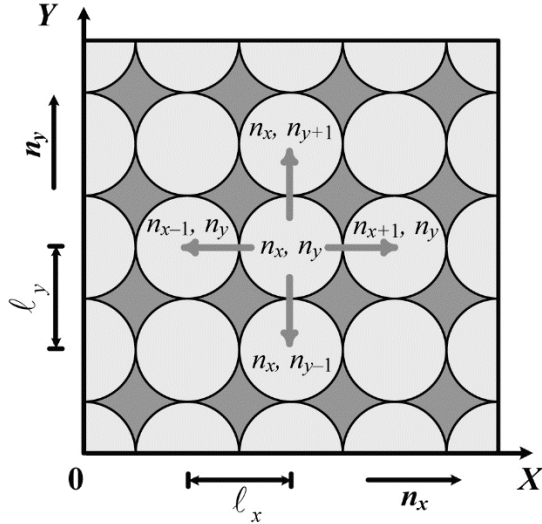


Рис. 1. Схематическое изображение двумерного ПолК. Каждая ячейка решётки взаимодействует лишь с соседними ячейками в плоскости  $XY$ ;  $n_x$  и  $n_y$  – номера ячеек,  $n_x = 1, 2, \dots, N_x$  и  $n_y = 1, 2, \dots, N_y$ , где  $N_x$  и  $N_y$  – число резонаторов в направлениях  $x$  и  $y$ ;  
 $M = N_x \times N_y$  – полное число резонаторов

Общее описание системы на рис. 1 дано в [2]. Особенностью системы является наличие сильных нелинейных эффектов, обусловленных насыщением двухуровневой атомной среды. Такие эффекты играют существенную роль, когда эффективный объём атомно-оптического взаимодействия в каждом резонаторе физически мал,  $V_M \sim (\lambda_0/2)^3$ , где  $\lambda_0$  – длина волны поля – сравнить с [3, 4]. Как показывает анализ задачи (см. [2]), в импульсном  $\vec{k}$ -представлении насыщающая нелинейность приводит к двух- и трёхчастичному поляритон-поляритонному рассеянию (ППР) для поляритонов нижней дисперсионной ветви (НДВ), характеризуемой параметрами

$$U_0^{(1)} = \frac{2\hbar g C_0 X_0^3}{N}, \quad U_0^{(2)} = \frac{\hbar g C_0 X_0^5}{2MN^2}, \quad (1)$$

где введены коэффициенты Хопфилда  $X_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{\Delta}{\sqrt{4g^2 + \Delta^2}} \right)^{1/2}$  и  $C_0 = \sqrt{1 - X_0^2}$ , определяющие вклад атомной и фотон-

ной частей в поляритоны НДВ,  $N$  – среднее число атомов в каждой ячейке,  $M$  – число микрорезонаторов,  $\Delta$  – атомно-оптическая отстройка.

Рис. 2 иллюстрирует поведение параметра двухчастичного ППР  $U_0^{(1)}$  как функции приведённой атомно-оптической отстройки  $\Delta$ . Величина  $U_0^{(1)}$  стремится к нулю для отрицательной отстройки ( $\Delta < 0$ ), когда частота поля меньше частоты атомного перехода, и поляритоны НДВ становятся фотоподобными. Максимальное значение  $U_0^{(1)}$  достигается для атомоподобных поляритонов при положительной атомно-оптической отстройке  $\Delta = 2g/\sqrt{3}$ . На вкладке к рис. 2 изображена зависимость отношения

$$U_{12} \equiv U_0^{(1)} / U_0^{(2)} = 4N_{tot} / X_0^2$$

параметров нелинейного ППР. Видно, что при отрицательной отстройке ( $\Delta < 0$ ) для фотоподобных поляритонов процессами трёхчастичного ППР можно пренебречь.

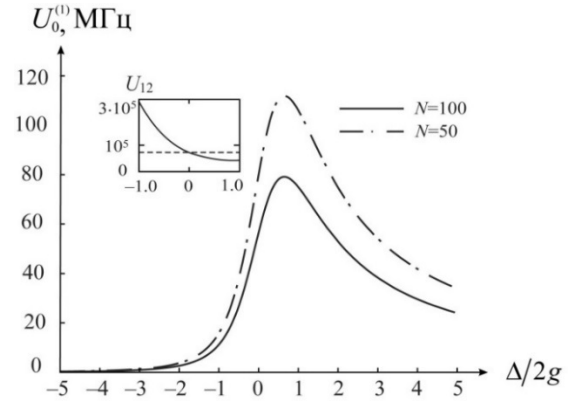


Рис. 2. Зависимость параметра ППР  $U_0^{(1)} \equiv U_0^{(1)} / 2\pi\hbar$  от нормированной атомно-оптической отстройки  $\Delta/2g$ . Значения других параметров:  $g/2\pi = 12,2$  ГГц,  $M = 100$ , масса фотонов  $m_{ph} = 2,8 \times 10^{-36}$  кг,  $l_x = l_y = 3 \mu\text{м}$ . На вкладке изображена зависимость отношения  $U_{12} \equiv U_0^{(1)} / U_0^{(2)}$  от  $\Delta/2g$

Рассмотрим свойства ПолК в пределе непрерывной среды. В координ-

натном представлении система описывается уравнением Гросса-Питаевского

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V_{tr}(x, y) + U_1 |\psi|^2 + U_2 |\psi|^4 \right) \psi, \quad (2)$$

где  $m$  – эффективная масса поляритонов НДВ,  $\psi$  – волновая функция (ВФ) поляритонов нижней дисперсионной ветви. Параметры двух- и трёхчастичного ППР определены как  $U_1 = \frac{2\hbar g \ell_x \ell_y}{N} C_0 X_0^3$  и  $U_2 = \frac{3\hbar g \ell_x^2 \ell_y^2}{4N^2} C_0 X_0^5$  соответственно. Также мы определили потенциал ловушки

$$V_{tr}(x, y) = \frac{m}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2), \quad (3)$$

где  $\omega_x$  и  $\omega_y$  – характерные частоты удержания поляритонов ловушкой.

Рассмотрим свойства основного состояния ПолК в рамках вариационного подхода, выбрав ВФ поляритонов в форме гауссиана (сравнить с [5, 6])

$$\psi(x, y, t) = \sqrt{\frac{N}{\pi R_x R_y}} \times \exp \left[ -\frac{x^2}{2R_x^2} - \frac{y^2}{2R_y^2} + \frac{ix^2 b_x}{2} + \frac{iy^2 b_y}{2} \right], \quad (4)$$

где  $R_{x,y}(t)$  и  $b_{x,y}(t)$  – ширина и кривизна ВФ соответственно,  $N_0$  – общее среднее число поляритонов в структуре,  $N_0 = n_{pol} M$ .

Введём безразмерные переменные для ширины ВФ  $d_{x,y} = R_{x,y} / r_0$  и времени  $\tau = \omega_0 t$ , где  $r_0 = \sqrt{\hbar / m \omega_0}$  и  $\omega_0 = \sqrt{\omega_x \omega_y}$  – характерный масштаб локализации и геометрическое среднее частот ловушки. Введём также параметр  $\lambda_{x,y} = \sqrt{\omega_{x,y} / \omega_{y,x}}$ . Для дальнейших оценок взяты значения  $r_0 = 20$

нм и  $\omega_0 / 2\pi \approx 7,5$  ГГц [2]. Из (2) мы получаем систему связанных нелинейных уравнений для  $d_x$  и  $d_y$  в виде

$$\ddot{d}_{x,y} = \frac{1}{d_{x,y}^3} - \lambda_{x,y}^2 d_{x,y} + \frac{P_1}{d_{x,y}^2 d_{y,x}} + \frac{P_2}{d_{x,y}^3 d_{y,x}^2}. \quad (5)$$

Процессы двух- и трёхчастичного ППР описываются в (5) нормированными параметрами  $P_1 = N_0 U_1 m / 2\hbar^2$  и  $P_2 = 4N_0^2 U_2 m / 9\pi^2 \hbar^2 r_0^2$  соответственно. Параметры взаимодействия для ПолК удовлетворяют неравенству  $|P_2| \ll |P_1| \leq 1$  при малом числе атомов.

Линеаризуя уравнение (5) возле точек равновесия  $d_{x0}$  и  $d_{y0}$ , можно получить частоты колебаний ширины волновой функции поляритонов в ПолК:

$$\omega_{1,2} = \sqrt{2} \omega_0 \left\{ (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 - P_1^{13} - P_1^{31}) \pm \left[ (\lambda_x^2 - \lambda_y^2 + P_1^{13} - P_1^{31})^2 + 4(P_1^{22} + P_2^{33})^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (6)$$

где  $P_1^{ij} = \frac{P_1}{4d_{x0}^i d_{y0}^j}$  и  $P_2^{ij} = \frac{P_2}{2d_{x0}^i d_{y0}^j}$ . Два типа ортогональных колебательных мод задаются выражением (6) и различаются знаками. Для отрицательной длины рассеяния  $P_1 < 0$  характеристические частоты ограничены критическим значением числа частиц  $N_{0c}$ , при котором наступает коллапс волновой функции поляритонного кристалла (сравнить с [7]).

Рассмотрим несимметричный случай, выбрав  $\lambda \equiv \lambda_y = 1 / \lambda_x$ . На рис. 3 представлена зависимость критического числа поляритонов  $N_{0c}$  и соответствующие критические ширины

волновой функции  $d_{x,yc}$  от параметра  $\lambda$  для отрицательной длины рассеяния. Обе зависимости убывают ввиду симметричных свойств уравнения (5).

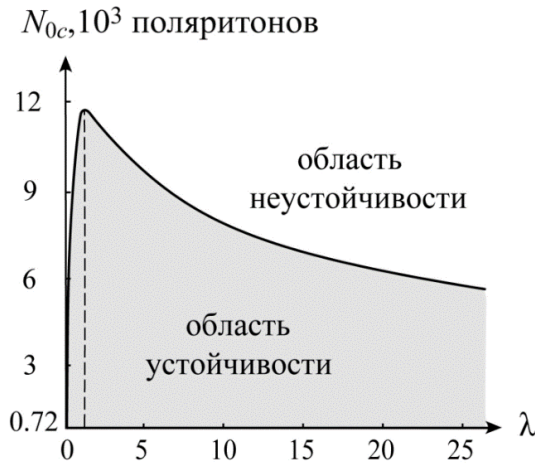


Рис. 3. Критическое число  $N_{0c}$  поляритонов в зависимости от нормированного параметра частоты ловушки  $\lambda$  при  $P_1 < 0$ . Вертикальная штриховая линия соответствует симметричному случаю ( $\lambda = 1$ ). Значения параметров:  $\Delta = 0$ ,  $N = 50$ ,  $n_{pol} = N_0 / M = 10$ ,  $\ell_x = \ell_y = 3 \mu\text{м}$ ,  $r_0 = 20 \mu\text{м}$ ,  $g / 2\pi = 8,6$  ГГц. Заштрихованная область соответствует устойчивому поведению ВФ ПолК

На рис. 3 также видно, что максимальное значение  $N_{0c} = 11890$  получено для симметричного ПолК с частотой ловушки  $\omega_x = \omega_y$  ( $\lambda = 1$ ). Два других предела  $\lambda \ll 1$  ( $\omega_x \gg \omega_y$ ) и  $\lambda \gg 1$  ( $\omega_x \ll \omega_y$ ) соответствуют сильно анизотропной ловушке, которая физически означает приведение двумерной решётки ПолК к одномерной пространственно-периодической структуре. Коллапс волновой функции наступает для параметров системы, принадлежащих незаштрихованной области рис. 3.

### Заключение

В настоящей работе мы рассмотрели двумерную пространственно-периодическую структуру – поляри-

тонный кристалл для исследования макроскопических свойств связанных атомно-оптических состояний (поляритонов) в решётке в пределе нулевой температуры. В приближении тесной связи в подобной системе осуществляется туннелирование между соседними ячейками, содержащими малое число двухуровневых атомов, взаимодействующих с квантованными модами резонаторов. Показано, что динамика поляритонов в решётке проявляет важные физические свойства за пределами малой плотности возбуждений. В этой связи были исследованы процессы двух- и трёхчастичного ППР. Двухчастичное ППР превалирует в случае положительной атомно-оптической отстройки, которая соответствует атомоподобным поляритонам НДВ. На основе вариационного подхода были проанализированы ширины ВФ поляритонов, найдены частоты их осцилляций с малой амплитудой для основного состояния ПолК. Показано, что при отрицательной длине рассеяния с учетом трёхчастичного ППР ПолК теряет устойчивость и его ВФ терпит коллапс. Данное свойство зависит от числа микрорезонаторов в ПолК, что имеет принципиальное значение при разработке системы хранения информации на его основе.

### Библиографические ссылки

1. Alodjants A.P., Barinov I.O., Arakelian S.M. // J. Phys. B. 2010. V. 43. P. 095502.
2. Sedov E. S. et al. // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. P. 013813-1.



3. Lee R. K. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 2000. V. 17. P. 629.

4. Vahala K. J. // Nature. 2003. V. 424. P. 839.

5. Kivshar Yu., Agarwal G.P. Opti-cal Solitons. From Fibers to Photonic Cry-stals.

San Diego: Academic Press, 2003.

6. Abdullaev F. Kh. et al. // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 043604.

7. Perez-Garcia V. M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 532.

**Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, С.А. Маков, В.Г. Прокошев, К.С. Хорьков**

## **ПРЯМОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

*Проведены экспериментальные исследования воздействия фемтосекундного лазерного излучения на поверхность титана в присутствии жидкого азота. В результате лазерной обработки получены упорядоченные системы микрократеров с диаметром около 2 мкм и периодом около 3 мкм. Характер сформированных систем определяется поперечной структурой лазерного пучка.*

### **Введение**

Воздействие лазерного излучения на вещество приводит к изменению всех его характеристик. При интенсивности, достаточной для преодоления порога плавления, эти изменения проявляются и в морфологии поверхности материалов. На ней формируются различные структуры, тип которых определяется режимом воздействия. Размеры формируемых структур определяются, прежде всего, диаметром пятна фокусировки лазерного излучения, который имеет порядок длины волны излучения, а с учетом реальных технических систем может быть значительно больше. Процессы и явления, развивающиеся в области лазерного воздействия, могут значительно уменьшить эти характерные размеры. Таким образом, определяется принципиальная воз-

можность наноструктурирования поверхности обрабатываемого лазерным излучением материала. Определяющие наноструктурирование процессы могут быть различными: осаждение продуктов лазерного разрушения материала, фиксирование гидродинамических изменений свободной поверхности расплава, локальные химические реакции и др. [1, 2], но всегда основополагающим является селективный отклик среды на воздействие. Инициировать маломасштабные процессы может неоднородное распределение энергии в сечении лазерного пучка, причинами которого могут быть многомодовая генерация, формирование интерференционных и спеклструктур. В случае фемтосекундного лазерного излучения ярким примером такого пространственного перераспределения энергии является филаментация [3 – 5].

В данной работе представляются результаты регистрации структурирования поверхности мишени, определяемого присутствием множественных локальных максимумов интенсивности в поперечном сечении воздействующего лазерного пучка. Рассматривается возможность использования такого режима обработки для наноструктурирования поверхности материалов.

### Экспериментальные результаты

Обработке подвергались образцы из титана и меди. Поверхность титановых образцов полировалась для уменьшения влияния естественной шероховатости на перераспределении энергии воздействующего излучения. Воздействие осуществлялось излучением фемтосекундного лазера с Ti:Sapphire активной средой производства ООО «Авеста-Проект» (г. Троицк, Россия). Параметры воздействия: длина волны излучения  $\lambda = 800$  нм, длительность импульса излучения  $\tau = 50$  фс, частота повторения импульсов  $f = 1$  кГц, энергия в импульсе  $\epsilon_{\text{и}} = 1$  мДж. Поверхность образцов обрабатывалась в среде жидкого азота, который покрывал их поверхность слоем толщиной до 10 мм. При таком подходе обеспечивалась ускоренная фиксация результатов воздействия лазерного импульса, сопровождающегося плавлением материала, и устранение влияния приповерхностной плазмы. В результате удалось зарегистрировать структурирование поверхности материала, обусловленное его плавлением в пределах локальных максимумов интенсивности лазерного излу-

чения (рис. 1). Исследование сформированных под действием лазерного излучения структур производилось на основе изображений, полученных при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D (РЭМ изображений).

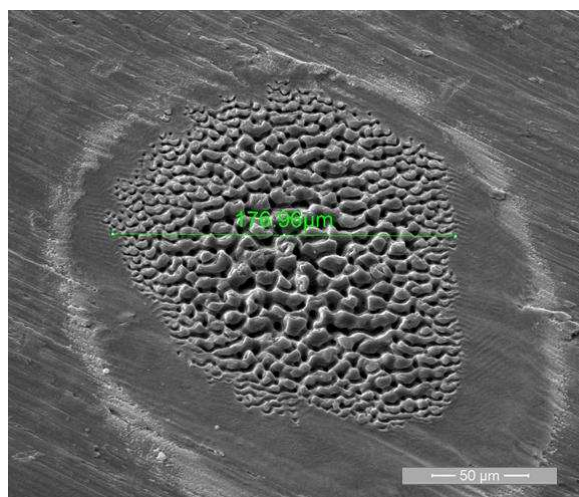


Рис. 1. Общий вид пятна воздействия лазерного излучения на поверхность титанового образца (увеличение  $\times 800$ ).

Общий вид лазерно-индуцированного воздействия позволяет выделить три характерные зоны. Первая зона, начиная с периферии, представляет собой слой осажденных продуктов лазерного разрушения материала мишени. Она представляет собой относительно тонкую полосу, окаймляющую пятно с характерными размерами около 250 мкм. Следующая зона представляет собой поверхность мишени, подвергшуюся термическому воздействию расширяющегося плазменного факела, образовавшегося над областью лазерного воздействия. Для данной зоны характерна спекшаяся и/или незначительно оплавленная поверхность об-

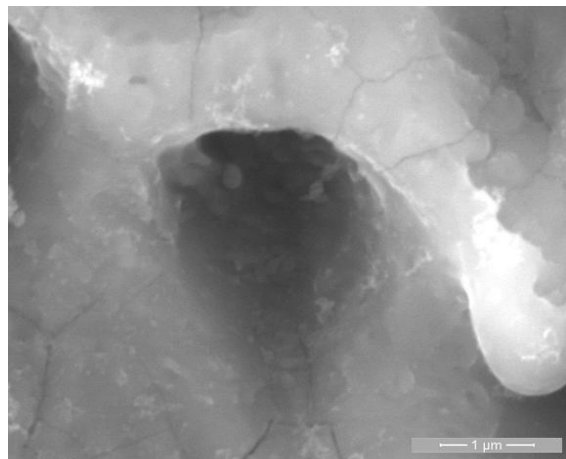
разца с длинными квазипериодическими структурами в виде полос, разделенных бороздами, с общим поперечным размером около 600 нм.

Третья (центральная) зона представляет наибольший интерес. Она представляет собой область непосредственного воздействия лазерного излучения диаметром около 180 мкм. В пределах данной области регистрируется плавление материала мишени, что в принципе характерно для многоимпульсного фемтосекундного воздействия. В таком режиме воздействия энергия, передаваемая от нагретого лазерным импульсом электронного газа кристаллической решетке и распространяющаяся за счет теплопроводности в объем образца, становится достаточной для формирования большой ванны расплава [6]. В условиях рассматриваемого эксперимента за счет охлаждения жидким азотом был обеспечен более интенсивный отвод тепла от области лазерного воздействия. Кроме того, после окончания действия лазерного импульса жидкий азот снова покрывает поверхность мишени, прекращая воздействие на нее плазменного облака и обеспечивая дополнительный теплоотвод. Оба этих фактора сильно препятствуют формированию глубокой интегральной ванны расплава, занимающей всю площадь пятна фокусировки лазерного излучения, и обеспечивают быструю фиксацию сформировавшихся структур. В результате вместо одиночной большой каверны была зарегистрирована система кратеров с диаметром около 2 мкм (рис. 2).

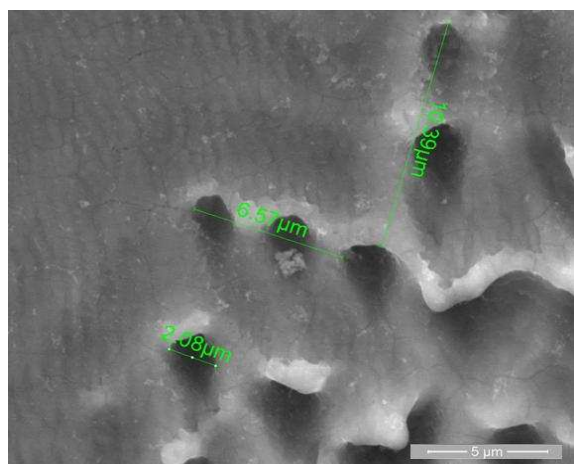
Кратеры равномерно заполняют область лазерного воздействия, образуя двумерную периодическую структуру с шагом около 3 мкм. Образование такой системы возможно, только если мощность лазерного излучения имеет аналогично расположенные локальные максимумы в своем пространственном распределении. Общее распределение энергии по сечению лазерного пучка имеет гауссову форму. Локальные максимумы модулируют ее. В пределах отдельного кратера происходит плавление материала по традиционному для лазерного воздействия сценарию. Расплавленный материал выносится из кратера на прилегающую к нему поверхность мишени, где впоследствии застывает, образуя валик. Характерные размеры валиков и кратеров имеют сравнимую величину. Вследствие гауссова распределения мощности лазерного излучения плавление в центре пятна фокусировки происходит более интенсивно, чем на его периферии. Потoki расплава перекрываются, смешиваются и придают лазерной каверне традиционный вид. На периферии интенсивность воздействия меньше, что позволяет зарегистрировать образовавшиеся кратеры.

Исследование химического состава застывшего расплава проводилось при помощи системы EDAX, входящей в РЭМ Quanta 200 3D. Элементный анализ показал, что лазерная обработка в присутствии азота привела к образованию на поверхности образца слоя нитрида титана. Результаты энергодисперсионного анализа подтверждаются структурными исследованиями методом комбинационного рассеяния, произведенными с использованием установки «Зондовая НаноЛаборатория

ИНТЕГРА Спектра LS». Средняя микротвердость титановых сплавов 3000 МПа, а микротвердость нитрида титана не ниже 20 ГПа [7]. Таким образом, одновременно с микроструктурирова-



а



б

Рис. 2. Поверхность титанового образца, структурированная под действием фемтосекундного лазерного излучения: а – периферийная область лазерного воздействия (увеличение  $\times 10000$ ); б – отдельная микрокаверна (увеличение  $\times 40000$ )

нием поверхности образца формируется слой с повышенной твердостью.

При равномерном заполнении пятна радиусом 180 мкм двумерной системой кратеров с шагом 3 мкм по обоим направлениям общее их количество около 1400. Следовательно, средняя энергия импульса лазерного излу-

чения  $\epsilon_{кр}$ , приходящаяся на один кратер, составляет величину около 0,7 мкДж. С учетом поглотительной способности, которая варьируется от 0,2 (полированный титан) до 0,5 (окисленный титан), эта величина не превышает 0,35 мкДж. Далее необходимо учесть поглощение лазерного излучения в лазерной плазме, которая образуется над областью воздействия. При интенсивности, характерной для воздействия коротких лазерных импульсов, доля энергии в прошедшем лазерный факел излучении при абляции при атмосферном давлении не превышает уровень 0,5 [6]. Таким образом, эффективная средняя энергия импульса лазерного излучения  $\epsilon_{кр}$  уменьшается до 0,17 мкДж.

Оценка массы титана  $m$ , для расплавления которой достаточно такой энергии, может быть произведена исходя из следующего выражения:

$$m = \frac{\epsilon_{кр}}{c\Delta T + \Delta H_{пл}},$$

где  $c$  – удельная теплоемкость,  $\Delta H_{пл}$  – удельная теплота плавления,  $\Delta T$  – разность между исходной температурой образца и температурой плавления.

Характеристики титана: удельная теплоемкость  $c = 0,54$  кДж/(кг·К), удельная теплота плавления  $\Delta H_{пл} = 358$  кДж/кг, температура плавления  $T_{пл} = 1881$  К, температура кипения  $T_{к} = 3560$  К. Исходная температура образца равна температуре жидкого азота (77 К). Следовательно,  $\Delta T = 1804$  К. Таким образом, масса расплавленного материала за один импульс в пределах локального максимума распределения энергии лазерного излучения равна  $1,75 \cdot 10^{-13}$  кг. С учетом плотности титана  $\rho = 4,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и диаметра микрократера 2 мкм глубина кратера должна

составить 12 мкм. В условиях многоимпульсного воздействия, реализованного в поставленных экспериментах, глубина кратера должна быть еще больше. Однако оценка глубины микрократера на основе результатов экспериментальных исследований (рис. 2, б) показывает, что она не превышает 5 мкм.

Ограничение на глубину проплавления материала накладывает присутствие в области взаимодействия жидкого азота. После первого лазерного импульса на поверхности образца формируется слой нитрида титана. Данный материал имеет как более высокую температуру плавления (3203 К), так и большую удельную теплоемкость  $c = 0,6$  кДж/(кг·К). Кроме того, нитрид титана обладает высокой отражательной способностью (до 90 %). В результате эффективная средняя энергия импульса лазерного излучения  $\epsilon_{\text{кр}}$  уменьшается до 0,04 мкДж, оценка глубины проплавления дает величину около 1,2 мкм. Очевидно, что в действительности глубина ванны расплава в нитриде титана значительно меньше, так как часть энергии распространяется в глубь образца, не приводя к его плавлению.

Таким образом, можно утверждать, что к значительному проплавлению образца приводит воздействие только первого импульса лазерного излучения. В этом случае следует учесть, что начальное взаимодействие излучения происходит с полированным титаном. Его поглощательная способность существенно меньше и эффективная энергия воздействия уменьшается до 0,07 мкДж, глубина проплавления – до 4,8 мкм. Данная величина согласуется с экспериментальными результатами.

Для выявления локальных кратеров в центре лазерного пятна эксперимент был повторен в условиях значительного ослабления энергии воздействующего излучения (до энергии в импульсе  $\epsilon = 40$  мкДж). При таком режиме воздействия модификация поверхности образца была зарегистрирована только в центральной области диаметром около 25 – 30 мкм. Она проявилась в формировании системы неглубоких кратеров, которые не пересекались и не закрывались выбросами расплавленного материала (рис. 3). Тем не менее, расплавленный материал выносится за пределы кратера на расстояние 200 – 300 нм. В результате массив микрократеров дополняется системой колец с нанометровой толщиной стенок.

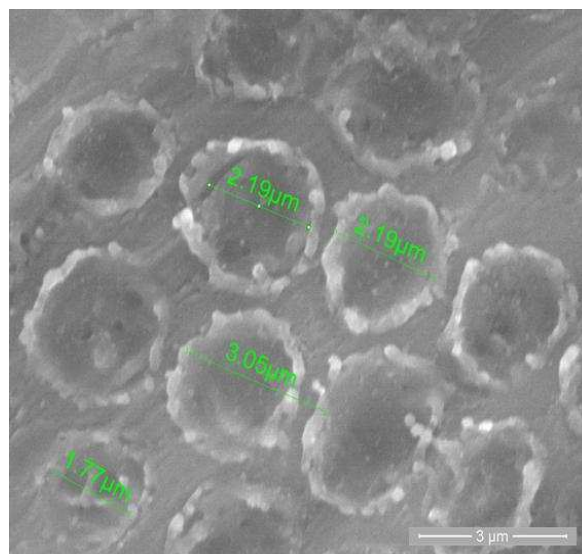


Рис. 3. Поверхность титана, структурированная ослабленным лазерным излучением: (увеличение  $\times 20000$ )

### Заключение

Фемтосекундное лазерное излучение предоставляет возможность прецизионной обработки материалов. В настоящей статье представлены резуль-

таты одного из вариантов использования данного потенциала. Экспериментальные исследования воздействия на титан фемтосекундного лазерного излучения в присутствии жидкого азота показали возможность формирования на его поверхности упорядоченных систем микро- и нанократеров. Формирование зарегистрированных структур является следствием упорядоченной двумерной филаментации лазерного пучка, что представляет самостоятельный научный интерес. Использование жидкого азота позволило устранить влияние сопутствующих облучению ультракороткими импульсами медленных тепловых процессов, которые обычно сглаживают результаты собственно лазерной обработки. Имеется возможность использования исследованных режимов для формирования упорядоченных массивов вертикальных наноструктур.

Работы выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (Соглашение № 14.В37.21.1281), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» (ГК №14.518.11.7030) и грантов РФФИ (11-02-97516-р\_центр\_a, 12-02-97531-р\_центр\_a).

### **Библиографические ссылки**

1. Завестовская И. Н. Лазерное наноструктурирование поверхности

материалов // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 11. С. 942 – 954.

2. Бармина Е. В., Стратакис Э., Фотакис К. и др. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 11. С. 1012 – 1020.

3. Ионин А. А. Множественная филаментация мощных фемтосекундных лазерных импульсов в воздухе // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2009. Т. 90 – № 5/6. С. 467 – 473.

4. Кандидов В. П., Шленов С. А., Косарева О. Г. Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. № 3. С. 205 – 228.

5. Косарева О. Г., Панов Н. А., Кандидов В. П. Сценарий многофиламентации и генерации суперконтинуума мощного фемтосекундного лазерного импульса // Оптика атмосферы и океана. 2005. Т. 18. № 3. С. 223 – 231.

6. Булгаков, А. В., Булгакова, Н. М., Бураков, И. М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск : Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.

7. Гуревич Я.Л., Горохов М. В., Захаров В. И. и др. Режимы резания труднообрабатываемых материалов: справ. М. : Машиностроение, 1986. 240 с.

Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, И.Н. Гордеева, В.Г. Прокошев, К.С. Хорьков

## АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОГО МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МАТЕРИАЛЫ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

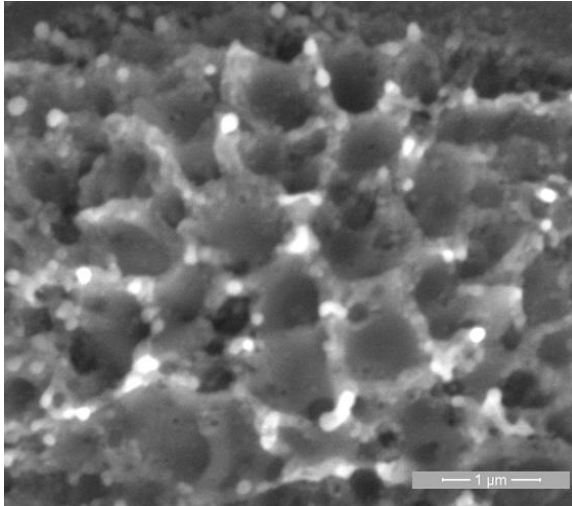
*Рассмотрен механизм наноструктурирования поверхности материалов при воздействии фемтосекундным лазерным излучением в среде жидкого азота. Формирование наноструктур обеспечивается за счет встречного движения потоков расплава и быстрого замораживания результатов лазерного воздействия. Показана возможность формирования на поверхности титана упорядоченных нанопиков с высотой 700 – 800 нм и диаметром около 50 нм.*

### **Предпосылки исследований**

Предпосылками для исследования механизма формирования наноструктур на поверхности материалов при обработке пространственно структурированным фемтосекундным лазерным излучением стали экспериментально полученные результаты. При обработке поверхности титана ультракороткими лазерными импульсами в среде жидкого азота была сформирована система микрократеров с диаметром 2 мкм и периодом 3 мкм. При анализе результатов экспериментов было отмечено, что расплавленный материал выносится за пределы кратера на расстояние 200 – 300 нм. Потоки расплава из соседних кратеров не перекрываются. Но в поставленных экспериментах острая фокусировка лазерного излучения отсутствовала. Диаметр облученной области был в три раза больше, чем при обычной обработке материалов. Следовательно, существует принципиальная возможность существенного уменьшения размеров как области воздействия, так и периода формируемой системы кратеров. При этом энер-

гия лазерного импульса, а значит, и количество расплавленного материала не изменится. В результате встречные потоки расплава должны столкнуться, что приведет к образованию вертикальных наноструктур. Так как кратеры (источники потоков расплава) расположены периодически, то и система наноструктур будет упорядоченной.

Тенденция к реализации предложенного механизма формирования наноструктур проявилась и при обработке медных образцов фемтосекундным лазерным излучением в среде жидкого азота (см. рисунок). За счет более острой фокусировки были получены кратеры с диаметром около 600 нм, расположенные с шагом около 800 нм. На участках мишени, ограниченных тремя или четырьмя кратерами, сталкивающиеся потоки расплава формируют структуры, значительно выступающие над общей поверхностью образца. Они выделены на рисунке светлым оттенком и имеют поперечный размер около 200 нм. К сожалению, вследствие сильного плавления происходит взаимная деформация формирующихся структур.



Поверхность медного образца, структурированная фемтосекундным лазерным излучением (увеличение  $\times 40000$ )

Таким образом, принципиальная возможность синтеза наноструктур является экспериментально доказанной, и возникает необходимость ее теоретического обоснования и построения модели, позволяющей рассчитывать необходимые режимы лазерного воздействия. Результаты анализа данного нового механизма лазерного формирования наноструктур приведены в настоящей статье.

#### **Анализ возможного механизма формирования наноструктур**

Механизм формирования упорядоченных нанопиков за счет быстрого охлаждения структур, образующихся при столкновении встречных потоков расплавленного фемтосекундным лазерным излучением материала, основывается на комплексе процессов, которые как сменяют друг друга, так и развиваются одновременно. В приближении разделения процессов можно предложить следующую их последовательность:

- филаментация лазерного пучка;

- воздействие пространственно структурированного излучения на поверхность мишени, ее нагрев и формирование системы микрократеров, заполненных расплавом;

- развитие в кратерах гидродинамических потоков расплава в направлении к их границам;

- натекание потока расплава на наклонную преграду (стенку кратера) и дальнейшее движение по плоской поверхности образца;

- столкновение встречных потоков расплава из соседних кратеров и формирование вертикальных жидких наноструктур;

- быстрое замерзание наноструктур после прекращения лазерного воздействия в условиях действия сил, стремящихся восстановить ровную поверхность расплава.

Будем считать реализацию первых двух пунктов завершившейся. Пусть сформировалась система микрократеров, аналогичная зарегистрированной экспериментально для случая лазерного воздействия на титан, но с характерными размерами в три раза меньше. Возможность формирования такой системы за счет более острой фокусировки была показана выше.

Рассмотрим отдельный кратер, заполненный расплавом. В ванне расплава при наличии градиента температуры возникает термокапиллярное течение, направленное от ее центра к периферии [1 – 3]. Характер течения определяется безразмерным числом Рейнольдса-Марангони  $Re$  [2, 4]:

$$Re = \frac{\gamma \Delta T H^2}{\mu \nu L}, \quad (1)$$

где  $\mu$  и  $\nu$  – динамическая и кинематическая вязкости расплава ( $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ , где  $\rho$  –



плотность),  $T$  – температура,  $\Delta T/L$  – характерный градиент температуры на поверхности жидкости,  $L$  и  $H$  – длина и характерная глубина ванны расплава,  $\gamma = \frac{\partial \sigma}{\partial T}$ ,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения.

Поставленную задачу удобно рассматривать в рамках теории сдвиговых течений. В данном приближении анализируется горизонтальное движение жидкости в тонком приповерхностном слое. Этот подход справедлив, если число Рейнольдса-Марангони  $Re \gg 1$  [5].

Пусть  $L$  равна радиусу кратера (0,35 мкм). Глубина ванны расплава оценивается с использованием подхода, полагающего, что лазерное излучение с энергией  $\varepsilon_{кр}$  расплавляет титан с массой  $m$ , определяемой на основании следующего выражения:

$$m = \frac{\varepsilon_{кр}}{c\Delta T + \Delta H_{пл}}, \quad (2)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость,  $\Delta H_{пл}$  – удельная теплота плавления,  $\Delta T$  – разность между исходной температурой образца и температурой плавления.

Эффективная энергия импульса лазерного излучения, приходящаяся на один микрократер, в проведенных экспериментах составляла 2,8 нДж. Следовательно,  $H$  будет около 1,7 мкм. Температурный коэффициент  $\gamma$  для титана равен 1,78 мН/(м·К), его кинематическая вязкость  $\nu = 37 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с [6]. Плотность расплавленного титана  $\rho = 4,11 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, следовательно, его динамическая вязкость  $\mu = 15,2 \cdot 10^{-4}$  Па·с. Перепад  $\Delta T = 1679$  К оценивается исходя из разности температур кипения и плавления. В результате число Рейнольдса-Марангони  $Re \approx 44 \cdot 10^3$  и предложенный подход допустим.

В рамках теории сдвиговых течений в работе [5] предложены зависимости, позволяющие оценить радиальную скорость течения расплава  $u$  и толщину  $\delta$  участвующего в нем приповерхностного слоя материала.

$$u \approx \frac{P^{1/2}}{(2\pi)^{1/2} r_0} \left( \frac{\gamma}{\rho c \nu} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

$$\delta \approx r_0 \left( \frac{2\pi \rho c \nu^3}{\gamma P} \right)^{1/4}, \quad (4)$$

где  $P$  – поглощаемая мощность лазерного излучения,  $r_0$  – радиус кратера.

Рассчитанные на основании выражений (3) и (4) скорость течения расплава и толщина движущегося слоя составили  $u = 34 \cdot 10^6$  м/с и  $\delta = 10$  нм. Двигаясь с такой скоростью, потоки расплава должны пройти расстояние взаимодействия  $l = 0,17$  мкм за время около 5 фс, то есть до окончания действия лазерного импульса. Далее движение расплава из соседних кратеров в области лобового столкновения будет происходить аналогично случаю взаимодействия потока жидкости с неподвижной плоской поверхностью. При равенстве характеристик потоков расплав будет двигаться вверх по нормали к поверхности образца, сохраняя исходную скорость и толщину слоя [7]. Очевидно, что наибольший подъем материала будет на оси, связывающей центры микрократеров.

За оставшееся время действия импульса лазерного излучения, когда еще продолжается движение расплава, жидкий материал может сформировать пики высотой до 1,5 мкм. Данная оценка дана в пренебрежении действием силы тяжести. Справедливость такого приближения подтверждается сравнением ее величины с термокапиллярной силой, которая обеспечивает

напор расплава, приводящий к росту наноструктур.

Термокапиллярная сила определяется выражением [8]

$$F_{\text{ТК}} = \gamma \Delta T r_0. \quad (5)$$

В рассматриваемых условиях  $F_{\text{ТК}}$  имеет порядок  $10^{-6}$  Н, а сила тяжести, действующая на образовавшуюся структуру, не превышает  $2 \cdot 10^{-17}$  Н, что очевидно пренебрежимо мало.

Следует заметить, что произведенные оценки являются завышенными, так как выполнены в приближении пренебрежения ряда потерь энергии в результате сопутствующих процессов (установление канала в жидком азоте, развитие филаментов, испарение материала, преодоление сил вязкого трения и др.). На основании полученных экспериментальных данных можно предложить общий поправочный коэффициент, учитывающий данные потери. Расчет величины выноса расплава для случая лазерного воздействия на титан, аналогичный произведенному выше, показывает, что ширина валика у границ микрократера должна быть 500 – 600 нм. По результатам эксперимента эта величина составляет 200 – 300 нм. Таким образом, поправочный коэффициент равен 0,5. С его учетом можно прогнозировать возможность формирования в области воздействия фемтосекундного лазерного излучения на поверхность титана упорядоченных нанопиков с высотой 700 – 800 нм и диаметром около 50 нм.

Работы выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания вузами

(проект 2.3083.2011), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» (ГК №14.518.11.7030) и грантов РФФИ (11-02-97516-р\_центр\_a, 12-02-97531-р\_центр\_a).

### Библиографические ссылки

1. Tompson M.E., Szekely J. The transient behaviour of weld pools with a deformed free surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 1989. – V. 32. – P. 1007 – 1019.
2. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М. : Физматгиз, 1959. 699 с.
3. Охотин А. С., Жмакин Л. И., Иванюк А. П. Модели теплопереноса в конденсированных средах. М. : Наука, 1990. 199 с.
4. Антонова Г. Ф., Гладуш Г. Г., Косырев Ф. К. и др. Развитие многовихревого течения расплава нержавеющей стали при лазерном воздействии на поверхность // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 25. № 5. С. 443 – 446.
5. Гладуш Г. Г., Дробязко С. В., Лиханский В. В. и др. Термокапиллярная конвекция при лазерном нагреве поверхности // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 25. № 5. С. 439 – 442.
6. Шпильрайн, Э. Э., Фомин В. А., Сковородько С. Н., и др. Исследование вязкости жидких металлов. М. : Наука, 1983. 243 с.
7. Френкель Н. З. Гидравлика. М. : Госэнергоиздат, 1956. 453 с.
8. Levich V.G., Krylov V.S. Surface-tension driven phenomena. *Annual Review of Fluid Mechanics*. 1969. V. 1. P. 293 – 316.

Д.В. Абрамов, М.О. Ильина, В.Г. Прокошев

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ НАНОИНДУСТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

*Комплексные естественнонаучные исследования русского краснолощеного средневекового кувшина методами электронной микроскопии, энергодисперсного химического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния позволили выявить характерные особенности технологии его изготовления и состава. Проанализирован химический состав материала, из которого изготовлена исследуемая керамика. Показаны возможности локальной спектроскопии комбинационного рассеяния по определению структурного состава материала керамики.*

### **Введение**

С определенного этапа развития цивилизации керамика становится немым спутником человека. Наиболее массовым типом керамических изделий является посуда. К какому бы классу керамики не относилось изделие (глиняное обожженное, фаянсовое или фарфоровое), в основе его изготовления лежит материал – глина. Благодаря ярко выраженному отклику на внешние воздействия глина считается хорошим датированным материалом. Физико-химические процессы, протекающие в керамике при ее изготовлении и на протяжении последующего жизненного цикла, техника и технология производства, состав исходного материала дают важную информацию для датирования археологического материала и анализа развития и взаимодействия исторических культур. Безусловно, наиболее интересны процессы, обеспечивающие возможность абсолютного датирования, например на основе метода термолюминесценции [1]. Но такие подходы достаточно

сложны и недоступны не только и в полевых условиях, но и в большинстве лабораторий. Поэтому традиционные методы оптической и электронной микроскопии, а также спектроскопии являются по-прежнему востребованными с точки зрения естественнонаучного обеспечения археологической науки. Они позволяют выявить особенности технологии производства изделия, а совокупность приемов изготовления посуды может быть хорошим датированным материалом. Причем если основные методы или материалы уверенно дают достаточно большой временной интервал, то именно технологические нюансы помогут выделить локальный временной период и/или место изготовления предмета. Последний аспект тоже важен, так как позволяет выявить экономические связи между территориями. В результате дополнение или уточнение основных употребляемых методов результатами физического анализа позволит уточнить датировку. В данной работе представлены результаты исследования краснолощеной ке-

рамики методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

### **Исследование керамики при помощи комплекса установок микроскопии высокого разрешения и спектроскопии комбинационного рассеяния**

Объектом исследования являлся фрагмент краснолощеного кувшина из культурного слоя города Владимира. Данный тип глиняной посуды относится к периоду конца XIII – начала XVI веков и считается одной из основных групп русской керамики в XIV – XV веках [2]. Во Владимире такую посуду, как правило, относят к концу XV века.

На изломе черепка невооруженным глазом регистрируются пять характерных зон. Центральная зона имеет серо-коричневый цвет. По обе стороны от нее симметрично расположены сначала зоны красного цвета, а затем внешние зоны красно-коричневого цвета. Следует отметить, что граница между красным слоем и внешней зоной четкая, а граница между ним и центральной зоной размыта. Общая красная составляющая окраса керамики, безусловно, определяет присутствие оксида железа. Считается, что серый оттенок центральной зоны вызван остатками невыгоревшего углерода в результате понижения температуры к центру стенки изделия. Причинами более темного цвета внешних зон черепка принято считать высокую температуру и уплотнение материала в процессе формирования сосуда и лощения его поверхности. В случае исследуемой керамики это вызывает сомнение. Конечно, механическое воздействие на материал сосуда должно привести к его локальному уплотнению, но обработка однородного материала не должна привести к скачкообразному уменьшению его плотности. Аналогично распределение

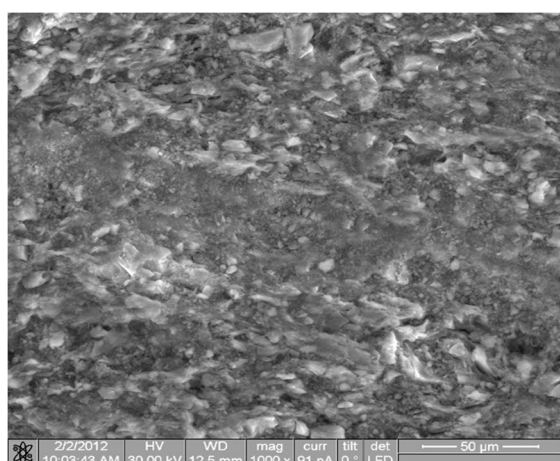
температуры по сечению стенки сосуда не должно иметь резких перепадов.

Исследование фрагмента керамики осуществлялось при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D и системы спектроскопии комбинационного рассеяния комплекса «Зондовая НаноЛаборатория ИНТЕГРА Спектра LS». Для проведения исследований был вырезан образец из стенки сосуда.

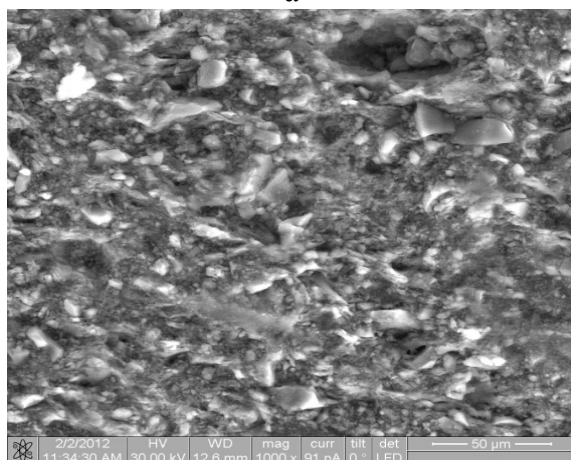
С целью захвата полем исследования всего сечения черепка его общий вид регистрировался с небольшим увеличением (x31). На изображении, полученном при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ-изображении), уверенно выделяются пять структурно отличных друг от друга зон аналогично результатам наблюдения, основанного на оптических свойствах материала сосуда, прежде всего, слой на внутренней поверхности сосуда толщиной около 0,7 мм и слой на его внешней поверхности толщиной около 2 мм. Эти слои практически лишены крупных кристаллических включений с характерными размерами 0,1 – 0,2 мм и пор, которые в значительном количестве присутствуют во внутренних зонах. Кроме того, выделяется более высокая плотность внешних слоев. Но последний факт требует исследований с большим увеличением. Результаты таких исследований с увеличением x1000 приведены на рис. 1. Характерная морфология приповерхностных слоев представлена на рис. 1, а. Как показали исследования, морфология внутренних зон черепка одинакова, несмотря на разницу в оптических характеристиках. Поэтому они представлены одним изображением на рис. 1, б. Сравнительный анализ показывает, что внутренние

зоны сосуда в отличие от внешних содержат значительно большее количество крупных кристаллических включений (порядка 10 мкм). Кроме того, во внешних слоях отмечается заполнение пространства между кристаллитами стеклообразной массой.

Выявленная стратиграфия материала по сечению черепка может иметь следующие причины. Как известно, из-



а



б

Рис. 1. РЭМ-изображения характерных зон сечения черепка: а – структура приповерхностных слоев; б – структура внутренних зон черепка

делия из хорошо очищенной глины (жирной глины) при термической обработке могут деформироваться из-за напряжений, вызванных неоднородным нагревом объема материала. Этот факт учитывался и при изготовлении

древнерусской глиняной посуды. Использовалась глина с разрыхляющими включениями, а иногда она специально отощалась добавлением песка, дресвы и других материалов. С другой стороны, использование жирной глины улучшает декоративные характеристики и уменьшает водопроницаемость.

Анализ полученных РЭМ-изображений показал, что при изготовлении исследуемого сосуда был использован комбинированный подход. Основа сосуда формировалась из отощенной глины, которая затем подсушивалась до состояния, в котором невозможна произвольная деформация формы. Принципиально после соответствующего обжига данная заготовка превратится в готовое изделие. Но в случае исследуемого сосуда следующим этапом было покрытие заготовки слоем хорошо очищенной глины, вероятно по технологии, приближающейся к ангобированию. На внешней поверхности сосуда этот слой более толстый, так как предусматривает формирование орнамента, а на внутренней поверхности он тоньше, что объясняется только функциональным назначением (уменьшение водопроницаемости) и трудностью нанесения. Присутствие во внешних слоях стеклообразной массы объясняется окончательным обжигом сосуда в горне, температура в котором может быть порядка 1200 °С [2, 3].

Микроскопические исследования структуры красной керамики были дополнены анализом ее химического элементного состава. Для этого использовалась система рентгеновского энергодисперсионного анализа EDAX, входящая в состав растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D. Химический состав исследовался в соответствии с выделенными

выше зонами черепка. Для изучения выбирались области без крупных включений кварца или кремния. Результаты анализа показали идентичность состава глины во всех выделенных зонах сечения черепка (рис. 2). Таким образом, материал, использованный на различных этапах производства посуды, отличается только особенностями механической подготовки.

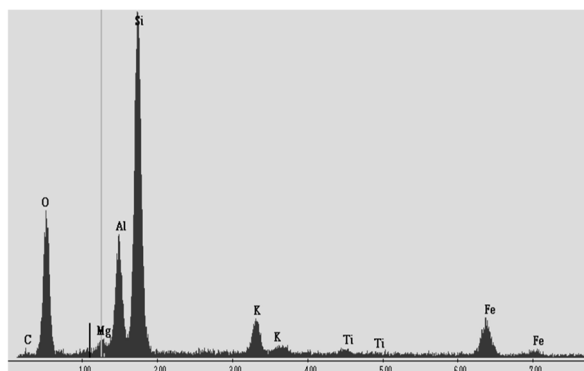


Рис. 2. Результаты элементного анализа поперечного сечения фрагмента керамики

В составе глины ярко выделяются основные компоненты ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ), присутствуют оксиды железа и рутил  $\text{TiO}_2$ , а также минеральные примеси, содержащие магний и калий. Следует отметить, что концентрация углерода пренебрежимо мала и одинакова по всему сечению черепка, включая центральную серо-коричневую зону. Это означает, что потемнение центральной зоны вызвано не остаточным углеродом, а образованием в ней значительной концентрации закиси железа  $\text{FeO}$ . Для образования закиси железа необходим восстановительный режим обжига, то есть атмосфера, обедненная кислородом. Такие условия вполне могут быть обеспечены внутри объема сосуда. В других слоях содержание кислорода достаточно для преобладающего формирования оксида железа

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , придающего керамике характерный красный цвет.

Химический анализ внешней поверхности черепка выявил присутствие дополнительных элементов Na, Cl, P и значительное количество C (рис. 3). Аналогичный состав имеет и внутренняя поверхность стенки сосуда.

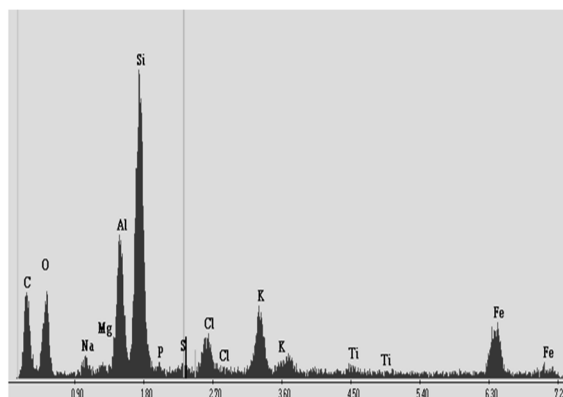


Рис. 3. Результаты элементного анализа внешней поверхности черепка

Наиболее простым объяснением появления данных элементов является их осаждение из почвы, в контакте с которой черепок пролежал несколько сотен лет. Однако химический анализ сечения стенки сосуда, подготовка которого заключалась только в промывке в воде, показал отсутствие натрия и хлора при наличии углерода и фосфора. Таким образом, контакт с почвой объясняет только органическое загрязнение поверхности черепка, но не присутствие  $\text{NaCl}$ . Вероятно, одним из технологических приемов изготовления данного красноглиняного сосуда является дополнительная обработка раствором поваренной соли, например с целью увеличения плотности материала и эффективности лощения. Проникновение  $\text{NaCl}$  в объем материала отмечено на

глубину, не превышающую 100 мкм. Вероятными приемами нанесения раствора поваренной соли на поверхность посуды могут быть опрыскивание, обмазка кистью или кратковременное окунание в жидкость. В пользу последнего приема выступает присутствие NaCl на внутренней поверхности сосуда. Размеры исследуемого изделия достаточно большие и его окунание в раствор поваренной соли требует использования значительного количества этого достаточно дорогого в средние века продукта. Реализация такого технологического приема изготовления глиняной посуды возможна в условиях профессионального и достаточно крупного гончарного производства.

Обжиг глиняных изделий в горнах при температуре около 1200 °С может привести к формированию муллита. Этот минерал со сложным и непостоянным составом (от  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  до  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) интересен в приложении к исследованию средневековой керамики тем, что под действием естественной радиации он постепенно разрушается. Однако этот процесс является обратимым. Отжиг при 1000 °С восстанавливает кристаллическую структуру муллита [4]. Таким образом, определив концентрации муллита в керамике до отжига и после него, можно оценить возраст изделия.

При исследовании образца при помощи растрового электронного микроскопа массового скопления муллита обнаружено не было. Однако отдельные кристаллы и группы кристаллов регистрировались (рис. 4), причем на них просматриваются следы деградации.

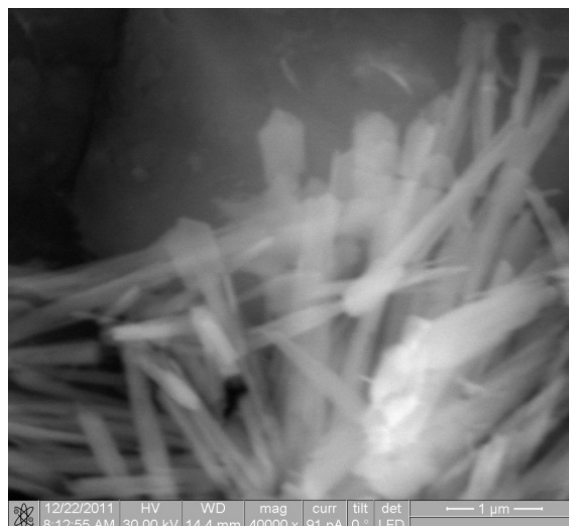


Рис. 4. РЭМ-изображения кристаллов муллита

Идентификации муллита в составе исследуемого материала препятствует не только сложный минеральный состав глины, но существование его в виде разных форм (призм, игольчатых кристаллов, чешуек, сноповидных агрегатов и др.). Поэтому в данном направлении более перспективно использование спектроскопии комбинационного рассеяния.

Анализ фрагмента краснощепной керамики был осуществлен при помощи системы спектроскопии комбинационного рассеяния комплекса «Зондовая НаноЛаборатория ИНТЕГРА Спектра LS». Исследования производились в пределах слоя, примыкающего к внешней поверхности стенки сосуда, где вследствие наиболее высокой температуры формирование муллита наиболее вероятно. К сожалению, в научной литературе сведений о спектре комбинационного рассеяния муллита не найдено. Поэтому для идентификации муллита на фоне других минеральных форм и соединений был получен спектр комбинационного рассеяния для его игольчатой модификации. Массовые скопления этой формы муллита были зарегистрированы при исследовании материала белоглиняной помадной банки XIX века (рис. 5). По своей

структуре эту керамику можно отнести к фаянсу. Общая матрица образована плавленными оксидами кремния и алюминия, в объеме которых сформировались кристаллы муллита. В порах стеклообразной массы кристаллы муллита выходят на поверхность.

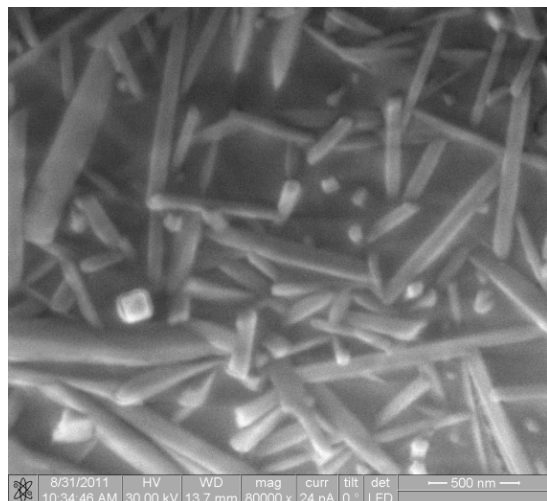


Рис. 5. РЭМ-изображения муллита в белоглиняной помадной банке XIX века

Для фрагмента белоглиняной керамики были получены два характерных спектра комбинационного рассеяния. В первом присутствует пик  $1090\text{ см}^{-1}$ . Подобные пики характерны для стекол [5, 6]. Второй соответствует спектру кристаллов муллита (рис. 6). Данный спектр использовался для идентификации муллита в материале краснолощеной керамики.

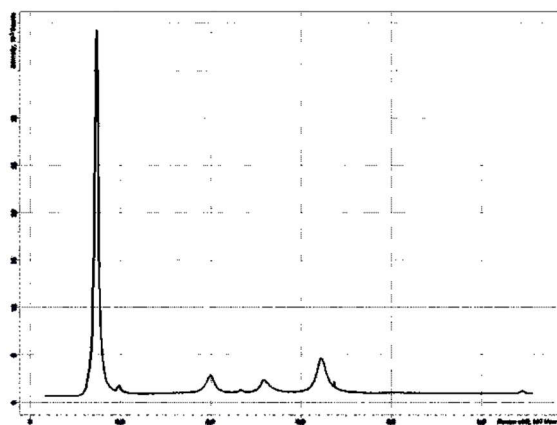


Рис. 6. Спектр кристаллов муллита

При исследовании фрагмента краснолощеной керамики области со спектрами, аналогичными представленному на рис. 6, были обнаружены (рис. 7). В данном случае спектры менее гладкие, так как исследуемый материал имеет значительную дисперсность, а в кристаллах присутствуют дефекты. Наличие пика  $290\text{ см}^{-1}$  можно объяснить тем, что в пределы пятна фокусировки зондирующего лазерного излучения попала составляющая материала керамики, отличная от муллита. Вероятно, это участок стеклообразной массы, которая заполняет пространство между кристаллитами и имеет соответствующий пик. Таким образом, можно констатировать, что в процессе обжига древнерусской посуды, подобной исследованному образцу, муллит образуется и может быть использован для датировки.

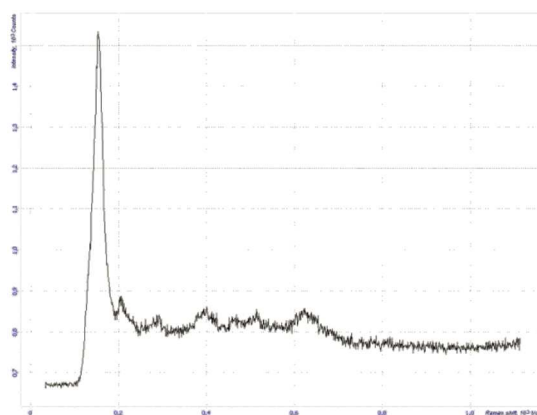


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния области краснолощеной керамики, в которой присутствует муллит

### Заключение

Комплексные естественнонаучные исследования русского краснолощеного средневекового кувшина методами электронной микроскопии, энергодисперсного химического анализа и



спектроскопии комбинационного рассеяния позволили выявить характерные особенности технологии его изготовления и состава. Определено, что при изготовлении данного типа посуды был применен комбинированный подход, заключающийся в чередовании слоев жирной и отощенной глины с целью одновременного уменьшения водопроницаемости и влияния термодформаций. Проанализирован химический состав материала, из которого изготовлена исследуемая керамика. Выявлено, что перед обжигом поверхность изделия обрабатывалась раствором поваренной соли. Показаны возможности локальной спектроскопии комбинационного рассеяния по определению структурного состава материала керамики. Зарегистрирован муллит в составе материала глиняных изделий и рассмотрена возможность проведения на его основе исследований в направлении абсолютного датирования археологических объектов естественнонаучными методами.

Работы выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (Соглашение № 14.В 37.21.1281), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направле-

ниям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» (ГК №14.518. 11.7030) и грантов РФФИ (11-02-97516-р\_центр\_а, 12-02-97531-р\_центр\_а).

### Библиографические ссылки

1. Вагнер Г. А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. М. : Техносфера, 2006. 576 с.
2. Розенфельдт Р. Л. Московское керамическое производство XII – XVIII вв. М. : Наука, 1968. 124 с.
3. Рыбаков Б. А. Ремесло Древней Руси. Л. : Изд-во АН СССР, 1958. 784 с.
4. Справочник по электротехническим материалам. Т. 2. М. : Энергоатомиздат, 1987. 464с.
5. Tournié A., Prinsloo L. C., Colomban Ph. Raman spectra database of glass beads excavated on Mapungubwe Hill and K2, two archaeological sites in south Africa. University of Pretoria, Pretoria, Republic of South Africa. 2010. [http://hal.archivesouvertes.fr/docs/00/54/38/67/PDF/Raman\\_Database\\_Mapungubwe\\_beads\\_South\\_Africa.pdf](http://hal.archivesouvertes.fr/docs/00/54/38/67/PDF/Raman_Database_Mapungubwe_beads_South_Africa.pdf).
6. Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seifert F.A. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogist*. – 1982. – V. 67. – P. 686 – 695.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ОБЛЕГЧЕННОЙ СТЕКЛОТАРЫ

*Показана принципиальная возможность перехода технологической линии на производство облегченной тары за счет усовершенствования составов стекломассы и увеличения производительности стеклоформирующего оборудования*

Стеклопосудина тары имеет неоспоримые преимущества по сравнению с другими упаковочными материалами как химически устойчивый материал, так как на 100 % совместима с содержимым, обеспечивает исключительно длительный срок хранения. В целом в 2011 г. мировое производство стеклотары составило 66 млн т при росте на 3,2 % в значительной степени за счет повышения объемов производства в Китае и Азиатско-Тихоокеанском регионе в целом (на 7,9 % в 2011 г.), на Ближнем Востоке (4 %), в Латинской Америке, в основном в Бразилии. Несмотря на перемещение основного потребления тары в развивающиеся регионы, тенденция к экологической и энергосберегающей упаковке будет господствовать на развитых рынках мира.

Владельцы брендов большое внимание уделяют снижению массы бутылок, причем не только по маркетинговым, но и по экономическим соображениям. Стеклопосудинные заводы откликаются на эту потребность, предлагая заказчикам более легкую и пригодную к переработке стеклотару. Российские производители выпускают тару большей массы по сравнению с зарубежными. Совершенствование технологических линий по производству облегченной стеклотары связано с повышением температурного режима формования, обеспечивающего повышение

производительности стеклоформирующих автоматов, работающих по принципу прессвыдувания. Составы выпускаемой в России стеклотары должны соответствовать ГОСТ Р 52022-2003 «Тара стеклянная для пищевой и косметической продукции. Марки стекла» [1]. Для расчета были выбраны составы отечественных и зарубежных производителей, приведенные в табл. 1 [2]. По данным табл. 1 и методу Охотина рассчитаны характеристические температуры производства, приведенные в табл. 2.

Таблица 1  
Составы стекол

Номер состава	Составы стекол, масс. %				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
1	72,29	1,51	7,92	4,63	13,65+0
2	73,04	1,34	7,58	4,42	13,42+0,2
3	72,36	1,73	9,7	2,51	13,7+0
4	72,98	1,62	7,86	3,99	12,97+0,58
5	72,66	1,6	7,78	3,96	13,67+0,33
6	71,9	2,05	10,09	2,45	12,63+0,88
7	73,41	1,81	11,04	0,7	13,04

Данные по составу 1 не приведены в табл. 2, т.к. попадают в промежуточные. Внедрение наиболее производительных секционных машин в производство бутылок заставило разработчиков обратить особое внимание на их выработочные характеристики.

Выработочные свойства стекол связаны с их низкотемпературной вязкостью, которая определяет особенности формования капли, изделия и его твердения. Процессы формования стеклоизделий на секционных машинах зависят от состава стекла и определяются четырьмя характеристиками. Основная выработочная характеристика стекол – средняя относительная скорость стеклоформирующей машины (СССМ).

Таблица 2  
Характеристические температуры стекол для производства стеклотары

Характеристическая температура, °С	Lg η, Па·с	Составы стекол		
		2 – 3	4 – 5	6 – 7
Технологическая температура варки	1	1422 1375	1423 1411	1419 1422
Температура ликвидуса	2	1217 1197	1212 1207	1207 1204
Температура Литтлтона	6,67	738 735	737 734	738 736
Температура деформации	8	658 663	654 657	665 664
Температура начала деформации под нагрузкой	11	572 582	570 570	582 591
Высшая температура отжига	12	548 561	547 546	559 571
Температура стеклования	12,3	545 552	546 541	557 562
Низшая температура отжига	13,5	518 529	523 519	534 537
Температура квельпункта h <sub>Б</sub> =1,2 м	1<	1485 1435	1489 1475	1440 1473
Температура квельпункта h <sub>Б</sub> =1,3 м	1<	1490 1440	1495 1480	1445 1478
Температура квельпункта h <sub>Б</sub> =1,5 м	1<	1500 1451	1505 1490	1455 1488
Температура свода h <sub>Б</sub> =1,2 м	–	1565 1516	1570 1555	1520 1553
Температура свода h <sub>Б</sub> =1,5 м	–	1580 1530	1581 1570	1535 1568

Она определяется уравнением:

$$СССМ = \frac{(S - 450)}{(S - A + 80)} 100,$$

где  $S$  – точка Литтлтона,  $\log \eta = 6,65$  Па·с;  $A$  – верхняя точка отжига,  $\log \eta = 12$  Па·с. Другая важная характеристика стекол формования – температурный интервал формования (ТИФ):

$$ТИФ = (S - A).$$

Для многих промышленных стекол величина ТИФ значительно больше 160. Кроме этого определяют индекс кристаллизации:

$$ИК = (ТИФ) - ИК$$

и температуру капли

$$ТК = T \log \eta = 3.$$

Для составов стекол, приведенных в табл. 1, были определены вышеуказанные выработочные характеристики, результаты определения показаны в табл. 3.

Таблица 3  
Выработочные характеристики составов стекол (показатель)

Показатель	Состав стекла					
	2	3	4	5	6	7
Сссм, %	108	112	109	108	113	117
ТИФ	186	174	183	183	174	165
ИК	36	24	33	33	24	15
ТК, °С	1217	1197	1219	1210	1198	1211

Для обеспечения оптимальной и высокопроизводительной работы секционных автоматов типа AL и IS реко-

мендуются «короткие» стекла с повышенной температурой начала формования. В современных составах стекол для производства стеклотары содержится повышенное содержание СаО, который при высоких температурах понижает вязкость расплава, а в зоне формования повышает ее, уменьшая время твердения стекла.

В соответствии с данными табл. 3 оптимальные выработочные характеристики отмечаются у стекла состава 7 (кроме температур варки), т.к. по расчету стекло имеет наименьший интервал кристаллизации и оптимальную температуру капли, позволяет обеспечить наибольшую скорость стеклоформуемой машины. Однако с учетом требования повышенной химической устойчивости к пищевым жидкостям рекомендуется использовать стекло состава 6 с высокими выработочными показателями., т.к. одновременное присутствие катионов калия и натрия, а также алумный эффект в структуре стекла обеспечивает повышение хими-

ческой устойчивости. Для производства облегченной стеклотары рекомендуется прессвыдувание изделий на машинах типа IS усовершенствованной конструкции, производимые дочерними компаниями фирмы «Эмхард». Оптимизация составов стекол в производстве стеклотары позволит российским производителям снизить материалоемкость выпускаемой продукции, сделает ее конкурентноспособной на мировом рынке, при этом обеспечит повышение производительности технологических линий, что создаст перспективы в освоении более производительного оборудования нового поколения.

#### **Библиографические ссылки**

1. ГОСТ Р 52022-2003 «Тара стеклянная для пищевой и косметической продукции. Марки стекла». М. : Изд-во стандартов. 2003.

2. Матвеев М. А., Матвеев Г. М., Френкель Б. Н. Расчеты по химии и технологии стекла. М. : Изд-во лит. по строительству, 1972. 240 с.

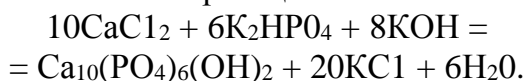
## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

*В данной работе исследовались процессы, протекающие при получении керамики на основе порошка гидроксиапатита, синтезированного из хлорида кальция и гидрофосфата калия.*

Микроструктура материала, в том числе и для костных имплантатов на основе фосфатов кальция, определяет его свойства и зависит от условий синтеза. Гидроксиапатит кальция (ГАП) является аналогом минеральной составляющей костной ткани.

В большинстве работ, посвященных исследованию спекания ГАП, порошок синтезируют из  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , так как в этом случае сопутствующим продуктом является нитрат аммония, который удаляется при нагревании до начала спекания [1 – 3]. Сопутствующие биосовместимые продукты, хлориды или ацетаты калия или натрия существенным образом могут влиять на процесс формирования микроструктуры керамики на основе фосфатов кальция. Температура плавления хлоридов калия или натрия, а также ацетатов или образующихся из них карбонатов не превышает  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому данные соли могут выступать в роли добавок, способствующих протеканию спекания по жидкофазному механизму. Было отмечено, что присутствие хлорида калия не вызывает разложения ГАП.

Целью настоящей работы было исследование процессов, протекающих при получении керамики на основе порошка ГАП, синтезированного из хлорида кальция и гидрофосфата калия в соответствии с реакцией



К 100 мл водного раствора 0,6 М гидрофосфата калия, содержащего KOH, по каплям добавляли 100 мл 1 М водного раствора хлорида кальция. Реакцию проводили при температуре  $60\text{ }^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании в щелочных условиях. Через 30 мин осадок отделяли от раствора и сушили в течение суток. Высушенный порошок размалывали в агатовой ступке до удельной поверхности  $500\text{--}700\text{ м}^2/\text{кг}$  с добавлением нескольких капель ацетона. Образцы прессовали при давлении 100 МПа, затем обжигали в интервале температур  $500\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой при конечной температуре 1 ч.

Ожидаемый качественный состав сопутствующего продукта – KCl, KOH и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Насыпная плотность порошка составляла около  $0,4\text{ г}/\text{см}^3$ . В соответствии с данными о распределении частиц по размерам (рис. 1) размер агрегатов находился в интервале  $10\text{--}60\text{ мкм}$ .

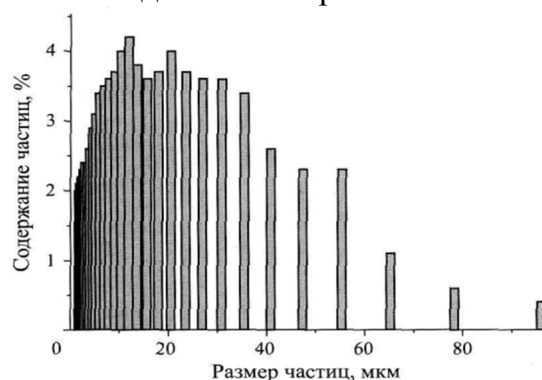


Рис. 1. Распределение частиц по размерам после синтеза и дезагрегации

По данным термического анализа (рис. 2, 3), общие потери массы при нагревании до 1150 °С составляют около 30 %. До 200 °С происходит потеря адсорбированной воды и ацетона. В интервале температур 200 – 600 °С изменений массы не наблюдается. Потери массы в интервале температур 600 – 950 °С, возможно, связаны с протеканием процессов образования новых фаз, например хлоратапита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  (С1-ГАП). На кривой потеря массы при температуре 770 °С наблюдается излом, соответствующий плавлению КС1. После 950 °С потери массы имеют линейный характер, который можно наблюдать при улетучивании хлоридов или разложении ГАП. В случае присутствия КС1 двойной фосфат калия не образуется, что, возможно, связано с большим ионным радиусом  $\text{K}^+$ . Плотность прессовки составила 1,6 г/см<sup>3</sup>, что соответствует 40 % относительно плотности ГАП (3,16 г/см<sup>3</sup>).

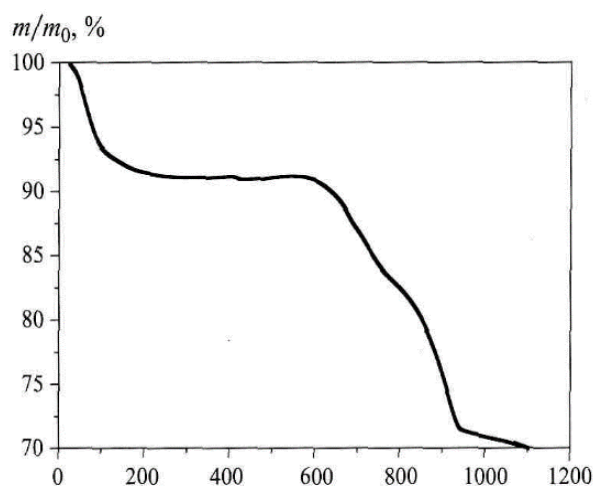


Рис. 2. Зависимость массы порошка ГАП от температуры термообработки

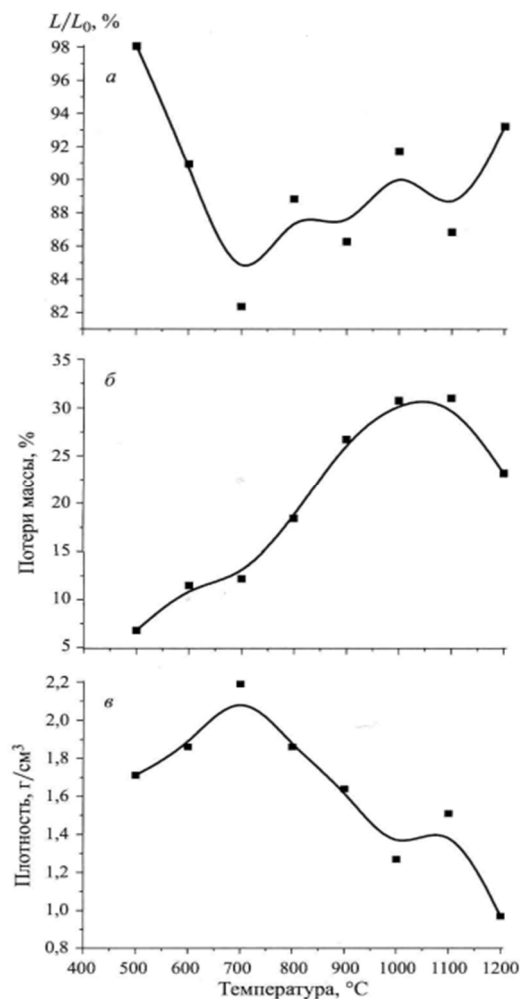


Рис. 3. Изменение линейных размеров (а), массы (б) и плотности (в) образца ГАП, содержащего сопутствующий продукт реакции, после обжига в течение 1 ч при различных температурах

По данным дилатометрических исследований до температуры 200 °С наблюдалась небольшая усадка, связанная с удалением адсорбированной воды и ацетона, которая не превышала 1 %. До 400 °С изменений длины не отмечалось. В интервале температур 550 – 700 °С фиксировалось значительное уменьшение линейных размеров образца, усадка при 700 °С составила 6 %. В интервале температур 700 – 750 °С наблюдалось небольшое расширение образца, что, возможно, обусловлено удалением ле-

тучих продуктов. Выше 750 °С происходило дальнейшее уменьшение длины образца, что может быть связано с образованием расплава и действием капиллярных сил.

Полное растекание расплава NaCl по поверхности таблетки ГАП свидетельствует о высокой адгезии на границе расплав щелочного галогенида – ГАП. Наблюдаемое в системе полное растекание обуславливает эффективную пропитку прессованных образцов ГАП при образовании расплава щелочного галогенида. Зависимость длины образца от температуры выше 700 °С носит немонотонный характер с общей тенденцией к увеличению, возможно, благодаря протеканию процессов образования расплава и термического разложения или улетучивания компонентов порошковой смеси. С ростом температуры происходит уменьшение массы образцов, которая достигает максимума (32 %) при 1000 – 1100 °С. Плотность образцов при температуре 700 °С возрастает до 2,2 г/см<sup>3</sup> или 72 % относительно плотности ГАП (3,16 г/см<sup>3</sup>). Дальнейшее увеличение температуры обжига приводит к уменьшению плотности. После обжига при температуре 700 °С размер зерен, имеющих округлую форму, составляет 200 – 500 нм. При меньшем увеличении можно наблюдать крупные кристаллы, предположительно NaCl, которые образовались в результате кристаллизации из расплава при охлаждении. После обжига при температуре 1200 °С микроструктура неоднородна. Большой размер зерен в керамике на основе порошка, содержащего NaCl, – результат перекристаллизации через жидкую фазу.

Таким образом, в порошковом материале, состоящем из ГАП и сопутствующего продукта реакции, содержащего преимущественно KCl, происходят различные химические и физико-химические процессы: термическое разложение компонентов, образование новых фаз, плавление, испарение, перекристаллизация, спекание. Cl-ГАП – биосовместимая фаза, и ее количество незначительно. Смесь ГАП и сопутствующего продукта реакции, содержащего преимущественно NaCl, не может быть рассмотрена как исходная шихта для получения керамического композиционного материала, но ее присутствие как легкоплавкого компонента позволяет формировать керамику на основе ГАП с однородной микроструктурой и размером зерен менее 1 мкм.

### Библиографические ссылки

1. Лёшина В. А., Федосова Ю. С. Исследование структуры гидроксиапатита, синтезированного методом золь-гель // Радиофизика и радиоэлектроника : докл. VII Междунар. науч.-техн. конф. – Владимир, 2006. Т. 2. – С. 174 – 175.
2. Сафронова Т. В., Шехирев М. А., Путляев В. И. и др. Керамические материалы на основе гидроксилапатита, синтезированного из растворов различной концентрации исходных реагентов // Неорганические материалы. 2007. Т. 3. № 8. С. 1005 – 1014.
3. Cunejt Tas. Molten Salt Synthesis of Calcium Hydroxyapatite Whiskers // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. № 2. ~ P. 295 – 300.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩИХ МАСОК ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*Представлен один из возможных подходов к анализу изображений с использованием согласованного набора дифференцирующих масок на основе базиса Фрея-Чена. Продемонстрирована возможность применения предложенного подхода для анализа снимков, полученных методами электронной микроскопии. Предложенный подход применим во многих системах технического зрения для целей сопоставления изображений объектов, сегментации изображения и т.п.*

Данная статья посвящается применению оригинального подхода, основанного на комбинации определённым образом согласованных дифференцирующих масок, выделяющих наличие в области изображения текстурных особенностей различного типа и гистограммных методов. Рассматриваемый подход может иметь применение в задачах машинного зрения, автоматизированного анализа и сегментации изображений.

Пусть мы имеем растровое полутонное двумерное изображение, полученное методом электронной микроскопии. Пример такого изображения приведён на рис 1.

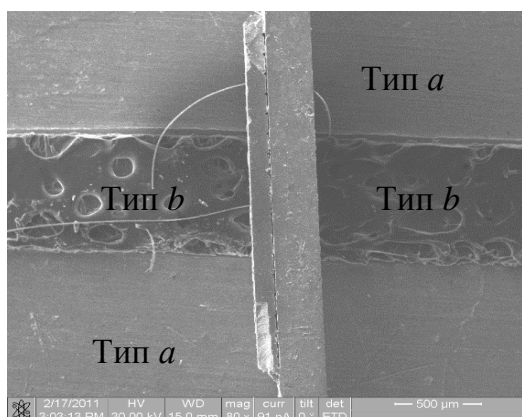


Рис. 1. Изображение участка микросхемы, полученное с использованием электронного микроскопа

На изображении имеются различные по текстуре области, соответствующие разным объектам. Из практических соображений, например в целях автоматической сегментации изображения, представляет интерес разработка способа, позволяющего классифицировать произвольные участки изображения с точки зрения текстуры их поверхности. В частности, весьма востребован алгоритм, позволяющий ответить на вопрос, относятся ли два фрагмента изображения к поверхности «одного типа» или же «различных типов».

С целью решения данной задачи был разработан и апробирован оригинальный подход, основанный на сравнении специфических (порядковых) гистограмм изображения, несущих информацию о преобладании в нём текстуры определённого типа, получающей наибольший отклик соответствующего текстурного фильтра. Опишем данный подход подробнее.

Перед применением метода к фрагменту изображения осуществляется его предварительная обработка, состоящая в размытии с помощью



фильтра Гаусса (Gaussian filter). Данная процедура позволяет нивелировать влияние изолированного точечного шума и различной степени фокусировки разных областей изображения.

После предобработки выполняется разложение изображения по базису Фрея-Чена: рассматривая изображение как матрицу значений яркости  $Y$ , применяем к ней набор текстурных фильтров с матрицами  $3 \times 3$ . Данные фильтры приведены в табл. 1. Подробнее о ба-

зисе Фрея-Чена см. [1, с. 214]. Возможно применение и других комплексов дифференцирующих масок, например описанных в [2].

Результатами применения фильтров  $W_1 \dots W_9$  к матрице  $Y$  являются матрицы  $W_1(Y) \dots W_9(Y)$ , которые имеют ту же размерность, что и исходная матрица  $Y$ . Введём следующие матрицы:

$$A = A(Y) = W_1(Y) \oplus W_2(Y)$$

$$B = B(Y) = W_3(Y) \oplus W_4(Y)$$

Таблица 1

Используемые текстурные фильтры (базис Фрея-Чена)

Обозначение	Матрица фильтра	Обозначение	Матрица фильтра
$W_1$	$\frac{1}{\sqrt{8}} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -\sqrt{2} & -1 \end{pmatrix}$	$W_2$	$\frac{1}{\sqrt{8}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$W_3$	$\frac{1}{\sqrt{8}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & \sqrt{2} \\ 1 & 0 & -1 \\ -\sqrt{2} & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$W_4$	$\frac{1}{\sqrt{8}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -\sqrt{2} \end{pmatrix}$
$W_5$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$W_6$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$W_7$	$\frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 \\ -2 & 4 & -2 \\ 1 & -2 & 1 \end{pmatrix}$	$W_8$	$\frac{1}{6} \begin{pmatrix} -2 & 1 & -2 \\ 1 & 4 & 1 \\ -2 & 1 & -2 \end{pmatrix}$
$W_9$	$\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$		

$$C = C(Y) = W_5(Y) \oplus W_6(Y)$$

$$D = D(Y) = W_7(Y) \oplus W_8(Y)$$

$$E = E(Y) = \frac{W_9(Y) \oplus W_{10}(Y)}{2},$$

где  $\oplus$  – операция поэлементной суммы квадратов.

Полученные матрицы имеют смысл энергий различных примитивов:

$A$  – энергия градиента.

$B$  – энергия пульсации.

$C$  – энергия линии.

$D$  – энергия лапласиана.

$E$  – энергия константы (последняя в дальнейшем не используется, так как не несёт полезной информации о неоднородностях текстуры изображения).

Рассмотрим соотношение между  $\bar{A}_{i,j}$ ,  $\bar{B}_{i,j}$ ,  $\bar{C}_{i,j}$  и  $\bar{D}_{i,j}$  в каждой точке  $(i, j)$ . Возможны 24 различные ситуации от  $\bar{A}_{i,j} \geq \bar{B}_{i,j} \geq \bar{C}_{i,j} \geq \bar{D}_{i,j}$  до  $\bar{D}_{i,j} \geq \bar{C}_{i,j} \geq \bar{B}_{i,j} \geq \bar{A}_{i,j}$ .

Пронумеруем эти ситуации от 1 до 24 и подсчитаем долю точек, в которой наблюдается каждая из них. Полученная гистограмма  $H(Y)$ , состоящая из 24 столбцов, описывает свойства текстуры изображения.

Сравнение таких гистограмм можно осуществлять, например, с помощью метрики  $L_1$

$$d(H, H') = \sum_{i=1}^{24} |h_i - h_i'|,$$

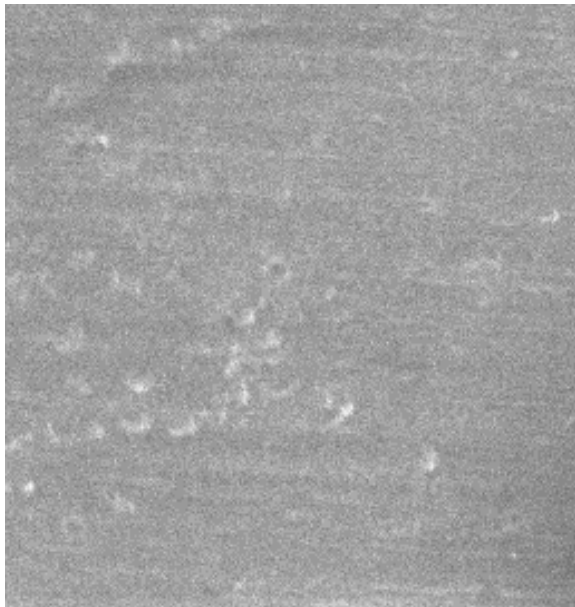
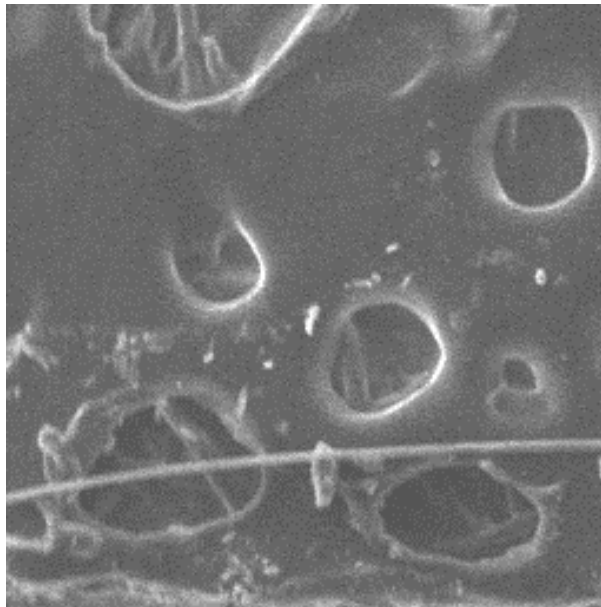
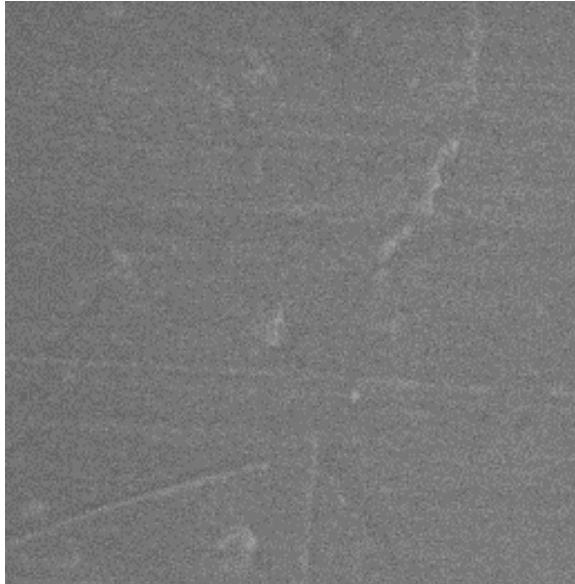
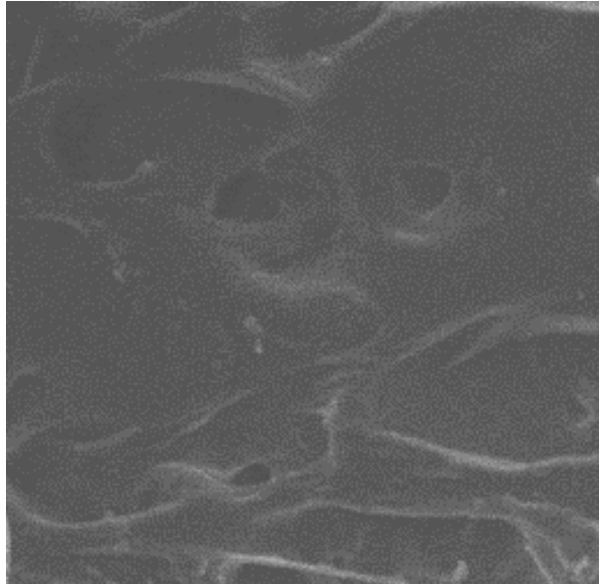
где  $h_i, h_i'$  – значение компонент гистограммы,  $h_i, h_i' \geq 0, \sum_{i=1}^{24} h_i = \sum_{i=1}^{24} h_i' = 1$ .

Описанная методика была апробирована на практике. Рассмотрим её результаты на примере изображения рис. 1. Выделим на нём несколько участков с текстурой типа « $a$ » (верхняя и нижняя часть) и типа « $b$ » (центральная часть). Примеры фрагментов обоих типов приведены в табл. 2. Всего использовалось по 4 изображения каждого типа.

В результате применения описанной методики к данным изображениям получены гистограммы, приведённые на рис. 2 (для удобства – в виде комбинированной гистограммы). Первые четыре подстолбца каждого столбца гистограммы соответствуют изображениям типа « $a$ », остальные – изображениям типа « $b$ ».

Результаты вычисления расстояния по метрике  $L_1$  между парами тестовых изображений приведены в табл. 3. Как видим, существует порог, который позволяет разделить по величине внутриклассовые и межклассовые расстояния (то есть расстояния между парой изображений одного класса, таких как,

Фрагменты тестового изображения с различной текстурой

Примеры фрагментов типа «a»	Примеры фрагментов типа «b»
	
	

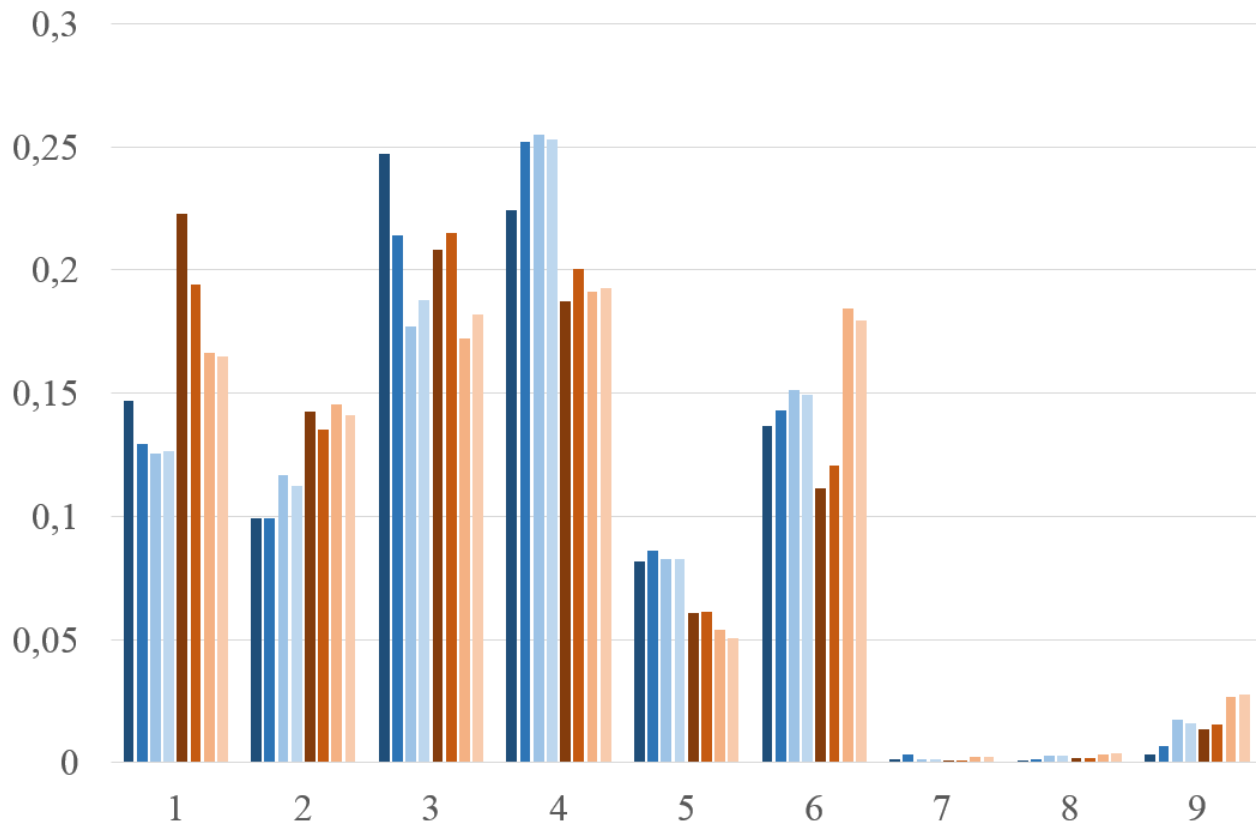


Рис. 2. Гистограммы для тестовых фрагментов изображения (первые 9 столбцов из 24)

например, два фрагмента типа «а», и различных классов – фрагмент типа «а» и фрагмент типа «b»). В частности, если выбрать порог принятия решения о принадлежности фрагментов изображения к одному классу равным 0,22, то

ниже него окажутся только внутриклассовые расстояния (выделены темнее в табл. 3). Ряд параметров, косвенно характеризующих качество различения, приведён также в табл. 4.

Таблица 3

Расстояния между тестовыми изображениями по метрике  $L_1$

	<i>a1</i>	<i>a2</i>	<i>a3</i>	<i>a4</i>	<i>b1</i>	<i>b2</i>	<i>b3</i>	<i>b4</i>
<i>a1</i>	0	0,111115	0,20636	0,182098	0,288971	0,226929	0,318756	0,299835
<i>a2</i>	0,111115	0	0,108521	0,086151	0,304779	0,244781	0,319885	0,298187
<i>a3</i>	0,20636	0,108521	0	0,026733	0,318359	0,26709	0,24176	0,23172
<i>a4</i>	0,182098	0,086151	0,026733	0	0,303772	0,252228	0,256653	0,23642
<i>b1</i>	0,288971	0,304779	0,318359	0,303772	0	0,072296	0,211853	0,201935
<i>b2</i>	0,226929	0,244781	0,26709	0,252228	0,072296	0	0,189575	0,173065
<i>b3</i>	0,318756	0,319885	0,24176	0,256653	0,211853	0,189575	0	0,033142
<i>b4</i>	0,299835	0,298187	0,23172	0,23642	0,201935	0,173065	0,033142	0

## Полученные соотношения между расстояниями

Параметр	Значение
Среднее внутриклассовое расстояние	0,13357
Среднее межклассовое расстояние	0,275633
Среднее отношение межклассового расстояния к внутриклассовому	2,063578
Максимальное внутриклассовое расстояние	0,211853
Минимальное межклассовое расстояние	0,226929
Наихудшее отношение межклассового расстояния к внутриклассовому	1,071161

Как видно из табл. 4, в среднем межклассовое расстояние оказывается более чем в два раза больше, чем внутриклассовое, что позволяет предполагать, что и на других тестовых изображениях подобного типа метод позволит производить классификацию достаточно уверенно (хотя и не обязательно с нулевой ошибкой, как в рассмотренном случае). С учётом полученных результатов можно рекомендовать данный подход (в том числе с другими наборами дифференцирующих масок) для применения в различных радиотехнических системах, решающих задачи компьютерного зрения, анализа изображений и

сигналов, например для целей сегментации, выделения специфических областей изображения, автоматического позиционирования по изображению и т.д.

### Библиографические ссылки

1. Шапиро Л., Стокман Дж. Компьютерное зрение : пер. с англ. М. : Бинном. Лаборатория знаний, 2006. 752 с.
2. Грузман И. С. Синтез оптимальных дифференциаторов для алгоритма обнаружения локально ориентированных текстур // Компьютерная оптика. Т. 36. № 1. 2012. С. 109 – 114.

Н.А. Козлов, А.В. Тарасов, Е.В. Ермолаева

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИАМИДА-66 В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

*Изучена зависимость вязкости разбавленных растворов полиамида-66 в бинарном растворителе муравьиная кислота – вода разного состава в зависимости от температуры измерения и температуры приготовления трехкомпонентного раствора. Рассчитаны конформационные характеристики молекулярных статистических клубков цепей полимера в  $\Theta$ -растворителе состава МК:Н<sub>2</sub>О=87:13мас.%. Результаты объяснены устойчивостью комплексов полимер – растворитель – осадитель, структура и состав которых формируются при приготовлении раствора.*

Система полиамид-66 (ПА-66) – муравьиная кислота (МК) – вода давно и широко используется для получения синтетических волокон [1, 2] и производства мембран [3]. Применение полиамидов для производства микрофильтрационных мембран обусловлено рядом их свойств: высокой прочностью, эластичностью, стойкостью к действию многих растворителей, хорошей смачиваемостью, устойчивостью к щелочному гидролизу и др.

Знание строения, структуры полимерных растворов позволяет целенаправленно регулировать структуру мембраны и тем самым изменять свойства мембран, так как именно в формовочном растворе закладываются основные характеристики полимерного изделия.

В настоящей работе изучены конформационные характеристики ПА-66 в бинарном растворителе МК + вода в широкой области составов, при разных температурах приготовления растворов, определены характеристическая вязкость и константа Хаггинса, рассчитаны основные конформационные характеристики молекулярных статистических клубков макромолекул ПА-66.

Результаты работы могут быть использованы для корректировки технологического режима получения микрофильтрационных мембран высокого качества. Вязкость некоторых систем с полиамидами изучалась ранее в работах [4, 5].

Использовали ПА-66 (ОСТ 6-06-С23-79) без дополнительной очистки. Содержание воды в нем составляло 1,56 % (титрование с пиридином), низкомолекулярных фракций 1,0 %, относительная вязкость в 96 %-ной серной кислоте 2,7. В МК (ГОСТ 1706-78) воды было 0,37 %, ее плотность  $\rho_4^{20} = 1,2184$  г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20} = 1,3713$ . Дистиллированная вода соответствовала ГОСТ 2874-82. Используемые реактивы и приготовленные из них растворы хранились без доступа влаги.

Исходные растворы готовились при температурах 10, 30 и 16,5 °С ( $\pm 0,5^\circ$ ). Растворители взвешивались с точностью  $\pm 0,01$  г, ПА-66 –  $\pm 0,001$  г. Готовилось 25 г раствора. Емкость на 250 мл с расчетным количеством муравьиной кислоты помещалась в водяную баню с заданной температурой. После уста-

новки мешалки с постоянной скоростью вращения емкость плотно закрывалась крышкой. После термостатирования в течение 5 мин в муравьиную кислоту постепенно во избежание слипания через специальное отверстие в крышке вносились гранулы ПА-66, растворение полимера проходило в течение 1,5 – 2 часов. Когда раствор становился прозрачным и однородным, в него с помощью шприца достаточно медленно, во избежание выпадения в осадок полимера вносилась вода. Количество воды определялось весовым методом с точностью  $\pm 0,01$  г. Перемешивание тройной смеси продолжалось еще 1 ч после внесения воды, так что общее время приготовления раствора составляло примерно 3 ч. Полученный раствор хранился в эксикаторе до следующего дня, когда проводилось измерение вязкости.

Вязкость растворов измерялась при температуре  $25,0 \pm 0,1$  °С, для некоторых растворов – в интервале температур 20 – 60 °С, в вискозиметре Убеллоде с подвешенным уровнем по методике [6, 7]. Растворы концентраций, отличные от исходных, готовили разбавлением бинарным растворителем непосредственно в вискозиметре. Измеряли вязкость только для тех составов трехкомпонентного растворителя и при таких температурах, когда раствор оставался гомогенным, в нем не происходило распада на фазы, что легко фиксировалось визуально по появлению опалесценции раствора в вискозиметре.

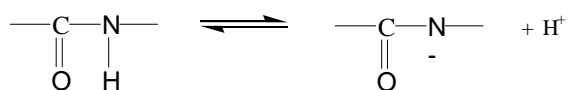
Вязкость растворов ПА-66 в двухкомпонентном растворителе МК + H<sub>2</sub>O измерялась в интервале концентраций полимера от 0,01 до 1,2 г/дл с небольшими отклонениями при разных соста-

вах бинарного растворителя. Разбавление растворов проводилось непосредственно в вискозиметре.

Изучена зависимость вязкости разбавленных растворов в зависимости от состава бинарного растворителя. Результаты экспериментов приведены на рис. 1. Из рисунка ясно, что в муравьиной кислоте, содержащей небольшое количество воды, с понижением концентрации полимера приведенная вязкость сначала достаточно быстро увеличивается, достигает максимума при концентрации примерно 0,04 г/дл, а затем быстро уменьшается. При увеличении содержания воды в муравьиной кислоте ход кривых остается примерно тот же, но максимум быстро сглаживается, несколько смещаясь в сторону более высоких концентраций полимера и уменьшаясь по величине. Для растворителя состава МК:H<sub>2</sub>O  $\approx$  87:13 мас. % уже во всем интервале концентраций наблюдается прямолинейная зависимость, обычная для разбавленных растворов полимеров [6, 7].

Описанный ход кривых известен для полимеров, содержащих ионогенные группы, неоднократно описывался в литературе, в том числе и для полиамидов [4, 5, 8]. Так, например, в работе [5] изучена система ПА-6 – муравьиная кислота – вода и установлено, что в чистой муравьиной кислоте ход кривой  $\frac{\eta_{sp}}{C} = f(C)$  приведенной вязкости от концентрации аналогичен полученному нами, максимум достигается при концентрации полимера 0,05 – 0,07 г/дл, а затем также идет быстрое уменьшение вязкости. Для растворителя состава МК:H<sub>2</sub>O = 90:10 мас. % наблюдалась уже прямолинейная зависимость.

Такой ход кривых обычно связывают с полиэлектролитным эффектом, т.е. с диссоциацией ионогенных групп полимера на ионы, а повышение вязкости – с увеличением размеров статистических клубков макромолекул в растворителях. Полиэлектролитный эффект полиамидов связывают с отрывом протона от амидной группы:



Можно предполагать также, что свободный электрон на атоме азота вступает в сопряжение с  $\pi$ -электронами двойной связи C=O:

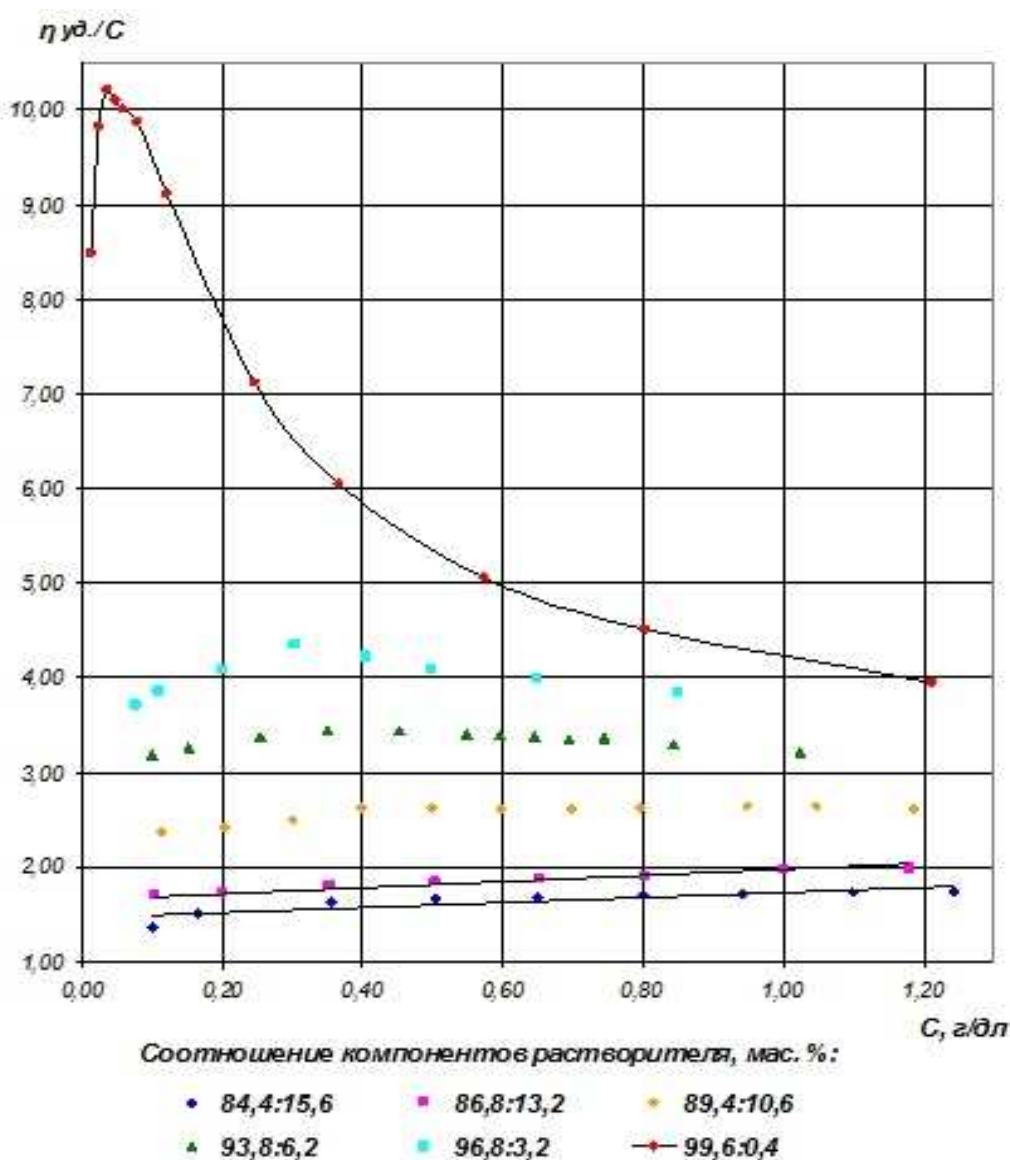
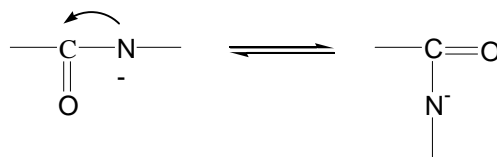


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов ПА-66 в бинарном растворителе муравьиная кислота – вода разного состава от концентрации раствора



а высвободившийся протон связывается с молекулами муравьиной кислоты и уходит из клубков макромолекул в объем раствора. Электронное облако амидной группы оказывается почти равномерно распределенным по всем ее связям, а клубок макромолекулы – электрически заряженным. Таким образом, полиэлектролитный эффект приводит к развертыванию макромолекулярных клубков за счет электрических сил отталкивания и увеличению их линейных размеров.

Из рис. 1 также следует, что при содержании воды в растворителе около 10 % зависимость приведенной вязкости от соотношения компонентов растворителя представляет собой прямую линию, практически параллельную оси абсцисс, т.е. двухкомпонентный (бинарный) растворитель МК+Н<sub>2</sub>О состава 87:13 мас. % , по-видимому, можно считать  $\theta$ -растворителем для ПА-66. Кстати, растворитель примерно такого состава используется для получения микрофильтрационных мембран из капрона.

По экспериментальным данным о вязкости растворов ПА-66 в бинарном растворителе МК: Н<sub>2</sub>О = 86,8:13,2 мас. %, исходный раствор которых был приготовлен при 16,5 °С, рассчитывалась характеристическая вязкость  $[\eta]$  и константа Хаггинса  $K_x$ . Путь расчета и использование полученных результатов для оценки конформационных характеристик цепей ПА-66 в двухкомпонентном растворителе МК+Н<sub>2</sub>О не отличался от подробно описанных в [6, 7, 9].

Эти результаты приведены в последних разделах настоящей работы (см. таблицу).

Величина характеристической вязкости найдена равной  $[\eta] = 1,74 \pm 0,02$ , а константа Хаггинса  $K_x = 0,099 \pm 0,002$  (доверительные интервалы при доверительной вероятности 95 %). Объемная степень набухания клубка макромолекулы ПА-66  $\alpha_R$  равна 2,53, длина сегмента Куна 15 ангстрем. Таким образом, макромолекулы ПА-66 в растворителе МК + вода состава 87:13 мас. % являются термодинамически гибкими, а большое значение  $\alpha_R$  связано с диссоциацией NH-групп в растворе, уходом протона в объем растворителя и повышенным зарядом атомов азота амидных групп внутри клубка, что приводит к заметному увеличению размера клубков за счет электрических сил отталкивания. Вполне закономерно, что чем меньше воды в системе, тем сильнее эффект набухания, так как у протона большее сродство к муравьиной кислоте, чем к воде [11].

Образующиеся комплексы муравьиной кислоты, воды и ионизированных макромолекул, по-видимому, являются стойкими образованиями, сохраняющимися при изменении температуры раствора. Это явление наблюдалось для концентрированных растворов при получении мембран [9], а для разбавленных растворов оно подтверждается наблюдениями, изложенными ниже.

Была изучена температурная зависимость вязкости растворов ПА-66 концентрации 0,4 г/дл при различных со-

ставах растворителя. Результаты экспериментов приведены на рис. 2. Из рисунка ясно, что независимо от состава растворителя наклон прямых практически одинаков. Следовательно, одинакова и энергия активации  $E_{акт}$  течения растворов. Для всех исследованных растворов  $E_{акт} = 83,1 \pm \pm 0,4$  Дж/моль·К. Так возможно только в том случае, когда размеры клубков макромолекул в растворителе МК+Н<sub>2</sub>О разного состава изменяются с температурой одинаково, являются устойчивыми образованиями, их состав и строение мало меняются с температурой. В таком случае клубки макромолекул ПА-66 в бинарном растворителе МК+ вода в разбавленных растворах даже очень малой концентрации следует считать стабильными, как это наблюдалось в работе [10] для концентрированных растворов полиамидов.

Уменьшение относительной вязкости с ростом температуры измерения вязкости отмечено в работе [4] для ПА-6, где причиной такого изменения считается *цис-транс*-изомерия цепи полимера. При увеличении температуры равновесие смещается в сторону *цис*-формы, что ведет к укорачиванию макромолекул, а потому – к уменьшению размера клубков, снижению вязкости растворов. По нашему мнению, наблюдаемое уменьшение вязкости слишком велико, а температурный интервал

слишком мал для столь существенных изменений вязкости. При повышении температуры происходит возрастание скорости крутильных колебаний мономерных звеньев вокруг соединяющей их химической связи, это приводит к увеличению кинетической гибкости цепи полимера, более плотной упаковки сегментов цепи в клубке.

При увеличении содержания муравьиной кислоты (хорошего растворителя) в бинарном растворителе МК+Н<sub>2</sub>О вязкость раствора возрастает как следствие увеличения размеров полимерных клубков. Это подтверждается увеличением коэффициентов набухания клубков, изменением исключенного объема: плотность сегментов уменьшается, клубок становится более проницаем для растворителя.

Была изучена также вязкость разбавленных растворов ПА-66 в бинарном растворителе МК+Н<sub>2</sub>О состава 87:13 мас. %, приготовленных при разных температурах. В работах [10, 4, 11] сообщалось о зависимости вязкости концентрированных растворов систем полиамид – муравьиная кислота – вода от температуры приготовления, разбавленные растворы не изучались. Полученные нами экспериментальные результаты для разбавленных растворов, приготовленных при температурах 10, 30 и 16,5 °С, представлены на рис. 3.

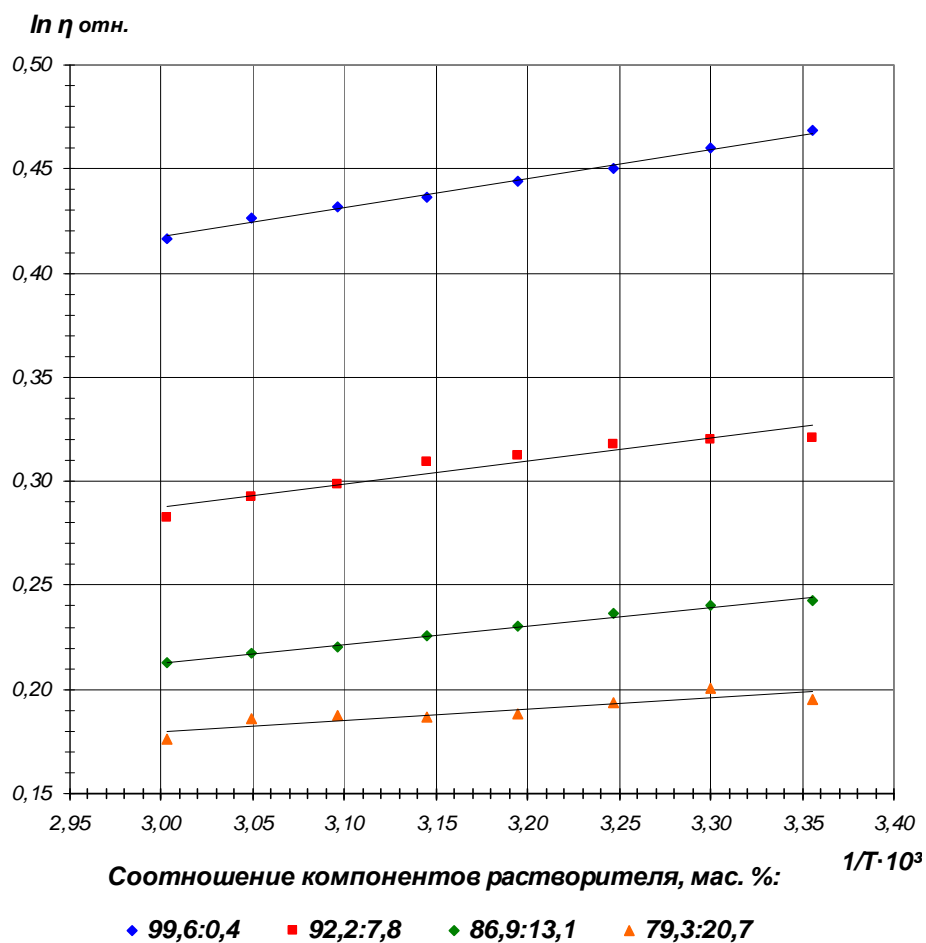


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости растворов ПА-66 – муравьиная кислота – вода от температуры измерения: температура приготовления раствора 16,5°C; концентрация полимера 0,4 г/дл

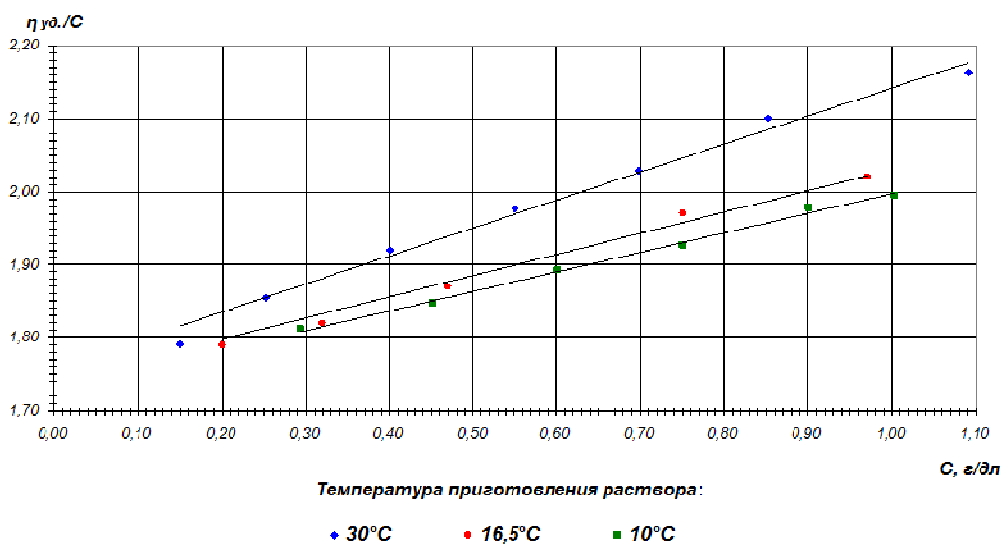


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПА-66 – муравьиная кислота – вода, приготовленных при разных температурах: температура измерения 25°C; растворитель МК:Н<sub>2</sub>О = 87:13 мас.%

Как следует из полученных результатов, зависимость  $\frac{\eta_{уд}}{C} = f(C)$  для системы ПА-66 – МК – вода линейна для исследуемого состава растворителя МК:Н<sub>2</sub>О = 87:13 мас. %, при этом чем выше температура приготовления исходного раствора, тем больше вязкость разбавленного раствора. Разница в вязкости растворов, приготовленных при 10 и 30 °С, составляет примерно 8 % при концентрации 1 г/дл и около 7 % при концентрации 0,3 г/дл, что в несколько раз выше воспроизводимости результатов экспериментов.

Следует подчеркнуть, что при разных температурах были приготовлены только исходные растворы, а разбавление их производилось непосредственно в вискозиметре во время измерения вязкости при 25 °С. Поэтому и здесь можно сделать вывод о том, что клубок макромолекулы формируется во время приготовления раствора, он очень устойчив, изменяется при различных манипуляциях с раствором, но принимает первоначальную форму, если возвращается к исходным условиям. Похожие результаты получены и в работах [10, 11] для концентрированных растворов. Наши результаты не противоречат данным для концентрированных растворов; фактически, в обоих случаях наблюдается одна и та же закономерность: рост вязкости растворов с увеличением температуры приготовления раствора.

В таблицу сведены значения характеристической вязкости, константы Хаггинса и наиболее важных конформационных характеристик, рассчитанных для клубков макромолекул ПА-66 в бинарном растворителе состава МК:Н<sub>2</sub>О = 87:13 мас. %. Расчет выполнен аналогично изложенному в [6, 7, 9].

Из таблицы ясно, что с ростом температуры, при которой приготовлен исходный раствор, возрастает значение характеристической вязкости, что свидетельствует об увеличении геометрических размеров макромолекулярных клубков ПА-66 [8]. Вместе с этим при увеличении температуры приготовления растворов уменьшается гибкость цепи макромолекул ПА-66, что проявляется в возрастании величин сегмента Куна  $L$  и приведенного среднеквадратичного расстояния между концами цепи  $\frac{\bar{h}_0^2}{M_\eta}$ . Уменьшение величин сте-

пени разбухания клубка  $\alpha_R$ , второго вириального коэффициента  $A_2$ , исключенного объема макромолекулы  $\beta_M$ , параметра Флори-Хаггинса  $\chi$  говорит об уменьшении термодинамического сродства к растворителю, т.е. об ухудшении термодинамического качества растворителя. В этих результатах нет противоречия, так как часто системы полимер – растворитель, особенно двухкомпонентный (смесь хорошего растворителя и осадителя), ведут себя трудно-предсказуемо [6, 7, 8].

В нашей работе изучалась система ПА-66 – МК – вода, приготовленная изначально при разных температурах и уже из-за этого имеющая разную исходную вязкость. По-видимому, при приготовлении раствора формируются комплексы ПА-66 + МК + вода определенного состава и строения, ответственные за наблюдаемую вязкость системы. Сохранение разности исходной вязкости при различных манипуляциях с растворами в других условиях свидетельствует об устойчивости первоначального клубка макромолекулы ПА-66, его взаимодействия с молекулами бинарного растворителя – МК и воды. Вероятные причины такой устойчивости клубков излагаются ниже.

Конформационные характеристики макромолекул ПА-66 в бинарном растворителе муравьиная кислота – вода состава 87:13 мас. % при температуре измерения 25°C

Температура приготовления раствора $t_{\text{пригот.}}$ , °C	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г	Константа Хаггинса $K_{\chi}$	Конформационные характеристики							
			$(\bar{R}_{\theta}^2)^{0,5}$ , нм	$(\bar{h}_{\theta}^2)^{0,5}$ , нм	$\frac{\bar{h}_{\theta}^2}{M_{\eta}} \times 10^{17}$ , см <sup>2</sup> × моль <sup>-1</sup>	$L$ , нм	$\alpha_R$	$A_2 \cdot 10^3$	$\beta_M \cdot 10^{22}$ , нм <sup>3</sup>	$\chi$
10,0	1,73	0,084	14,20	97,5	3,65	1,33	2,72	76,13	9,14	0,256
16,5	1,74	0,099	14,23	103,7	4,12	1,50	2,53	63,26	9,04	0,258
30,0	1,76	0,126	14,30	113,0	5,01	1,83	2,28	47,42	8,79	0,270

Примечание:  $(\bar{h}_{\theta}^2)^{0,5}$  – среднеквадратичное расстояние между концами цепи;  $(\bar{R}_{\theta}^2)^{0,5}$  – среднеквадратичный радиус инерции;  $L$  – длина сегмента Куна;  $\alpha_R$  – степень набухания клубка;  $A_2$  – второй вириальный коэффициент;  $\beta_M$  – исключенный объем;  $\chi$  – параметр Флори-Хаггинса.

В нашем случае молекулы ПА-66 активно взаимодействуют с молекулами МК и воды, причем каждая амидная группа полимера образует водородные связи с двумя молекулами воды [12]. В последующих слоях молекулы воды располагаются так, что образуются так называемые кластеры, состоящие из строго определенного числа молекул воды в кластере: четыре, восемь, двенадцать, шестнадцать, двадцать и т.д. Вода предпочтительно адсорбируется на макромолекулах полиамида, присутствие муравьиной кислоты, вероятно, несколько нарушает структуру

кластеров, так что клубки макромолекул полиамида должны изменять свою конформацию в зависимости от соотношения компонентов бинарного растворителя МК + вода. Однако образующийся комплекс МК – вода – ПА-66 оказывается более устойчивым.

Во всех наших экспериментах содержание ПА-66, муравьиной кислоты и воды оставалось постоянным, изменялась лишь температура приготовления раствора. По-видимому, с изменением температуры изменяется не только гибкость цепей полимера, но и содержание воды и муравьиной кис-

лоты, находящихся в клубке макромолекулы полиамида. С ростом температуры приготовления раствора размеры клубков макромолекулы увеличиваются за счет разбухания клубка, что проявляется в увеличении геометрических параметров (см. таблицу).

Таким образом, можно полагать, что структура клубка макромолекулы ПА-66, заполненного водой и муравьиной кислотой, определяется в основном температурными условиями приготовления раствора. Разбавленный раствор, приготовленный при определенной температуре, имеет очень устойчивые клубки макромолекул, заполненные молекулами воды и муравьиной кислоты. Устойчивость клубков полиамид – муравьиная кислота – вода обнаружена и при изучении зависимости вязкости концентрированных растворов ПА-6 и ПА-66 от температуры приготовления раствора [10], где подтверждено сохранение первоначальной вязкости при нагревании и охлаждении растворов независимо от температуры приготовления.

#### **Библиографические ссылки**

1. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны. М. : Химия, 1991. 336 с.

2. Энциклопедия полимеров. Т.2. М. : Сов. энцикл., 1974. С. 722.

3. Брык М. Т., Цапюк Е. А., Твердый А. А. Мембранная технология в промышленности. Киев : Тэхника, 1990. 247 с.

4. Коршунова Т. А., Артамонов В. А. Влияние температуры и качества растворителя на вязкость разбавленных растворов капрона // Весці АН БССР. Сер. хим. наук. 1988. № 2. С. 102 – 106.

5. Новаковский В. Б., Стрелина П. А. Зависимость характеристической вязкости от температуры для растворов некоторых ароматических полиамидов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. Т. 30. 1988. С. 2467 – 2472.

6. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). М. : Химия, 1981. 284 с.

7. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М. : Наука, 1978. 328 с.

8. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М. : Химия, 1978. 544 с.

9. Козлов Н. А., Христофоров А. И., Канаева И. А. Конформационные характеристики цепей поливинилхлорида в бинарном растворителе // Известия вузов. Химия и хим. технология. Т. 41. Вып. 2. 1998. С. 62 – 66.

10. Козлов Н. А., Федотов Ю. И., Тарасов А. В. Материалы Международной конференции «Мембрана-2004» 2004. № 4. С. 193 – 195.

11. Маненок Г. С., Артамонов В. А. Исследование вязкости концентрированных растворов сополиамида // Весці АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. № 6. С. 79 – 83.

12. Вода в полимерах / под ред. С. Роуланда. М. : Мир, 1984. 555 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ИЗЛУЧЕНИИ

*Статья посвящена экспериментальному изучению взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения со стеклоглеродом и последующим осаждением тонкопленочных углеродных покрытий на холодную подложку. Показано, что наряду с характерными пиками для аморфного углерода на спектрах комбинационного рассеяния присутствуют пики, свидетельствующие о наличии алмазных кластеров.*

Для формирования тонких пленок использовалась фемтосекундная Yb:KGW лазерная система, которая имеет следующие параметры: центральная длина волны излучения 1030 нм, частота повторения импульсов 10 кГц, длительность импульса 280 фс, энергия в импульсе 150 мкДж и диаметр сфокусированного пятна порядка 50 мкм. Геометрия эксперимента подобна схеме, представленной в работе [1]. Вакуумная камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления  $10^{-4}$  Торр. (рис. 1).

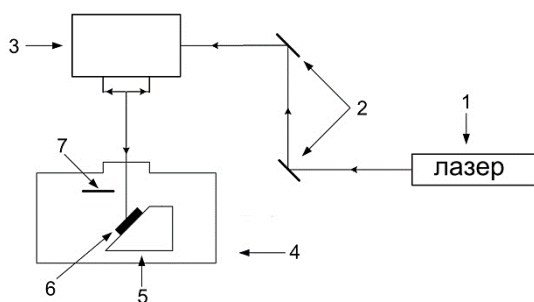


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:  
1 – Yb:KGW – лазерная система; 2 – поворотные зеркала; 3 – гальваносканер с фокусирующим объективом; 4 – вакуумная камера; 5 – узел крепления для мишени и подложки; 6 – мишень; 7 – подложка

Воздействие на мишень осуществлялось в режиме сканирования лазерным

лучом по ее поверхности, что позволило напылить на подложку протяженную пленку площадью около  $2 \text{ см}^2$ . При рассмотрении структуры полученной углеродной пленки с помощью растровой электронной микроскопии и атомно-силовой сканирующей микроскопии было выявлено, что напыление является наноструктурированным во всех зонах напыления (рис. 2).

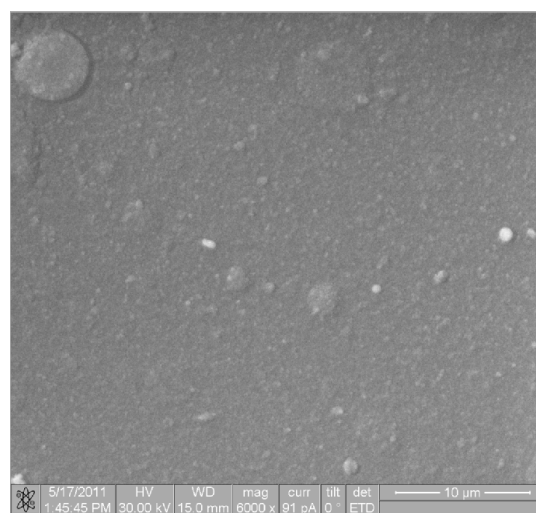


Рис. 2. РЭМ-изображение осажденной углеродной пленки

Для определения толщины осажденной пленки с помощью ионного пучка был произведен ее разрез. По результатам измерения толщина пленки

приблизительно равна 190 нм в центре области напыления и плавно уменьшается до нуля к краю подложки (рис. 3).

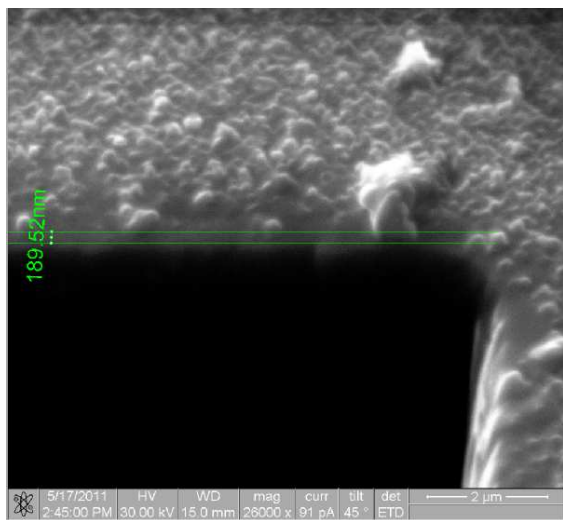


Рис. 3. РЭМ-изображение толщины осаждаемой пленки стеклоуглерода

Варьирование расстояния от мишени до подложки осуществлялось в диапазоне от 3 до 10 мм. Соответственно площадь осаждения также менялась из-за расширения испаренного вещества в вакууме. Наибольшее расстояние от мишени до подложки ограничивалось размерами подложек, что в дальнейшем может быть усовершенствовано для получения больших площадей напыления.

Определение модификации осажденной углеродной пленки осуществлялось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. В [2] рассмотрены все возможные комбинационные спектры модификаций углерода с характерными пиками. Алмаз (D) имеет единственный характерный узкий пик на  $1332\text{ см}^{-1}$ . Для монокристалла графита (G) пик проявляется на  $1580\text{ см}^{-1}$ , хотя он уже и не такой узкий

как у алмаза. У микрокристаллического графита (pG) характерными являются два пика на  $1580\text{ см}^{-1}$  и  $1360\text{ см}^{-1}$ . Пик на  $1360\text{ см}^{-1}$  появляется вследствие нарушения дальней зоны упорядоченности, поэтому эти пики обозначаются в литературе как G и D пики. Существует такая модификация, как разупорядоченный углерод с пиками на  $1500\text{ см}^{-1}$  и  $1360\text{ см}^{-1}$ . Этот материал назвали "подобным алмазу" из-за его относительной прозрачности и отсутствия электрической проводимости, эти свойства следуют из ограниченного диапазона размеров графитных структур и их  $\pi$ -связей. Спектр стеклоуглерода имеет характерные пики G и D, соответствующие  $1580\text{ см}^{-1}$  и  $1360\text{ см}^{-1}$ .

На экспериментальных кривых, полученных для пленок, присутствует мощный монотонно меняющийся фон, который отсутствует в спектрах комбинационного рассеяния от массивных образцов. Данное обстоятельство объясняется тем, что углеродные пленки могут люминесцировать. Фотолюминесценция происходит из-за перекомбинации электронных пар  $sp^2$  в  $sp^3$ , связывающих аморфную матрицу.

На всех полученных спектрах углеродных пленок на длине волны возбуждения  $473\text{ нм}$  присутствуют характерные широкие пики D  $1360\text{ см}^{-1}$  и G  $1580\text{ см}^{-1}$ , характерные для аморфного



углерода. На спектрах, зарегистрированных при возбуждении 632,8 нм, четко виден пик в области 1100 – 1200  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4).

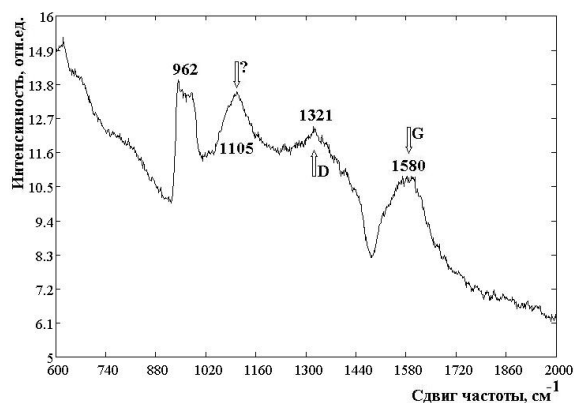


Рис. 4. Комбинационный спектр углеродного напыления (длина волны зондирующего излучения 632,8 нм)

В работе [3] показано, что такой пик дают алмазные кластеры – малые элементы структуры, имеющие кристаллическую решетку как у алмаза. Анализируя комбинационные спектры полученных углеродных пленок и сравнивая их с похожими в опубликованных работах, можно прийти к выводу о том, что осажденные пленки являются «смешанными», так как в них присутствуют как пики, характерные для аморфного углерода (D  $1360 \text{ см}^{-1}$  и G  $1580 \text{ см}^{-1}$ ), так и пики в области  $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии алмазных кластеров. Пики в области комбинационного сдвига менее  $1000 \text{ см}^{-1}$  являются сигналом от кремниевой подложки.

Полученные результаты осаждения продуктов фемтосекундной лазерной абляции представляют интерес с точки зрения исследования процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом и образования углеродных пленок. Полученные пленки имеют толщину около 200 нм. На основании результатов спектроскопии комбинационного рассеяния выдвинуто предположение, что наряду с аморфной фазой в напыляемой плёнке присутствует фаза алмазных кластеров, что требует более детального изучения.

### Библиографические ссылки

1. Eliezer S., Eliaz N., Grossman E., Fisher D., Gouzman I., Henis Z., Pecker S., Horovitz Y., Fraenkel M., Maman S., Ezersky V. and Eliezar D. // *Laser and Particle Beams*, 2005. V 23. P. 15 – 19.
2. Horiba J. Impact of Raman Spectroscopy On Technologically Important Forms of Elemental, Carbon 1, 2 // *Raman Application Note*. P. 4.
3. Новиков В. П., Матвеев А. Т., Климович Л. Л. Актуальные проблемы физики твердого тела. Минск, 2003. С. 732 – 757.

И.В. Сиверцева, Ф.А. Черкасов, Д.А. Кочуев, К.С. Хорьков, Д.В. Абрамов

## РАССЛАИВАНИЕ ПЛЕНКИ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

*Статья посвящена изучению тонкопленочных покрытий. Показано, что при осаждении титана на холодную подложку в вакууме образуется равномерная структура с последующим расслаиванием при воздействии с атмосферным кислородом. Образование неравномерностей рельефа связано с чередованием кристаллической структуры оксида титана и аморфной фазы.*

Процессы осаждения наночастиц при лазерном воздействии на поверхность связаны с различными факторами, такими как количество осаждаемых наночастиц, время осаждения, скорость и характер осаждения, но более сильное влияние оказывают характеристики лазерного излучения: интенсивность, длительность импульса, длина волны, число импульсов и т.п. Также существенную роль играет среда, в которой происходит осаждение.

В экспериментах использовалась фемтосекундная Ti:Sapphire лазерная система, которая имеет следующие параметры: частота повторения импульсов 1 кГц, длительность импульса порядка 50 фс и средняя энергия 1 мДж. Диаметр сфокусированного пятна составляет порядка 250 мкм. Геометрия эксперимента с Ti:Sapphire лазерной системой подобна схеме, представленной в работе [1]. Сфокусированное излучение попадает на мишень из титана, расположенную под углом  $45^\circ$  к излучению. Вакуумная камера откачивается до давления  $10^{-4}$  Торр. Распыляемый

материал мишени разлетается в объеме вакуумной камеры и осаждается на подложку из кварцевого стекла (рис. 1).

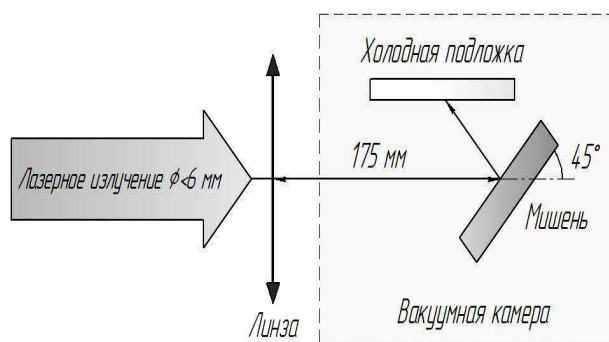


Рис.1. Геометрия эксперимента

После изъятия подложки с сформированной пленкой из вакуумной камеры в центральной зоне пленки осажденного титана происходит взаимодействие наночастиц с атмосферным кислородом. Концентрация частиц и толщина пленки в центральной зоне больше чем по краям, что вызвано формой лазерного пятна и разлетающегося облака продуктов абляции в вакуумной камере. Происходит изменение рельефа поверхности – образование квазиупорядоченных структур и расслаивание пленки (рис. 2).

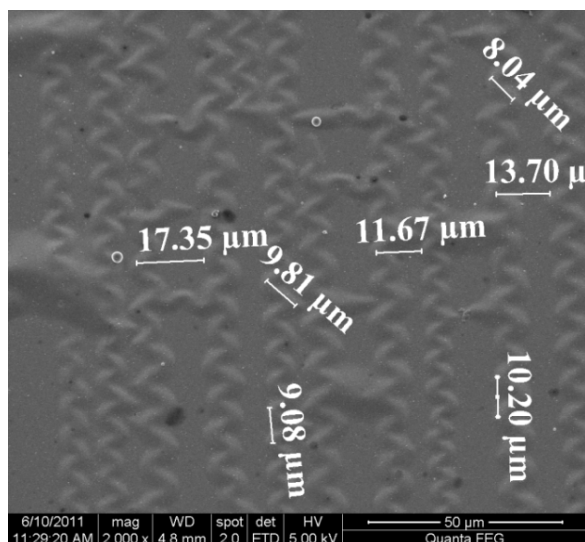


Рис. 2. РЭМ-изображение центральной области напыления титана Ti:Sapphire лазерной системой

На основе спектров комбинационного рассеяния, сделанных с помощью Ntegra Spectra, установлено, что в составе пленки присутствует кристаллическая форма диоксида титана рутила, для которого параметры элементарной ячейки составляют  $a = 4,5929 \text{ \AA}$  и  $c = 2,9591 \text{ \AA}$  [2]. Но образование рутила происходит лишь в местах, расположенных между зигзагообразными складками. Данное изменение рельефа связано с тем, что происходит четкое разделение структуры ионов  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  в направлении псевдорутильной оси  $c$ . Таким образом, происходит образование более коротких связей  $Ti-Ti$  для ионов с зарядом  $Ti^{3+}$  и смещением ионов  $Ti^{4+}$  по направлению к одному из ионов кислорода в октаэдре кристаллической решетки. При этом образуются укороченные связи  $Ti-O$  (1,776 и 1,787  $\text{ \AA}$ ), формирующие в общем массиве наноструктур зигзагообразные цепи [3].

С помощью атомно-силового микроскопа была определена толщина

пленки, которая составила 60 нм в центральной области. Всю поверхность пленки покрывают частицы с средним размером порядка 17 нм (рис. 3).

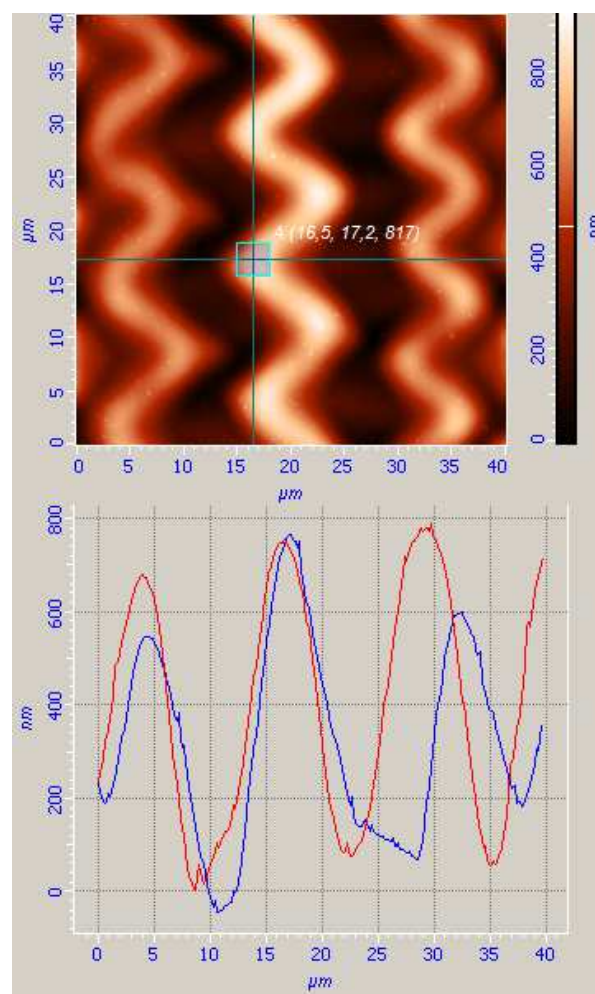


Рис. 3. АСМ-изображение титановой пленки

Средний период между полосами составляет 12 мкм. Причем в большинстве случаев период каждой полосы совпадает с межполосовым, как видно на рис. 3. Высота образованных складок по сравнению с нижней областью составляет 700 нм.

В статье [4] рассматриваются алмазоподобные пленки, где также присутствует расслоение пленок, но с меньшей периодичностью (рис. 4).

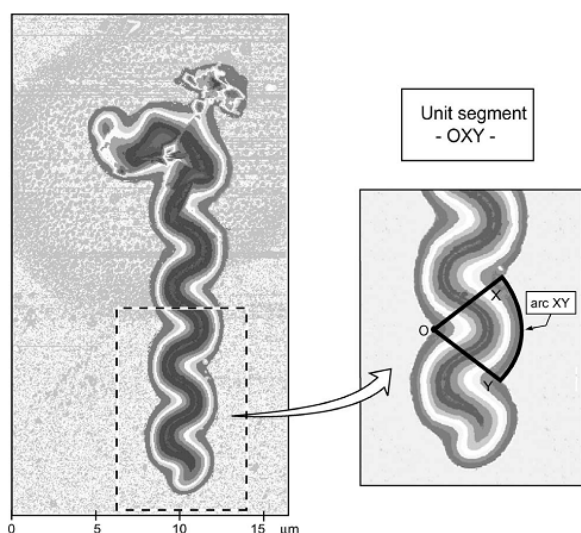


Рис. 4. Схематичный вид расслоенной пленки, взято из статьи [4]

Для тонких пленок толщиной  $h$ , имеющих равнонаправленное сжатие  $\sigma_0$ , поверхностный сдвиг  $w$  относительно нормали к поверхности является функцией расстояния  $y$ , измеряемой от центра складки к направлению роста и записывается:

$$\frac{w}{h} = \frac{\xi}{2} (1 + \cos(\pi y/b)), \quad (1)$$

где  $2b$  – ширина и

$$\xi \equiv \frac{w_{\max}}{h} = \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{\sigma_0}{\sigma_c} - 1 \right)}. \quad (2)$$

Критическое напряжение бифуркации

$$\sigma_c = \left( \frac{\pi^2}{12} \right) \frac{E}{1 - \nu^2} \left( \frac{h}{b} \right)^2, \quad (3)$$

где  $E$  и  $\nu$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно.

Таким образом, напыление титана на подложку в вакууме с помощью фемтосекундного лазерного излучения сопровождается не только образованием равномерного наноструктурированного тонкопленочного покрытия, но и развитием эффектов, связанных с окислением наночастиц титана в атмосферном воздухе и формированием кристаллических форм. Методика лазерной абляции вещества в вакууме является эффективным инструментом управления параметрами тонких пленок материалов.

### Библиографические ссылки

1. Eliezer S., Eliaz N., Grossman E., Fisher D., Gouzman I., Henis Z., Pecker S., Horovitz Y., Fraenkel M., Maman S., Ezersky V. and Eliezar D. // *Laser and Particle Beams*, 2005. V 23. P. 15 – 19.
2. Romanian database of Raman spectroscopy: [www.rdrs.uaic.ro](http://www.rdrs.uaic.ro).
3. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М. : Наука. 1983. 239 с.
4. M.W. Moon et al. / *J. Mech. Phys. Solids* 50 (2002), P. 2355 – 2377.

А.В. Григорьев, А.И. Груздев, И.С. Хачатурян

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СТАЛИ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО МОНИТОРА

Традиционное исследование влияния различных факторов (температура поверхности, скорость перемещения луча, глубина зоны обработки и т.д.) на микротвердость поверхности осуществляется эмпирическим подбором параметров без возможности наблюдения гидродинамических процессов во время воздействия лазерного излучения. Использование лазерного проекционного микроскопа позволяет в реальном времени наблюдать вихревые процессы, термокапиллярную конвекцию и т.д. в поверхностном слое и тем

самым способствует лучшему пониманию физики поверхностных механизмов, формированию зерен и т.п. [1, 2] Если добавить сюда синхронное измерение температуры места обработки микропирометром, то получается комплексное исследование термических и гидродинамических факторов, влияющих в конечном счете на качество поверхности, что и было сделано в данной работе.

На рис. 1 приведена схема эксперимента.

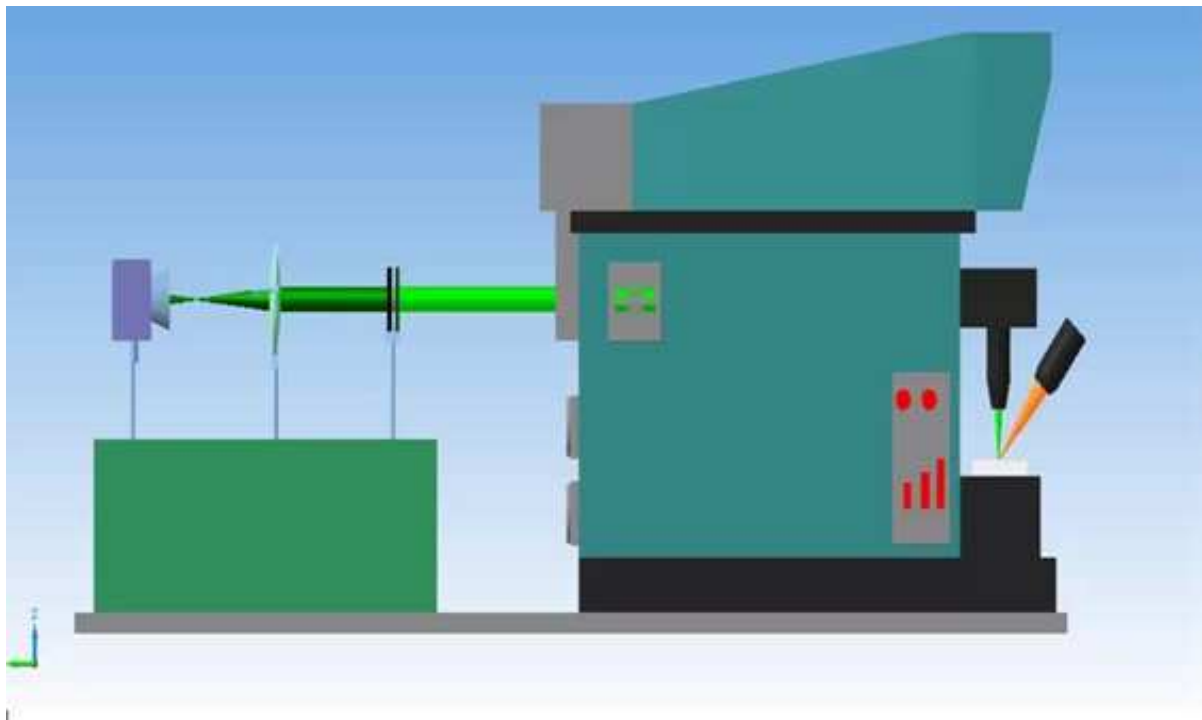


Рис. 1. Схема эксперимента

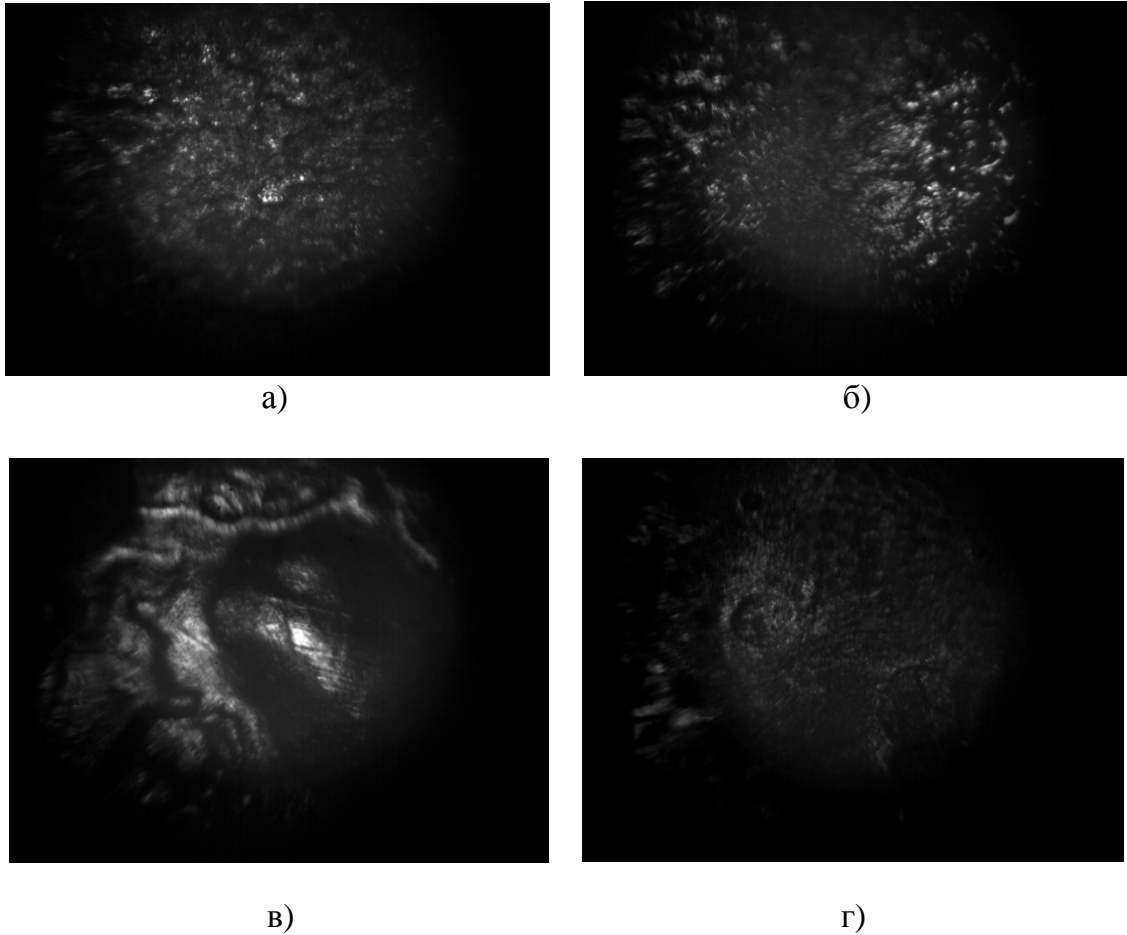


Рис. 2. Результаты эксперимента

На фотографиях приведены отдельные кадры видеозаписи поверхности обрабатываемого материала (рис. 2: а – до взаимодействия; б – начало воздействия; в – во время воздействия; г – конечное изображение).

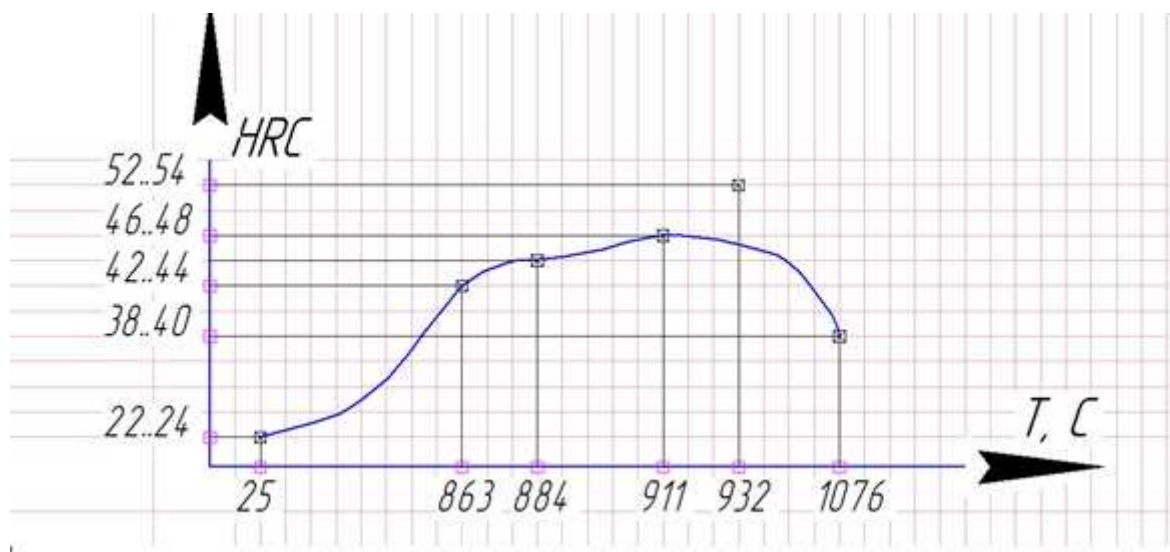


Рис. 3. Зависимость твердости от температуры

Из зависимости на графике рис. 3 видим, что максимальное термоупрочнение Ст45 при фиксированном параметре мощности было достигнуто при  $T = 911\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует скорости в 4 мм/с. Отметим, что дополнительную твердость можно получить, предварительно нагрев образец до температуры в  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  при тех же параметрах силового лазера.

Микроструктура зоны обработки до воздействия и после отличается главным образом меньшим размером зёрен. Обращает на себя внимание плавление поверхностного слоя во время воздействия. Длительность жидкой фазы – 0,147 с. Время затвердевания поверхности – 0,154 с. Твердость образца – 44...46 HRC.

Получена и проанализирована зависимость твердости от температуры: из всех опытов наиболее низкий показатель твердости (38...40 HRC) получен при  $1073\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что согласуется с соответствующей записью камеры. Максимальная твердость (52...54 HRC) была достигнута при  $932\text{ }^{\circ}\text{C}$  при предварительно нагретом образце. Снимки с камеры этого опыта показывают значительно более быстрое затвердевание ( $Z = 0,094\text{ с}$  при нахождении в жидкой фазе  $F = 0,302\text{ с}$ ) по сравнению с не нагретыми предварительно образцами при том же режиме. ( $Z = 0,205\text{ с}$  при нахождении в жидкой фазе  $F = 0,251\text{ с}$ ). Опыты показали – для получения более твердых образцов, используя такую си-

стему наблюдения, реально контролировать два косвенных параметра (которые в основном зависят от той же мощности и скорости): время нахождения в жидкой фазе  $F$  и скорость затвердевания  $Z$ . Время нахождения в жидкой фазе не должно превышать 0,4 с, иначе будут вздуты пузырьки на глубине, а также оно не должно быть менее 0,15 с – иначе поверхность будет обработана не полностью, что также повлечет снижение твердости. Необходимо стремиться также к уменьшению времени затвердевания: чем быстрее твердеет поверхность, тем она тверже.

#### Библиографические ссылки

1. Абрамов Д. В., Аракелян С. М., Галкин А. Ф. и др. О возможности исследования временной эволюции рельефа поверхностей, подвергающихся воздействию мощных потоков энергии, непосредственно во время воздействия // Квантовая электроника. 2006. Т. 36. № 6. С. 569 – 575.
2. Абрамов Д. В., Галкин А. Ф., Жарёнова С. В. и др. Визуализация с помощью лазерного монитора взаимодействия лазерного излучения с поверхностью стекло- и пироуглерода // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. № 2. С. 97 – 101.

**РАЗДЕЛЯЮЩИЕ ФУНКЦИИ. РАСПОЗНАВАНИЕ ОБРАЗОВ**

*Описано построение и использование многочленов, синусоиды и функций Уолша в качестве разделяющей функции при распознавании объектов.*

Возьмем 2 объекта, закодированных упорядоченными последовательностями:

$$A = \{a_i | a_i < a_{i+1}, a_i \in \mathbb{R}, i = (1, \dots, n)\} - \text{коды первого объекта,}$$

$$B = \{b_i | b_i < b_{i+1}, b_i \in \mathbb{R}, i = (1, \dots, m)\} - \text{коды второго объекта.}$$

Пусть наши объекты кодируются разными числами, т.е.  $A \cap B = \emptyset$ . Построим упорядоченную последовательность  $C$  такую, что она будет включать в себя все коды первого и второго объектов

$$C = \{c_i | c_i < c_{i+1}, c_i \in A \cup B, i = (1, \dots, n + m)\}.$$

Возьмем точки  $\xi_1, \dots, \xi_s$  таким образом, что  $c_i < \xi_j < c_{i+1}, c_i \in A, c_{i+1} \in B, i = (1, \dots, n + m), j = (2, \dots, s - 1)$  и  $\xi_1 < c_1, \xi_s > c_{n+m}$ . Другими словами, выберем такой набор точек, чтобы он разделял подпоследовательности, состоящие из кодов, принадлежащих одному объекту. Пусть для определенности  $c_1 \in A$ . Тогда отрезок  $[\xi_1, \xi_2]$  будет содержать только элементы из  $A$ , отрезок  $[\xi_2, \xi_3]$  будет содержать только элементы из  $B$  и т.д. Назовем точки  $\xi_1, \dots, \xi_s$  *разделяющим набором*.

*Пример.* Пусть  $A = \{-3; -2; 5,3\}$  и  $B = \{0; 1,5; 4; 7; 10,1\}$ , тогда мно-

жество  $C$  примет вид  $C = \{-3; -2; 0; 1,5; 4; 5,37; 10,1\}$ . Разделяющий набор точек в данном случае можно взять, например, следующим образом  $\{-4; -1; 5; 5,5; 11\}$ .

Введем определение *разделяющей функции*. Функцию  $f(x)$  будем называть *разделяющей*, если она удовлетворяет следующим условиям:  $f(x) > 0 (\forall x \in A), f(x) < 0 (\forall x \in B)$  [1].

**Разделяющая функция в виде многочлена**

Возьмем  $f(x) = d(x - \xi_2)(x - \xi_3) \dots (x - \xi_{s-1})$ , где  $d \in \mathbb{R}$  – произвольный коэффициент. Очевидно, что  $f(x)$  представляет собой многочлен степени  $s - 2$  с корнями  $\xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{s-1}$ . Т.к.  $f(x)$  не имеет кратных корней, то знак  $f(x)$  будет изменяться при проходе через корень. Следовательно, на интервалах  $(\xi_1; \xi_2), (\xi_2; \xi_3), \dots, (\xi_{s-1}; \xi_s)$  знак  $f(x)$  будет чередоваться.

С другой стороны, разделяющий набор  $\xi_1, \dots, \xi_s$  построен таким образом, чтобы каждый из интервалов  $(\xi_1; \xi_2), (\xi_2; \xi_3), \dots, (\xi_{s-1}; \xi_s)$  содержал элементы кода одного и только одного объекта и интервалы, содержащие разные элементы кода, чередовались.



Следовательно, при выборе соответствующего знака коэффициента  $d$  наш многочлен будет удовлетворять условию  $f(x) > 0 (\forall x \in A), f(x) < 0 (\forall x \in B)$ , т.е. будет разделяющей функцией.

*Пример.* Пусть  $A = \{-20; 1; 3; 22\}$  и  $B = \{-15; -16; 4; 10\}$ , тогда  $C = \{20; -15; -16; 1; 3; 4; 10; 22\}$ . Разделяющий набор можно взять в виде  $\{-25; -17; -10; 5; 15; 25\}$ , тогда разделяющая функция в виде многочлена примет вид:

$$f(x) = d(x + 17)(x + 10)(x - 5)(x - 15).$$

В силу того что первый интервал, составленный из точек разделяющего набора  $(-25; -17)$ , содержит элементы из  $A$  и функция  $f(x) > 0$  на этом отрезке, то в качестве коэффициента  $d$  можно выбрать любое положительное число.

### **Разделяющая функция в виде синусоиды**

Если возможно выбрать точки  $\xi_1, \dots, \xi_s$  таким образом, чтобы они удовлетворяли условию  $c_i < \xi_j < c_{i+1}$ ,  $c_i \in A, c_{i+1} \in B, i = (1, \dots, n + m), j = (2, \dots, s - 1)$  и  $\xi_1 < c_1, \xi_s > c_{n+m}$ , при этом интервалы  $(\xi_1; \xi_2), (\xi_2; \xi_3), \dots, (\xi_{s-1}; \xi_s)$  имели одинаковую длину  $\xi_2 - \xi_1 = \xi_3 - \xi_2 = \dots = \xi_s - \xi_{s-1} = T$ , то в качестве разделяющей функции можно использовать синусоиду вида  $f(x) = k \cdot \sin\left(\frac{\pi}{T}(x + \xi_1) + \pi k\right)$ , где  $k = 1$ , если  $c_1 \in A$ , и  $k = -1$ , если  $c_1 \in B$ .

*Пример.* Пусть  $A = \{0; 1; 7; 9\}$  и  $B = \{3; 4; 5; 12\}$ , тогда  $C = \{0; 1; 3; 4; 5; 7; 9; 12\}$ . Разделяющий набор можно взять в виде  $\{-2; 2; 6; 10; 14\}$ . Вычислим длины отрезков, полученных из точек разделяющего набора  $2 - (-2) = 6 - (-2) = 10 - 6 = 14 - 10 = 4$ . Так как отрезки одинаковой длины, то можно использовать в качестве разделяющей функции синусоиду вида  $f(x) = \sin\left(\frac{\pi}{4}(x + 2)\right)$ .

### **Разделяющая функция в виде функции Уолша**

Существуют различные способы определения функций Уолша. Рассмотрим способ, основанный на взаимосвязи функций Уолша с функциями Радемахера, которые получаются из синусоидальных функций исходя из соотношения

$$r_k(\theta) = \text{sign}[\sin(2^k * \theta)], 0 \leq \theta < 1,$$

где аргумент  $\theta = \frac{t}{T_0}$  – есть безразмерное время, т. е. время, нормированное к произвольному интервалу  $T_0$ , а целое положительное число  $k$  – порядок функции [2].

Нужно отметить, что все функции Радемахера являются нечетными относительно середины интервала определения. Функция Уолша есть произведение функций Радемахера. Если взять всевозможные произведения функций Радемахера, то получим множество функций Уолша, среди которых есть как четные, так и нечет-

ные относительно середины интервала определения.

Первые 5 функций Уолша строятся следующим образом:

$$wal(0, \theta) = r_1^0(\theta)r_2^0(\theta) = 1,$$

$$wal(1, \theta) = r_1(\theta)r_2^0(\theta) = r_1(\theta),$$

$$wal(2, \theta) = r_1(\theta)r_2(\theta),$$

$$wal(3, \theta) = r_1^0(\theta)r_2(\theta) = r_2(\theta),$$

$$wal(4, \theta) = r_1^0(\theta)r_2(\theta)r_3(\theta) = r_2(\theta)r_3(\theta).$$

Существует также рекуррентная формула для построения функций Уолша:

$$\begin{aligned} wal(2n + p, \theta) &= \\ &= (-1)^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor + p} \{ wal\left(n, 2\theta + \frac{1}{2}\right) + \\ &+ (-1)^{n+p} wal(n, 2\theta + 1/2) \}, \end{aligned}$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$ ,  $p = 0, 1$  и символ  $\lfloor n/2 \rfloor$  означает наибольшее целое число, меньшее или равное  $n/2$  [2].

Исходя из того что функции Уолша получаются из функций Радемахера, которые, в свою очередь, возвращают знак синусоиды, получаем, что для кодов объектов функции Уолша можно использовать в качестве разделяющих функций аналогично

синусоиде, предварительно при необходимости перекодировав коды наших объектов таким образом, чтобы все они попали на отрезок  $[0; 1]$  (это можно сделать, применив линейное отображение). *Пример.* Пусть  $A = \{2; 6\}$  и  $B = \{3; 4; 8\}$ . Чтобы поместить коды наших объектов в отрезок  $[0; 1]$ , перекодируем их линейным отображением  $y = \frac{x}{10}$ . Получим новые коды объектов  $\hat{A} = \{0,2; 0,6\}$  и  $\hat{B} = \{0,3; 0,4; 0,8\}$ , тогда  $\hat{C} = \{0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8\}$ . В качестве разделяющего набора возьмем  $\{0; 0,25; 0,5; 0,75; 1\}$ . В нашем случае в качестве разделяющей функции подойдет  $wal(3, \theta)$ .

### Библиографические ссылки

1. Мазуров В. Д. Математические методы распознавания образов : учеб. пособие. 2-е изд., доп. и перераб. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2010. 101с.
2. Баскаков С. И. Радиотехнические цепи и сигналы. М.: Высш. шк., 2-е изд. 446 с.

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ЖИДКОЙ ЗАКАЛОЧНОЙ СРЕДЫ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

*Разработан стенд лазерной закалки опорной поверхности игл вращения высокоскоростных центрифуг. В технологию лазерной закалки малогабаритных стальных изделий предлагается введение операции каскадной фильтрации охлаждающей закалочной жидкости и средств автоматизации управления с целью повышения качества лазерной закалки.*

Для обеспечения высокой твердости трущихся поверхностей стальных изделий [1], таких как валы, шестерни, оси, широко применяются современные методы термообработки металла пучками высокой энергии. Лазерная закалка детали повышает износостойкость поверхности, сохраняет упругие свойства глубинных слоев металла, однако приводит к возникновению значительных внутренних остаточных напряжений, возрастанию хрупкости поверхности материала, его растрескиванию, короблению и как следствие отслаиванию окислов, загрязнений и окалины [2], которые в ходе циклического выполнения технологической операции термообработки накапливаются в составе закалочной жидкости.

В соответствии с классификацией [3] образующиеся в процессе закалки частицы окалины подразделяются на три фракции: крупная – диаметром более 5 мм (составляет 70 – 90 % окалины по массе); средняя – диаметром более 2 мм (составляет 10 – 30 %); мелкая – диаметром до 2 мм (0,5 – 5 %). При этом состав окалины характеризуется следующими данными: нерастворимая часть 0,5 – 7,5 %; железо за-

кисное 30 – 65 %; железо окисное 25 – 60 %.

Интенсивное образование окислов и частиц окалины крупной и средней фракций характерно для технологических процессов закалки крупногабаритных изделий при взаимодействии раскаленных поверхностей металла с кислородом окружающей среды [4], являющейся фактически воздушно-капельной смесью, подаваемой для закалки на поверхность металла распылителем под давлением (спрейером).

К числу особых производственных проблем лазерной термообработки крупной серии малогабаритных стальных деталей следует отнести задачу закалки конструктивно обособленных участков поверхности детали, соизмеримых с размерами светового пятна лазерного луча, например трущихся торцов опор в кинематических парах вращения.

Так, в технологических процессах обогащения урана [5] широко используются газовые центрифуги, обеспечивающие отбор тяжелой и легкой газовых фракций из полого ротора, вращающегося вокруг продольной оси со скоростью до 150 тыс. оборотов в минуту с центробежным ускорением до 500 тыс. g. Конструкция ротора центрифуги высотой до 1200 мм верти-

кально подвешена в магнитном поле, но касается опорной сапфировой площадки посредством выпуклой сферической торцевой поверхности цилиндрической стальной иглы диаметром 1,15 мм и длиной 30 мм, радиус сферы 2,8 мм (рис. 1). При этом для получения изотопов в промышленных масштабах в цехе одновременно функционируют (вращаются) несколько десятков тысяч высокоскоростных центрифуг, ротор каждой из которых оснащен малогабаритной стальной опорной иглой.

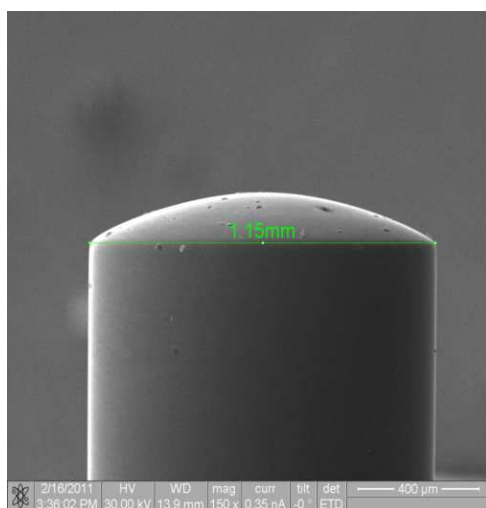


Рис. 1. Торцевая поверхность опорной иглы газовой центрифуги

Разрушение опорной иглы в ходе эксплуатации центрифуги приводит к вынужденным простоям дорогостоящего оборудования. Причина разрушения состоит в том, что в процессе выхода ротора на рабочие режимы вращения опорная игла неоднократно испытывает воздействие значительных поперечных силовых изгибающих нагрузок вследствие резонансных явлений. Во избежание разрушения иглы при эксплуатации необходимо обеспечить при закалке сохранение упругих свойств металла вдоль продольной оси иглы, но придать высокую твердость и

износостойкость исключительно опорной торцевой поверхности.

Для осуществления лазерной закалки торцевой поверхности игл высокоскоростных центрифуг разработан специализированный стенд [6]. Технологический процесс, реализованный на данном стенде, предусматривает совмещение импульсного локального лазерного нагрева и непрерывного омывающего охлаждения торцевой поверхности малогабаритной опорной иглы, погруженной в закалочную жидкость.

Выбор охлаждающей среды зависит от марки стали, величины сечения детали и требуемых физико-механических свойств, которые должна приобрести сталь после закалки. Стали с содержанием углерода от 0,3 до 0,6 % обычно охлаждают в воде, а с большим содержанием углерода – в масле. При этом необходимо учитывать форму деталей и их сечение [3]. Детали со сложным профилем распределения физико-механических свойств охлаждать в воде опасно, так как могут появиться скрытые и поверхностные трещины.

В качестве охлаждающей закалочной жидкости рекомендуется применять минеральные масла пониженной вязкости [3]. Минеральные масла являются умеренными охлаждающими средами и применяются для закалки легированной шарикоподшипниковой стали марки Ш15, в некоторых случаях – стали 50, а также инструмента из углеродистой стали диаметром или толщиной не более 8 мм.

При продолжительном использовании закалочной жидкости происходит ее постепенное загрязнение, жидкость утрачивает прозрачность и повы-

шается температура закалочной среды, что снижает эффективность лазерной технологии. Наличие взвешенных мелкодисперсных частиц в составе охлаждающей закалочной жидкости и увеличение со временем их концентрации приводит к возрастающему рассеиванию на примесных частицах энергии лазерного излучения, что снижает воспроизводимость в пределах обрабатываемой партии изделий физико-механических и теплофизических параметров и характеристик закаленной торцевой поверхности игл.

Предлагается система фильтрации, в которой предусмотрен замкнутый циклический режим со стабилизацией температуры охлаждающей закалочной жидкости (рис. 2). Производительность системы составляет до 3 м<sup>3</sup>/ч

краны; 23 – 24 – воздушные клапаны; 25 – блок автоматического управления.

Предлагаемая система фильтрации функционирует следующим образом:

1. В фильтродержатели Ф1 и Ф2 устанавливают фильтрующие элементы.

2. Очищенное масло заливают в стенд 5 (при закрытых кранах 19 и 21) и в напорную емкость 1.

3. При включенном насосе 2, закрытых кранах 22, 19, открытых кранах 11, 12 и клапанах 23, 24 заполняют фильтродержатели Ф1 и Ф2.

4. При выключенном насосе 2, закрытых клапанах 23, 24, кранах 11, 12 и открытом кране 22 запускается процесс фильтрации, который реализуется пропуском жидкости из стенда 5 через фильтродержатели с фильтрами 3 – 4.

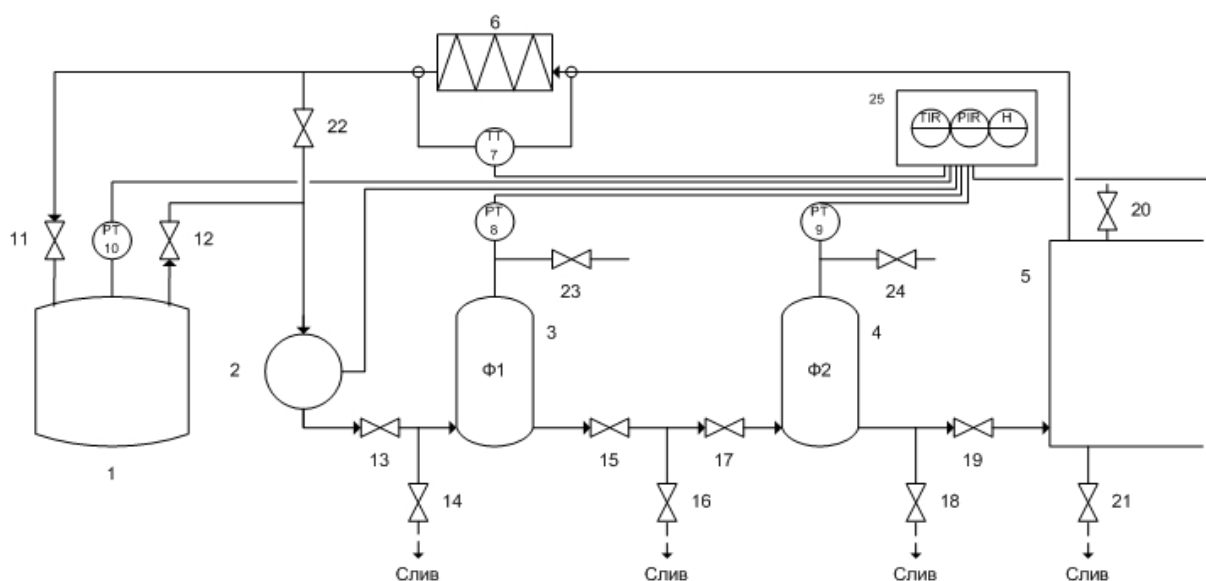


Рис. 2. Структурная схема системы фильтрации

при перепаде давления  $\Delta P = 0,3$  атм.

На рис. 2 обозначено: 1 – напорная емкость с охлаждающей жидкостью; 2 – насос; 3 – 4 – фильтродержатели с фильтрами; 5 – стенд; 6 – термостат (охлаждающий); 7 – датчик температуры; 8 – 10 – манометры; 11 – 22 – шаровые

5. В процессе фильтрации состояние фильтрующих элементов контролируют по манометрам 8 и 9.

6. В процессе фильтрации контролируется также температура на входе и выходе термостата 6 с помощью датчика температуры 7.

Показания манометров и датчика температуры передаются в блок автоматического управления 25. По командам блока управления происходит пошаговое регулирование производительности насоса для перекачки охлаждающей закалочной жидкости с установлением оптимальной скорости протекания омывающего ламинарного потока охлаждающей жидкости вдоль закаливаемой поверхности иглы.

Выбор фильтрационной системы зависит от особенностей фильтруемой среды и конкретной технологии процесса. При этом необходимо учитывать множество факторов: природу и распределение взвешенных частиц по размерам, их концентрацию, вязкость среды, химическую и термическую устойчивость материалов фильтра к фильтруемой среде, качество предварительной подготовки среды и т.д. Так как каждый процесс уникален и требует индивидуального подхода, предприятие-изготовитель [7] имеет возможность изготовления фильтров на заказ.

В технологическом процессе лазерной термообработки малогабаритных стальных изделий типа “игла” целесообразно применить двухкаскадную систему очистки: каскад тонкой очистки закалочной охлаждающей жидкости – мембранный фильтрующий элемент; при этом обеспечивается разгрузка второй ступени и достигается максимальный ресурс фильтроэлементов на обеих ступенях.

В составе двухкаскадной системы фильтрации рекомендуется использовать фильтрующие элементы марок ЭПВ.СЦ-300/100-А-250 и ЭПМ.ПС-065/020-А-500 производства ООО НПП «Технофильтр» высотой 250 и 500 мм соответственно.

Предварительные фильтры марки ЭПВ.СЦ, обладающие более высокой емкостью удержания частиц, снижают микробиологическую нагрузку и удаляют большинство частиц и коллоидных загрязнений (которые могут преждевременно закупорить мембранные фильтры марки ЭПМ.ПС), повышая их эффективность и срок службы системы в целом.

Срок службы фильтрующих элементов (ресурс) определяется условиями их эксплуатации и характеристиками фильтров. По командам блока управления на основе модельных расчетов процесса фильтрации фильтроэлементы заменяются для последующей регенерации или утилизации. Критерием, по которому определяется ресурс фильтрующих элементов для регенерации или замены, является снижение производительности до критического значения, определенного потребителем, или увеличение давления на элементах до значения 0,3 МПа (3,0 атм).

Для максимально эффективного восстановления эксплуатационных характеристик фильтрующих элементов и увеличения ресурса их работы регенерацию необходимо проводить периодически (по возможности чаще), и не доводить фильтрационные каналы до полного забивания, поскольку при увеличении перепада давления на фильтроэлементе до 0,3 МПа регенерация его малоэффективна.

Математически процесс микрофильтрации в тупиковом канале с образованием осадка на поверхности мембраны описывается [8] системой интегрально-дифференциальных уравнений с заданными начальными и граничными условиями:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \xi(X, T)}{\partial T} = -V(X, T) \frac{\partial \xi}{\partial X} \\ V(X, T) = \int_x^1 Q(X, T) dX \\ Q(X, T) = \frac{1}{1 + M \int_0^T \xi(X, T) Q(X, T) dT} \end{array} \right.$$

где  $\xi$  – безразмерная (относительная) концентрация;  $V$  – безразмерная (относительная) скорость;  $Q$  – безразмерный (относительный) поток;  $X$  – безраз-

мерная (относительная) координата;  $T$  – безразмерное (относительное) время,  $M$  – теоретический параметр модели, транслируемый в блок 25 автоматического управления системой и учитывающий характеристики суспензии и фильтрующей перегородки (определяется сопоставлением экспериментальных и расчетных данных).

Структура алгоритма управления системой очистки представлена на рис. 3.

Алгоритмическая схема отражает процедуру управления составными частями системы очистки в процессе рециркуляции охлаждающей жидкости. Анализ дополнительных данных, поступающих с измерительных устройств и датчиков, установленных в

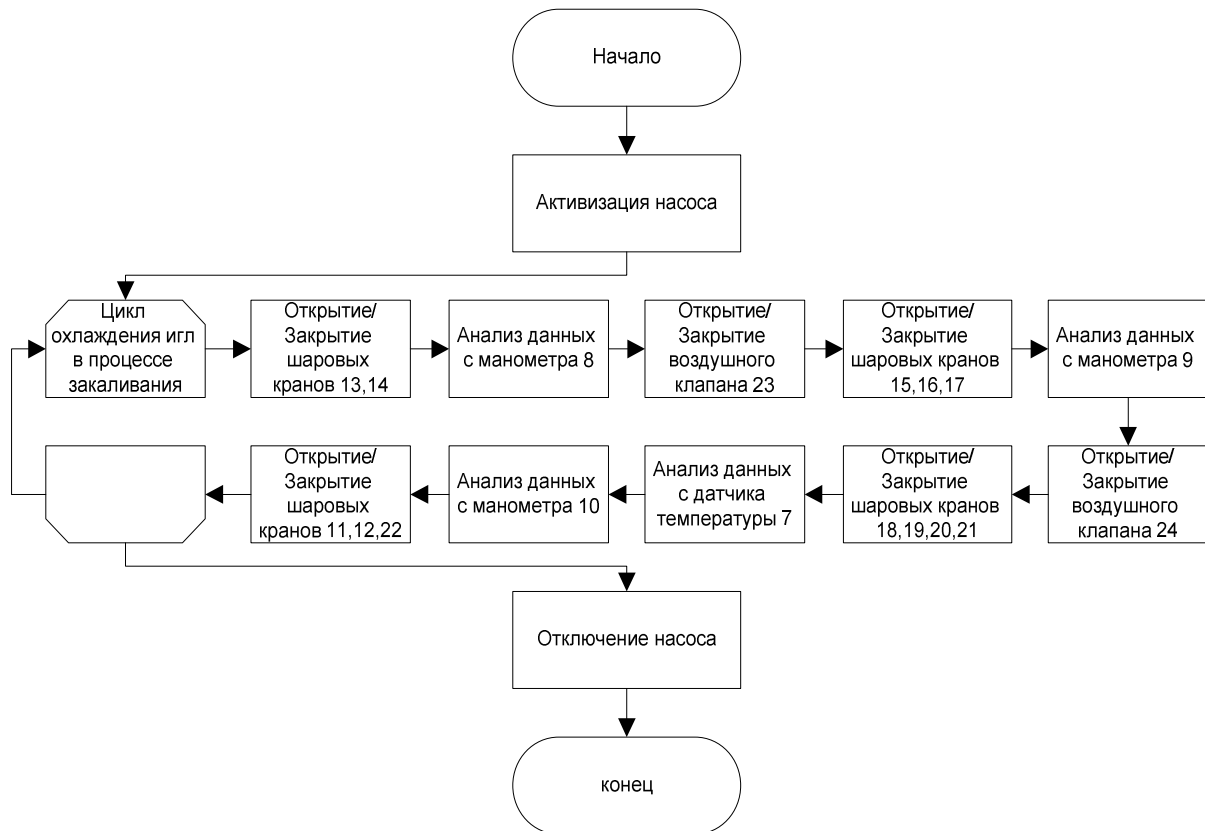


Рис. 3. Алгоритм управления системой очистки

мерная (относительная) координата;  $T$  – безразмерное (относительное) время,  $M$  – теоретический параметр модели, транслируемый в блок 25 автоматического управления системой и учитывающий характеристики суспензии и фильтрующей перегородки (определяется сопоставлением экспериментальных и расчетных данных), способствует выработке оптимальных решений о корректировке режимов работы состав-

ных частей станда. Действия, направленные на изменение рабочего состояния шаровых кранов и клапанов, в конечном итоге определяют режимы регулирования интенсивности движения ламинарного потока охлаждающей закалочной жидкости, омывающей торцевую закаливаемую поверхность иглы, в зависимости от условий работы станда.

Предлагаемая схема фильтрации с блоком автоматического управления позволяет обеспечить в условиях серийного промышленного производства эффективность контроля состояния закалочной охлаждающей жидкости в технологическом процессе лазерной закалки обособленных поверхностей партии малогабаритных стальных изделий, что определяет возможность своевременной замены фильтров, сокращая при этом время простоя технологического оборудования.

### **Библиографические ссылки**

1. Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н., Мисюров А. И. Технологические процессы лазерной обработки ; под ред. А. Г. Григорьянца. М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 664 с.

2. Арзамасов В. Б., Волочков А. Н., Головин В. А. и др. Материаловедение

и технология конструкционных материалов ; под ред. В. Б. Арзамасова, А. А. Черпахина. М. : Академия, 2009. 448 с.

3. Петраш Л. В. Закалочные среды / под ред. И. А. Бородулина. М. : МашГИЗ, 1959. 109 с.

4. Арзамасов В. Б., Макарова В. И., Мухин Г. Г. и др. Материаловедение ; под ред. В. Б. Арзамасова, Г. Г. Мухина. М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. 648 с.

5. Андреев В. М., Баранов В. Ю., Белов И. А. и др. Изотопы: свойства, получение, применение ; под ред. В. Ю. Баранова. М. : ИздАТ, 2000. 704 с.

6. Давыдов Н. Н., Давыдова Е. Б., Козлов А. А. и др. Заявка № 2012154705, МПК С 01 D 9/26, С 01 D 1/09. Стенд лазерной закалки опорной поверхности игл вращения высокоскоростных центрифуг. Заявлено 17.12.2012.

7. Фильтрующие элементы марок ЭПВ.СЦ и ЭПМ.ПС для фильтрации жидких сред. URL: <http://technofilter.ru/prod> (дата обращения 21.02.2013).

8. Давыдова Е. Б., Ильин М. И., Тарасов А. В. Моделирование нестационарного процесса фильтрации суспензий в тупиковом канале // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 3. С. 1 – 3.



## ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛА

Приведены результаты расчетов теплового баланса горения топлива, основанного на введении обогащенного кислородом воздуха, идущего на горение, в количестве 0...15 %, а также определена теплотворная способность полученной смеси при температурах подогрева воздуха 1000...1200 °С, рассчитаны температуры факела при исходных параметрах процесса горения и показаны преимущества и недостатки принудительного кислородного дутья как эффективного способа снижения выделения  $NO_x$  в атмосферу при сжигании топлива.

При варке стекла кислород можно дополнительно вводить в процесс сжигания топлива различными методами. Одним из базовых приемов является обогащение воздуха кислородом, подаваемым для сжигания топлива, когда кислород добавляется к потоку воздуха и смешивается с ним на горелках печи. Другой метод, получивший название кислородно-топливного, предполагает использование специальных трубок для введения кислорода. При дополнительном вводе кислорода часть тепловой нагрузки передается на систему кислородно-топливных горелок в системе сжигания топлива, в основном рассчитанной на работу с воздушно-топливной смесью. Поскольку расход топлива через дополнительную систему обогрева составляет всего около 10 % от общего расхода топлива на стекловаренной печи [1, 2], это очень эффективная замена. В работе показаны результаты расчета теплового баланса горения топлива, основанного на обогащении воздуха, идущего на горение, кислородом в количестве 0...15 %, а также рассчитана теплотворная способность полученной смеси при температурах подогрева воздуха 1000...1200 °С, температуры факела при исходных параметрах про-

цесса горения в соответствии с методикой, изложенной в [3]. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

**Таблица 1.** Состав воздуха и продуктов горения при различном обогащении кислородом

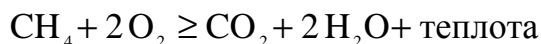
Обогащение $O_2$ , %	Состав воздуха, %		Состав продуктов горения, %				Объем дымовых газов, $м^3/м^3$
	$O_2$	$N_2$	$CO_2$	$H_2O$	$N_2$	$O_2$	
0	21	79	8,2	18	71,3	2,5	12,0
5	25	75	10,1	21,6	66,3	2,0	9,842
10	18,9	71,1	11,5	24,3	61,9	2,3	8,645
15	17,9	67,1	12,8	27,0	57,6	2,6	7,713

Состав газа (%):  $CH_4$  – 98,91,  $C_2H_6$  -0,23,  $C_3H_8$  -0,13,  $C_4H_{10}$  -0,06,  $N_2$  -0,64,  $CO_2$  -0,03  
Теплота сгорания газа – 35407,8 кДж/м<sup>3</sup>

**Таблица 2.** Теплосодержание продуктов горения, кДж/м<sup>3</sup>(1) и температура факела, °С (2) при различных температурах подогрева воздуха, обогащенного кислородом

Обогащение $O_2$ , %	Кэф-фици-ент рас-хода воз-духа	Температура подогрева воздуха, °С					
		1000		1100		1200	
		1	2	1	2	1	2
0	1,15	4248	2310	4387	2350	4534	2390
5	1,1	4870	2465	5006	2490	5150	2520
10	1,1	5349	2575	5483	2600	5625	2630
15	1,1	5825	2640	5957	2670	6097	2700

Расчеты свидетельствуют о снижении объема дымовых газов, а, следовательно, и выбросов  $\text{NO}_x$  в атмосферу при использовании воздуха, идущего на горение и обогащенного кислородом. Одинаковое теплосодержание топлива и температуры факела можно достигать за счет увеличения доли  $\text{O}_2$  в обогащенном воздухе, например до 5 %, при снижении газовых выбросов. Высокие температуры, связанные с применением принудительной температуры подогрева воздуха на 200 – 300 °С, что также способствует снижению кислородного дутья, могут привести к быстрому износу огнеупоров и, как правило, к сокращению продолжительности кампании печи. На сегодняшний момент накопленный за рубежом опыт варьирует от крайне негативных результатов до многообещающих. В кислородно-топливной системе реакция сжигания такова:



Нагревание азота, образующегося из газозвушной смеси, ведет к большим потерям теплоты. Подача кислорода в жидком виде (LOX – liquid oxygen supply system) эффективна при ограниченном времени применения, для длительного использования устанавливаются спецоборудование для получения кислорода из воздуха на месте. К преимуществам системы дополнительного обогрева относятся снижение расхода топлива, повышение производительности печи и качества стекла, снижение количества вредных выбросов в атмосферу ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , мелкие частицы), уменьшение объемов отходящих дымовых газов, возможность продолжать работу на печи, имеющей дефекты, и эксплуатировать печь в течение всей ее кампании, частично сохраняя ее целостность за счет оптимизации процесса сгорания топлива. Учитывая современные тенденции к быстрому росту цен на энер-

гоносители, повышение эффективности работы печи становится главной целью для стекольных заводов. При текущих ценах на природный газ система дополнительного обогрева поможет в принципе существенно снизить ежемесячные расходы. Опыт установки перспективных горелок Cleanfire «HRi» Advanced Boost демонстрирует экономию топлива [4]. Экономическая эффективность кислородно-топливной системы еще более возрастет, если учитывать дополнительные преимущества, обеспечиваемые экологическими показателями [5]. Обычные методы снижения уровня азотсодержащих выбросов  $\text{NO}_x$  часто требуют дополнительного количества природного газа помимо используемого для варки стекла. Предлагаемая для установки на новых и существующих воздушно-топливных печах перспективная кислородно-топливная горелка Cleanfire «HRi» от Air Products позволяет существенно увеличить в широком диапазоне производительность печей и повысить качество стекла. Патентованная ступенчатая подача газа обеспечивает ряд важных преимуществ, к которым относятся направленный радиационный нагрев, повышенная площадь покрытия пламени, снижение выбросов  $\text{NO}_x$ , мелких частиц и углекислого газа в атмосферу за счет более мощного теплового излучения от пламени и четкого направления теплового потока вниз по направлению к шихте. Усиление радиационной передачи теплоты обеспечивает повышение характеристик сжигания топлива при дополнительной подаче кислорода, сводит к минимуму влияние температуры на состояние верхнего строения печи. Это ограничивает количество энергии, которая может быть подана с использованием традиционной горелки типа «труба в трубе». Улучшенное покрытие пламенем по-

верхности бассейна ведет к более равномерному покрытию всей зоны шихты, за счет чего улучшается и радиационный теплоперенос. В различных источниках отражено влияние ступенчатой подачи газа на формирование оксидов азота  $\text{NO}_x$  в печах, полностью переведенных на сжигание топлива в среде кислорода. При этом отмечается снижение количества таких выбросов более чем на 40 %, уменьшение улетучивания шихты, снижение объемов отходящих дымовых газов и продление срока эксплуатации поврежденных печей [4].

Новые высокоизлучающие горелочные системы с более плоским факелом и широкой областью покрытия поверхности зон варки имеют большую светимость, а следовательно, и более однородную теплопередачу. Они эффективнее традиционных в передаче теплоты стеклу, а также задерживают перемешивание топлива и кислорода для уменьшения пиковых температур пламени в зоне высоких концентраций кислорода. Точное расположение горелок и использование огнеупоров высокого качества существенно облегчает поддержание нормального функционирования печи в допустимом для огнеупоров диапазоне температур. Меры по экономии энергии, применяемые на традиционных печах (применение котлов-утилизаторов, высокий уровень изоляции, высокоэффективные горелки, подогрев стеклобоя [1], не использовались широко на печах с принудительным кислородным дутьем. Наиболее эффективным способом утилизации избыточной теплоты может стать подогрев стеклобоя и шихты. Высокая температура повышает потенциал возможной утилизации, но и создает ряд трудностей. Состав дымовых

газов ограничивает использование прямого теплообмена из-за загрязнения конденсированными частицами при высоких концентрациях веществ в дымовых газах, к тому же возникает необходимость охлаждения дымовых газов перед входом в теплообменник. Принудительное кислородное дутье пламени может обеспечить более высокие температуры и высокий удельный съем стекломассы (до 25 %), что особенно важно при увеличении объемов существующего производства. Внедрение кислородного дутья как эффективного способа снижения выбросов  $\text{NO}_x$  в атмосферу при сжигании топлива сдерживается по ряду причин. Основными причинами являются достаточно высокая стоимость системы обеспечения кислородом, сложность управления и конструкционного оформления, отсутствие отечественной практики.

#### Библиографические ссылки

1. Панкова Н. А., Михайленко Н. Ю. Теория и практика промышленного стекловарения : учеб. пособие. М. : РХТУ, 2000. 102 с.
2. Виды брака в производстве стекла / под ред. Н. Н. Рохлина. М. : Стройиздат. 1986. 456 с.
3. Левченко П. В. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности. – М. : Высш. шк., 1968. 368 с.
4. Петр Войнех. Экономия топлива и сокращение выбросов за счет применения передовых систем газовых горелок в стекловаренных печах // Glass Russia. Стекло-М., 2011. С. 64 – 67.
5. Чехов О. С., Назаров В. И., Калыгин В. Г. Вопросы экологии в стекловаренном производстве. М. : Легпромбытиздат, 1990. 144 с.

*Научное издание*

ТРУДЫ ВЛАДИМИРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Выпуск 10

ИНФОРМАЦИОННЫЕ И ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ, ПРАКТИКИ И ПРОИЗВОДСТВА

Подписано в печать 17.03.14.

Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 11,62. Тираж 75 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.