

ВЕСТНИК

НОВГОРОДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА



НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЖУРНАЛ

ISSN 2076-8052

Серия «ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ»

3(132)/2023

Главный редактор
А.Б. ЕФРЕМЕНКОВ, д.т.н., доцент

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

М.И. БИЧУРИН, д.ф.-м.н., проф., гл. ред.
научного направления (Великий Новгород, Россия)

А.Ю. ЗАХАРОВ, д.ф.-м.н., проф., зам. гл. редактора
научного направления (Великий Новгород, Россия)

В.М. ПЕТРОВ, д.т.н., проф., ответственный
секретарь (Великий Новгород, Россия)

Н.С. АВЕРКИЕВ, д.ф.-м.н., проф.
(Санкт-Петербург, Россия)

А.С. БУГАЁВ, д.ф.-м.н., проф., академик РАН
(Москва, Россия)

Н.Е. БЫСТРОВ, д.т.н., проф.
(Великий Новгород, Россия)

В.В. ГАВРУШКО, д.т.н., проф.
(Великий Новгород, Россия)

В.А. ЕДЕМСКИЙ, д.ф.-м.н., доцент
(Великий Новгород, Россия)

Ю.Д. ЗАВОРОТНЕВ, д.ф.-м.н., с.н.с. (Донецк, Россия)

М.А. ЗАХАРОВ, д.ф.-м.н., доцент
(Великий Новгород, Россия)

Е.С. КАРТАШИНСКАЯ, д.хим.н. (Донецк, Россия)

В.В. МАЛАШЕНКО, д.ф.-м.н., проф.
(Донецк, Россия)

С.А. НЕМОВ, д.ф.-м.н., проф.
(Санкт-Петербург, Россия)

Р.В. ПЕТРОВ, д.ф.-м.н., доцент
(Великий Новгород, Россия)

В.А. РАССОЛОВ – PhD., проф. (Колумбия, Южная
Каролина, США)

В.М. САМСОНОВ, д.ф.-м.н., проф. (Тверь, Россия)

В.В. УЧАЙКИН, д.ф.-м.н., проф.
(Ульяновск, Россия)

С.И. ЭМИНОВ, д.ф.-м.н., проф.
(Великий Новгород, Россия)

WANG YAOJIN – PhD, prof. (Nankin, China)

Учредитель и издатель —
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого

Адрес редакции и издателя:
173003, Россия, Великий Новгород,
ул. Большая Санкт-Петербургская, 41, ауд. 1216
Факс: +7(8162) 974526; Тел.: (8162) 33-88-30
E-mail: vestnik@novsu.ru
<https://portal.novsu.ru/vestnik/>

**ВЕСТНИК НОВГОРОДСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**
2023. №3(132).

Оригинал-макет подготовлен редакцией
журнала «Вестник НовГУ»:
Выпускающий редактор О.Е. Ванюшкина
Верстка Д.А. Ванюшкин
Художественное оформление В.В. Попович
Дизайн обложки И.А. Чижикова

Свидетельство ПИ №77-17766 от 10.03.2004 г.
Министерства Российской Федерации
по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций

Выходит не менее четырех раз в год

Подписано в печать 31.08.2023 г.
Дата выхода 27.09.2023 г.
Формат 60×84 1/8. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 17,44. Уч.-изд. л. 9,32. Тираж 500 экз.

Отпечатано: ИП Копыльцов П.И.,
394052, Воронежская область, г. Воронеж,
ул. Маршала Неделина, д. 27, кв. 56.



(16+)

© Вестник НовГУ, 2023



Chief Editor

A.B. EFREMENKOV, Dr of Engineering, Assoc. Prof.

EDITORIAL BOARD:

**M.I. BICHURIN, Dr of Physics and Mathematics, Prof.,
Editor-in-Chief of the series (Veliky Novgorod, Russia)**

**A.Yu. ZAKHAROV, Dr of Physics and Mathematics, Prof.,
Deputy Chief Editor of the series (Veliky Novgorod, Russia)**

**V.M. PETROV, Dr of Engineering, Prof., Executive Editor
(Veliky Novgorod, Russia)**

**N.S. AVERKIEV, Dr of Physics and Mathematics, Prof.,
(Saint Petersburg, Russia)**

**A.S. BUGAYOV, Dr of Physics and Mathematics, Prof.,
Member of Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)**

**N.E. BYSTROV, Dr of Engineering, Prof.
(Veliky Novgorod, Russia)**

**V.V. GAVRUSHKO, Dr of Engineering, Prof.
(Veliky Novgorod, Russia)**

**V.A. EDEMSKIY, Dr of Physics and Mathematics,
Assoc. Prof. (Veliky Novgorod, Russia)**

**Yu.D. ZAVOROTNEV, Dr of Physics and Mathematics,
senior researcher (Donetsk, Russia)**

**M.A. ZAKHAROV, Dr of Physics and Mathematics,
Assoc. Prof. (Veliky Novgorod, Russia)**

**E.S. KARTASHYNSKAYA, Dr of Chemistry
(Donetsk, Russia)**

**V.V. MALASHENKO, Dr of Physics and Mathematics, Prof.
(Donetsk, Russia)**

**S.A. NEMOV, Dr of Physics and Mathematics, Prof.
(Saint Petersburg, Russia)**

**R.V. PETROV, Dr of Physics and Mathematics,
Assoc. Prof. (Veliky Novgorod, Russia)**

**V.A. RASSOLOV – PhD., Prof. (Columbia, University
of South Carolina, USA)**

**V.M. SAMSONOV, Dr of Physics and Mathematics, Prof.
(Tver', Russia)**

**V.V. UCHAIKIN, Dr of Physics and Mathematics, Prof.
(Ulyanovsk, Russia)**

**S.I. EMINOV, Dr of Physics and Mathematics, Prof.
(Veliky Novgorod, Russia)**

WANG YAOJIN – PhD, prof. (Nankin, China)

Founder and Publisher — Federal State Budgetary
Educational Institution of Higher Education
“Yaroslav-the-Wise Novgorod State University”

Postal address:

Russia, 173003, Veliky Novgorod, Yaroslav-the-Wise
Novgorod State University,

ul. Bolshaya Sankt-Peterburgskaya St., 41, room 1216

Fax: +7(8162) 974526; Tel.: (8162) 33-88-30

E-mail: vestnik@novsu.ru

<https://portal.novsu.ru/vestnik/>

VESTNIK OF NOVGOROD STATE UNIVERSITY

2023. №3(132).

Camera-ready copy is prepared by the Journal
Vestnik NovSU editorial staff.

Managing Editor O.E. Vanyushkina

Layout D.A. Vanyushkin

Art work V.V. Popovich

Cover design I.A. Chizhikova

Printed publication license no. 77-17766

of 10 March, 2004, issued by Ministry of the Russian
Federation for Affairs of the Press, Television and
Radio Broadcasting and Mass Communication Media

The journal is published quarterly.

Signed to print on 31.08.2023.

Publication date 27.09.2023.

Sheet size 60×84 1/8. Offset printing.

Number of printed copies: 500.

Conventionally printed sheet 17,44.

Printed by IP Kopyltsov P.I.

27-56, Marshala Nedelina St., Voronezh Region,
394052



СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|----------------------------|-----|
| Обращение к читателям..... | 342 |
|----------------------------|-----|

Электроника

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Белусова И. А., Гайдаш Т. С., Михайлов В. А., Прокопьева Т. М., Разумова Н. Г.</i> Процессы «turnover» в реакциях разложения ацилсодержащих субстратов в организованных микрогетерогенных системах.... | 346 |
| <i>Муратова Е. Н., Врублевский И. А., Тучковский А. К., Лушпа Н. В., Ковалева О. А.</i> Получение пленок меди с развитой морфологией поверхности и микрокристаллической структурой при высоких плотностях тока | 357 |
| <i>Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Алешин А. Н., Мошников В. А.</i> Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки MAPbI_3 | 365 |
| <i>Туровская М. К., Прокопьева Т. М., Гайдаш Т. С., Михайлов В. А.</i> α -нуклеофилы – основа супернуклеофильных организованных микрогетерогенных систем для разложения фосфорорганических соединений | 374 |
| <i>Шевкопляс В. Н., Семенова Р. Г., Макарова Р. А.</i> Получение и анализ первичной смолы пиролиза углей разного генетического типа по восстановленности | 383 |

Радиотехника и связь

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Ле Минь Хоанг, Коновалов А. А., Дао Ван Лук</i> Слежения надводных маневрирующих целей на основе интерактивного многомодельного алгоритма..... | 394 |
| <i>Михайлов В. Н.</i> Учет затенения при моделировании эффективной поверхности рассеяния морской поверхности ... | 405 |
| <i>Семёнов А. А.</i> Методика получения значений сигнал-шум на выходе синтезированной антенной решетки ультразвукового стенда при наличии различного типа активной помехи..... | 419 |

Радиофизика

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Аливердиев А. А., Алиев Р. М., Амирова А. А., Бейбалаев В. Д., Григорьев Б. А., Заричняк Ю. П., Эфендиева М. Р.</i> К описанию температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности гранитов | 426 |
| <i>Алишаев М. Г., Аливердиев А. А., Бейбалаев В. Д.</i> Асимптотика прогрева горных пород добычной скважиной | 438 |
| <i>Воронцов В. Б., Першин В. К., Емлин Р. В.</i> Анализ спектров акустической эмиссии при охлаждении расплава алюминия..... | 446 |
| <i>Малашенко В. В.</i> Особенности динамики дислокаций в состаренных сплавах..... | 457 |

Физика конденсированного состояния

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Ивашева Е. Е., Леонтьев В. С., Коваленко Д. В., Бичурин М. И.</i> Методы увеличения магнитоэлектрического эффекта в композитных структурах: обзор..... | 462 |
| <i>Михайлов Д. Л., Ермишкин В. А., Минина Н. А., Кулагин С. П.</i> Экспресс-анализ коррозионной стойкости сплавов системы Ni-Cr-Mo (Ni-Cr, Ni-Mo) согласно установленного количества тона в спектральной группе отраженного света | 470 |
| <i>Петров В. М.</i> Моделирование мультикалорического эффекта в магнитоэлектрично-сегнетоэлектрических слоистых структурах | 481 |

CONTENTS

| | |
|--------------------------|-----|
| Address to readers | 342 |
|--------------------------|-----|

Electronics

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Belousova I. A., Prokopyeva T. M., Razumova N. G., Gaidash T. S., Mikhailov V. A.</i> Turnover in acyl substrates destruction in organized microheterogeneous systems..... | 346 |
| <i>Muratova E. N., Vrublevsky I. A., Tuchkovsky A. K., Lushpa N. V., Kovaleva O.A.</i> Preparation of copper films with developed surface morphology and microcrystalline structure at high current densities..... | 357 |
| <i>Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maksimov A. I., Aleshin A. N., Moshnikov V. A.</i> Competing growth mechanisms during the formation of a MAPbI ₃ polycrystalline film | 365 |
| <i>Turovskaya M. K., Prokopyeva T. M., Gaidash T. S., Mikhailov V. A.</i> α -nucleophiles as the basis of organized supernucleophilic microheterogeneous systems for the destruction of organophosphorus compounds | 374 |
| <i>Shevkopyas V. N., Semenova R. G., Makarova R. A.</i> Obtaining and analysis of the primary pyrolysis tar of coals of different genetic restorability types | 383 |

Radiotechnics and telecommunications

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Le Minh Hoang, Kononov A. A., Dao Van Luc.</i> Tracking of surface maneuvering targets based on interactive multi-model algorithm | 394 |
| <i>Mikhailov V. N.</i> Consideration of shading in sea surface RCS models..... | 405 |
| <i>Semenov A. A.</i> Method of obtaining signal-to-noise values at the output of the synthesized antenna array of the ultrasonic stand in the presence of various types of active interference | 419 |

Radiophysics

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Aliverdiev A. A., Aliyev R. M., Amirova A. A., Beibalaev V. D., Grigoriev B. A., Zarichnyak Yu. P., Efendieva M. R.</i> On the description of the temperature-baric dependence of the effective thermal conductivity of granites | 426 |
| <i>Alishaev M. G., Aliverdiev A. A., Beibalaev V. D.</i> Asymptotics of heating of rocks by a production well | 438 |
| <i>Vorontsov V. B., Pershin V. K., Emlin R. V.</i> Analysis of acoustic emission spectra when cooling aluminum melt..... | 446 |
| <i>Malashenko V. V.</i> Features of dislocation dynamics in aged alloys | 457 |

Condensed matter physics

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Ivasheva E. E., Leontiev V. S., Kovalenko D. V., Bichurin M. I.</i> Methods for increasing the magnetoelectric effect in composite structures: a review | 462 |
| <i>Mikhailov D. L., Ermishkin V. A., Minina N. A., Kulagin S. P.</i> Express analysis of the corrosion resistance of alloys of the Ni-Cr-Mo system (Ni-Cr, Ni-Mo) according to the set amount of tone in the reflected-light spectral group.... | 470 |
| <i>Petrov V. M.</i> Simulation of the multicaloric effect in magnetostrictive-ferroelectric layered structures | 481 |

ОБРАЩЕНИЕ К ЧИТАТЕЛЯМ

Дорогие коллеги и читатели журнала «Вестник НовГУ»!

Журнал «Вестник Новгородского государственного университета» на протяжении нескольких лет успешно сотрудничает с оргкомитетом Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» и традиционно выступает площадкой для публикации отдельных научных исследований, написанных по результатам докладов этого научного мероприятия.

Начало проведения Международных конференций «Химическая термодинамика и кинетика» относится к 2010 году, когда исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося советского ученого доктора химических наук, профессора Валентина Михайловича Кравченко (01.06.1910–08.04.1963). Профессором В. М. Кравченко были разработаны методы прогнозирования и расчетов термодинамических свойств многокомпонентных систем, содержащихся в многочисленных природных технически важных органических смесях (уголь, нефть, каменноугольные смолы) от бензола до сложных многокольчатых углеводородов. В связи с юбилейной датой известного ученого Донецкий национальный технический университет, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко НАНУ и Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого 10–11 июня 2010 года провели на базе Донецкого национального технического университета Международную конференцию «Химическая термодинамика. Фазовые равновесия и термодинамические характеристики компонентов».

После подведения итогов мероприятия было решено проводить конференции ежегодно, начиная с 2011 года. Поскольку тематика конференции 2010 года существенно вышла за пределы её названия, было принято решение последующим конференциям дать название «Химическая термодинамика и кинетика», имея в виду возможные выделения секций по наиболее актуальным направлениям физики и химии конденсированного состояния вещества: физико-химическим основам материаловедения, физической и химической кинетике, фазовым переходам и др.

В настоящее время основными организаторами конференции являются Донецкий национальный технический университет (ДонНТУ), Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (НовГУ) и Тверской государственный университет (ТвГУ). В 2014 г. из-за гражданской войны, начавшейся на Украине после государственного переворота, конференцию пришлось провести в заочном формате. После 2014 г. проведение научных мероприятий в Донецке стало невозможным, поэтому с 2015 г. конференция

«Химическая термодинамика и кинетика» проводятся по очереди в Великом Новгороде (на базе НовГУ) и в Твери (на базе ТвГУ) при активном участии донецких коллег. Результаты исследований, представленных на конференциях, помимо тезисов, публикуются в журналах «Вестнике НовГУ» и «Вестник ТвГУ», а также в международном научном издании IOP Conference Series.

В юбилейный для Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого год – год его 30-летия, – редакция журнала поддержала инициативу оргкомитета Международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» о публикации отдельных статей участников конференции. Отобранные оргкомитетом конференции и редколлегией журнала статьи, наиболее близкие к основной тематике издания, составили основное наполнение данного выпуска.

Редакция журнала благодарит редколлегию и рецензентов, которые способствовали выходу очередного номера журнала «Вестник Новгородского государственного университета», и приглашает к сотрудничеству специалистов, работающих в научных направлениях, представленных в нашем издании.

*Член редакционного совета журнала «Вестник НовГУ»,
д. ф.-м. н., профессор А. Ю. Захаров*

ADDRESS TO READERS

Dear colleagues and readers of Vestnik NovSU!

The periodical "Vestnik of Novgorod State University" has been successfully cooperating with the Organizing Committee of the International Scientific Conference "Chemical Thermodynamics and Kinetics" for several years and traditionally acts as a platform for publishing individual scientific studies written as a result of the reports of this scientific event.

The beginning of the International Conferences "Chemical Thermodynamics and Kinetics" dates back to 2010, when the 100th anniversary of the birth of the outstanding Soviet scientist Doctor of Chemical Sciences, Professor Valentin Mikhailovich Kravchenko (01.06.1910–08.04.1963) was celebrated. Professor V. M. Kravchenko developed methods for predicting and calculating the thermodynamic properties of multicomponent systems contained in numerous natural technically important organic mixtures (coal, oil, coal tar) from benzene to complex multi-ringed hydrocarbons. In connection with the anniversary date of the famous scientist, Donetsk National Technical University, Litvinenko L.M. Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine and Yaroslav-the-Wise Novgorod State University held an International Conference "Chemical Thermodynamics. Phase Equilibria and Thermodynamic Characteristics of Components" on June 10–11, 2010 at Donetsk National Technical University.

After summing-up the results of the event, it was decided to hold conferences annually, starting from 2011. Since the topics of the 2010 conference significantly went beyond its title, it was decided to give the following conferences the title "Chemical Thermodynamics and Kinetics", bearing in mind the possible formation of sections in the most relevant areas of physics and chemistry of the condensed state of matter: physical and chemical fundamentals of materials science, physical and chemical kinetics, phase transitions, etc.

At present, the main organizers of the conference are Donetsk National Technical University (DonNTU), Yaroslav-the-Wise Novgorod State University (NovSU) and Tver State University (TSU). In 2014, due to the civil war that began in Ukraine after the coup d'état, the conference had to be held virtually. After 2014, scientific events in Donetsk became impossible to be held, therefore, since 2015, the conference "Chemical Thermodynamics and Kinetics" has been held in turn in Veliky Novgorod (at Novgorod State University) and in Tver (at Tver State University) with the active involvement of colleagues from Donetsk. The results of research presented at the conferences, in addition to abstracts, are published in the periodicals "Vestnik NovSU" and "Herald of TvSU", as well as in the international scientific publication "IOP Conference Series".

In the year of the 30th anniversary of Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, the Editorial Board of the periodical supported the initiative of the Organizing Committee of the International Conference "Chemical Thermodynamics and Kinetics" to publish individual articles of the conference participants. The articles selected by the Committee and the Editorial Board, which are closest to the main topics of the periodical, constituted the main content of this issue.

The Editorial Board of the periodical thanks colleagues and reviewers who contributed to the release of the current issue of Vestnik NovSU and invites specialists working in the scientific areas presented in it to cooperate.

*Member of the Editorial Board of Vestnik NovSU,
D.Sc. (Physics and Mathematics),
Professor Anatoly Yu. Zakharov*

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 547.288.4:541.124:541.123

ГРНТИ 31.21.18+31.15.27+31.15.28

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).346-356

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

ПРОЦЕССЫ «TURNOVER» В РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ В ОРГАНИЗОВАННЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Белоусова И. А., Прокопьева Т. М., Разумова Н. Г., Гайдаш Т. С., Михайлов В. А.

*Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(Донецк, Россия)*

Аннотация Создание организованных микрогетерогенных систем, позволяющих быстро расщеплять ацилсодержащие субстраты (в том числе и фосфорорганические соединения), базируется на применении соединений, отличающихся высокой реакционной способностью. При этом важнейшее значение имеет способность реагентов (катализаторов) реализовать процесс «turnover». Кинетические закономерности деацилирования 4-нитрофенилацетата (PNPA) 1-метил-3-(2-гидроксиминоэтил)-имидазолий хлоридом (оксим), хлоралем и их смесью изучены в воде и в присутствии цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) при $\text{pH} = \text{const}$ и $[\text{СТАВ}] = 10^{-2}$, М. Зависимости наблюдаемых констант скорости от концентрации нуклеофила (катализатора) и детергента типичны для реакций, протекающих в водной среде или мицеллярной псевдофазе. При переносе деацилирования PNPA в мицеллы ПАВ увеличение скорости реакции достигает $\geq 10^3$ раз. Кинетические эксперименты при варьировании концентрации субстрата свидетельствуют о том, что: а) в системе хлораль–СТАВ вплоть до 10-кратного избытка PNPA величина $k_{\text{набл.}}$, с^{-1} остается постоянной, б) в системе оксим–СТАВ $k_{\text{набл.}}$ уменьшается при 10-кратном избытке эфира \sim на 40% и в) в системе хлораль–оксим–СТАВ реализуются все преимущества «turnover», а хлораль обеспечивает быстрое разложение ацилированного оксима с появлением высокорекционноспособного оксимат-иона. Полученные результаты дают возможность наметить пути модификации таких организованных микрогетерогенных систем и, прежде всего, варьирование структуры ПАВ.

Ключевые слова: 4-нитрофенилацетат, хлораль, 1-метил-3-(2-гидроксиминоэтил)-имидазолий хлорид, бромид цетилтриметиламмония, «turnover»

Для цитирования: Белоусова И. А., Гайдаш Т. С., Михайлов В. А., Прокопьева Т. М., Разумова Н. Г. Процессы «turnover» в реакциях разложения ацилсодержащих субстратов в организованных микрогетерогенных системах // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 346-356. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).346-356

Research Article

TURNOVER IN ACYL SUBSTRATES DESTRUCTION IN ORGANIZED MICROHETEROGENEOUS SYSTEMS

Belousova I. A., Prokopyeva T. M., Razumova N. G., Gaidash T. S., Mikhailov V. A.

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russia)

Abstract Design of organized microheterogeneous systems for fast disrupting (disintegration) of acyl-containing substrates (including organophosphorus compounds) is based on the use of highly reactive compounds. Reagents (catalysts) ability to provide “turnover” is of great importance. Kinetic regularities for 4-nitrophenylacetate (PNPA) deacylation with 1-methyl-3-(2-hydroximinioethyl)-imidazolium chloride (oxime), chloral, and their mixtures were studied in water and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) solutions,

under pH = const and [CTAB] = 10^{-2} M. Rate constants dependences upon nucleophile (catalyst) and detergent concentration are typical for reactions in water and micellar pseudophase. Transferring of PNPA deacylation from water into surfactant micelles leads to three orders rate enhancement. Kinetic experiments at different substrate concentrations indicate that a) first order rate constant in the chloral-CTAB system does not change up to tenfold excess of PNPA; b) first order rate constant in the oxime-CTAB system decreases for approx. 40% at PNPA excess; c) all advantages of "turnover" are achievable in the system chloral-oxime-CTAB, where chloral provides first disintegration of acylated oxime with generation of highly reactive oximate-ion. Results obtained pave the way to modifying organized microheterogeneous systems, first of all, by surfactant structure changes.

Keywords: 4-nitrophenylacetate, chloral, 1-methyl-3-(2-hydroximinoethyl)imidazolium chloride, cetyltrimethylammonium bromide, turnover

For citation: Belousova I. A., Prokopyeva T. M., Razumova N. G., Gaidash T. S., Mikhailov V. A. Turnover in acyl substrates destruction in organized microheterogeneous systems // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 346-356. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).346-356

Введение

Производные гидроксилamina – оксимы, амидоксимы, гидроксамовые кислоты, – типичные анионные кислородсодержащие α -нуклеофилы, аномально быстро реагирующие с эфирами фосфорных, сульфоновых, карбоновых кислот [1-3]. Особое место в ряду этих соединений принадлежит производным оксимов. Легкость структурной модификации, возможность получения оксимов с константами кислотной ионизации $\sim 7,0$ – $9,0$, высокая реакционная способность позволяют осуществлять разложение модельных аналогов экотоксикантов в «мягких» условиях (температура, хорошая растворимость в воде, кислотность среды близкая к нейтральной и др.). Неслучайно именно на основе оксимов были предложены эффективные антидоты – реактиваторы холинэстеразы [4-7]. Поиск таких соединений интенсивно продолжается и в наше время [7-11]. Один из возможных путей конструирования систем для разложения экотоксикантов – создание поликомпонентных композиций, обеспечивающих высокие скорости нуклеофильных реакций, эффективную сольбилизацию реагентов и каталитическое «turnover» поведение (catalytic turnover behavior – каталитическое обновление) реагентов в присутствии избытка субстрата – нуклеофильный катализ [11, 12].

Экспериментальная часть

Субстрат (PNPA) синтезирован и очищен согласно [3]. Оксим I получен по методике, предложенной в [6]. Использовался товарный препарат хлорала II. Ионная сила растворов составляла $\mu = 0,044$ M (KCl). Неорганические реактивы квалификации «ч. д. а.» («чистый для анализа») и «ос. ч.» («особо чистый») использовали без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

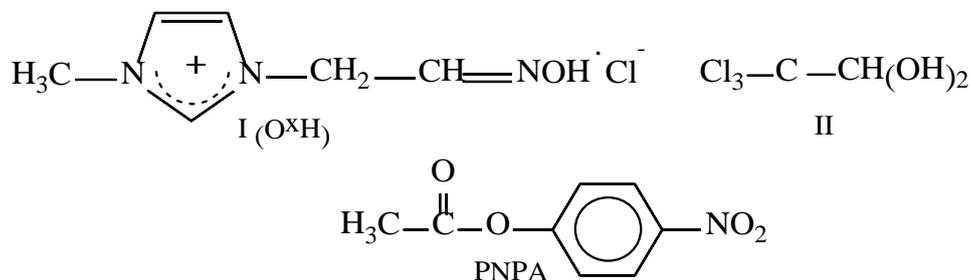
Все растворы готовили непосредственно перед проведением кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали при 25 °C путем добавления малых количеств концентрированного КОН. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744. Контроль за проведением реакции осуществляли спектро-

фотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °С, $\lambda = 400\text{--}460$ нм), спектрофотометр Helios Gamma. Константы скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл.}}$, с⁻¹) определялись из изменения поглощения во времени: $\ln(D_{\infty} - D_t) = \ln(D_{\infty} - D_0) - k_{\text{набл.}} \cdot t$, где D_0 , D_t и D_{∞} – оптические плотности в начальный, текущий момент времени и по завершению реакции, соответственно.

Экспериментальные данные в рамках соответствующих кинетических моделей обрабатывали по методу наименьших квадратов, их точность охарактеризована средним квадратичным отклонением.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе рассмотрено кинетическое поведение оксима (I), хлораля (II) и их смеси в реакции деацилирования 4-нитрофенилового эфира уксусной кислоты (PNPA) в воде и растворах СТАВ.



Гидролиз PNPA в организованных микрогетерогенных системах (ОМС) на основе СТАВ. Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка от концентрации СТАВ (рН = 9,0) является типичной для реакций нуклеофильного замещения: после критической концентрации мицеллообразования (ККМ, $9,3 \cdot 10^{-5}$ М) величина $k_{\text{набл.}}$, с⁻¹ увеличивается, достигает максимума при $c_0 \sim 10^{-2}$ М, а затем уменьшается (рисунок 1) [10, 13-15].

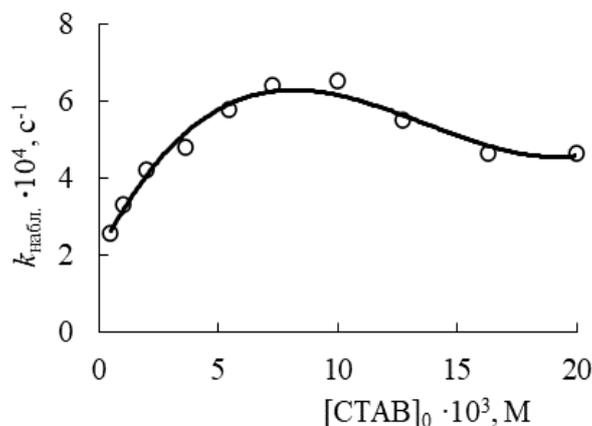
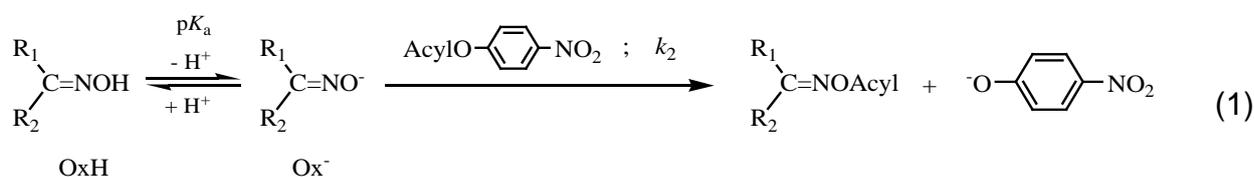


Рисунок 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл.}}$, с⁻¹ от концентрации СТАВ; [трис] = 0,05 М; $\mu = 0,044$ М; рН = 9,0; вода; 25 °С

Такой колоколообразный профиль отвечает увеличению $k_{\text{набл.}}$ по мере роста связывания реагентов (HO^- -иона и субстрата), достижения $k_{\text{набл.}}$ (макс.) при оптимальном связывании участников процесса и, прежде всего, субстрата. И, наконец, уменьшение скорости является следствием дальнейшего мицеллообразования и разбавления по субстрату. Каталитический эффект СТАВ не превышает 2-х раз, если сопоставить $k_{\text{набл.}}$ (макс.) = $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k_{\text{набл.}}$ (буфер) = $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в отсутствие ПАВ.

Разложение PNPA окимом, хлоралем в воде и ОМС на основе СТАВ. Взаимодействие оксимов с эфирами включает нуклеофильную атаку электронодефицитного центра субстрата анионной формой реагента I (Ox^-) и приводит к образованию соответствующего O-ацильного производного, схема 1.



Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл.}}$, с^{-1}) от аналитической концентрации нуклеофила $[\text{OxH}]_0$, М типична для процессов, в которых в качестве реакционноспособной формы выступает основной компонент буфера (Ox^-). Скорость реакции увеличивается как с ростом pH, так и концентрации нуклеофила (рисунок 2 а, б) и описывается уравнением (2).

$$k_{\text{набл.}} = k_{2,\text{HO}^-} \cdot a_{\text{HO}^-} + k_{2,\text{Ox}^-}^{\text{B}} \cdot [\text{OxH}]_0 \cdot K_a / (K_a + a_{\text{H}^+}), \quad (2)$$

где $k_{\text{набл.}}$ – наблюдаемая константа скорости реакции, с^{-1} ;

$k_{2,\text{HO}^-} \cdot a_{\text{HO}^-}$ – вклад щелочного гидролиза, с^{-1} ;

$k_{2,\text{Ox}^-}^{\text{B}}$ – константа скорости второго порядка, характеризующая нуклеофильность соответствующего оксимат-иона, $\text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$;

$[\text{OxH}]_0$ – аналитическая концентрация оксима, М;

K_a – константа кислотной ионизации оксима;

a_{H^+} – активность ионов водорода.

Величина $\text{p}K_a$ оксима I определена кинетическим методом (рисунок 3) и составляет $10,04 \pm 0,02$. Значения $k_{2,\text{Ox}^-}^{\text{B}}$ для взаимодействия оксимат-иона I с PNPA в буферной смеси (рисунок 2а) и в присутствии СТАВ (рисунок 2б) оценены из линейных зависимостей и представлены в таблице 1. Следует подчеркнуть, что нуклеофильность оксимат-иона I согласуется с соответствующими данными зависимости Бренстеда для взаимодействия оксимат-ионов с PNPA.

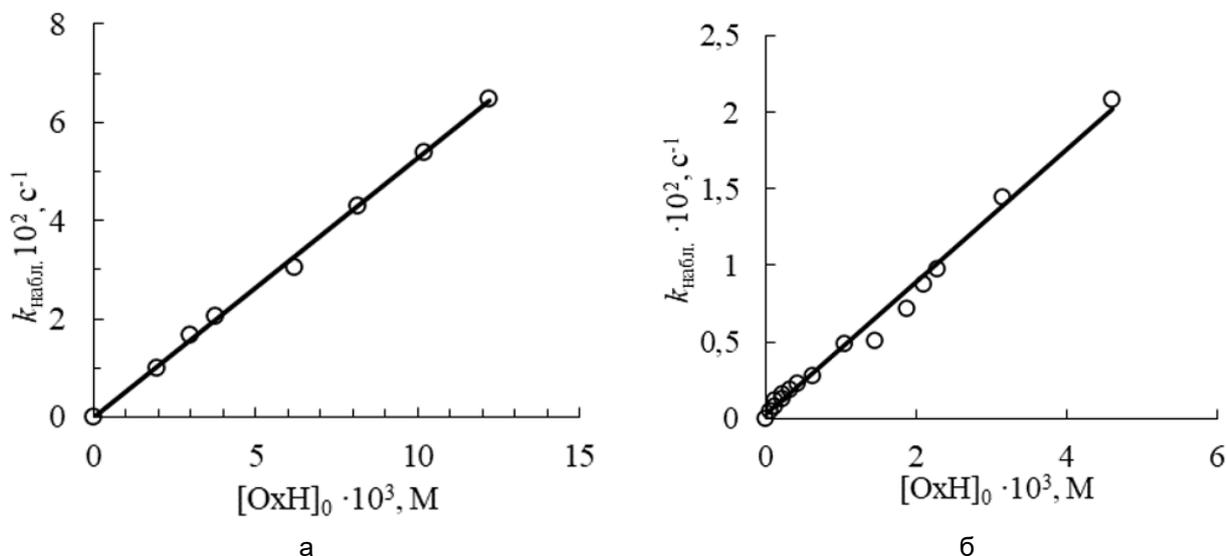


Рисунок 2. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл.}}$, с^{-1} от $[I]$ для реакции I с PNPA; $[\text{трис}] = 0,05 \text{ М}$; $\mu = 0,044 \text{ М}$; $\text{pH} = 9,0$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$: а) вода, б) $[\text{СТАВ}]_0 = 10^{-2} \text{ М}$

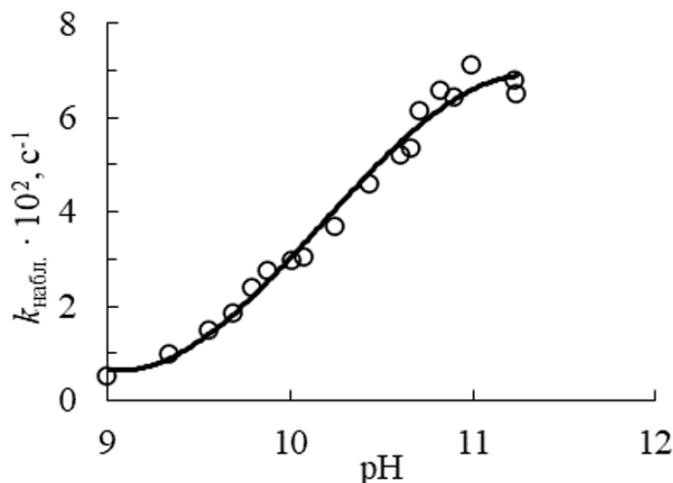


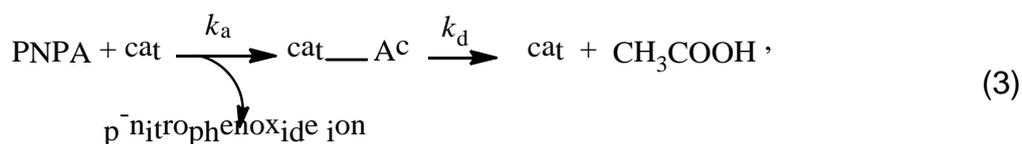
Рисунок 3. Определение pK_a кинетическим методом (pH -профиль расщепления PNPA оксимом I в присутствии СТАВ); $[\text{OxH}]_0 = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $[\text{СТАВ}]_0 = 10^{-2} \text{ М}$; $[\text{трис}] = 0,05 \text{ М}$; $\mu = 0,044 \text{ М}$; вода; $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 1. Константы скорости второго порядка $k_2^{\text{в}}$, $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и отношение $k_2^{\text{в}}/k_{\text{СТАВ}}$ для реакции гидролиза PNPA, катализируемого оксимом и хлоралем; $[\text{СТАВ}]_0 = 10^{-2} \text{ М}$; $[\text{трис}] = 0,05 \text{ М}$; $\mu = 0,044$; $\text{pH} = 9,0$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$

| $k_{\text{СТАВ}}, \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | $k_2^{\text{в}}, \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | $k_2^{\text{в}}/k_{\text{СТАВ}}$ |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------|
| ОxH (I) | | |
| - | 89 | - |
| 0,0385 | 51 | 1320 |
| Хлораль (II) | | |
| - | 1,84 | - |
| 0,0385 | 39 | 1010 |

Ацилированный оксим может претерпевать ряд перегруппировок, превращаясь в продукты реакции. Однако, не исключен и другой путь – гидролиз АсуЮх с выделением свободного оксимат-аниона и его дальнейшего участия в разложении PNPA, т. е. оксим выступает как нуклеофильный катализатор.

Хлораль II в процессе расщепления PNPA ведет себя как типичный нуклеофильный катализатор. ЯМР исследованиями показано, что хлораль полностью гидратирован (отсутствие ^1H ЯМР (D_2O) сигнала альдегидного протона и ^{13}C ЯМР (D_2O) сигнала для карбонила) [12]. Значение pK_a для хлоралья составляет 10,0 [12]. В исследуемых слабощелочных условиях ($\text{pH} = 9,0$) образование нуклеофильного оксианиона может быть предпочтительнее в случае альдегидгидратов, что будет и увеличивать скорость О-ацилирования. Катализ гидролиза эфиров, в том числе, и PNPA описывается схемой 3.



где cat – катализатор, PNPA – субстрат;

cat – Ac – ацилированный интермедиат;

k_a и k_d – константы скорости ацилирования и деацилирования.

Гидролиз PNPA проведен при варьировании концентрации катализатора II и $[\text{CTAB}]_0 = \text{const}$, при этом $[\text{CTAB}] \geq [\text{cat}] > [\text{PNPA}]$. На рисунках 4а, б представлены зависимости $k_{\text{набл.}}$ от концентрации II в воде и мицеллах СТАВ, а в таблице 1 приведены соответствующие константы скорости.

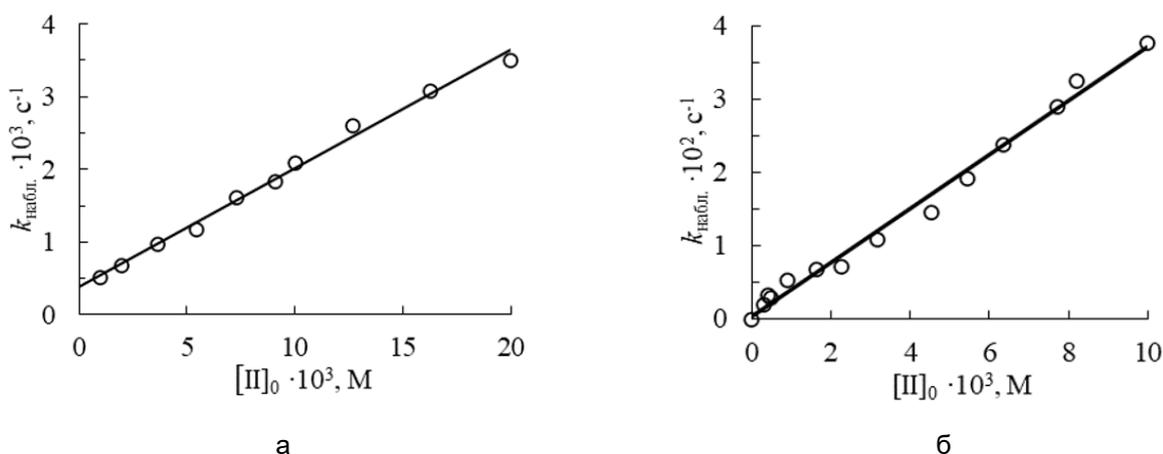


Рисунок 4. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{\text{набл.}}$, s^{-1} от $[\text{II}]_0$, М для реакции II с PNPA; $[\text{трис}] = 0,05 \text{ M}$; $\mu = 0,044 \text{ M}$; $\text{pH} = 9,0$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$: а) вода, б) $[\text{CTAB}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$

Оксим I и хлораль II характеризуются близкими значениями pK_a , однако, по реакционной способности оксимат-ион \sim на два порядка превосходит II (таблица 1). Несмотря на то, что оба соединения – анионные кислородсодержащие реагенты, первый (I) – α -нуклеофил, второй – «нормальный» анионный нуклеофил (или нуклеофильный катализатор). При переносе процесса ацилирования (деацилирования) в мицеллы СТАВ скорости разложения PNPA близки, как и соответствующие мицеллярные эффекты (таблица 1). Скорее всего, однотипное влияние СТАВ обусловлено незначительными отличиями в концентрировании оксима (I) и хлорала (II) в мицеллярной псевдофазе.

Кинетические исследования с избытком субстрата (turnover эксперимент)

Кинетические закономерности поведения хлорала, оксима и смеси двух катализаторов изучены в присутствии избытка субстрата в воде и растворах СТАВ для установления возможности реализации «turnover» $[СТАВ] > [PNPA] > [катализатор]$. Эксперименты выполнялись при температуре 25 °С, $pH = 9,0$ и $[СТАВ] = 10^{-2}$ М, соотношения концентраций катализаторов и концентрации PNPA составляли 10 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5 и 1 : 10 (таблица 2). Для обоих катализаторов: 1) общее количество PNPA в каждом опыте гидролизировано; 2) исследования проводились в условиях псевдопервого порядка, таким образом, концентрация катализаторов оставалась постоянной в течение реакции. В таблице 2 представлены данные кинетики расщепления PNPA оксимом и хлоралем в присутствии СТАВ. Для хлорала, независимо от соотношения субстрат: катализатор, полученные величины $k_{набл.}$ практически одинаковы, следовательно, процесс деацилирования протекает быстро.

Таблица 2. Расщепление избытка PNPA оксимом и хлоралем; $[СТАВ] = 10^{-2}$ М; $[трис] = 0,05$ М, $\mu = 0,044$ М, $pH = 9$; 25 °С

| $[Ox^-] = 7,25 \cdot 10^{-5}$ М | | | $[II] = 7,28 \cdot 10^{-5}$ М | | |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------------------------|
| $[PNPA] / [Ox^-]$ | $[PNPA] \cdot 10^4$, М | $k_{набл.} \cdot 10^3$, с ⁻¹ | $[PNPA] / [II]$ | $[PNPA] \cdot 10^4$, М | $k_{набл.} \cdot 10^4$, с ⁻¹ |
| 1 : 10 | 0,0721 | 6,20 | 1 : 10 | 0,0721 | 6,35 |
| 1 : 1 | 0,721 | 5,62 | 1 : 1 | 0,721 | 6,28 |
| 2 : 1 | 1,44 | 4,75 | 2 : 1 | 1,44 | 6,38 |
| 5 : 1 | 3,61 | 4,05 | 5 : 1 | 3,61 | 6,50 |
| 10 : 1 | 7,21 | 3,80 | 10 : 1 | 7,21 | 6,80 |

Для оксима значения $k_{набл.}$ при увеличении концентрации PNPA от 1 : 10 к 10 : 1 уменьшаются на 40 % (таблица 2). Общая активность восстанавливается при добавлении 1 эквивалента хлорала к 1 эквиваленту оксима. Например, отношение $k_{набл.}$ увеличилось от 60 % для соотношения $[PNPA] : [Ox^-] : [II]$ при 10 : 0 : 1 до 100 % при 10 : 1 : 1 (таблица 3).

Таблица 3. Расщепление избытка PNPA смесью оксима и хлорала; [СТАВ]₀ = 10⁻² М; μ = 0,044 М; [трис] = 0,05 М; рН = 9,0; 25 °С

| [PNPA] : [II] : [Ox ⁻] | [PNPA]·10 ⁴ , М | k _{набл.} · 10 ³ , с ⁻¹ |
|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1:10:10 | 0,0721 | 6,25 |
| 1:10:1 | 0,721 | 6,20 |
| 1:100:10 | 0,0721 | 6,22 |
| 1:1:1 | 0,721 | 6,11 |
| 10:1:1 | 7,21 | 6,18 |

Следовательно, при избытке катализатора добавление хлорала к оксиму несущественно увеличивает каталитический эффект оксима самого по себе. Таким образом, можно предположить, что хлораль значительно увеличивает скорость деацилирования ацетилоксима, приводя к реакции «turnover».

Заключение

Следует отметить, что исследованные смеси катализаторов в растворах СТАВ позволяют превратить субстрат в продукты реакции при десятикратном избытке PNPA. Одним из возможных путей модификации таких ОМС – применение в качестве ПАВ детергентов, функционализированных оксильной группой, которые обеспечивают высокие скорости деацилирования субстратов, а также выступают эффективными мицеллообразователями.

Список литературы

1. Kandpal N., Dewangan H. K., Nagwanshi R., Ghosh K. K., Satnami V. Micellar-accelerated hydrolysis of organophosphate and thiophosphates by pyridine oximate // International Journal of Chemical Kinetical. 2018. 50(11). 827-835. DOI: 10.1002/kin.21217
2. Yang Y-S., Baker J. A., Ward J. R. Decontamination of Chemical Warfare Agents // Chemical Reviews. 1992. 92(8). 1729-1743. DOI: 10.1021/cr00016a003
3. Симаненко Ю. С., Попов А. Ф., Прокопьева Т. М., Карпичев Е. А., Савелова В. А., Супрун И. П., Бантон К. А. Неорганические анионные кислородсодержащие α-нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксилламин – «лидер» в ряду α-нуклеофилов // Журнал органической химии. 2002. 38(9). 1341-1353.
4. Kandpal N., Dewangan H. K., Nagwanshi R., Ghosh K. K., Satnami M. Influence of pyridine oximate and quaternized pyridinium oximate ions on the hydrolysis of phosphate esters in cationic microemulsion // Journal of Dispersion Science and Technology. 2018. 40(4). 1-8. DOI: 10.1080/01932691.2018.1476151
5. Прокопьева Т. М., Белоусова И. А., Туровская М. К., Разумова Н. Г., Панченко Б. В., Михайлов В. А. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. Ч. IV: Мицеллярные эффекты функционализированных ПАВ с варьируемой природой головной группы и гидрофобностью в реакциях переноса фосфонильной группы // Журнал органической химии. 2018. 54(11). 1621-1628.
6. Попов А. Ф., Симоненко Ю. С., Прокопьева Т. М. Мицеллярные эффекты функциональных детергентов – галогенидов 1-цетил-3-(2-гидроксиминопропил)ими-

дазолия в реакциях 4-нитрофенилтолуол-сульфоната и 4-нитрофенилдиэтилфосфоната // Теоретическая и экспериментальная химия. 2001. 37(6). 340-346.

7. Белоусова И. А., Капитанов И. В., Шумейко А. Е., Михайлов В. А., Разумова Н. Г., Прокопьева Т. М., Попов А. Ф. Реакционная способность функциональных детергентов, в головную группу которых входят пиридиновое ядро и фрагмент α -нуклеофила // Теоретическая и экспериментальная химия. 2008. 44(5). 284-291.

8. Kapitanov I. V., Belousova I. A., Shumeiko A. E., Kostrikin M. L., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids. II: Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants // Russian Journal of Organic Chemistry. 2014. 50(5). 694-704. DOI: 10.1134/S1070428014050133

9. Belousova I. A., Kapitanov I. V., Shumeiko A. E., Anikeev A. V., Turovskaya M. K., Zubareva T. M., Panchenko B. V., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the dissociation of environmental toxicants // Theoretical and Experimental Chemistry. 2010. 46(4). 225-232. DOI: 10.1007/s11237-010-9144-z

10. Прокопьева Т., Миргородская А., Белоусова И., Зубарева Т., Туровская М., Панченко Б., Разумова Н., Гайдаш Т., Михайлов В. Современные подходы к разработке эффективных организованных микрогетерогенных систем на основе детергентов для разложения фосфорорганических соединений. Обзор // Химическая безопасность. 2021. 5(2). 8-48. DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001

11. Bhattacharya S., Kumar R. V. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // The Journal Organic Chemistry. 2004. 69(2). 559-562. DOI: 10.1021/jo034745+

12. Sirieix J., Viguerie N., Riviere M., Lattes A. Amphiphilic urocanic acid derivaives as catalysts of ester hydrolysis // New Journal of Chemistry. 1999. 23(1). 103-109.

13. Белоусова И. А., Зубарева Т. М., Гайдаш Т. С., Разумова Н. Г., Туровская М. К., Панченко Б. В., Прокопьева Т. М., Михайлов В. А. Реакционная способность неорганических α -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах. ПАВ: III. Системы на основе катионных димерных имидазолиевых ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната // Журнал органической химии. 2021. 57(3). 352-362. DOI: 10.31857/S0514749221030034

14. Симаненко Ю. С., Попов А. Ф., Прокопьева Т. М., Карпичев Е. А., Белоусова И. А., Савелова В. А. Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экотоксикантов гидроксид-ионом // Теоретическая и экспериментальная химия. 2002. 38(4). 238-244.

15. Капитанов И. В., Прокопьева Т. М., Садовский Ю. С., Соломойченко Т. Н. Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид-ионы // Украинский химический журнал. 2014. 80(1-2). 30-37.

References

1. Kandpal N., Dewangan H. K., Nagwanshi R., Ghosh K. K., Satnami V. Micellar-accelerated hydrolysis of organophosphate and thiophosphates by pyridine oximate // International Journal of Chemical Kinetical. 2018. 50(11). 827-835. DOI: 10.1002/kin.21217

2. Yang Y-S., Baker J. A., Ward J. R. Decontamination of Chemical Warfare Agents // *Chemical Reviews*. 1992. 92(8). 1729-1743. DOI: 10.1021/cr00016a003
3. Simanenko Yu. S., Popov A. F., Prokopyeva T. M., Karpichev E. A., Savelova V. A., Suprun I. P., Banton K. A. Neorganicheskiye anionnyye kislordsoderzhashchiye α -nukleofily – effektivnyye aktseptory atsil'noy gruppy. Hidroksilamin – «lider» v ryadu α -nukleofilov [Inorganic anionic oxygen-containing α -nucleophiles – effective acyl group acceptors. Hydroxylamine is the "leader" in the series of α -nucleophiles] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2002. 38(9). 1341-1353.
4. Kandpal N., Dewangan H. K., Nagwanshi R., Ghosh K. K., Satnami M. Influence of pyridine oximate and quaternized pyridinium oximate ions on the hydrolysis of phosphate esters in cationic microemulsion // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2018. 40(4). 1-8. DOI: 10.1080/01932691.2018.1476151
5. Prokopyeva T. M., Belousova I. A., Turovskaya M. K., Razumova N. G., Panchenko B. V., Mikhailov V. A. Supernukleofil'nyye sistemy na osnove funktsionalizirovannykh PAV v protsessakh rasshchepeniya 4-nitrofenilovykh efirov kislota fosfora i sery. Ch. IV: Mitsellyarnyye efekty funktsionalizirovannykh PAV s var'iruyemoy prirodoy golovnoy gruppy i gidrofobnost'yu v reaktsiyakh perenosa fosfonil'noy gruppy [Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the processes of cleavage of 4-nitrophenyl ethers phosphorus and sulfur acids. Part IV: Micellar effects of functionalized surfactants with variable head group nature and hydrophobicity in phosphonyl group transfer reactions] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2018. 54(11). 1621-1628.
6. Popov A. F., Simonenko Yu. S., Prokopyeva T. M. Mitsellyarnyye efekty funktsional'nykh detergentov – galogenidov 1-tsetil-3-(2-gidroksiminopropil)imidazoliya v reaktsiyakh 4-nitrofeniltoluol-sul'fonata i 4-nitrofenildietilfosfonata [Micellar effects of functional detergents – 1-cetyl-3-(2-hydroxyiminopropyl)imidazolium halides in the reactions of 4-nitrophenyltoluenesulfonate and 4-nitrophenyldiethylphosphonate] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2001. 37(6). 340-346.
7. Belousova I. A., Kapitanov I. V., Shumeiko A. E., Mikhailov V. A., Razumova N. G., Prokopyeva T. M., Popov A. F. Reaktsionnaya sposobnost' funktsional'nykh detergentov, v golovnyuyu gruppu kotorykh vkhodyat piridiniyevoye yadro i fragment α -nukleofil [Reactivity of functional detergents, in the head a group of which includes a pyridinium nucleus and a fragment of α -nucleophile] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2008. 44(5). 284-291.
8. Kapitanov I. V., Belousova I. A., Shumeiko A. E., Kostrikin M. L., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids. II: Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2014. 50(5). 694-704. DOI: 10.1134/S1070428014050133
9. Belousova I. A., Kapitanov I. V., Shumeiko A. E., Anikeev A. V., Turovskaya M. K., Zubareva T. M., Panchenko B. V., Prokop'eva T. M., Popov A. F. Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the dissociation of environmental toxicants // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2010. 46(4). 225-232. DOI: 10.1007/s11237-010-9144-z
10. Prokopyeva T. M., Mirgorodskaya A. B., Belousova I. A., Zubareva T. M., Turovskaya M. K., Panchenko B. V., Razumova N. G., Gaidash T. S., Mikhailov V. A. Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review // *Chemical safety science: electronic journal*. 2021. 5(2). 8-48.

DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001 Available at:
<http://www.chemsafety.ru/index.php/chemsafety/issue/view/15/13> (Accessed: 23.04.2023).

11. Bhattacharya S., Kumar R. V. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // *The Journal Organic Chemistry*. 2004. 69(2). 559–562. DOI: 10.1021/jo034745+

12. Sirieix J., Viguerie N., Riviere M., Lattes A. Amphiphilic urocanic acid derivatives as catalysts of ester hydrolysis // *New Journal of Chemistry*. 1999. 23(1). 103-109.

13. Belousova I. A., Zubareva T. M., Gaidash T. S., Razumova N. G., Turovskaya M. K., Panchenko B. V., Prokopyeva T. M., Mikhailov V. A. Reaktsionnaya sposobnost' neorganicheskikh α -nukleofilov v protsesakh perenosa atsil'noy gruppy v vode i mitsellakh. PAV: III. Sistemy na osnove kationnykh dimernykh imidazoliyevykh PAV v reaktsiyakh shchelochnogo gidroliza 4-nitrofenil-diethylfosfonata [Reaktsionnaya ability of inorganic α -nucleophiles in the processes of acyl group transfer in water and micelles. Surfactant: III. Systems based on cationic dimeric imidazolium surfactants in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl-diethylphosphonate] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2021. 57(3). 352-362. DOI: 10.31857/S0514749221030034

14. Simanenko Yu. S., Popov A. F., Prokopyeva T. M., Karpichev E. A., Belousova I. A., Savelova V. A. Mitsellyarnnye efekty kationnykh detergentov v reaktsiyakh rasshchepeniya substratov-ekotoksikantov gidroksid-ionom [Micellar effects of cationic detergents in reactions of hydroxide ion cleavage of ecotoxic substrates] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2002. 38(4). 238-244.

15. Kapitanov I. V., Prokopyeva T. M., Sadovsky Yu. S., Solomoychenko T. N. Mitsellyarnnye efekty dimernykh imidazoliyevykh PAV v protsesakh perenosa atsil'nykh grupp na gidroksid- i gidroperoksid-ion [Micellar effects of dimeric imidazolium surfactants in the transfer of acyl groups to hydroxide and hydroperoxide ions] // *Ukrainian Chemical Journal*. 2014. 80(1-2). 30-37.

Информация об авторах

Белюсова Ирина Алексеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0003-1534-5506

Прокопьева Татьяна Мефодиевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0003-0867-7449, hrustat@mail.ru

Михайлов Василий Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0002-4184-1805. E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Гайдаш Татьяна Степановна – младший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0002-6430-2433

Разумова Нина Григорьевна – младший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0002-5063-1383, ninarazumova45@gmail.com

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.357.7:621.359.3

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).357-364

ГРНТИ 55.22.19+61.31.59

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК МЕДИ С РАЗВИТОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Муратова Е. Н.¹, Врублевский И. А.², Тучковский А. К.², Лушпа Н. В.², Ковалева О. А.²

¹*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия)*

²*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь)*

Аннотация Представлены результаты исследований морфологии поверхности и состава покрытий из меди, полученных методом электроосаждения при высоких плотностях тока. Показано, что у медных осадков наблюдается пирамидальный рост кристаллов с образованием кристаллических агрегатов с четкими гранями. При этом кристаллы характеризовались однородной формой по всей площади поверхности образцов. Повышение плотности тока и, соответственно, перенапряжения приводит к увеличению количества зародышей кристаллов, что вызывает образование больших кристаллических агрегатов из-за слияния соседних кристаллов. Условия электроосаждения, при больших плотностях тока, позволяют контролировать значения электрохимических и диффузионных факторов, а также механизм образования зародышей и рост кристаллов меди. Полученные результаты свидетельствуют, что за счет варьирования условий электролиза возможно получение осадков меди, обладающих специфической микрокристаллической структурой.

Ключевые слова: электроосаждение, медные покрытия, перенапряжение, микрокристаллическая структура, морфология поверхности

Для цитирования: Муратова Е. Н., Врублевский И. А., Тучковский А. К., Лушпа Н. В., Ковалева О. А. Получение пленок меди с развитой морфологией поверхности и микрокристаллической структурой при высоких плотностях тока // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 357-364. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).357-364

Research Article

PREPARATION OF COPPER FILMS WITH DEVELOPED SURFACE MORPHOLOGY AND MICROCRYSTALLINE STRUCTURE AT HIGH CURRENT DENSITIES

Muratova E. N.¹, Vrublevsky I. A.², Tuchkovsky A. K.², Lushpa N. V.², Kovaleva O.A.²

¹*Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" (Saint Petersburg, Russia)*

²*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Belarus)*

Abstract The results of studies of surface morphology and composition of copper coatings obtained by electrodeposition at high current densities are presented. It is shown that the copper deposits have a pyramidal growth of crystals with the formation of crystalline aggregates with distinct edges. Thus, the crystals were characterized by a homogeneous form over the entire surface area of the samples. Increasing the current density and, accordingly, overvoltage leads to an increase of the number of crystal nuclei, that causes formation of large crystalline aggregates due to the fusion of neighboring crystals. Electrodeposition conditions at high current densities make it possible to control the values of electrochemical and diffusion factors as well as the mechanism of nucleation and growth of copper crystals. The results obtained indicate

that by varying the conditions of electrolysis, it is possible to obtain copper deposits with a specific microcrystalline structure.

Keywords: electrodeposition, copper coatings, overvoltage, microcrystalline structure, surface morphology

For citation: Muratova E. N., Vrublevsky I. A., Tuchkovsky A. K., Lushpa N. V., Kovaleva O.A. Preparation of copper films with developed surface morphology and microcrystalline structure at high current densities // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 357-364. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).357-364

Введение

Тонкие пленки, полученные методом электроосаждения, благодаря своим особым физическим, механическим и химическим свойствам, которые существенно отличаются от свойств в массивном состоянии, привлекают все большее внимание исследователей. В настоящее время такие пленки находят применение в качестве антикоррозионных покрытий и покрытий с высокой прочностью, в перспективных материалах для аккумуляторов, солнечных элементов, контактных материалов и бессвинцовых припоях [1-6]. Среди всех возможных методов получения, электроосаждение меди является самым простым и недорогим методом, который также нетоксичный и безвредный для окружающей среды. Медные покрытия можно наносить электроосаждением из ряда стандартных ванн (цианидные и нецианидные электролиты, такие как сульфатный, фосфатный или хлоридный электролит) и на различные проводящие подложки (сталь, медь, алюминий, и др.) [7]. В данной работе объектом исследования выбраны клеточные популяции печени белых лабораторных мышей, на фоне индуцированного ареста клеточного цикла и применения сенолитического препарата [11].

Результаты исследований, представленные в литературе, показывают, что активные центры в электроосажденных пленках могут различаться не только морфологией покрытий, но и равновесными формами кристаллов с гранями определенной плоскости, таких как, например, (100), (110) или (111) [3, 8]. Также установлено, что форма кристаллов в электроосажденных пленках может контролировать их электрохимические и трибологические свойства. Различные грани кристалла имеют разную поверхностную энергию, которая влияет на каталитические свойства, микрошероховатость и другие. Управляя структурой, формой кристаллов и поверхностной энергией электроосажденного медного покрытия можно улучшать механические свойства меди без изменения ее электрических свойств.

Целью работы являлось изучение влияния режимов электроосаждения при высокой плотности тока и перенапряжении на рост кристаллов и морфологию поверхности пленок электроосажденной меди.

Экспериментальная часть

В работе получение пленок меди с развитой морфологией поверхности базировалось на процессе гальванического осаждения меди. На медной фольге

толщиной 0,2 мм методом гальванического осаждения получали пленки меди толщиной 10 и 100 мкм. Для осаждения меди использовалась 3-х электродная ячейка, которая включала два анода и один катод. Плотность тока выбирали в диапазоне от 10 до 20 А·дм⁻². Состав электролита для осаждения меди: серная кислота – 150 г·л⁻¹, CuSO₄ – 50 г·л⁻¹. Для проведения процесса при высоких плотностях тока использовались неокисляемые (непассивируемые) аноды. Чтобы улучшить равномерность осаждения меди в электрохимической ванне использовалось механическое перемещение катода вдоль анода.

Для изучения морфологии электроосажденных покрытий меди применялась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ микроскоп MIRA). Определение химического состава проводилось с использованием EDX анализа (приставка EDX X-act рентгеноспектрального микроанализатора к СЭМ MIRA).

Экспериментальная часть

При осаждении покрытий из сульфатного электролита у медных осадков, полученных при плотностях тока 10 А/дм² наблюдался пирамидальный рост кристаллов с образованием кристаллических агрегатов с четкими гранями [1]. В этих режимах электроосаждения происходил рост размеров кристаллов. При этом сами кристаллы характеризовались однородной формой по всей площади поверхности, что указывает на упорядочение процесса их роста при образовании покрытия (рисунки 1 а, б).

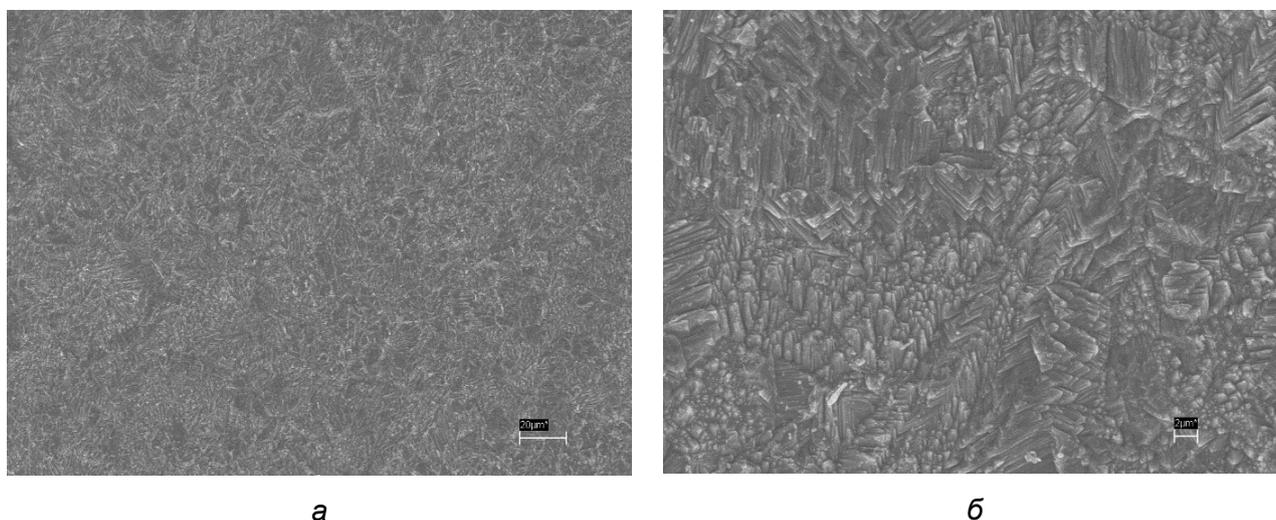


Рисунок 1. Морфология поверхности покрытий электроосажденной меди полученных при плотности тока 10 А /дм² для увеличения 1000 (а) и 5000 (б) крат

Поверхность медного осадка представляет собой ряд плоских кристаллических агрегатов идентичных размеров, что способствовало снижению шероховатости поверхности, повышению пластичности и прочности полученного покрытия (рисунок 1 б). Химический анализ состава полученных покрытий

проводился с помощью EDX анализа. Как можно видеть, на EDX спектре исследуемого образца присутствуют только линии, соответствующие меди (рисунок 2).

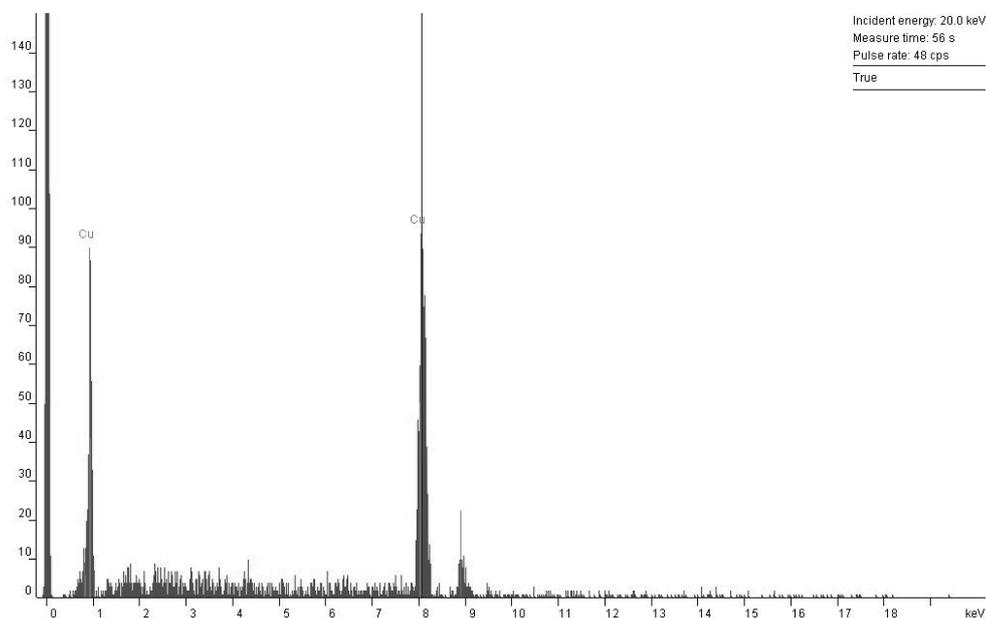
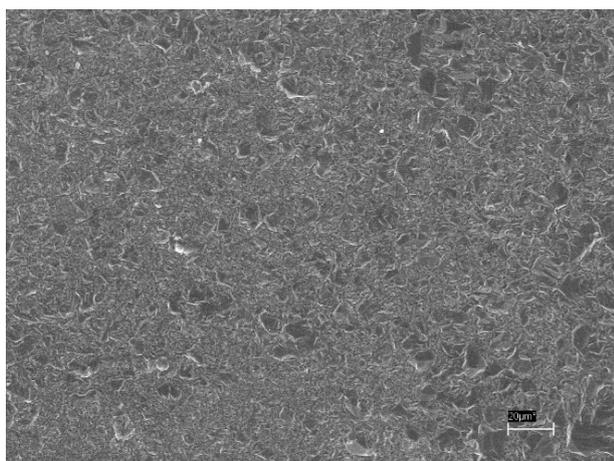
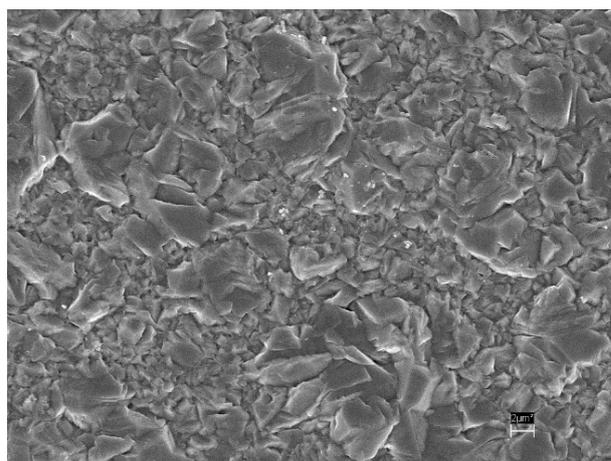


Рисунок 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа покрытия полученного при плотности тока 10 A /дм^2

В случае возрастания перенапряжения (повышение плотности тока) должно увеличиваться количество зародышей, приводящих к росту большого количества кристаллов. На микроснимках морфологии поверхности можно видеть, что в отдельных местах заметны большие агрегаты, которые могли образоваться в результате слияния соседних кристаллов (рисунки 3 а, б). Изучение этих покрытий показало, что они состояли из однородных равномерно распределенных кристаллов по поверхности электроосажденного покрытия меди (рисунок 3 б).



а



б

Рисунок 3. Морфология поверхности покрытий электроосажденной меди полученных при плотности тока 20 A /дм^2 для увеличения 1000 (а) и 5000 (б) крат

Как показано в литературе, при электроосаждении меди при низких перенапряжениях, энергетически предпочтительным является образование двухмерного или трехмерного зародыша с некристаллической структурой [9, 10]. Такие небольшие частицы обладают большей устойчивостью, чем обычные кристаллические зародыши, и энергетически выгодной для них является сферическая форма. Развитие процессов зарождения и роста, сопровождающееся изменением потенциала катода во времени, которое приводит к образованию на активных центрах устойчивых зародышей и их росту за счет накопившихся адатомов и присоединения к растущим кластерам разрядившихся атомов металла. Изменение концентрации адатомов ведет к изменению перенапряжения, величина которого определяет процесс образования новых зародышей [9].

Очевидно, что условия электроосаждения при больших плотностях тока позволяют контролировать значения электрохимических и диффузионных факторов, а также механизм зарождения и образования кристаллов меди, и, следовательно, морфологию роста электроосажденных покрытий. Полученные результаты свидетельствуют, что за счет варьирования условий электролиза возможно получение осадков меди, обладающих специфической микрокристаллической структурой.

На поверхности осадка меди образовывались близкие по своим размерам кристаллические агрегаты с явно выраженной ориентацией и четкими гранями кристаллов (рисунок 1 б). Морфологические элементы таких покрытий состояли из отдельных микрокристаллов меди. Образование таких покрытий, вероятно, связано с переходом к стационарному характеру электрохимического процесса, что обеспечивает синхронизацию отдельных стадий при осаждении меди.

Известно, что скорость роста зародышей зерен прямо пропорциональна перенапряжению и плотности тока (потоку атомов при осаждении). Как результат, морфология поверхности растущей пленки может варьироваться от плоского непрерывного роста при малых плотностях тока до роста в виде террасы при высоких плотностях тока. Анализ микроснимков показывает наличие двойных террас из микрокристаллов меди на поверхности электроосажденных пленок. Двойные границы образуются в нормальных зернах из-за напряжения растяжения и выдавливания близлежащих зерен. Такие зерна в дальнейшем раскрываются в определенной плоскости кристалла, как на верхней, так и на боковой поверхности вследствие своей низкой поверхностной энергии. В дальнейшем эти зерна будут вести себя как матрица зерен в последующем процессе роста террасы. Большой поток из-за диффузии атомов приводит к одновременному росту нескольких двойных террас.

Заключение

Показано, что условия электроосаждения при больших плотностях тока позволяют контролировать значения электрохимических и диффузионных факторов, а также механизм зарождения и образования кристаллов меди, и, следовательно, морфологию роста электроосажденных покрытий.

На поверхности осадка меди образовывались близкие по своим размерам кристаллические агрегаты с явно выраженной ориентацией и четкими гранями кристаллов. Образование таких покрытий, вероятно, связано с переходом к стационарному характеру электрохимического процесса, что обеспечивает синхронизацию отдельных стадий при осаждении меди. Полученные результаты свидетельствуют, что за счет варьирования условий электролиза возможно получение осадков меди, обладающих специфической микрокристаллической структурой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что путем выбора оптимального состава электролита и режимов электроосаждения можно получать покрытия с новыми свойствами, что значительно расширяет область применения гальванических покрытий из меди, а также позволяет разрабатывать и применять более эффективные технологические процессы их электроосаждения.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 от 20.12.2022, <https://rscf.ru/project/23-42-10029/>.

Список литературы

1. Martins J. I., Nunes M. C. On the kinetics of copper electroless plating with hypophosphite reductant // *Surface Engineering*. 2016. 32(5). 363-371. DOI: 10.1179/1743294415Y.0000000066
2. Sharma A., Bhattacharya S., Das S., Das K. A study on the effect of pulse electrodeposition parameters on the morphology of pure Tin coatings // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2014. 45(10). 4610-4622. DOI: 10.1007/s11661-014-2389-8
3. Mallik M., Mitra A., Sengupta S., Das K., Ghish P. N., Das S. Effect of current density on the nucleation and growth of crystal facets during pulse electrodeposition of Sn–Cu lead-free solder // *Crystal Growth and Design*. 2014. 14(12). 6542-6549. DOI: 10.1021/cg501440a
4. Zhao X., Lu C., Tieu A., Pei L., Zhang L., Cheng K., Huang M. Strengthening mechanisms and dislocation processes in textured nanotwinned copper // *Materials Science and Engineering A*. 2016. 676. 474-486. DOI: 10.1016/j.msea.2016.08.127
5. Standish T., Chen J., Jacklin R., Jakupi P., Pamamurthy S., Zagidulin D., Keech P. G., Shoosmith D. W. Corrosion of copper-coated steel high level nuclear waste containers under permanent disposal conditions // *Electrochimica Acta*. 2016. 211. 331-342. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.135
6. Augustin A., Huilgol P., Udupa K. R., Bhat U. Effect of current density during electrodeposition on microstructure and hardness of textured Cu coating in the application of

antimicrobial Al touch surface // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2016. 63. 352-360. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.07.013

7. Lai C. S., Hu X. X., Yau S., Dow W.-P., Lee Y.-L. Electrodeposition of copper on an Au(111) electrode modified with mercaptoacetic acid in sulfuric acid // Electrochimica Acta. 2016. 203. 272-280. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.055

8. Stankic S., Cortes-Huerto R., Crivat N., Dtmaille D., Goniakowski J., Jupille J. Equilibrium shapes of supported silver clusters // Nanoscale. 2013. 5(6). 2448-2453. DOI: 10.1039/c3nr33896g

9. Vikarchyk A. A., Volenko A. P. Pentagonal copper crystals: Various growth shapes and specific features of their internal structure // Physics of the Solid State. 2005. 47(2). 352-356. DOI: 10.1134/1.1866418

10. Vikarchyk A. A., Volenko A. P., Volenko Y. D., Skidantnko V. I. Initial stage in Three-dimensional nucleation of pentagonal crystals // Russian Journal of Electrochemistry. 2005. 41(9). 996-1000. DOI: 10.1007/s11175-005-0168-y

References

1. Martins J. I., Nunes M. C. On the kinetics of copper electroless plating with hypophosphite reductant // Surface Engineering. 2016. 32(5). 363-371. DOI: 10.1179/1743294415Y.0000000066

2. Sharma A., Bhattacharya S., Das S., Das K. A study on the effect of pulse electrodeposition parameters on the morphology of pure Tin coatings // Metallurgical and Materials Transactions A. 2014. 45(10). 4610-4622. DOI: 10.1007/s11661-014-2389-8

3. Mallik M., Mitra A., Sengupta S., Das K., Ghish P. N., Das S. Effect of current density on the nucleation and growth of crystal facets during pulse electrodeposition of Sn-Cu lead-free solder // Crystal Growth and Design. 2014. 14(12). 6542-6549. DOI: 10.1021/cg501440a

4. Zhao X., Lu C., Tieu A., Pei L., Zhang L., Cheng K., Huang M. Strengthening mechanisms and dislocation processes in textured nanotwinned copper // Materials Science and Engineering A. 2016. 676. 474-486. DOI: 10.1016/j.msea.2016.08.127

5. Standish T., Chen J., Jacklin R., Jakupi P., Pamamurthy S., Zagidulin D., Keech P. G., Shoesmith D. W. Corrosion of copper-coated steel high level nuclear waste containers under permanent disposal conditions // Electrochimica Acta. 2016. 211. 331-342. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.135

6. Augustin A., Huilgol P., Udupa K. R., Bhat U. Effect of current density during electrodeposition on microstructure and hardness of textured Cu coating in the application of antimicrobial Al touch surface // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2016. 63. 352-360. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.07.013

7. Lai C. S., Hu X. X., Yau S., Dow W.-P., Lee Y.-L. Electrodeposition of copper on an Au(111) electrode modified with mercaptoacetic acid in sulfuric acid // Electrochimica Acta. 2016. 203. 272-280. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.055

8. Stankic S., Cortes-Huerto R., Crivat N., Dtmaille D., Goniakowski J., Jupille J. Equilibrium shapes of supported silver clusters // Nanoscale. 2013. 5(6). 2448-2453. DOI: 10.1039/c3nr33896g

9. Vikarchyk A. A., Volenko A. P. Pentagonal copper crystals: Various growth shapes and specific features of their internal structure // Physics of the Solid State. 2005. 47(2). 352-356. DOI: 10.1134/1.1866418

10. Vikarchyk A. A., Volenko A. P., Volenko Y. D., Skidantnko V. I. Initial stage in Three-dimensional nucleation of pentagonal crystals // Russian Journal of Electrochemistry. 2005. 41(9). 996-1000. DOI: 10.1007/s11175-005-0168-y

Информация об авторах

Муратова Екатерина Николаевна – кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0002-4181-6669, SokolovaEkNik@yandex.ru

Врублевский Игорь Альфонсович – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь), ORCID: 0000-0002-6796-8994, vrublevsky@bsuir.edu.by

Тучковский Александр Константинович – старший научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь), ORCID: 0009-0001-1432-6998, enmuratova@etu.ru

Лушпа Никита Васильевич – научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь), ORCID: 0000-0002-8224-1697, lushpa@bsuir.by

Ковалева Ольга Андреевна – аспирант, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь), ORCID: 0009-0003-3248-007X, kovalovaolga@gmail.com

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 539.232

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).365-373

ГРНТИ 29.29.21

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

КОНКУРИРУЮЩИЕ МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ MAPbI₃

Рябко А. А.¹, Овезов М. К.¹, Максимов А. И.², Алешин А. Н.¹, Мошников В. А.²

¹Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук
(Санкт-Петербург, Россия)

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия)

Аннотация Представлены результаты исследования тонких поликристаллических перовскитных слоев CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃). Полученные слои MAPbI₃ обладают характерным спектром поглощения, оптической шириной запрещенной зоны и фотооткликом на облучение в видимой области спектра. Обнаружено два механизма кристаллизации в слое MAPbI₃ в процессе нагрева, обеспечивающие формирование пленки из кристаллитов с характерными размерами 100–200 нм и удлинённых дендритных структур с размерами более 50 мкм. Транспорт в исследованных пленках описывается моделью токов, ограниченных пространственным зарядом, при наличии гистерезиса вольт-амперных характеристик, обусловленного миграцией ионов.

Ключевые слова: перовскит, металлоорганический, гибридный, MAPbI₃, центрифугирование, механизмы кристаллизации, дендриты

Для цитирования: Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Алешин А. Н., Мошников В. А. Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки MAPbI₃ // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 365-373. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).365-373

Research Article

COMPETING GROWTH MECHANISMS DURING THE FORMATION OF A MAPbI₃ POLYCRYSTALLINE FILM

Ryabko A. A.¹, Ovezov M. K.¹, Maksimov A. I.², Aleshin A. N.¹, Moshnikov V. A.²

¹The Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Saint Petersburg, Russia)

²Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" (Saint Petersburg, Russia)

Abstract The results of studying thin polycrystalline perovskite layers of CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) are presented. The resulting MAPbI₃ layers demonstrate a characteristic absorption spectrum, optical band gap, and photoresponse to irradiation in the visible region of the spectrum. Two crystallization mechanisms have been found in the MAPbI₃ layer during heating, which ensure the formation of a film of crystallites with characteristic sizes of 100–200 nm and long dendritic structures with a length of more than 50 μm. A space-charge-limited current regime has been registered, as well as hysteresis due to ion migration.

Keywords: perovskite, metallo-organic, hybrid, MAPbI₃, centrifugation, crystallization mechanisms, dendrites

For citation: Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maksimov A. I., Aleshin A. N., Moshnikov V. A. Competing growth mechanisms during the formation of a MAPbI₃ polycrystalline film // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 365-373. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).365-373

Введение

Металлоорганический гибридный перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) на сегодняшний день считается особенно перспективным материалом для оптоэлектронных устройств. Интерес представляют, как поликристаллические слои, так и монокристаллы MAPbI_3 . На основе монокристаллического MAPbI_3 , который обладает более низкой плотностью ловушечных состояний ($\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$) и большей длиной диффузии носителей заряда ($>175 \text{ мкм}$), чем в поликристаллических пленках, разрабатывают фотодетекторы и детекторы рентгеновского излучения [1, 2]. В качестве более дешевого материала для создания детекторов рентгеновского излучения используют толстые ($\sim 400 \text{ мкм}$) поликристаллические слои MAPbI_3 [3]. Наконец тонкие поликристаллические пленки MAPbI_3 являются наиболее широко используемым материалом в перовскитной фотовольтаике [4-6]. Также тонкие поликристаллические перовскитные слои используют для получения мемристорных структур [7]. При этом в отличие от мемристоров на основе оксидов металлов или полимеров перовскитные мемристоры чувствительны к облучению в видимой области, которое влияет на процессы формовки и переключения, представляя собой новое функциональное устройство [8, 9]. Отдельно следует упомянуть большое количество исследований в области синтеза и применения перовскитных наноматериалов 0D, 1D и 2D – размерности, которые используются, как для модификации устройств на основе тонких поликристаллических пленок, так и для создания на их основе оптоэлектронных устройств [10, 11].

Для формирования перовскитных слоев используются различные методы (нанесение ракельным лезвием, распыление, струйная и трафаретная печать, парофазное осаждение), в лабораторных условиях основным методом нанесения является центрифугирование [12]. Хотя некоторые методы нанесения перовскитных слоев могут быть более перспективными для массового производства фотовольтаических структур, многие параметры формирования поликристаллических пленок методом центрифугирования (такие как состав растворителя, соотношение прекурсоров в растворе, параметры атмосферы, температура нагрева подложки и т. д.) будут также ключевыми в других методах нанесения перовскитных слоев из раствора.

В данной работе исследовались особенности формирования пленки MAPbI_3 методом одностадийного центрифугирования, при этом были обнаружены два конкурирующих механизма роста кристаллитов.

Эксперимент

Для приготовления образцов были использованы порошки металлоорганических перовскитов MAPbI_3 , приобретенные в Xi'an Polymer Light Technology Corp. и применявшиеся без дополнительной обработки. Пленки MAPbI_3 наносились методом центрифугирования из раствора диметилформамида и

диметилсульфоксида в объемных долях 4 : 1 с концентрацией MAPbI_3 300 мг/мл. Скорость центрифугирования составляла 3000 об/мин в течение 30 секунд с предварительным центрифугированием на скорости 1000 об/мин в течение 10 секунд. Нагрев подложек, сразу после процесса центрифугирования, для обеспечения кристаллизации осуществлялся в воздушной атмосфере при температуре 110 °С в течение 10 минут. Для определения оптической ширины запрещенной зоны пленка MAPbI_3 наносилась на стеклянную подложку, для исследования особенностей роста кристаллитов использовалась полированная кремниевая подложка. Для регистрации фотоотклика пленка MAPbI_3 наносилась на керамическую подложку с встречно-штыревыми золотыми электродами. Ширина электродов и расстояние между ними составляли 25 мкм. Подложки перед нанесением перовскитных слоев последовательно очищались в ацетоне, изопропиловом спирте и дистиллированной воде в течение 10 минут в ультразвуковой ванне.

В качестве источника облучения для регистрации фотоотклика использовался зеленый светодиод с пиковой длиной волны 525 нм. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) производились с использованием пикоамперметра Keithley 6487. Спектры поглощения получены с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Морфология образцов исследовалась с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ-312 и зондовой нанолaborатории Интегра Терма (NT-MDT).

Результаты и обсуждение

Результаты атомно-силовой микроскопии с размерами полей сканирования 1x1 и 20x20 мкм представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, на поверхности кремниевой подложки наблюдается как тонкая пленка из кристаллитов, так и вытянутые дендритные структуры. На АСМ-изображении в фазовом контрасте (рисунки 1 б) отчетливо наблюдаются границы зерен с размерами 100–200 нм. В то время как из изображений с полем сканирования 20x20 мкм наблюдаются вытянутые дендритные структуры MAPbI_3 . Характерный длина дендритных структур по данным оптической микроскопии составляет более 50 мкм (рисунок 2).

Таким образом, морфология перовскитной пленки MAPbI_3 указывает на два механизма формирования кристаллитов пленки. Очевидно, что испарение растворителя из раствора MAPbI_3 при нагреве может приводить к увеличению концентрации растворенного вещества в приповерхностной области. Также градиент температуры от поверхности подложки к поверхности пленки приводит к уменьшению растворимости MAPbI_3 в приповерхностной области. Таким образом, обеспечиваются условия нуклеации в приповерхностной области пленки раствора с последующим ростом дендритных структур (рисунок 1 в, г). В то же время энергетически выгодна нуклеация на границе раздела фаз, которая обуславливает

рост поликристаллической пленки непосредственно на поверхности подложки (рисунок 1 а, б).

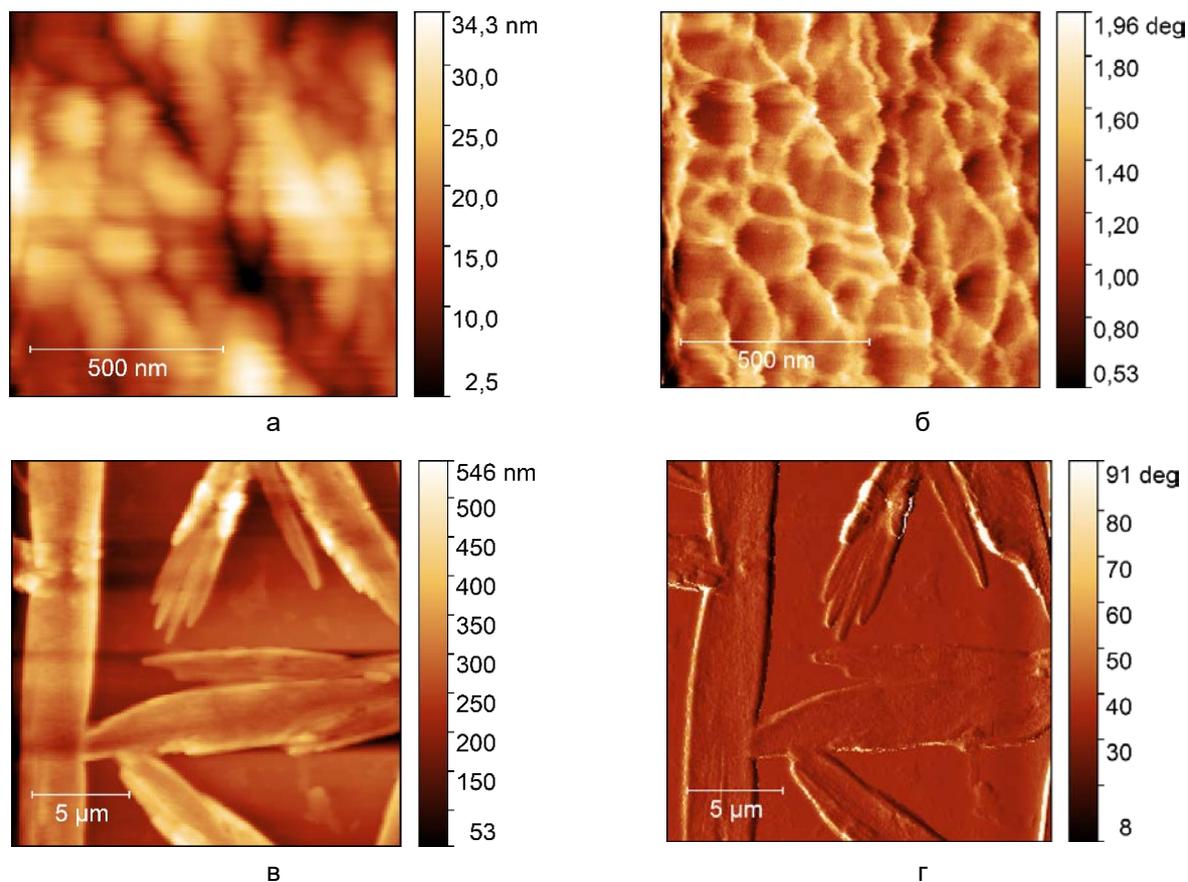


Рисунок 1. АСМ-изображения слоя MAPbI_3 , сформированного на Si-подложке, с полем сканирования 1×1 мкм: а) топология и б) фазовый контраст; и с полем сканирования 20×20 мкм: в) топология и г) фазовый контраст

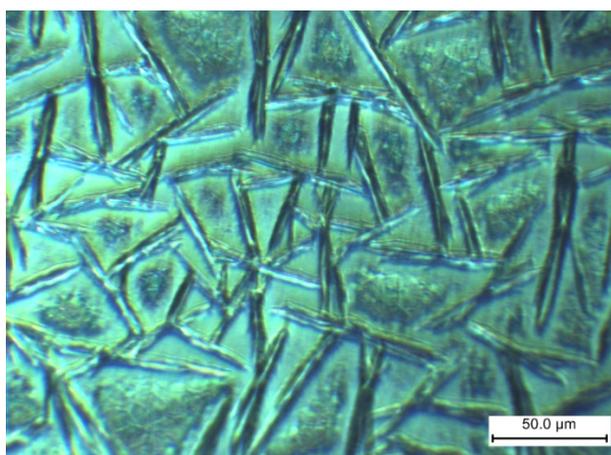


Рисунок 2. Оптическая микроскопия пленки MAPbI_3 , сформированной на Si-подложке

Полученные в работе образцы тонких поликристаллических пленок MAPbI_3 демонстрировали характерный спектр поглощения (рисунок 3). Оптическая ширина запрещенной зоны образца определялась в координатах Тауца $(ah\nu)^{1/r}$ от $h\nu$ путём экстраполяции линейного участка на ось абсцисс, где r – соответствует типу

зависимости коэффициента поглощения полупроводника от длины волны облучения (большей края поглощения полупроводника). Поскольку MAPbI_3 является прямозонным полупроводником, коэффициент поглощения описывается корневой зависимостью от длины волны ($r = 1/2$). Оптическая ширина запрещенной зоны для полученных образцов составила $E_g \approx 1,58$ эВ, что также является характерным значением для поликристаллических пленок MAPbI_3 (рисунок 3).

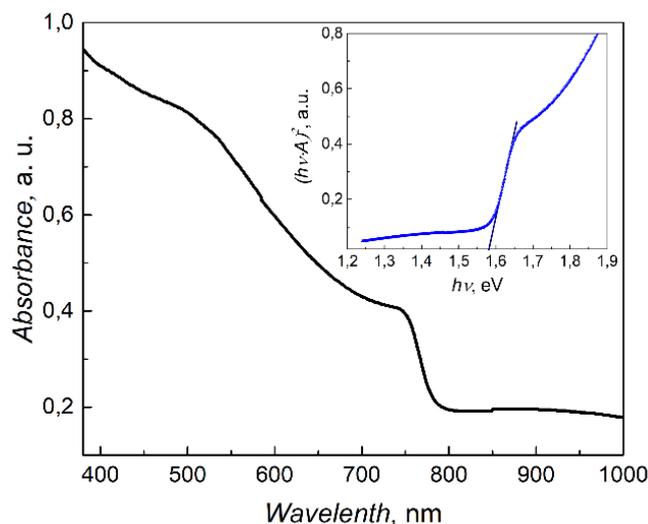


Рисунок 3. Спектр оптической плотности слоя MAPbI_3 и спектр оптической плотности в координатах Тауца (вставка) для определения оптической ширины запрещенной зоны

Измерение ВАХ пленок MAPbI_3 , полученных на керамических подложках с встречно-штыревыми электродами, проводилось в диапазоне от -1.5В до $+1.5\text{В}$ в условиях темноты и облучения для регистрации фоточувствительности формируемых поликристаллических слоев. Облучение пленок MAPbI_3 зеленым светодиодом обеспечивало изменение сопротивления приблизительно на 2 порядка (рисунок 4).

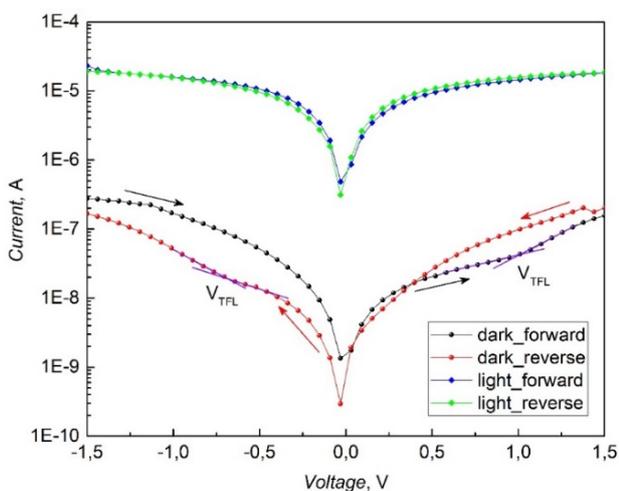


Рисунок 4. Вольтамперные характеристики поликристаллических пленок MAPbI_3 сформированных на керамических подложках с встречно-штыревыми Au электродами, в условиях темноты и при облучении зеленым светодиодом с пиковой длиной волны 525 нм

Как видно из рисунка 4, ВАХ в условиях темноты и облучения отличаются не только по амплитуде, но также и характером зависимостей. В условиях темноты поликристаллической слой MAPbI_3 оказывается достаточно высокоомным, чтобы наблюдать режим тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). С ростом напряжения растет концентрация инжектированных носителей заряда и, следовательно, степень заполнения ловушек. При некотором значении напряжения наступает полное заполнение ловушек $V_{\text{пзл}}$ (V_{TFL}), которое отмечено на рисунке 4, аналогично работе [6]. Значение напряжения для заполнения ловушек пропорционально плотности состояний ловушек. В поликристаллических перовскитных слоях концентрацию ловушек связывают с концентрацией границ зерен и, соответственно, со средним размерам кристаллитов. Отмеченные значения на графике $V_{\text{пзл}}$ указывают на небольшую плотность ловушечных состояний относительно литературных данных для тонких поликристаллических слоев с учетом больших межэлектродных расстояний. Наблюдаемый гистерезис темновых ВАХ предопределяется миграцией ионов (преимущественно Γ^-) при приложении постоянного поля. В условиях облучения концентрация фотогенерированных свободных носителей заряда велика и режим ТОПЗ не наблюдается, однако наблюдается небольшой гистерезис, обусловленный миграцией ионов.

Хотя процессы гетерогенной нуклеации будут значительно отличаться при использовании полированной поверхности кремниевой подложки по сравнению, например, с керамической подложкой, мы предполагаем, что в условиях нашего эксперимента оба механизма роста кристаллитов наблюдаются при использовании подложек разного типа. На это указывает небольшое значение напряжения полного заполнения ловушек при значительном расстоянии между электродами. Таким образом, условия испарения растворителя, градиент температуры (и соответственно толщина пленки раствора), характеристики поверхности подложки будут предопределять конкуренцию механизмов роста кристаллитов и, в конечном итоге, свойства слоев.

Заключение

В работе, с помощью одностадийного центрифугирования, были получены пленки MAPbI_3 , имеющие характерный спектр поглощения, определяющий эффективную оптическую ширину запрещенной зоны. Исследование морфологии пленок методами оптической и атомно-силовой микроскопии показало наличие, как областей пленки, состоящих из кристаллитов с характерными размерами 100–200 нм, так и формирование удлиненных дендритных структур MAPbI_3 с характерными размерами более 50 мкм. Полученная морфология указывает на два конкурирующие механизма кристаллизации, обусловленных нуклеацией на границе поверхности подложки и раствора MAPbI_3 , а также нуклеацией вблизи поверхности раствора MAPbI_3 на подложке. При исследовании вольтамперных характеристик пленок MAPbI_3 ,

сформированных на керамических подложках с встречно-штыревыми электродами, был обнаружен режим ТОПЗ, а также гистерезис, обусловленный миграцией ионов. Длинные дендритные структуры в пленке MAPbI₃ могут обеспечивать небольшую концентрацию ловушечных состояний и, соответственно, невысокие значения напряжений полного заполнения ловушек. Обнаружено, что облучение полученных слоев приводит к возрастанию проводимости приблизительно на 2 порядка.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-42-10029, <https://rscf.ru/project/23-42-10029/>.

Список литературы

1. Lian Z., Yan Q., Gao T., Ding J., Lv Q., Ning C., Li Q., Sun J.-L. Perovskite CH₃NH₃PbI₃(Cl) Single Crystals: Rapid Solution Growth, Unparalleled Crystalline Quality, and Low Trap Density toward 10⁸ cm⁻³ // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. 138(30). 9409-9412. DOI: 10.1021/jacs.6b05683
2. Rong S. S., Faheem M. B., Li Y.-B. Perovskite single crystals: Synthesis, properties, and applications // *Journal of Electronic Science and Technology*. 2021. 19(2). 100081. DOI: 10.1016/j.jnlest.2021.100081
3. Churl Kim Y., Hee Kim K., Son D.-Y., Jeong D.-N., Seo J.-Y., Suk Choi Y., Taek Han I., Yoon Lee S., Park N.-G. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging // *Nature*. 2017. 550(7674). 87-91. DOI: 10.1038/nature24032
4. Im J. H., Kim H. S., Park N. G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃ // *APL Materials*. 2014. 2(8). 081510. DOI: 10.1063/1.4891275
5. Zhou Y., Yang M., Wu W., Vasiliev A. L., Zhu K., Padture N. P. Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. 3(15). 8178-8184. DOI: 10.1039/C5TA00477B
6. Ahmed D. S., Mohammed B. K., Mohammed M. K. A. Long-term stable and hysteresis-free planar perovskite solar cells using green antisolvent strategy // *Journal of Materials Science*. 2021. 56(27). 15205-15214. DOI: 10.1007/s10853-021-06200-w
7. Zhao X., Xu H., Wang Z., Lin Y., Liu Y. Memristors with organic-inorganic halide perovskites // *InfoMat*. 2019. 1(2). 183-210. DOI: 10.1002/inf2.12012
8. Ham S., Choi S., Cho H., Na S.-I., Wang G. Photonic organolead halide perovskite artificial synapse capable of accelerated learning at low power inspired by dopamine-facilitated synaptic activity // *Advanced Functional Materials*. 2019. 29(5). 1806646. DOI:10.1002/adfm.201806646
9. Zhu X., Lee J., Lu W. D. Iodine vacancy redistribution in organic-inorganic halide perovskite films and resistive switching effects // *Advanced Materials*. 2017. 29(29). 1700527. DOI: 10.1002/adma.201700527
10. Liu X., Wang Y., Wang Y., Zhao Y., Yu J., Shan X., Tong Y., Lian X., Wan X., Wang L., Tian P., Kuo H.-C. Recent advances in perovskites-based optoelectronics // *Nanotechnology Reviews*. 2022. 11(1). 3063-3094. DOI: 10.1515/ntrev-2022-0494
11. Алешин А. Н., Белорус А. О., Врублевский И. А., Истомина М. С., Кондратьев В. М., Королев Д. В., Максимов А. И., Мошников В. А., Муратова Е. Н., Налимова С. С., Пухова В. М., Рыжов О. А., Семенова А. А., Смердов Р. С.,

Спивак Ю. М., Чернякова Е. В. Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика. Санкт-Петербург, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 280 с.

12. Zhang Y., Zhang H., Zhang X., Wei L., Zhang B., Sun Y., Hai G., Li Yu-jie. Major impediment to highly efficient, stable and low-cost perovskite solar cells // *Metals*. 2018. 8(11). 964. DOI: 10.3390/met8110964

References

1. Lian Z., Yan Q., Gao T., Ding J., Lv Q., Ning C., Li Q., Sun J.-L. Perovskite CH₃NH₃PbI₃(Cl) Single Crystals: Rapid Solution Growth, Unparalleled Crystalline Quality, and Low Trap Density toward 108 cm⁻³ // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. 138(30). 9409-9412. DOI: 10.1021/jacs.6b05683

2. Rong S. S., Faheem M. B., Li Y.-B. Perovskite single crystals: Synthesis, properties, and applications // *Journal of Electronic Science and Technology*. 2021. 19(2). 100081. DOI: 10.1016/j.jnlest.2021.100081

3. Churl Kim Y., Hee Kim K., Son D.-Y., Jeong D.-N., Seo J.-Y., Suk Choi Y., Taek Han I., Yoon Lee S., Park N.-G. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging // *Nature*. 2017. 550(7674). 87-91. DOI: 10.1038/nature24032

4. Im J. H., Kim H. S., Park N. G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃ // *APL Materials*. 2014. 2(8). 081510. DOI: 10.1063/1.4891275

5. Zhou Y., Yang M., Wu W., Vasiliev A. L., Zhu K., Padture N. P. Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. 3(15). 8178-8184. DOI: 10.1039/C5TA00477B

6. Ahmed D. S., Mohammed B. K., Mohammed M. K. A. Long-term stable and hysteresis-free planar perovskite solar cells using green antisolvent strategy // *Journal of Materials Science*. 2021. 56(27). 15205-15214. DOI: 10.1007/s10853-021-06200-w

7. Zhao X., Xu H., Wang Z., Lin Y., Liu Y. Memristors with organic-inorganic halide perovskites // *InfoMat*. 2019. 1(2). 183-210. DOI: 10.1002/inf2.12012

8. Ham S., Choi S., Cho H., Na S.-I., Wang G. Photonic organolead halide perovskite artificial synapse capable of accelerated learning at low power inspired by dopamine-facilitated synaptic activity // *Advanced Functional Materials*. 2019. 29(5). 1806646. DOI:10.1002/adfm.201806646

9. Zhu X., Lee J., Lu W. D. Iodine vacancy redistribution in organic-inorganic halide perovskite films and resistive switching effects // *Advanced Materials*. 2017. 29(29). 1700527. DOI: 10.1002/adma.201700527

10. Liu X., Wang Y., Wang Y., Zhao Y., Yu J., Shan X., Tong Y., Lian X., Wan X., Wang L., Tian P., Kuo H.-C. Recent advances in perovskites-based optoelectronics // *Nanotechnology Reviews*. 2022. 11(1). 3063-3094. DOI: 10.1515/ntrev-2022-049411

11. Aleshin A. N., Belorus A. O., Vrublevsky I. A., Istomina M. S., Kondratiev V. M., Korolev D. V., Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Muratova E. N., Nalimova S. S., Pukhova V. M., Ryzhov O. A., Semenova A. A., Smerdov R. S., Spivak Yu. M., Chernyakova E. V. Nanochastitsy, nanosistemy i ikh primeneniye. Sensorika, energetika, diagnostika [Nanoparticles, nanosystems and their application. Sensorics, energetics, diagnostics]. Saint Petersburg, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" Publ., 2020. 280 p.

12. Zhang Y., Zhang H., Zhang X., Wei L., Zhang B., Sun Y., Hai G., Li Yu-jie. Major impediment to highly efficient, stable and low-cost perovskite solar cells // *Metals*. 2018. 8(11). 964. DOI: 10.3390/met8110964

Информация об авторах

Рябко Андрей Андреевич – кандидат технических наук, младший научный сотрудник, Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-9626-7612, a.a.ryabko93@yandex.ru

Овезов Максат Кемалович – магистр, младший научный сотрудник, Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0009-0009-6273-1478, strontiumx94@gmail.com

Максимов Александр Иванович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0003-0195-8870, aimaximov@mail.ru

Алешин Андрей Николаевич – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией, Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-5449-4446, aleshin.transport@mail.ioffe.ru

Мошников Вячеслав Алексеевич – доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-6500-5492, vamoshnikov@mail.ru

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 547.288.4:541.124:541.123

ГРНТИ 31.21.18+31.15.27+31.15.28

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).374-382

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

α-НУКЛЕОФИЛЫ – ОСНОВА СУПЕРНУКЛЕОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЗОВАННЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Туровская М. К., Прокопьева Т. М., Гайдаш Т. С., Михайлов В. А.

*Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(Донецк, Россия)*

Аннотация Пероксигидролиз 4-нитрофениловых эфиров фосфорной и фосфоновой кислот изучен в организованных микрогетерогенных системах на основе димерных катионных имидазолсодержащих $(AlkIm^+-(CH_2)_m-Im^+Alk \cdot 2Br, m = 2,3,4, Alk = C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29})$ ПАВ. Мицеллярные эффекты ПАВ ($k_{набл.}^M / k_{набл.}^B$ при $pH = const$ и $[ПАВ]_0 = const$) достигают $\sim 10-10^2$ раз. Физико-химические параметры процесса пероксигидролиза (константа связывания субстрата, нуклеофильность гидропероксид-иона в мицеллярной псевдофазе) охарактеризованы в рамках псевдофазной распределительной модели. Основным фактором, ответственным за наблюдаемое увеличение скорости реакции, выступает эффект концентрирования реагентов, напрямую связанный с гидрофобными свойствами ПАВ и субстрата. Изменение нуклеофильности HO_2^- -аниона при переносе пероксигидролиза из воды в мицеллы ПАВ также вносит свой вклад в величину мицеллярных эффектов. Сравнительный анализ закономерностей пероксигидролиза и щелочного гидролиза свидетельствует, что таковые для этих реакций в ОМС являются общими для процессов нуклеофильного замещения. При этом величина α-эффекта, оцененная как отношение констант скорости второго порядка пероксигидролиза ($k_{2,HO_2^-}^M$) и щелочного гидролиза (k_{2,HO^-}^M) в мицеллярной псевдофазе $k_{2,HO_2^-}^M / k_{2,HO^-}^M$ составляет $\sim 80-100$ раз. Следовательно, α-эффект реализуется не только в воде, но и в ОМС.

Ключевые слова: экотоксиканты, димерные катионные ПАВ, пероксигидролиз, эффект концентрирования, α-эффект

Для цитирования: Туровская М. К., Прокопьева Т. М., Гайдаш Т. С., Михайлов В. А. α-нуклеофилы – основа супернуклеофильных организованных микрогетерогенных систем для разложения фосфорорганических соединений // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 374-382. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).374-382

Research Article

α-NUCLEOPHILES AS THE BASIS OF ORGANIZED SUPERNUCLEOPHILIC MICROHETEROGENEOUS SYSTEMS FOR THE DESTRUCTION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

Turovskaya M. K., Prokopyeva T. M., Gaidash T. S., Mikhailov V. A.

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russia)

Abstract Peroxyhydrolysis of 4-nitrophenyl esters of phosphoric and phosphonic acids has been studied in organized microheterogeneous systems based on dimeric cationic imidazole-containing surfactants $(AlkIm^+-(CH_2)_m-Im^+Alk \cdot 2Br, m = 2,3,4, Alk = C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29})$. Micellar effects of the surfactants (at $pH = const$ and $[surfactant]_0 = const$) reach $\sim 10-100$ times. Physicochemical parameters of the peroxyhydrolysis process (such as substrate binding constants, hydroperoxide anion nucleophilicity in

micellar pseudophase) are described in terms of the pseudophase distribution model. Observed rate enhancement mainly depends on reagent concentration increasing directly connected to hydrophobicity of the substrate and surfactant. Changes of HOO^- nucleophilicity under the displacement of the peroxyhydrolysis from water to surfactant micelles also contributed to the micellar effects. Comparative analysis of the regularities of peroxyhydrolysis and alkaline hydrolysis testifies for generality of such features in OMS for nucleophilic substitutions. In this regard, the α -effect as rate constants ratio of peroxyhydrolysis (k_{2,HOO^-}^m) to base hydrolysis (k_{2,HO^-}^m) in micellar pseudophase $k_{2,\text{HOO}^-}^m/k_{2,\text{HO}^-}^m$ reaches ~ 80 – 100 times.

Therefore, the α -effect appears not only in water, but in OMS, too.

Keywords: ecotoxicants, dimeric cationic surfactants, peroxyhydrolysis, the effect of increasing concentration, α -effect

For citation: Turovskaya M. K., Prokopyeva T. M., Gaidash T. S., Mikhailov V. A. α -nucleophiles as the basis of organized supernucleophilic microheterogeneous systems for the destruction of organophosphorus compounds // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 374-382. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).374-382

Введение

Современные подходы получения высокоэффективных реагентов базируются на применении организованных микрогетерогенных систем (ОМС), в том числе и для разложения фосфорорганических соединения (ФОС) в присутствии ПАВ [1–5]. Ключевыми факторами, определяющими функциональную активность катионных ПАВ (каталитическая активность, способность к комплексообразованию и солюбилизации), являются наличие неполярных фрагментов, ответственных за связывание гидрофобных растворенных веществ, и положительный поверхностный заряд, способствующий электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными частицами. ПАВ, содержащие в качестве гидрофильных головных групп фрагменты имидазолия. Следовательно, можно ожидать, что применение дикатионных ПАВ (Gemini Surfactant – GS) будет более эффективным, чем мономолекулярных детергентов. Среди новых классов GS имидазолиевые, отличающиеся целым рядом уникальных физико-химических характеристик: высокая термическая стабильность, более низкие критические концентрации мицеллообразования, высокая поверхностная активность и высокий положительный потенциал поверхности агрегатов и т. п., делают эти системы крайне привлекательными для изучения и использования [6–9]. При этом следует иметь в виду, что, во-первых, в мицеллярных растворах удается достичь скоростей реакции в $\sim 10^2$ – 10^3 раз больше, чем в воде. Во-вторых, изменяя условия эксперимента, удается регулировать скорость процесса. В-третьих, применение ОМС позволяет солюбилизировать труднорастворимые в воде ФОС. И, наконец, наблюдаемое увеличение скорости за счет реакции мицеллярного «катализа» имеет место при крайне низких концентрациях ПАВ (10^{-4} – 10^{-5} , моль/л). Таким образом, системы подобного типа имеют ряд очевидных преимуществ и удовлетворяют требованиям «зеленой» химии. Цель настоящего исследования – установление характера влияния структурных факторов в молекулах димерных ПАВ, а также природы реагента и субстрата на скорости реакций и мицеллярные эффекты в процессах расщепления ацилсодержащих субстратов «нормальным» нуклеофилом –

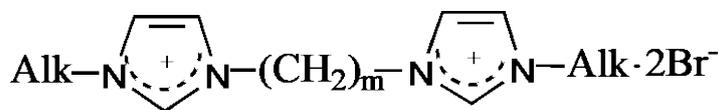
гидроксид-ионом и α -нуклеофилом – гидропероксид-анионом. Необходимо отметить, что изученные субстраты можно рассматривать как структурные аналоги экотоксикантов, это обстоятельство может иметь практическое значение при создании рецептур для их химического разложения [10].

Экспериментальная часть

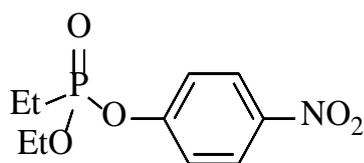
ПАВ – GS 2a, GS 2b получали, используя методики, аналогичные приведенным в работах [11]. Структура и чистота детергентов подтверждены данными ¹H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. 4-Нитрофениловый эфир диэтилфосфоновой кислоты (NPDEPN) очищали, как описано ранее [10]. 4-Нитрофениловый эфир диэтилфосфорной кислоты (NPDEP) – товарный препарат («Aldrich»), содержание основного вещества $\geq 95\%$. Концентрацию пероксида водорода в растворе определяли методом перманганатометрического титрования. Все растворы для кинетических измерений готовили на бидистиллированной воде. Растворы ПАВ и пероксида водорода смешивали непосредственно перед началом кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали путем добавления концентрированного раствора гидроксида калия. Измерение pH растворов проводили на приборе pH-метр «Metrohm 744» (Швейцария). Контроль за ходом реакции осуществляли спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °C, 410 нм; спектрофотометр Genesys 10S UVVIS (Thermo Electron Corp.). Методика определения констант скорости псевдопервого порядка описана в работе [10].

Результаты и их обсуждение

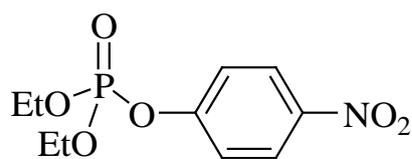
В работе представлены результаты изучения кинетических закономерностей реакций пероксигидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (NPDEPN) и фосфорной (NPDEP) кислот в ОМС на основе димерных катионных ПАВ; проанализированы факторы, ответственные за мицеллярный катализ в реакциях с α -нуклеофилом и «нормальным» нуклеофилом – гидроксид-анионом (рисунок 1).



$m = 2$ (1); 3 (2); 4 (3); Alk = C₁₂H₂₅ (a), Alk = C₁₄H₂₉ (b)



NPDEPN



NPDEP

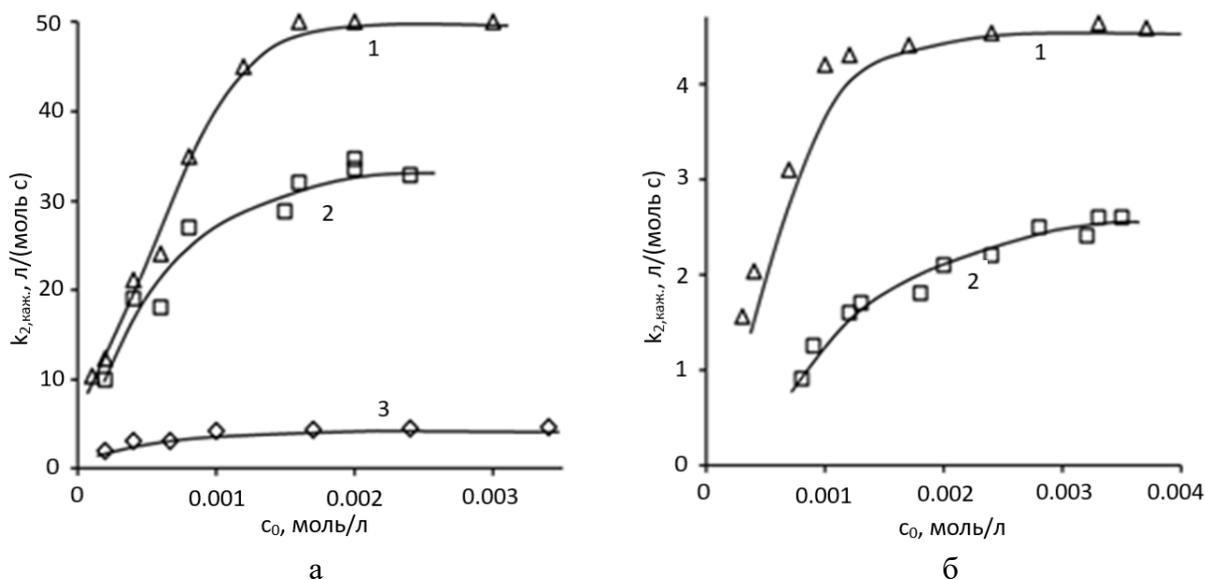
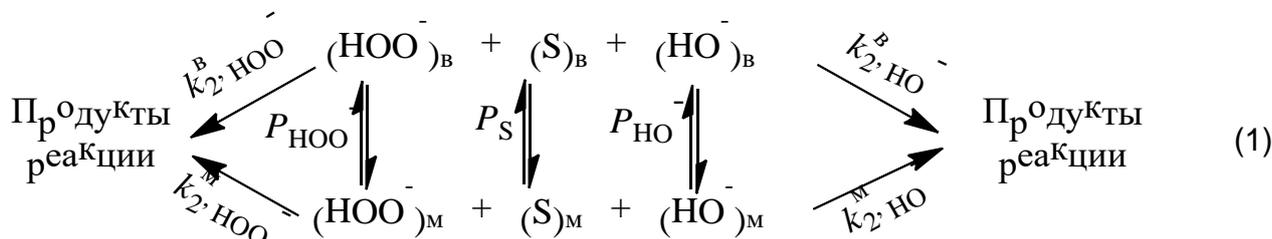


Рисунок 1. Зависимость величин $k_{2,каж.}$, л/(моль с) от концентрации ПАВ для реакции пероксигидролиза: а) NPDEPN (1), NPOTos (2) [12]), NPDEP (3) в присутствии **2b**; б) NPDEP в присутствии **2b** (1); **2a** (2); pH 11.0; вода; 25 °С

Кинетические закономерности пероксигидролиз ацилсодержащих субстратов в ОМС на основе димерных катионных ПАВ. В организованных микрогетерогенных системах (ОМС) на основе ПАВ в присутствии пероксида водорода субстрат (S) взаимодействует с анионами HO^- и HOO^- . Обе реакции протекают как в водной, так и в мицеллярной псевдофазах (1).



В схеме $k_{2,HO}^B$, $k_{2,HO}^M$ и $k_{2,HO}^B$, $k_{2,HO}^M$, л/(моль с) – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность гидропероксид- и гидроксид-анионов в воде и мицеллах ПАВ, соответственно. Распределение субстрата и нуклеофила между водой и мицеллярной псевдофазой описывается соответствующими коэффициентами: $P_S = [S]_M/[S]_B$, $P_{HO^-} = [HO^-]_M/[HO^-]_B$ и $P_{HOO^-} = [HOO^-]_M/[HOO^-]_B$.

В ОМС реакция пероксида водорода с ацилсодержащими субстратами включает четыре параллельных маршрута (см. схему 1). Однако различия в наблюдаемых скоростях реакций пероксигидролиза и щелочного гидролиза достигают ~ 10 раз, и они сохраняются во всей исследованной области концентраций c_0 . Например, при $c_0 = const = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и pH = 11.0 отношение $k_{набл., HOO^-}^M / k_{набл., HO^-}^M$ в присутствии димерного GS **2a** для пероксигидролиза NPDEPN составляет ~ 8 раз. Поэтому вкладом

щелочного гидролиза можно пренебречь, и обработку кинетических данных проводить в рамках псевдофазной распределительной модели по уравнению, учитывающему только взаимодействие субстрата с HOO^- -анионом в мицеллярной и водной фазах [13, 14] (уравнение 2):

$$k_{\text{набл.}} = \frac{(k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{M}}/V_{\text{M}})K_{\text{S}}K_{\text{HOO}^-}c + k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{B}}}{(1 + K_{\text{S}}c)(1 + K_{\text{HOO}^-}c)} [\text{HOO}^-] \quad [\text{HOO}^-] = \frac{K_{\text{a, каж.}}}{K_{\text{a, каж.}} + \alpha_{\text{H}^+}} [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (2)$$

где $c = c_0 - \text{ККМ}$, моль/л (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования);

c_0 – суммарная концентрация ПАВ;

V_{M} , л/моль – парциальный мольный объем ПАВ; величина V_{M} для ПАВ полагалась равной 0.597 л/моль [6, 7, 15];

$K_{\text{S}} \approx P_{\text{S}} \cdot V_{\text{M}}$ и $K_{\text{HOO}^-} \approx P_{\text{HOO}^-} \cdot V_{\text{M}}$, л/моль – константы связывания субстрата и нуклеофила;

k_2^{B} и k_2^{M} , л/(моль·с) – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность HOO^- -иона в воде и мицеллярной псевдофазе;

$k_{\text{M}} = (k_2^{\text{M}}/V_{\text{M}})$, с^{-1} – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе; $K_{\text{a, каж.}}$ – кажущаяся константа кислотной ионизации пероксида водорода.

Величина $K_{\text{a, каж.}}$ принималась равной константе K_{a} ионизации пероксида водорода в воде, $K_{\text{a}} = 3.16 \cdot 10^{-12}$ [10]. Во всем изученном интервале концентраций кинетические данные для изученных субстратов адекватно описываются уравнением (2). Физико-химические характеристики пероксигидролиза NPDEPN, NPDEP в ОМС представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики пероксигидролиза NPDEPN и NPDEP в ОМС на основе димерных катионных ПАВ; pH = 11.0; вода, 25 °C

| ПАВ | Субстрат | K_{S} , л/моль | K_{HOO^-} , л/моль | $k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{M}}$, л/(моль·с) | $k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{B}}/k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{M}}$ | $k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{M}}/k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}$ |
|-----------|----------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 2a | NPDEPN | 230 ± 70 | 30 | 2.33 | 3.0 | 61 |
| | NPDEP | 160 ± 20 | 30 | 0.23 | 2.4 | 52 |
| 2b | NPDEPN | 390 ± 90 | 30 | 2.05 | 3.4 | 17 |
| | NPDEP | 800 ± 150 | 30 | 0.13 | 4.2 | – |
| 1a | NPDEPN | 350 | 50 | 3.80 | 1.9 | 64 |
| | NPDEP | 295 | 50 | 0.27 | 2.0 | 108 |
| 1b | NPDEPN | 590 | 80 | 2.40 | 3.1 | – |
| | NPDEP | 550 | 80 | 0.16 | 3.4 | 70 |
| 3a | NPDEP | 240 | 45 | 0.20 | 2.8 | 57 |
| 3b | NPDEPN | 550 | 80 | 2.95 | 2.5 | – |
| | NPDEP | 290 | 60 | 0.24 | 2.2 | 58 |

Примечание. ^aКонстанты скорости второго порядка в ОМС для реакций щелочного гидролиза $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$ и перигидролиза $k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{B}}$ субстратов NPDEPN, NPDEP в воде соответственно равны 0.15 и 7.3; 0.0096 и 0.55; pH=11.0; 25 °C.

Природа ПАВ / субстрата – свойство – мицеллярные эффекты. Сравнительный анализ закономерностей кинетического поведения «нормального» нуклеофила (HO^- -ион) и α -нуклеофила (HOO^- -ион) в реакциях щелочного гидролиза

и пероксигидролиза свидетельствует о том, что они являются общими для этих реакций нуклеофильного замещения. Прежде всего, следует отметить, что, как и в случае гидролиза, димерные ПАВ заметно ускоряют пероксигидролиз субстратов. В случае пероксигидролиза эффективность катализа мицеллами димерных ПАВ возрастает в том же порядке, как и в реакции гидролиза: NPDEPN > NPDEP. Определяющую роль в мицеллярных эффектах играют гидрофобные свойства ПАВ/субстрата, а основным фактором, ответственным за мицеллярный катализ, выступают эффекты концентрирования реагентов. При этом α -эффект гидропероксид-иона, охарактеризованный отношением констант скорости второго порядка пероксигидролиза и щелочного гидролиза, сохраняется и в зависимости от природы ПАВ/субстрата может составлять ~ 100 раз.

Выводы

В рамках псевдофазной распределительной модели проведен сравнительный анализ физико-химических параметров, описывающих процессы щелочного гидролиза и пероксигидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой и фосфорной кислот в организованных микрогетерогенных системах на основе димерных катионных имидазолиевых ПАВ. Во-первых, при переносе реакций пероксигидролиза из воды в мицеллярную псевдофазу α -эффект гидропероксид-иона сохраняется и достигает ~ 100 раз. Следовательно, в ОМС гидропероксид-ион проявляет аномально высокую реакционную способность в ряду анионных кислородсодержащих нуклеофилов. Во-вторых, максимальный каталитический эффект отмечается для ПАВ с более длинным алкильным «хвостом» ($C_{14}H_{29} > C_{12}H_{25}$).

Таким образом, величины мицеллярных эффектов зависят как от эффективности сольubilизации реагентов, так и от нуклеофильной реакционной способности гидроксид- и гидропероксид-анионов в воде и мицеллярной псевдофазе.

Список литературы

1. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. Effects of Surfactants on the Rate of Chemical Reactions // *Journal of Chemistry*. 2014. 1-4. DOI: 10.1155/2014/908476
2. Bedford C. T. Reactions of Carboxylic, Phosphoric, and Sulfonic Acids and their Derivatives // *Organic Reaction Mechanisms 2014: An annual survey covering the literature dated January to December 2014*. Ed. A. C. Knipe. John Wiley & Sons, 2018. P. 87-122. DOI: 10.1002/9781118941829.ch
3. Duirk S. E., Desetto L. M., Davis G. M. Transformation of Organophosphorus Pesticides in the Presence of Aqueous Chlorine: Kinetics, Pathways, and Structure-Activity Relationships *Environ // Environmental Science and Technology*. 2009. 43(7). 2335-2340. DOI: 10.1021/es802868y
4. Pavez P., Oliva G., Millán D. Green solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2016. 3(12). 7023-7031. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01923

5. Kim K., Tsay O. G., Atwood D. A., Churchill D. G. Destruction, and detection of chemical warfare agents // *Chemical Reviews*. 2011. 111(9). 5345-5403. DOI: 10.1021/cr100193y
6. Wetting S. D., Verrall R. E. Thermodynamic Studies of Aqueous m-s-m Gemini Surfactants // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. 235(2). 310-316. DOI: 10.1006/jcis.2000.7348
7. Wetting S. D., Novak P., Verrall R. E. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution // *Langmuir*. 2002. 18(14). 5354-5359. DOI: 10.1021/la011782s
8. Prokopyeva T. M., Mirgorodskaya A. B., Belousova I. A., Zubareva T. M., Turovskaya M. K., Panchenko B. V., Razumova N. G., Gaidash T. S., Mikhailov V. A. Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review // *Chemical safety science*. 2021. 5(2). 8-48. DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001
9. Zubareva T. M., Belousova I. A., Prokopyeva T. M., Gaidash T. S. Reactivity of Inorganic α -Nucleophiles in Acyl Group Transfer Processes in Water and Surfactant Micelles: II. Alkaline Hydrolysis of Ethyl 4-Nitrophenyl Ethylphosphonate in Systems Based on Dimeric Cationic Surfactants // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2020. 56(1). 53-58. DOI: 10.1134/S1070428020010091
10. Зубарева Т. М., Белоусова И. А., Прокопьева Т. М., Гайдаш Т. С., Разумова Н. Г., Панченко Б. В., Михайлов В. А. Реакционная способность неорганических α -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: II.¹ Системы на основе катионных димерных ПАВ в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната // *Журнал органической химии*. 2020. 56(1). 70-77. DOI: 10.31857/S0514749220010097
11. Симаненко Ю. С., Попов А. Ф., Прокопьева Т. М., Карпичев Е. А., Савелова В. А., Супрун И. П., Бантон К. А. Неорганические анионные кислородсодержащие α -нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду α -нуклеофилов // *Журнал органической химии*. 2002. 38(9). 1341-1353.
12. Simanenko Yu. S., Popov A. F., Prokopyeva T. M., Karpichev E. A. Inorganic Anionic Oxygen-Containing α -Nucleophiles-Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the α -Nucleophile Series // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2002. 38(9). 1286-1298. DOI: 10.1023/A:1021699628721
13. Voloshina A. D., Gumerova S. K., Sapunova A. S., Kulik N. V., Mirgorodskaya A. B., Kotenko A. A., Prokopyeva T. M., Mikhailov V. A., Zakharova L. Y., Sinyashin O. G. The structure – Activity correlation in the family of dicationic imidazolium surfactants: Antimicrobial properties and cytotoxic effect // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) / General Subjects*. 2020. 1864. 12. 129728. DOI: 10.1016/j.bbagen.2020.12972
14. Капитанов И. В., Прокопьева Т. М., Садовский Ю. С., Соломойченко Т. Н. Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид-ионы // *Украинский химический журнал*. 2014. 80(1-2). 30-37.
15. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskii A. K. Physicochemical Foundations of Micellar // *Russian Chemical Reviews*. 1973. 42(10). 787-802. DOI: 10.1070/rc1973v042n10abeh002744
16. Bunton C. A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006(16). 123-343. DOI: 10.1016/j.cis.2006.05.008

17. Bhattacharya S., Kumar V. P. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // *The Journal of Organic Chemistry*. 2004. 69(2). 559-562. DOI: 10.1021/jo034745

References

1. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. Effects of Surfactants on the Rate of Chemical Reactions // *Journal of Chemistry*. 2014. 1-4. DOI: 10.1155/2014/908476
2. Bedford C. T. Reactions of Carboxylic, Phosphoric, and Sulfonic Acids and their Derivatives // *Organic Reaction Mechanisms 2014: An annual survey covering the literature dated January to December 2014*. Ed. A. C. Knipe. John Wiley & Sons, 2018. P. 87-122. DOI: 10.1002/9781118941829.ch2
3. Duirk S. E., Desetto L. M., Davis G. M. Transformation of Organophosphorus Pesticides in the Presence of Aqueous Chlorine: Kinetics, Pathways, and Structure-Activity Relationships *Environ // Environmental Science and Technology*. 2009. 43(7). 2335-2340. DOI: 10.1021/es802868y
4. Pavez P., Oliva G., Millán D. Green solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2016. 3(12). 7023-7031. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01923
5. Kim K., Tsay O. G., Atwood D. A., Churchill D. G. Destruction, and detection of chemical warfare agents // *Chemical Reviews*. 2011. 111(9). 5345-5403. DOI: 10.1021/cr100193y
6. Wetting S. D., Verrall R. E. Thermodynamic Studies of Aqueous m-s-m Gemini Surfactants // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. 235(2). 310-316. DOI: 10.1006/jcis.2000.7348
7. Wetting S. D., Novak P., Verrall R. E. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution // *Langmuir*. 2002. 18(14). 5354-5359. DOI: 10.1021/la011782s
8. Prokopyeva T. M., Mirgorodskaya A. B., Belousova I. A., Zubareva T. M., Turovskaya M. K., Panchenko B. V., Razumova N. G., Gaidash T. S., Mikhailov V. A. Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review // *Chemical safety science*. 2021. 5(2). 8-48. DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001
9. Zubareva T. M., Belousova I. A., Prokopyeva T. M., Gaidach T. S. Reactivity of Inorganic α -Nucleophiles in Acyl Group Transfer Processes in Water and Surfactant Micelles: II. Alkaline Hydrolysis of Ethyl 4-Nitrophenyl Ethylphosphonate in Systems Based on Dimeric Cationic Surfactants // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2020. 56(1). 53-58. DOI: 10.1134/S1070428020010091
10. Zubareva T. M., Belousova I. A., Prokopyeva T. M., Gaidach T. S., Razumova N. G., Panchenko B. V., Mikhailov V. A. Reaktsionnaya sposobnost' neorganicheskikh α -nukleofilov v protsessakh perenosa atsil'noy gruppy v vode i mitsellakh PAV: II.1 Sistemy na osnove kationnykh dimernykh PAV v protsessakh shchelochnogo gidroliza 4-nitrofenildietilfosfonata [Reactivity of inorganic α -nucleophiles in the processes of acyl group transfer in water and surfactant micelles: II.1 Systems based on cationic dimeric surfactants in the processes of alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphonate] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2020. 56(1). 70-77. DOI: 10.31857/S0514749220010097
11. Simanenko Yu. S., Popov A. F., Prokopyeva T. M., Karpichev E. A., Savelova V. A., Suprun I. P., Bunton K. A. Neorganicheskiye anionnyye

kislorodsoderzhashchiye α -nukleofily – effektivnyye aktseptory atsil'noy gruppy. Gidroksilamin – "lider" v ryadu α -nukleofilov [Inorganic anionic oxygen-containing α -nucleophiles are effective acceptors of the acyl group. Hydroxylamine – "leader" in the series of α -nucleophiles] // Russian Journal of Organic Chemistry. 2002. 38(9). 1341-1353.

12. Simanenko Yu. S., Popov A. F., Prokopyeva T. M., Karpichev E. A. Inorganic Anionic Oxygen-Containing α -Nucleophiles-Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the α -Nucleophile Series // Russian Journal of Organic Chemistry. 2002. 38(9). 1286-1298. DOI: 10.1023/A:1021699628721

13. Voloshina A. D., Gumerova S. K., Sapunova A. S., Kulik N. V., Mirgorodskaya A. B., Kotenko A. A., Prokopyeva T. M., Mikhailov V. A., Zakharova L. Y., Sinyashin O. G. The structure – Activity correlation in the family of dicationic imidazolium surfactants: Antimicrobial properties and cytotoxic effect // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) / General Subjects. 2020. 1864. 12. 129728. DOI: 10.1016/j.bbagen.2020.12972

14. Kapitanov I. V., Prokopieva T. M., Sadovsky Yu. S., Solomoychenko T. N. Mitsellyarnyye efekty dimernykh imidazoliyevykh PAV v protsesakh perenosa atsil'nykh grupp na gidroksid- i gidroperoksid-iony [Micellar effects of dimeric imidazolium surfactants in the transfer of acyl groups to hydroxide and hydroperoxide ions] // Ukrainian Chemical Journal. 2014. 80(1-2). 30-37.

15. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskii A. K. Physicochemical Foundations of Micellar // Russian Chemical Reviews. 1973. 42(10). 787-802. DOI: 10.1070/rc1973v042n10abeh002744

16. Bunton C. A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism // Advances in Colloid and Interface Science. 2006(16). 123-343. DOI: 10.1016/j.cis.2006.05.008

17. Bhattacharya S., Kumar V. P. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // The Journal of Organic Chemistry. 2004. 69(2). 559–562. DOI: 10.1021/jo034745

Информация об авторах

Туровская Мария Кендеховна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0003-4129-0270, na.turovskij@gmail.com

Прокопьева Татьяна Мефодиевна – кандидат химических наук, ставший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0003-0867-7449, hrustat@mail.ru

Гайдаш Татьяна Степановна – младший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0002-6430-2433

Михайлов Василий Александрович – кандидат химических наук, заведующий отделом, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0002-4184-1805, v_mikhailov@yahoo.com

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 662.74:552.57

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).383-393

ГРНТИ 52.35+61.53.17

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ПЕРВИЧНОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА УГЛЕЙ РАЗНОГО ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПА ПО ВОССТАНОВЛЕННОСТИ

Шевкопляс В. Н., Семенова Р. Г., Макарова Р. А.

*Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(Донецк, Россия)*

Аннотация Сочетая методы термической деструкции и физико-химического анализа была проанализирована первичная смола пиролиза, полученная из углей разного генетического типа по восстановленности (ГТВ) в ряду $C^{daf} = 76,2-86,1 \%$. Пиролиз, проведенный при температуре T_{max} (дериватография, кривая ДТГ) показал, что угли восстановленного типа «в» отличаются от углей маловосстановленного типа «а» повышенным выходом смолы и имеют более интенсивные полосы поглощения при 2920 см^{-1} ($C_{al}-H$ связь) при 810 см^{-1} ($C_{ar}-H$ связь). Установлено, что отношение H_{ar}/H_{al} в смоле растет в ряду C^{daf} , и выше для углей типа «а». Используя уравнение Брауна-Ладнера, были вычислены основные структурные параметры изученных углей.

Ключевые слова: уголь, дериватография, пиролиз, температура T_{max} , первичная смола, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, структурные параметры

Для цитирования: Шевкопляс В. Н., Семенова Р. Г., Макарова Р. А. Получение и анализ первичной смолы пиролиза углей разного генетического типа по восстановленности // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 383-393. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).383-393

Research Article

OBTAINING AND ANALYSIS OF THE PRIMARY PIROLYSIS TAR OF COALS OF DIFFERENT GENETIC RESTORABILITY TYPES

Shevkoplyas V. N., Semenova R. G., Makarova R. A.

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russia)

Abstract Combining the methods of thermal destruction and physicochemical analysis, the primary pyrolysis tar obtained from coals of different genetic restorability types (GRT) in the series $C^{daf} = 76,2-86,1 \%$ was analyzed. The pyrolysis carried out at a temperature of T_{max} (derivatography, DTG-curve) showed that restored coals of the “b” type differ from coals of slightly reduced “a” type in an increased tar yield and have more intense absorption bands at 2900 cm^{-1} ($C_{al}-H$ bond) and at 810 cm^{-1} ($C_{ar}-H$ bond). It has been established that H_{ar}/H_{al} relation in tar increases in the coal rank (C^{daf}) and is higher for type “a” coals. Using the Brown-Ladner equation, the main structural parameters of the studied coals were calculated.

Keywords: coal, derivatography, pyrolysis, T_{max} temperature, primary tar, IR-spectroscopy, NMR-spectroscopy, structural parameters

For citation: Shevkoplyas V. N., Semenova R. G., Makarova R. A. Obtaining and analysis of the primary pyrolysis tar of coals of different genetic restorability types // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 383-393. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).383-393

Введение

Одним из важнейших показателей качества углей является содержание гетероатомов, прежде всего кислорода и серы. Если учесть, что донецкие угли, в основном сернистые (около 73 % всех шахтопластов составляют угли восстановленного типа с содержанием серы более 1,5 %), то данное направление исследований является актуальным [1-2]. Для определения оптимальных путей технологического использования углей разного генетического типа по восстановленности (ГТВ) важно найти взаимосвязь между содержанием серы и основными свойствами углей. Следовательно, одной из задач исследователей является определение вклада общей и органической серы в основной показатель технического анализа – выход летучих продуктов из углей низкой и средней стадии метаморфизма, но разного ГТВ.

Ранее [3] экспериментально было показано, что жидкие продукты, полученные из сернистых углей при полукоксовании, являются ценным сырьем для получения химических продуктов. Также перспективным является направление получения и использования полукоксового газа из сернистых углей [4]. На основании полученных данных были определены структурные показатели, позволяющие оценить целесообразность переработки углей методом полукоксования [5].

Авторами предложен новый подход по оценке качества углей, основанный на получении и исследовании первичных продуктов их пиролиза при оптимальной температуре T_{max} , определенной методом дериватографии, и которая является характеристической для конкретного угля, то есть определяется его структурой [6-7].

Целью данной работы было сочетание методов термической деструкции и физико-химических методов исследования для характеристики первичной смолы пиролиза (температура T_{max}), полученной из углей одинакового марочного состава, но разного ГТВ; анализ и выявление особенностей структурно-группового состава полученной смолы для оценки исходной структуры изученных углей и предварительного прогноза по их дальнейшему использованию.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали угли Донецкого бассейна (марки Д, Г, Ж) разного генетического типа по восстановленности (ГТВ), характеристика которых приведена в таблице 1. Видно, что угли восстановленного типа «в» характеризуются повышенным содержанием серы (S_t^d), а угли маловосстановленного типа «а» более высоким содержанием углерода (C^{daf}).

Таблица 1. Характеристика исследуемых углей

| Образец | Тип угля | Технический анализ, % | | | | Элементный анализ, % daf | | |
|-----------------|----------|-----------------------|----------------|----------------------------|------------------|--------------------------|-----|------|
| | | W ^a | A ^d | S ^{d_t} | V ^{daf} | C | H | O+N |
| Дl ₂ | «в» | 1,9 | 5,1 | 5,6 | 43,0 | 76,2 | 5,2 | 13,0 |
| Дl ₄ | «а» | 3,0 | 7,2 | 1,0 | 37,0 | 79,0 | 5,1 | 14,9 |
| Гl ₃ | «в» | 1,6 | 4,6 | 2,3 | 38,0 | 82,2 | 5,4 | 10,9 |
| Гl ₁ | «а» | 1,2 | 3,1 | 1,0 | 35,0 | 82,7 | 5,3 | 11,0 |
| Жк ₈ | «в» | 0,9 | 2,6 | 4,1 | 30,5 | 85,4 | 5,2 | 5,3 |
| Жl ₁ | «а» | 1,3 | 8,2 | 1,1 | 32,7 | 86,1 | 5,4 | 7,4 |

Дериватографический анализ образцов углей разного ГТВ (фракция $\leq 0,2$ мм) проводили в дериватографе Q-1500 системы Паулик-Паулик-Эрдеи в платиновом тигле с крышкой в атмосфере инертного газа аргона. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, навеска образца – 500 мг. По кривым ДТГ и ТГ определяли температуру максимума и температурные интервалы основного термического разложения для каждого угля. Значения $T_{н.}$ и $T_{к.}$ – характеризуют температуру начала и окончания основного эндозффекта на кривой ДТГ, а $T_{мак.}$ – температуру максимума этого эфффекта; потерю массы образцом угля рассчитывали по методике [8].

Пиролиз углей проводили следующим образом. Навеску угля 5-7 г (фракция $> 0,5$ мм) загружали в реактор с неподвижным слоем (20 см³), вакуумировали и нагревали со скоростью 25 °С/мин до температуры максимума основного термического разложения угля ($T_{мак.}$), предварительно определенную для каждого исследуемого образца методом дериватографии [6-7] и выдерживали при конечной температуре в течение 10 мин (таблица 2). Это время было достаточным, чтобы образующиеся при данных условиях эксперимента парогазовые продукты пиролиза полностью вышли из зоны реакции [9]. По окончанию эксперимента весовым методом определяли материальный баланс пиролиза (ГОСТ 3168-93 ИСО 647-74) [10].

Запись ИК-спектров первичной смолы осуществляли на спектрофотометре UR-20 в области поглощения 3600-400 см⁻¹. Исследования проводили в тонком слое, помещая образец между двумя прозрачными пластинами, содержащих 2,5 мг смолы. Отнесение полос поглощения проводили в соответствии с литературными данными [11-12].

¹H ЯМР-спектры первичной смолы записывали на спектрометре «Gemini 200» фирмы «Varian». Для этого навеску смолы 20 мг растворяли в 0,6 мл растворителя – CDCl₃); спектр записывали с рабочей частотой 200,0 МГц. В качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсилан (ТМС). Интерпретацию спектров проводили по значениям химических сдвигов протонов (δ) согласно [13-14], которые определяли с точностью $\pm 0,5$ м. д.

Таблица 2. Результаты дериватографического анализа углей разного ГТВ

| Образец | Данные ДТГ, °С | | | Потеря массы (Δm), мг/г, daf | |
|---------------------|----------------|-----------|-------|----------------------------------------|-----------|
| | T_n | T_{max} | T_k | $T_n - T_k$ | T_{max} |
| Д ₂ «в» | 305 | 405 | 480 | 132,0 | 33,0 |
| Д ₄ «а» | 320 | 405 | 480 | 146,0 | 32,0 |
| Г ₃ «в» | 295 | 425 | 550 | 151,0 | 29,0 |
| Г ₁ «а» | 335 | 425 | 510 | 140,0 | 31,0 |
| Жк ₈ «в» | 365 | 445 | 545 | 178,0 | 58,0 |
| Ж ₁ «а» | 360 | 440 | 550 | 129,0 | 46,0 |

Результаты и обсуждение

Из таблицы 2 видно, что температура T_{max} растет с увеличением C^{daf} в ряду и практически одинакова для всех изученных пар углей. При этом ширина температурного интервала основного эндоэффекта ($T_n - T_k$) зависит от структурных особенностей исследуемого образца и смещается в сторону более высоких температур с увеличением C^{daf} в ряду. Потеря массы (Δm) углем также имеет тенденцию к увеличению в ряду и несколько выше для углей восстановленного типа «в».

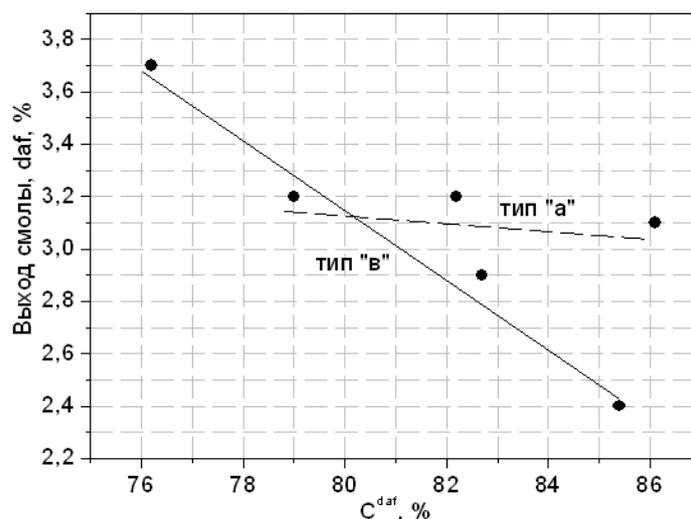


Рисунок 1. Взаимосвязь между содержанием C^{daf} и выходом первичной смолы из углей разного ГТВ

На рисунке 1 приведены кривые, которые позволяют проследить за количественным выходом первичной смолы (температуре T_{max}) из углей разного ГТВ.

Видно, что угли марки Д и Г (тип «в») характеризуются повышенным выходом смолы по сравнению с углями (тип «а»); для пары углей марки Ж такая тенденция не выявлена. Установлено, что выход смолы (тип «в») имеет тенденцию к резкому снижению от угля марки Д до Ж, тогда как выход смолы (тип «а») снижается незначительно с увеличением C^{daf} в угле.

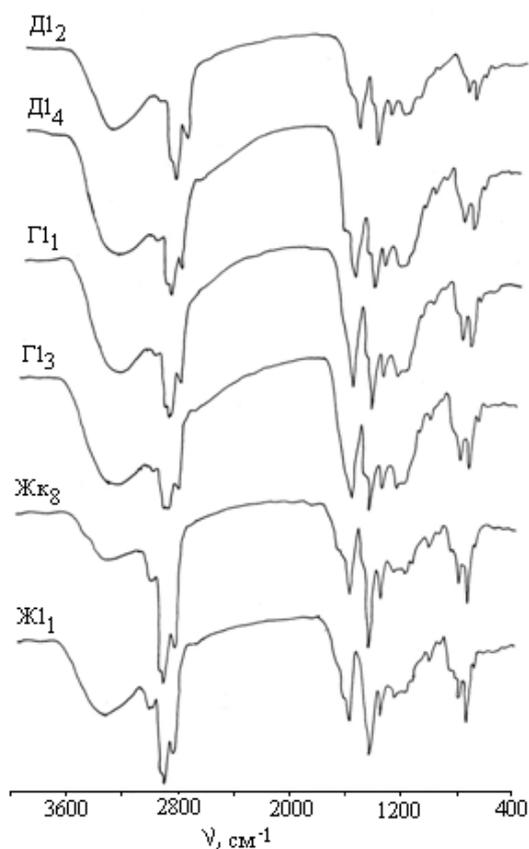


Рисунок 2. ИК-спектры первичной смолы, полученной при пиролизе углей разного ГТВ

При рассмотрении ИК-спектров первичной смолы (рисунок 2) можно отметить, что все спектры имеют полосы поглощения в области спектра $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ (наличие в смолах OH -групп фенолов и карбоксилов, а также соединений, содержащих связи N-H и S-H групп). Область спектра $2940\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ и $1450\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии в их составе большого числа алифатических соединений. Интенсивность полосы при 1700 см^{-1} также существенно снижается в ряду за счет снижения в смоле карбоновых кислот и альдегидов.

Высокая интенсивность полосы при 1600 см^{-1} и полос при $870\text{--}750\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$ связь) подтверждает наличие в смоле ароматических фрагментов. Полосы поглощения в области спектра $1270\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и при 1100 см^{-1} свидетельствует, прежде всего, о наличии C-O связи фенолов, эфиров и карбоксильных групп, содержание которых в составе всех смол значительное.

Можно отметить, что прослеживается закономерное увеличение интенсивности полос при 810 и 750 см^{-1} ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$ связь) в смоле углей в ряду C^{daf} . При этом смола, полученная из углей типа «в» имеют более высокую интенсивность для полос поглощения при 2920 и 1450 см^{-1} ($\text{C}_{\text{ал}}\text{-H}$ связь) и при 810 см^{-1} ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$ связь). Высокая интенсивность полос в области спектра $1270\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ и при 1030 см^{-1} указывает на наличие в смоле (тип «а») большое содержание C-O связи фенолов, эфиров и карбоксильных групп. Также определено, что, смола, полученная углей

типа «в» имеет более высокую интенсивность полосы при 1700 см^{-1} (C–O связь карбонила), тогда как интенсивность полосы при 1500 см^{-1} (C=C связь) выше для смолы, полученной из углей типа «а».

Анализ ^1H ЯМР-спектров первичной смолы показал, что все спектры имеют две области сигналов с химическими сдвигами, которые характеризуют наличие в смоле алифатических (5,0-0,3 м. д.) и ароматических (9,0-6,0 м. д.) протонов. Для количественной оценки данных ^1H ЯМР-спектроскопии была составлена общая таблица сигналов с химическими сдвигами протонов в области спектра 9,0-0,3 м. д. Интегральная интенсивность сигналов, выраженная в процентах, позволила оценить долю ароматических и алифатических фрагментов и кислородсодержащих групп и соотношение $N_{\text{ар}}/N_{\text{ал}}$ в изученных смолах (таблица 3).

Таблица 3. Распределение протонов (H) в первичной смоле пиролиза по данным ^1H ЯМР-спектроскопии

| Образец | Диапазоны химических сдвигов протонов, м. д. (%) | | | | | | | |
|--------------------|--------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 9,0-8,2 | 8,2-6,0 | 6,0-5,0 | 5,0-3,0 | 3,0-2,0 | 2,0-1,5 | 1,5-1,0 | 1,0-0,3 |
| Д ₂ «в» | 0,6 | 22,6 | 9,2 | 3,9 | 21,1 | 8,2 | 22,3 | 15,1 |
| Д ₄ «а» | 0,4 | 23,0 | 5,6 | 1,7 | 23,9 | 6,1 | 25,4 | 13,9 |
| Г ₃ «в» | 4,1 | 19,7 | 5,7 | 4,5 | 23,2 | 5,6 | 24,9 | 12,4 |
| Г ₁ «а» | 1,3 | 24,6 | 3,8 | 1,4 | 27,8 | 6,2 | 23,8 | 11,1 |
| Ж ₈ «в» | 4,4 | 20,3 | 2,6 | 2,4 | 23,4 | 6,7 | 27,4 | 15,2 |
| Ж ₁ «а» | 2,2 | 20,6 | 2,0 | 2,2 | 27,5 | 6,8 | 23,2 | 11,5 |

Из таблицы 3 видно, что смолы, полученные из углей типа «в» состоят из двух и более ароматических колец (9,0-8,2 м. д.), содержащих большое число протонов фенольных гидроксидов (6,0-5,0 м. д.) и концевых CH_3 – алифатических групп (1,0-0,3 м. д.). Также данные смолы характеризуются наличием большого числа протонов в диапазоне химических сдвигов 5,0-3,0 м. д., что указывает на наличие ароматических колец, связанных между собой $\text{CH}_2 =$ группами. Видно, что смолы, полученные из углей типа «а», представлены, в большей степени, одним ароматическим кольцом (8,2-6,0 м. д.), содержащими $\text{CH}_2 =$ и CH – группы в длинных алифатических цепях (3,0-2,0 м. д.). Первичная смола (тип «а» и «в») содержат сигналы химических сдвигов в диапазоне 2,0-1,5 и 1,5-1,0 м. д., которые указывают на наличие длинных алифатических цепей, содержащих метиленовые и метиновые группы.

Обнаружено, что интенсивность сигналов с химическими сдвигами протонов в области 9,0-6,0 м.д. и 3,0-2,0 м.д. усиливается одновременно с увеличением содержания C^{daf} в угле и свидетельствует об изменениях в их структурно-групповом составе.

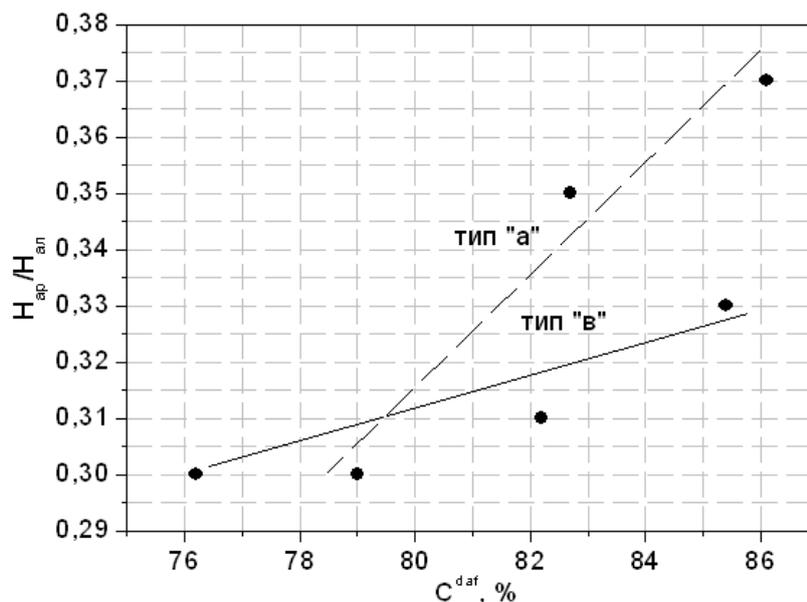


Рисунок 3. Соотношение H_{ar}/H_{al} в первичной смоле углей разного ГТВ

Согласно рисунку 3 величина H_{ar}/H_{al} в первичной смоле растет с увеличением содержания C^{daf} в угле. Видно, что смола, полученная из углей маловосстановленного типа «а» более ароматичная, по сравнению со смолой, полученной из углей восстановленного типа «в».

Одним из основных показателей, позволяющих охарактеризовать структуру исходного угля, является степень ароматичности углерода (f_a). Для определения данного показателя в данной работе был применен метод определения параметра f_a по данным 1H ЯМР-спектроскопии первичной смолы (температуре T_{max}) в сочетании с данными элементного анализа исходного угля. Для определения f_a по вышеуказанной методике, было использовано уравнение Брауна-Ладнера [15]:

$$f_a = \frac{C/H - H_{al}/2}{C/H},$$

где C/H – атомное отношение в исходном образце по данным элементного анализа; H_{al} – интегральная интенсивность области 1H ЯМР спектра смолы, характеризующая содержание алифатических протонов с химическими сдвигами 6,0-0,3 м. д.

На основании вышеизложенного был рассчитан структурный параметр f_a и определена взаимосвязь между содержанием C^{daf} в угле и параметром f_a ($R = 872$), рисунок 4.

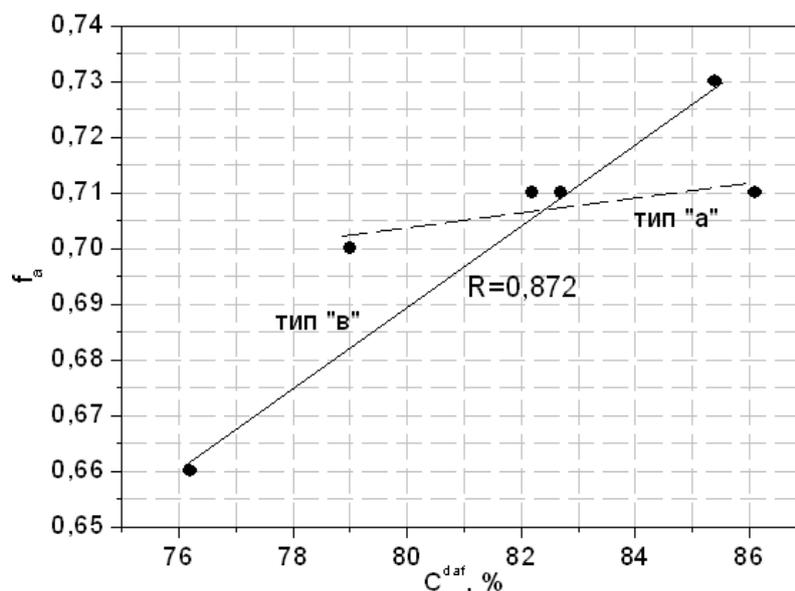


Рисунок 4. Взаимосвязь между содержанием C^{daf} в углях разного ГТВ и параметром f_a

Видно, что для смолы, полученной из углей (тип «в») величина параметра f_a , имеет тенденцию к резкому росту (от 0,66 до 0,73) от угля марки Д до Ж, тогда как для смолы, полученной из углей (тип «а»), величина параметра f_a изменяется незначительно (0,70-0,71) с увеличением в C^{daf} в угле.

Исходя из вычисленного параметра f_a , были определены и другие основные структурные параметры углей разного ГТВ, значения которых приведены в табл. 5: $S_{ар}$ – содержание ароматического углерода; $H_{ар}/H$ – «ароматичность водорода»; $S_{ар}$ – «индекс ароматического замещения»; $R_{ар}$ – среднее число ароматических колец; R – среднее число ароматических и нафтеновых колец; $\frac{2R-1}{C}$ – «индекс кольцевой конденсации».

Таблица 4. Рассчитанные основные структурные параметры углей разного ГТВ

| Образец | $H_{ар}/H$ | $\frac{2R-1}{C}$ | $S_{ар}$ | $S_{ар}$ | $R_{ар}$ | $R_{общ}$ |
|---------------------|------------|------------------|----------|----------|----------|-----------|
| Д ₂ «в» | 0,232 | 0,52 | 52,58 | 0,73 | 14,15 | 20,81 |
| Д ₄ «а» | 0,234 | 0,51 | 55,30 | 0,74 | 14,81 | 21,15 |
| Г ₃ «в» | 0,238 | 0,50 | 58,36 | 0,74 | 15,32 | 21,58 |
| Г ₁ «а» | 0,258 | 0,51 | 58,72 | 0,72 | 15,90 | 22,09 |
| Жк ₈ «в» | 0,250 | 0,54 | 62,34 | 0,75 | 18,10 | 24,08 |
| Ж ₁ «а» | 0,267 | 0,53 | 61,13 | 0,72 | 17,15 | 23,82 |

Из данных таблицы 4 видно, что с увеличением C^{daf} в угле растет параметр $R_{общ}$ величина которого выше для углей восстановленного типа («в»). Одновременно с этим растет величина параметра R , который, например, может судить о

спекающейся способности угля, и который несколько выше для углей типа «в». Также можно, например, оценить состав получаемой смолы на основании параметра $N_{ар}/H$, величина которого выше для смолы, полученной из углей типа «а».

Таким образом, методами ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии проведен анализ первичной смолы и выявлены сходства и различия в ее составе. Полученные данные дают возможность охарактеризовать структурно-групповой состав изученной смолы и на ее основе рассчитать основные структурные параметры углей разного ГТВ.

Заключение

1. Методом дериватографии (кривая ДТГ) была определена температура T_{max} и интервал основного эндозффекта для углей разного ГТВ в ряду $C^{daf} = 76,2-86,1 \%$. Проведенный пиролиз (T_{max}) позволил получить первичную смолу и установить влияние серы (S^{dt}) на ее количественный выход из углей разного ГТВ. Определено, что угли восстановленного типа «в» характеризуются большим выходом смолы по сравнению с углями маловосстановленного типа «а» (угли Д и Г).

2. Метод ИК-спектроскопии позволил полуколичественно охарактеризовать состав первичной смолы и проследить за изменением формой связи для основных полос поглощения. Показано, что смола, полученная из углей типа «в» характеризуются более интенсивными полосами поглощения при 2920 см^{-1} ($C_{ал}-H$ связь) и при $870-750 \text{ см}^{-1}$ ($C_{ар}-H$ связь).

3. Методом ЯМР-спектроскопии прослежено за изменением содержания ароматических ($N_{ар}$) и алифатических ($N_{ал}$) в диапазоне в диапазоне химических сдвигов $9,0-0,3 \text{ м. д.}$ и рассчитано отношение $N_{ар}/N_{ал}$ в смоле углей разного ГТВ. Предложен комплексный подход по вычислению основных структурных параметров углей разного ГТВ с использованием уравнения Брауна-Ладнера. Выявлена взаимосвязь между степенью ароматичности углерода (f_a) и содержанием C^{daf} в угле.

Список литературы

1. Маценко Г. П. Микрористаллические включения пирита как петрографический показатель типов по восстановленности донецких углей // Химия твердого топлива. 1983. 1. 13-19.
2. Kizilshtein L. Y., Kholodkov Y. I. Ecologically hazardous elements in coals of the Donetsk Basin // International Journal of Coal Geology. 1999. 40. 189-197. DOI: 10.1016/S0166-5162(98)00068-8
3. Kulakova V., Butuzova L., Andrade J. M., Shevkoplyas V., Turchanina O. Characterization of sulfur coal-derived liquids as a source of hydrocarbons to produce chemicals and synthetic fuels // Fuel. 2016. 184. 314-324. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.005
4. Бутузова Л. Ф., Шевкопляс В. Н., Кулакова В. О., Ошовский В. В., Бутузов Г. Н. Перспективы получения и использования полукоксового газа из сернистых углей // Инновационные перспективы Донбасса: материалы 2-й Международной научно-практической конференции, Донецк, 25–26 мая 2016 года. Т. 4. Донецк, Донецкий национальный технический университет, 2016. С. 11-15.

5. Бутузова Л. Ф., Колбаса В. А., Бутузов Г. Н., Шевкопляс В. Н. Структурные показатели для оценки целесообразности переработки углей методом полукоксования // Вестник Донецкого национального технического университета. 2018. 1(11). 53-59.
6. Шевкопляс В. Н., Лящук С. Н., Бутузова Л. Ф. Новый показатель для оценки качества углей // Химия твердого топлива. 2006. 4. 12-21.
7. Шевкопляс В. Н., Лящук С. Н., Бутузова Л. Ф. Оценка качественных характеристик углей по данным дериватографии и пиролиза // Вопросы химии и химические технологии. 2005. 3. 180-184.
8. Скляр М. Г., Тютюнников Ю. Б. Химия твердых горючих ископаемых: учебное пособие для вузов по спец. «Химическая технология твердого топлива». Киев, Выща школа, 1985. 247 с.
9. Аронов С. Г., Скляр М. Г., Тютюнников Ю. Б. Комплексная химико-технологическая переработка углей. Киев, Техника, 1968. 262 с.
10. ГОСТ 3168-96 (ИСО 647-74). Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования = Solid mineral fuels. Methods for determination of the yield of products by low temperature distillation: межгосударственный стандарт: взамен ГОСТ 3168-66: введен 01.01.97. Разработан Госстандартом Украины. Киев, Изд-во стандартов, 1996. 17 с.
11. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. Москва, Мир, 1982. 327 с.
12. Landais P., Rochdi A. In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-i.r. spectroscopy // Fuel. 1993. 72(10). 1393-1401. DOI: 10.1016/0016-2361(93)90415-X
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. Москва, Мир, 1976. 541 с.
14. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Ленинград, Химия, 1983. 269 с.
15. Choudhury D., Sanyal P. K., Banerjee A. K. Stepwise fragmentation of coal by H₂O₂ – trifluoroacetic acid oxidation // Fuel. 1988. 67. 177-181.

References

1. Matsenko G. P. Mikrokristallicheskiye vklyucheniya pirita kak petrograficheskiy pokazatel' tipov po vosstanovlennosti donetskikh ugley [Microcrystalline pyrite inclusions as a petrographic indicator of the types of recovery of Donetsk coals] // Solid Fuel Chemistry. 1983. 1. 13-19.
2. Kizilshtein L. Y., Kholodkov Y. I. Ecologically hazardous elements in coals of the Donetsk Basin // International Journal of Coal Geology. 1999. 40. 189-197. DOI: 10.1016/S0166-5162(98)00068-8
3. Kulakova V., Butuzova L., Andrade J. M., Shevkoplyas V., Turchanina O. Characterization of sulfur coal-derived liquids as a source of hydrocarbons to produce chemicals and synthetic fuels // Fuel. 2016. 184. 314-324. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.005
4. Butuzova L. F., Shevkoplyas V. N., Kulakova V. O., Oshovsky V. V., Butuzov G. N. Perspektivy polucheniya i ispol'zovaniya polukoksovogo gaza iz sernistyykh ugle [Prospects for obtaining and using semi-coke gas from sulfur coals] // Innovatsionnyye perspektivy Donbassa [Innovative prospects of Donbass]: materials of the 2nd International Scientific and Practical Conference, Donetsk, May 25–26, 2016. Vol. 4. Donetsk, Donetsk National Technical University, 2016. P. 11-15.
5. Butuzova L. F., Kolbasa V. A., Butuzov G. N., Shevkoplyas V. N. Strukturnyye pokazateli dlya otsenki tselesoobraznosti pererabotki ugley metodom polukoksovaniya

[Structural indicators for assessing the feasibility of coal processing by semi-coking] // Vestnik Donetsk National Technical University. 2018. 1(11). 53-59.

6. Shevkoplyas V. N., Lyashchuk S. N., Butuzova L. F. Novyy pokazatel' dlya otsenki kachestva ugley [New indicator for assessing the quality of coals] // Solid Fuel Chemistry. 2006. 4. 12-21.

7. Shevkoplyas V. N., Lyashchuk S. N., Butuzova L. F. Otsenka kachestvennykh kharakteristik ugley po dannym derivatografii i piroliza [Evaluation of qualitative characteristics of coals according to derivatography and pyrolysis data] // Voprosy khimii i khimicheskoye tekhnologii. 2005. 3. 180-184.

8. Sklyar M. G., Tyutyunnikov Yu. B. Khimiya tverdykh goryuchikh iskopayemykh: uchebnoye posobiye dlya vuzov po spets. «Khimicheskaya tekhnologiya tverdogo topliva» [Chemistry of solid fossil fuels: a textbook for universities on special. "Chemical technology of solid fuels"]. Kiev, Vyscha Shkola Publ., 1985. 247 p.

9. Aronov S. G., Sklyar M. G., Tyutyunnikov Yu. B. Kompleksnaya khimiko-tekhnologicheskaya pererabotka ugley [Complex chemical and technological processing of coal]. Kiev, Technika Publ., 1968. 262 p.

10. GOST 3168-96 (ISO 647-74). Solid mineral fuels. Methods for determination of the yield of products by low temperature distillation: interstate standard: instead of GOST 3168-66: introduced 01.01.97. Developed by the State Standard of Ukraine. Kiev, Publishing House of Standards, 1996. 17 p.

11. Smith A. Prikladnaya IK-spektroskopiya: osnovy, tekhnika, analiticheskoye primeneniye [Applied IR spectroscopy: fundamentals, technique, analytical application]. Moscow, Mir Publ., 1982. 327 p.

12. Landais P., Rochdi A. In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-i.r. spectroscopy // Fuel. 1993. 72(10). 1393-1401. DOI: 10.1016/0016-2361(93)90415-X

13. Gordon A., Ford R. Sputnik khimika: fiziko-khimicheskoye svoystva, metodiki, bibliografiya [The Chemist's Companion: physico-chemical properties, methods, bibliography]. Moscow, Mir Publ., 1976. 541 p.

14. Ionin B. I., Ershov B. A., Koltsov A. I. Sputnik khimika: fiziko-khimicheskoye svoystva, metodiki, bibliografiya [NMR spectroscopy in organic chemistry]. 2nd ed., rev. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 269 p.

15. Choudhury D., Sanyal P. K., Banerjee A. K. Stepwise fragmentation of coal by H₂O₂ – trifluoroacetic acid oxidation // Fuel. 1988. 67. 177-181.

Информация об авторах

Шевкопляс Владимир Николаевич – кандидат химических наук, ставший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0009-0003-5595-9470, vladim.shevk@yandex.ru

Семенова Римма Григорьевна – кандидат химических наук, ставший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 0009-0004-2873-2112, reemma2010@yandex.ru

Макарова Раиса Александровна – кандидат химических наук, ставший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (Донецк, Россия), ORCID: 009-0007-1050-3487, makarova.ra@yandex.ru

РАДИОТЕХНИКА И СВЯЗЬ

УДК 621.396.96

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).394-404

ГРНТИ 47.49.31

Специальность ВАК 2.2.16

Научная статья

СЛЕЖЕНИЯ НАДВОДНЫХ МАНЕВРИРУЮЩИХ ЦЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРАКТИВНОГО МНОГОМОДЕЛЬНОГО АЛГОРИТМА

Ле Минь Хоанг, Коновалов А. А., Дао Ван Лук

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
(Санкт-Петербург, Россия)*

Аннотация С каждым годом возрастают объемы водных перевозок. Поэтому требования к системам безопасности на водном транспорте повышаются. Одной из важнейших мер по улучшению безопасности мореплавания является совершенствование методов обработки данных в системе управления движением судов (СУДС), включая процесс построения траектории движения цели. Траекторная фильтрация является одной из важных проблем сопровождения целей, которой уделяется внимание в последние годы. Для слежения за маневрирующими надводными судами предлагается интерактивный многомодельный алгоритм. Приведено моделирование работы многомодельного алгоритма в среде Матлаба.

Ключевые слова: слежение цели, траекторная обработка, траекторная фильтрация, многомодельный алгоритм, фильтр Калмана, фильтр ИММ, ИММ алгоритм

Для цитирования: Ле Минь Хоанг, Коновалов А. А., Дао Ван Лук. Слежения надводных маневрирующих целей на основе интерактивного многомодельного алгоритма // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 394-404. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).394-404

Research Article

TRACKING OF SURFACE MANEUVERING TARGETS BASED ON INTERACTIVE MULTI-MODEL ALGORITHM

Le Minh Hoang, Konovalov A. A., Dao Van Luc

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" (Saint Petersburg, Russia)

Abstract The volume of sea and river transportation is increasing every year. As a result, the requirements for security systems in water transport are increasing. Among the measures to improve the safety of navigation, one of the most important ones is the improvement of data processing methods in ship control systems, including the target trajectory tracking. In recent years, much attention has been paid to the target trajectory tracking. An interactive multi-model (IMM) algorithm is proposed for tracking maneuvering surface vessels. The simulation of the work of the algorithm for trajectory filtering of targets in the Matlab environment is given. The next direction is suggested in the conclusion.

Keywords: target tracking, trajectory processing, trajectory filtering, multi-model algorithm, Kalman filter, IMM filter, IMM algorithm

For citation: Le Minh Hoang, Konovalov A. A., Dao Van Luc. Tracking of surface maneuvering targets based on interactive multi-model algorithm // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 394-404. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).394-404

Введение

Моря покрывают три четверти поверхности Земли, а площадь океанов составляет 360 миллион квадратных километров, и не удивительно, что большая часть мировых грузоперевозок осуществляется речным и морским транспортом. Количество кораблей постоянно увеличивается. Поэтому требования к системам безопасности на водном транспорте возрастают. Одной из важнейших мер по повышению безопасности мореплавания является совершенствование методов обработки данных в системе управления движением судов (СУДС), в том числе при построении траектории цели в процессе обработки радиолокационных информации. Использование методов траекторного сопровождения надводных целей позволит значительно повысить качество построения траектории наблюдаемых целей.

В статье исследуются и применяются различные алгоритмы при траекторной фильтрации цели, – как маневрирующей, так и не маневрирующей [1, 2]. Двумя последовательными этапами при оценке параметров траектории цели в традиционных методах являются: (1) обнаружение и принятие решения о наличии маневра; (2) оценивание параметров траектории цели при наличии маневра с учетом ее. Этот подход имеет некоторые недостатки [3, 4]. Во-первых, в ходе принятия решения о выборе модели при фильтрации параметров траектории цели не учитывается возможная ошибка. Во-вторых, фильтрация выполняется после принятия окончательного решения о выборе модели, хотя учет этих результатов может быть полезен для выбора траектории. В-третьих, увеличивается вероятность ложного отождествления на начальном этапе маневра [5].

Были разработаны многомодельные (ММ) алгоритмы [4, 6, 7, 8] для решения этих проблем. Алгоритм ММ характеризуется тем, что он использует набор моделей, состоящих из нескольких моделей движения цели в каждый момент времени, каждая из которых отражает возможные режимы движения цели. Алгоритмом ММ является основным подходом к сопровождению цели в условиях неопределенности движения. Однако, если движение цели часто меняется, это означает, что модель системы претерпевает частые переходы, – в этом случае метод ММ становится менее эффективным [1]. Для решения этой проблемы предлагается интерактивный многомодельный алгоритм (ИММ) [2, 3], в котором для описания движения цели используется несколько моделей с различными структурами в едином наборе фильтров, а окончательная оценка является взвешенной суммой оценок от каждого фильтра различных моделей [10]. В рамках данной статьи, с помощью программы MATLAB, моделируется работоспособность ИММ-фильтра при сопровождении надводных маневрирующих целей.

Динамическая система и модели измерения

А. Динамическая система

Вектор состояния целей определяется: $x = [x \ v_x \ a_x \ y \ v_y \ a_y]^T$; где вектор положения $s = [x \ y]^T$, вектор скорости $v = [v_x \ v_y]^T$, вектор ускорения

$a = [a_x \quad a_y]^T$. Вектор шума системы определяется выражением $w = [w_x \quad w_y]^T$. Обращаем внимание, что w_x, w_y соответствуют «ускорениям» белого шума с нулевым средним по осям X и Y соответственно [10].

Уравнениям движения соответствуют: $x_{k+1} = Fx_k + Gu_k + w_k$, где F - матрица перехода (матрица экстраполяции), G – матрица интенсивности управления (входная матрица), u – вектор управления (вектор детерминированного ускорения), w – белый гауссовский шум с нулевым средним и известной ковариационной матрицей.

Модель движения неманеврирующей цели: модель движения с постоянной скоростью (*constant velocity, CV*):

Уравнение движения в этой модели описывается вид:

$$x_{k+1} = F_{CV}x_k + G_{CV}u_k + w_k,$$

где:

$$F_{CV} = \begin{bmatrix} 1 & T & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & T & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad G_{CV} = \begin{bmatrix} \frac{T^2}{2} & T & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{T^2}{2} & T & 0 \end{bmatrix}^T \quad (1)$$

и T – временная разница между измерениями x_{k+1} и x_k (для РЛС это период обзора).

Модель движения маневрирующей цели.

Модель движения с постоянным ускорением (*constant acceleration, CA*)

Уравнение движения в этой модели имеет вид:

$$x_{k+1} = F_{CA}x_k + G_{CA}u_k + w_k$$

где:

$$F_{CA} = \begin{bmatrix} 1 & T & \frac{T^2}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & T & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & T & \frac{T^2}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & T \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad G_{CA} = \begin{bmatrix} \frac{T^2}{2} & T & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{T^2}{2} & T & 1 \end{bmatrix}^T \quad (2)$$

Модель с постоянной скоростью поворота (*constant turn, CT*)

Уравнение движения в этой модели имеет вид:

$$x_{k+1} = F_{CT}x_k + G_{CT}u_k + w_k$$

где

$$F_{CT} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\sin \omega T}{\omega} & 0 & 0 & -\frac{1-\cos \omega T}{\omega} & 0 \\ 0 & \cos \omega T & 0 & 0 & -\sin \omega T & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-\cos \omega T}{\omega} & 0 & 1 & \frac{\sin \omega T}{\omega} & 0 \\ 0 & \sin \omega T & 0 & 0 & \cos \omega T & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix};$$

$$G_{CT} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\sin \omega T}{\omega} & 0 & 0 & -\frac{1-\cos \omega T}{\omega} & 0 \\ 0 & \frac{1-\cos \omega T}{\omega} & 0 & 1 & \frac{\sin \omega T}{\omega} & 0 \end{bmatrix}^T; \quad (3)$$

Негауссовое распределение используется для моделирования изменения ускорения маневрирующих целей:

$$w(k) \sim C(0, Q_c),$$

$$Q_c = \begin{bmatrix} q_x^2 & 0 \\ 0 & q_y^2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

где $C(0, Q_c)$ – распределение с центральным положением 0 и ковариацией Q_c .

Б. Модель измерения

Радиолокационная станция производит измерение в полярной системе координат (ПСК) с дискретным временем, включая дальность и азимут, выражаемым следующим образом:

$$\mathbf{z}_k = \begin{bmatrix} \rho_k \\ \alpha_k \end{bmatrix} = h(\mathbf{x}_k) + \mathbf{v}_k;$$

$$= \begin{bmatrix} \sqrt{x_k^2 + y_k^2} \\ \text{atan}\left(\frac{x_k}{y_k}\right) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} v_{\rho k} \\ v_{\alpha k} \end{bmatrix}; \quad (5)$$

где (x, y) – местоположение цели в декартовых (прямоугольных) координатах (ДСК); \mathbf{v}_k – вектор гауссовского шума с нулевым средним и дисперсией $R_k = \text{diag}(\sigma_\rho^2, \sigma_\alpha^2)$, а σ_ρ и σ_α – стандартные отклонения для дальности и азимута соответственно. РЛС находится в начале координат: $(x_R, y_R) = (0, 0)$. Период обзора: $T = \Delta t = 3\text{s}$ [5].

Интерактивный многомодельный алгоритм

В последние годы большое внимание уделяется методам фильтрации параметров траекторий маневрирующих целей с использованием многомодельных (ММ) алгоритмов [8, 11]. Их особенность заключается в том, чтобы использовать сразу несколько моделей движения цели, а не одну. Результаты оценки вектора состояния вычисляют как взвешенную сумму отдельных фильтров. Среди ММ алгоритмов наиболее популярным является алгоритм ИММ. Доказано, что ИММ

является оптимальным фильтром и одной из экономичных схем оценки состояния цели [10, 12]. Основным преимуществом этого метода является возможность оценки состояния динамической системы с набором моделей движения, которые можно перемещать из одной модели в любую другую, в соответствии с матрицей переходных вероятностей.

Модели движения цели и измерения описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} x_k &= F(M_{k-1})x_{k-1} + G(M_{k-1})u_{k-1} + w_k, \\ z_k &= H(M_k)x_k + v_k \end{aligned} \quad (6)$$

где x – вектор состояния; F – переходная матрица состояния; u – вектор детерминированных управляющих воздействий; G – входная матрица управляющих воздействий; w – вектор случайных воздействий; z – вектор измеряемых параметров цели; H – матрица измерения; v – вектор ошибок измерения.

$$H = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix};$$

$M_k \in \{M^s\}_{s=1}^N$: последовательность состояний, принимаемых системой, описывается марковской цепью с известными вероятностями переходов: $\pi_{is} \triangleq p\{M_k^s | M_{k-1}^i\}$.

ИММ-фильтры делятся на 4 основных шага: смешивание, фильтрация, обновление вероятности режима и комбинация состояний. На рисунке 1 показана структура схема алгоритма ИММ.

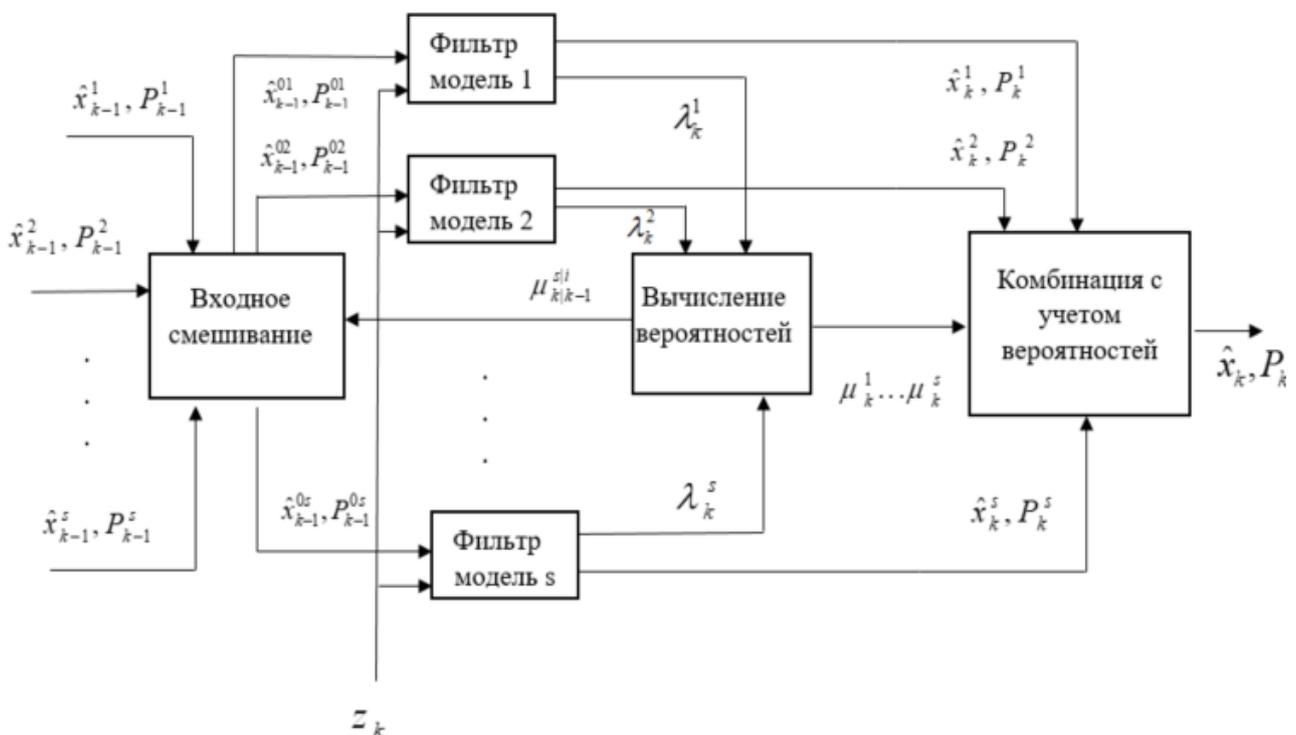


Рисунок 1. Структура алгоритма ИММ

Один цикл ИММ-алгоритм состоит из следующих пяти шагов [3, 5, 12]:

1. Расчет априорных переходных вероятностей:

$$\mu_{k|k-1}^{s|i} = \frac{\pi_{is}\mu_{k-1}^i}{\sum_{i=1}^N \pi_{is}\mu_{k-1}^i} \quad (7)$$

2. Смешивание оценок: начальные условия каждого s-го фильтра, вычисляются следующим образом:

$$\hat{x}_{k-1}^{0s} = \sum_{i=1}^N \hat{x}_{k-1}^i \mu_{k|k-1}^{s|i}$$

$$\hat{P}_{k-1}^{0s} = \sum_{i=1}^N \mu_{k|k-1}^{s|i} \left[P_{k-1}^i + (\hat{x}_{k-1}^i - \hat{x}_{k-1}^{0s})(\hat{x}_{k-1}^i - \hat{x}_{k-1}^{0s})^T \right] \quad (8)$$

3. Фильтрация:

• Экстраполированная оценка вектора состояния и его ковариация

$$\hat{x}_{k|k-1}^s = F(M_{k-1}^s)\hat{x}_{k|k-1}^{0s} + G(M_{k-1}^s)u_{k-1}^s;$$

$$P_{k|k-1}^s = F(M_{k-1}^s)P_{k|k-1}^{0s}F(M_{k-1}^s)^T + Q_{k-1}^s; \quad (9)$$

• Экстраполированная оценка вектора измерения

$$\hat{z}_{k|k-1}^s = H(M_{k-1}^s)\hat{x}_{k|k-1}^s; \quad (10)$$

• Вектор невязки и его ковариационная матрица

$$y_k^s = z_k - \hat{z}_{k|k-1}^s;$$

$$S_k^s = H(M_k^s)P_{k|k-1}^{0s}H(M_k^s)^T + R_k; \quad (11)$$

• Коэффициент усиления фильтра Калмана:

$$K_k^s = P_{k|k-1}^s H(M_k^s)^T (S_k^s)^{-1}; \quad (12)$$

• Оценка вектора состояния и его ковариационная матрица:

$$\hat{x}_{k|k}^s = \hat{x}_{k|k-1}^s + K_k^s y_{k-1}^s;$$

$$P_k^s = P_{k|k-1}^s - K_k^s S_k^s (K_k^s)^T; \quad (13)$$

4. Вычисление апостериорных вероятностей истинности моделей:

$$\mu_k^s = \frac{\Lambda_k^s \sum_{i=1}^N \pi_{is} \mu_{k-1}^i}{\sum_{s=1}^N \Lambda_k^s \sum_{i=1}^N \pi_{is} \mu_{k-1}^i} \quad (14)$$

где Λ_k^s – функция правдоподобия

$$\Lambda_k^s = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^m |S_k^s|}} \exp\left(-\frac{1}{2}(y_k^s)^T (S_k^s)^{-1} (y_k^s)\right) \quad (15)$$

(m – размер векторов z и y)

5. Вычислять результирующей оценки вектора состояния и его ковариации:

$$\hat{x}_k = \sum_{s=1}^N \hat{x}_k^s \mu_k^s;$$

$$P_k = \sum_{s=1}^N \mu_k^s \{P_k^s + [\hat{x}_k^s - \hat{x}_k][\hat{x}_k^s - \hat{x}_k]^T\}; \quad (16)$$

Отметим, что полученный результат (16) является текущим результатом фильтрации, однако он не участвует в формировании следующих оценок.

Результат моделирования

Для того, чтобы проверить работоспособность ИММ-фильтра, рассмотрим следующий пример: цель движется сначала с постоянной скоростью, затем совершает поворот. Начальное состояние цели: $x_0 = y_0 = 1$ км, $\sigma_x = \sigma_y = 10$ м, $v_{0x} = 10$ узлов, $v_{0y} = 6$ узлов $\sigma_\rho = 60$ м; $\sigma_\alpha = 0.5^\circ$. Общее время движения 750 с. Параметры движения цели указаны в таблице 1. Истинная траектория движения цели показана на рисунке 2.

Таблица 1. Параметры движения цели

| Время, с | Скорость поворота, %/с | Модель движения |
|----------|------------------------|-----------------|
| 0-80 | 0 | m_1 |
| 81-140 | 1 | m_2 |
| 141-200 | -1 | m_3 |
| 201-250 | 0 | m_1 |

Для описания движения цели используются два разных набора моделей, соответственно, фильтры ИММ2 и ИММ3 со следующими параметрами:

– Набор моделей фильтра ИММ2: [$m_1 \ m_2$], начальные вероятности моделей: $\mu_0 = [0.95 \ 0.05]$, а матрица переходных вероятностей:

$$\pi_{is} = \begin{bmatrix} 0.95 & 0.05 \\ 0.05 & 0.95 \end{bmatrix}$$

– Набор моделей фильтра ИММ3: [$m_1 \ m_2 \ m_3$], начальные вероятности моделей $\mu_0 = [0.95 \ 0.025 \ 0.025]$, а матрица переходных вероятностей:

$$\pi_{is} = \begin{bmatrix} 0.95 & 0.025 & 0.025 \\ 0.025 & 0.95 & 0.025 \\ 0.025 & 0.025 & 0.95 \end{bmatrix}$$

Результаты моделирования представлены на рисунках 3-6. На рисунке 3 представлена траектория цели после фильтрации: зелеными точками показаны зашумленные измерения, линиями – результаты работы двух разных фильтров (ИММ2, ИММ3). На рисунках 4, 5 – вероятностей ИММ2, ИММ3 фильтра соответственно (9). На рисунке 6 – зависимости СКО оценки координат цели от времени. На рисунке 7 – зависимости СКО оценки скорости цели от времени.

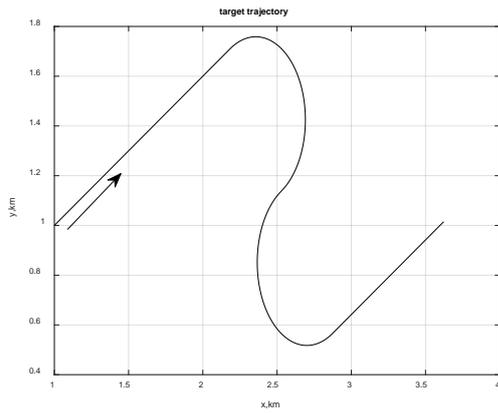


Рисунок 2. Истинная траектория цели

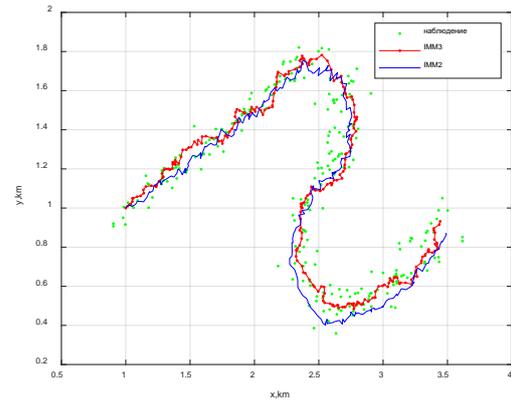


Рисунок 3. Траектория цели после фильтрации

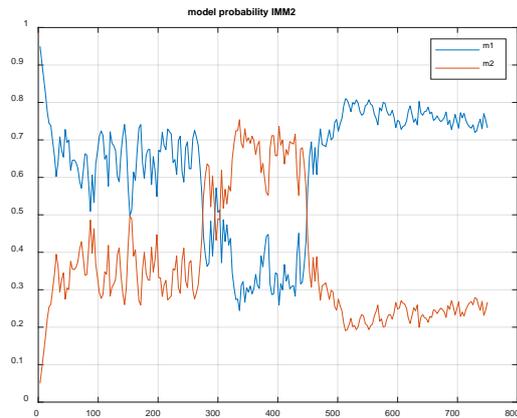


Рисунок 4. Модель вероятности IMM2

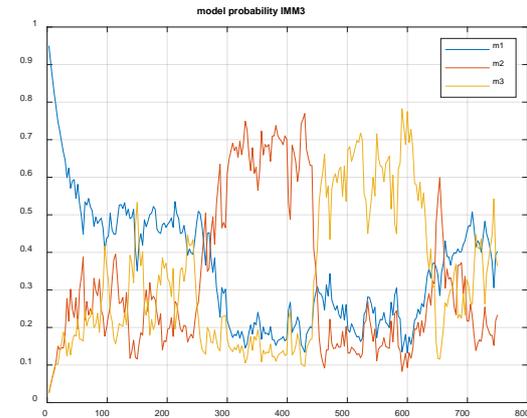


Рисунок 5. Модель вероятности IMM3

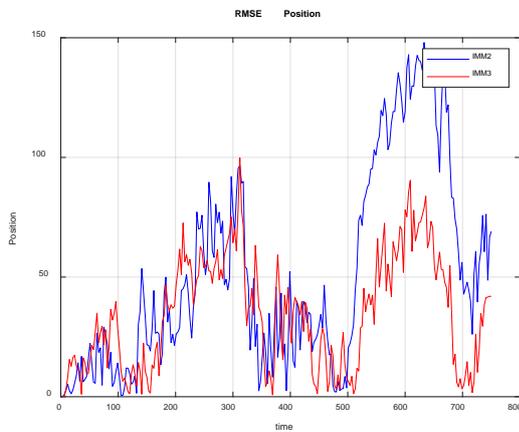


Рисунок 6. СКО по координатам

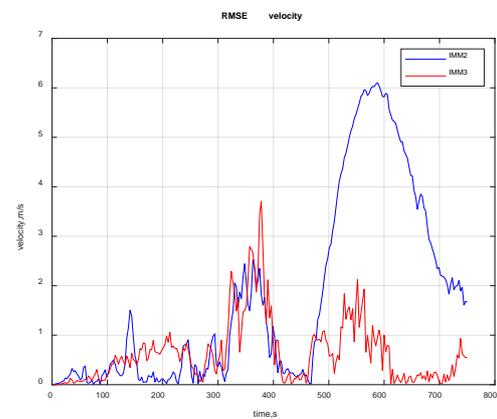


Рисунок 7. СКО по скорости

Заключение

Анализ результатов моделирования позволяет сделать следующие выводы: во-первых, правильная модель движения имеет наибольшую вероятность на каждом сегменте. Во-вторых, общее состояние СКО по положению типично для алгоритмов IMM. Переходные процессы наблюдаются в начале и в конце маневра. Пики в начале и в конце маневра обусловлены запаздыванием вероятности переключения модели с одного на другое. После переключения модели движения ошибка

постепенно уменьшалась. В-третьих, чем больше количество моделей, используемых в фильтре, совпадает с реальной моделью движения, тем ниже вероятность ошибки, и наоборот.

ИММ алгоритм использует фиксированный набор моделей. На практике могут быть выполнены много различных маневров. Следовательно, в рамках набора может потребоваться большее количество моделей. Но, даже при использовании большого количества моделей, вряд ли это будет лучшим решением. Потому что, это значительно увеличивает вычислительную сложность. С другой стороны, использование большого количества моделей не гарантирует лучшей эффективности. Поэтому, в дальнейшем предполагается проведение исследования многомодельных алгоритмов с переменной структурой для решения перечисленных проблем.

Список литературы

1. Chui C. K., Chen G. Kalman filtering: with Real-Time Applications // Applied Optics. 1989. 28(10). 1841.
2. Ramachandra K. V. Kalman filtering techniques for radar tracking. Bangalor, CRC Press, 2018. 256 p.
3. Коновалов А. А. Основы траекторной обработки радиолокационной информации. В 2-х ч. Ч. 2. Санкт-Петербург, изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 179 с.
4. Bar-Shalom Y., Li X. R. Multitarget-multisensor tracking: principles and techniques. Storrs, CT, YBs, 1995. 631 p.
5. Хоанг Л. М., Лук Д. В., Коновалов А. А. Моделирование интерактивного многомодельного алгоритма сопровождения надводной цели // Актуальные проблемы радио- и кинотехнологий: материалы VI Международной научно-технической конференции, посвященной 125-летию со дня рождения выдающегося русского ученого в области электроники и вакуумной техники С. А. Векшинского, Санкт-Петербург, 16–17 ноября 2021 года. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2022. С. 75-79.
6. Li X. R., Leondes C. T. Hybrid estimation techniques // Control and Dynamic Systems: Advances in Theory and Applications. Vol. 76. New-York, 1996. P. 213-287.
7. Li X. R., Jilkov V. P. A. Survey of Maneuvering Target Tracking. Part V: Multiple-Model Methods // IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems. 2005. 41(4). 1255-1321. DOI: 10.1109/TAES.2005.1561886
8. Рязанцев Л. Б. Многомодельное байесовское оценивание вектора состояния маневренной воздушной цели в дискретном времени // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2009. 15(4). 729-739.
9. Дао В. Л., Коновалов А. А., Ле М. Х. Сопровождение надводной цели с использованием интерактивного многомодельного алгоритма // Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и образовании (АПИНО 2022): сборник научных трудов XI Международной научно-технической и научно-методической конференции. Санкт-Петербург, 15–16 февраля 2022 года. В 4-х т. Т. 3. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, 2022. С. 184-189.
10. Bar-Shalom Y., Chang K. C., Blom H. A. P. Tracking a maneuvering target using input estimation versus the interacting multiple model algorithm // IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems. 1989. 25(2). 296-300. DOI: 10.1109/7.18693

11. Bar-Shalom Y., Li X. R., Kirubarajan T. Estimation with Applications to Tracking and Navigation. New York, Wiley & Sons, 2001. 592 p.

12. Mazor E., Dayan J., Bar-Shalom Y., Averbuch A. Interacting multiple model methods in target tracking: a survey // IEEE Transactions on aerospace and electronic systems. 1998. 34(1). 103-123. DOI: 10.1109/7.640267

References

1. Chui C. K., Chen G. Kalman filtering: with Real-Time Applications // Applied Optics. 1989. 28(10). 1841.

2. Ramachandra K. V. Kalman filtering techniques for radar tracking. Bangalor, CRC Press, 2018. 256 p.

3. Konovalov A. A. Osnovy trayektornoy obrabotki radiolokatsionnoy informatsii [Fundamentals of trajectory processing of radar information]. In 2 parts. Part 2. St. Petersburg, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" Publ., 2014. 179 p.

4. Bar-Shalom Y., Li X. R. Multitarget-multisensor tracking: principles and techniques. Storrs, CT, YBs, 1995. 631 p.

5. Hoang L. M., Luk D. V., Konovalov A. A. Modelirovaniye interaktivnogo mnogomodel'nogo algoritma soprovozhdeniya nadvodnoy tseli [Modeling of an interactive multimodel algorithm for tracking a surface target] // Aktual'nyye problemy radio- i kinotekhnologiy [Actual problems of radio and film technologies]: materials of the VI International Scientific and Technical Conference dedicated to the 125th anniversary of the birth of an outstanding Russian scientist in the field of electronics and vacuum technology S.A. Vekshinsky, St. Petersburg, November 16–17, 2021. St. Petersburg, Saint Petersburg University of Film and Television, 2022. P. 75-79.

6. Li X. R., Leondes C. T. Hybrid estimation techniques // Control and Dynamic Systems: Advances in Theory and Applications. Vol. 76. New-York, 1996. P. 213-287.

7. Li X. R., Jilkov V. P. A. Survey of Maneuvering Target Tracking. Part V: Multiple-Model Methods // IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems. 2005. 41(4). 1255-1321. DOI: 10.1109/TAES.2005.1561886

8. Ryazantsev L. B. Mnogomodel'noye bayyesovskoye otsenivaniye vektora sostoyaniya manevrennoy vozduшной tseli v diskretnom vremeni [Multimodel Bayesian estimation of the state vector of a maneuverable aerial target in discrete time] // Transactions of the Tambov State Technical University. 2009. 15(4). 729-739.

9. Dao V. L., Konovalov A. A., Le M. H. Soprovozhdeniye nadvodnoy tseli s ispol'zovaniyem interaktivnogo mnogomodel'nogo algoritma [Support of a surface target using an interactive multimodel algorithm] // Aktual'nyye problemy infotelekkommunikatsiy v nauke i obrazovanii (APINO 2022) [Actual problems of infotelecommunications in science and education (APINO 2022)]: collection of scientific papers of the XI International Scientific, Technical and Scientific-methodical Conference. St. Petersburg, February 15–16, 2022. The Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications: in 4 volumes. Vol. 3. St. Petersburg, 2022. P. 184-189.

10. Bar-Shalom Y., Chang K. C., Blom H. A. P. Tracking a maneuvering target using input estimation versus the interacting multiple model algorithm // IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems. 1989. 25(2). 296-300. DOI: 10.1109/7.18693

11. Bar-Shalom Y., Li X. R., Kirubarajan T. Estimation with Applications to Tracking and Navigation. New York, Wiley & Sons, 2001. 592 p.

12. Mazor E., Dayan J., Bar-Shalom Y., Averbuch A. Interacting multiple model methods in target tracking: a survey // IEEE Transactions on aerospace and electronic systems. 1998. 34(1). 103-123. DOI: 10.1109/7.640267

Информация об авторах

Ле Минь Хоанг – аспирант, инженер, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-8913-3296, lehoang.navy@gmail.com

Коновалов Александр Анатольевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0009-0004-1943-5394, al_an_kon@mail.ru

Дао Ван Лук – аспирант, инженер, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-8006-3076, daolucvtl01@gmail.com

РАДИОТЕХНИКА И СВЯЗЬ

УДК 537.874.4:527

ГРНТИ 29.35.19+47.49.27

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).405-418

Специальность ВАК 2.2.16

Научная статья

УЧЕТ ЗАТЕНЕНИЯ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ЭФФЕКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАССЕЯНИЯ МОРСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Михайлов В. Н.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия)*

Аннотация Эффективность реализации радиотехнических систем и комплексов мониторинга акваторий неразрывно связана с созданием адекватных моделей эффективной поверхности рассеяния (ЭПР) морской поверхности, востребованных при решении задач обнаружения и сопровождения надводных объектов в целях обеспечения безопасности морской навигации. В статье рассматривается влияние затенения волн, находящихся вдали от наблюдателя, более близкими. Рассмотрено и выполнено имитационное моделирование морской поверхности на основе вероятностной модели Лонге-Хиггинса для состояний морской поверхности от умеренного до сильного. Для полученных моделей проведен статистический анализ видимости участков поверхности. Показано, что в рамках применяемой модели волнения, эффект затенения имеет наибольшее влияние при зондировании вдоль направления ветра, а наименьший – в направлении, ему перпендикулярном. Установлено, что при сильном волнении эффект от затенения выражен в большей степени. По результатам анализа предложен подход к учету эффекта затенения при моделировании ЭПР морской поверхности.

Ключевые слова: ветровое волнение, эффективная поверхность рассеяния, видимость, математическое моделирование, гармонический синтез

Для цитирования: Михайлов В. Н. Учет затенения при моделировании эффективной поверхности рассеяния морской поверхности // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 405-418. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).405-418

Research Article

CONSIDERATION OF SHADING IN SEA SURFACE RCS MODELS

Mikhailov V. N.

¹ *Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" (Saint Petersburg, Russia)*

Abstract The effectiveness of the implementation of radar systems for water areas monitoring is inextricably linked with the creation of adequate models of the radar cross-section (RCS) of the sea surface, which are required for the efficient detection and tracking of surface objects in order to ensure the safety of marine navigation. The article considers the influence of shading of waves that are far from the observer by closer ones. The modeling of the sea surface based on the Longuet-Higgins probability model for various sea surface conditions ranging from moderate to strong is considered and corresponding simulations are performed. For the obtained models, statistical analysis of the visibility of water surface areas was carried out. It is shown that within the applied wave model, the shading effect appears the most pronounced when the direction of observation is collinear with the wind direction, and the least pronounced at the perpendicular direction. It has been established that with strong waves, the effect of shading is more pronounced. Based on the results of the analysis, an approach to take into account the shading effect in modeling the RCS of the sea surface was proposed.

Keywords: wind waves, radar cross-section, visibility index, numerical modeling, harmonic synthesis

For citation: Mikhailov V. N. Consideration of shading in sea surface RCS models // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 405-418. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).405-418

Введение

Результаты измерений удельной эффективной поверхности рассеяния (ЭПР) морской поверхности, приводимые в литературных источниках, отражают значение, усредненное по большому количеству независимых экспериментов, проводимых в различное время и зачастую – в различных географических точках. В качестве примера можно указать исследования под руководством Масуко в Японском море и Тихом океане [1], совета по научным и промышленным исследованиям ЮАР (CSIR) на юго-западном побережье Южной Африки [2], результаты измерений в рамках проекта Ingara организации оборонной науки и технологий Австралии (DSTO) [3, 4] и некоторые другие. Наиболее полный на сегодняшний день набор данных об УЭПР, так называемые таблицы Натансона [5] является результатом объединения многочисленных экспериментов различных исследователей более, чем за 20 лет. Таким образом, известные данные не учитывают мгновенную структуру волнения и связанные с ней эффекты, такие как затенение, переотражение и др. Из вышеуказанного можно сделать вывод, что, как и сами значения, так и построенные на их основе модели удельных ЭПР морской поверхности, описанные, например, в [1, 6, 7, 8] не в полной мере могут быть использованы при моделировании или оценке эффективной поверхности рассеяния морской поверхности на ограниченном временном интервале. Для более точной оценки мгновенных значений при моделировании ЭПР морской поверхности необходимо учитывать затенение удаленных от наблюдателя волн более близкими [9, 10]. В литературе эта операция получила название – определение видимости. Задачи определения видимости широко рассматриваются в литературе с позиций геоинформационных систем и архитектуры [11, 12, 13, 14, 15]. Далее рассмотрим методы определения видимости и их применение при дистанционном радиолокационном зондировании морской поверхности.

Методы определения видимости вершин

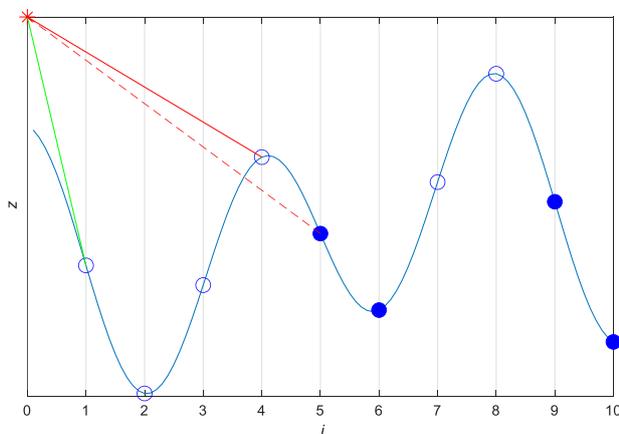
Рассмотрим сначала одномерный случай, иллюстрация которого приведена на рисунке 1а). Если линия прямой видимости, т. е. прямая линия, соединяющая наблюдателя и наблюдаемую точку или объект, не перекрывается из-за рельефа или других объектов, считается, что объект или точка являются видимыми, в противном случае – затененными [11, 12]. Алгоритм определения видимости может быть описан следующими шагами:

1. Выбирается точка наблюдения (O), направление визирования (в двумерном случае вправо или влево) и ордината, с которой происходит наблюдение (z_0);

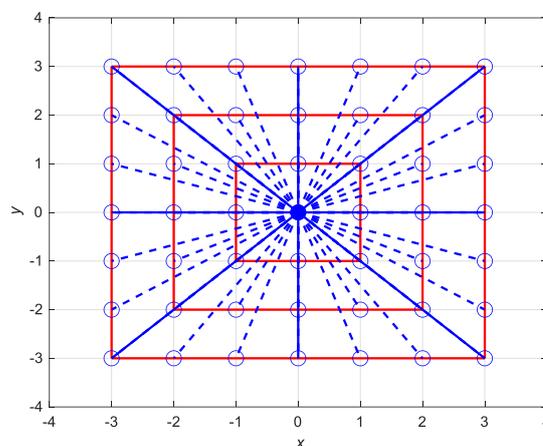
2. Ближайшая к наблюдателю точка интереса (P_1) с ординатой z_1 в выбранном направлении визирования считается видимой. Через точки O и P_1 строится прямая с уклоном: $A = \frac{z_1 - z_0}{|P_1 - O|}$ (зеленая линия на рисунке 1 а). Обозначим расстояние между точкой наблюдения и интереса как $r_k = |P_k - O|$; $k = 1: P_{max}$, P_{max} – самая дальняя от наблюдателя точка, видимость которой надо определить. Уравнение прямой тогда будет: $y_k = z_0 + A \cdot r_k$, $A = \frac{z_1 - z_0}{r_1}$;

3. Если ордината точки P_i ($2 < i \leq P_{max}$) меньше, чем значение прямой (y_i) в точке P_i , то точка является затененной (точка 5). В противном случае точка видима (точка 4 на рисунке 1 а), а уклон линии прямой видимости изменяется на $A = \frac{z_i - z_0}{r_i}$ (сплошная красная линия);

4. Пункт 3 повторяется пока не будет определена видимость всех точек.



а) одномерная задача



б) двумерная задача

Рисунок 1. Задача определения видимости

Двумерный случай показан на рисунке 1 б. Из рисунка видна основная проблема, возникающая при определении видимости – за исключением кардинальных и порядковых направлений визирования (сплошные линии на рисунке 1 б, линии прямой видимости не проходят через узлы координатной сетки, в которых определены значения высот. Существуют несколько методов решения этой задачи, обзор и сравнение которых можно найти, например, в [11, 14, 15]. Рассмотрим два алгоритма, наиболее часто встречающихся в литературных источниках: R3 [11], XDraw [12].

Алгоритм R3 состоит из следующих шагов (рисунок 2 а):

1. Выбирается точка (точка 0;0) и высота наблюдения;
2. Проводится линия из точки наблюдения в интересующую точку. в рассматриваемом на рисунке 2 а примере, точка 2;3 (красный маркер);

3. Вычисляются высоты точек пересечения координатной сетки линией прямой видимости (сплошные синие маркеры). Это делается путем интерполяции высот двух ближайших точек;

4. Определяется, не превышает ли рассчитанное значение высоты линию прямой видимости.

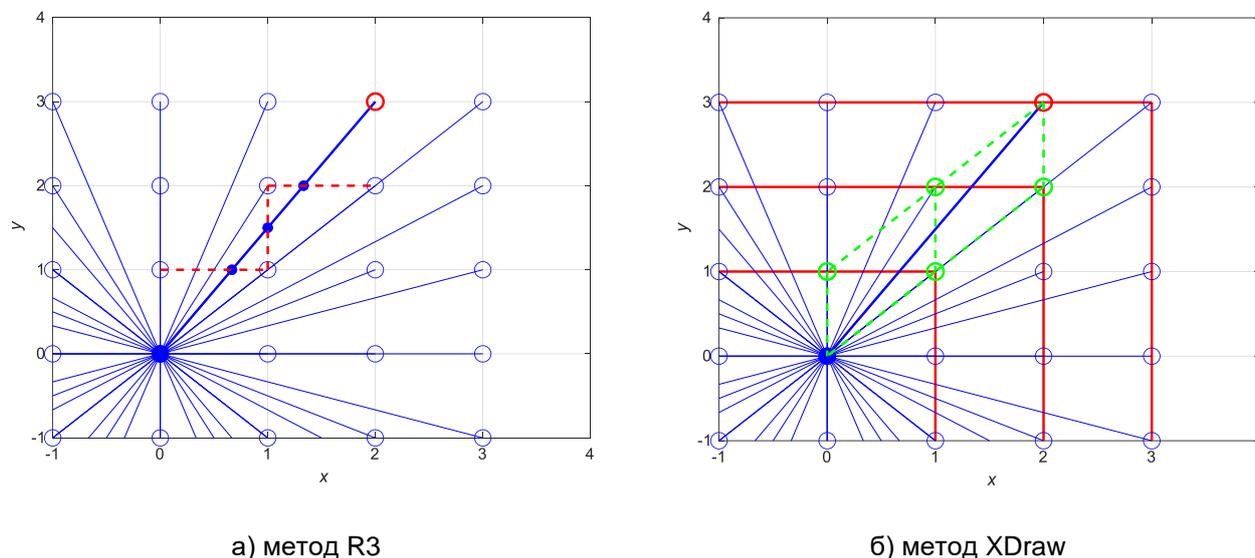


Рисунок 2. Методы определения видимости

Недостатком этого алгоритма является большой объем вычислений, поскольку для каждой точки необходимо проводить собственный расчет. Для ускорения расчетов используется алгоритм XDraw [11, 12]. В этом алгоритме исследуемое пространство делится на уровни, представляющие собой вложенные «кольца» таким образом, что каждая точка, принадлежащая уровню n находится от точки наблюдения на расстоянии n от точки наблюдения по вертикали, горизонтали или обоим направлениям. Деление на уровни показано на рисунках 1 б и 2 б красными линиями. Далее производятся следующие шаги:

1. Выбираются точка наблюдения (O) и высота наблюдателя;
2. Инициализируется максимальный уклон, в точке O, равный минимально возможному значению;

3. Происходит переход к первому слою. Все точки первого слоя считаются видимыми и для каждой из них рассчитывается уклон прямой, в соответствии с п. 2. для одномерного случая.

4. Осуществляется переход на следующий слой. Для основных восьми направлений видимость рассчитывается в соответствии с одномерным случаем. Для точек, лежащих вне этих направлений, производится аппроксимация значений уклона линии прямой видимости, полученных для двух ближайших к рассматриваемой точке вершин, находящихся в предыдущем слое. Аппроксимация

может осуществляться по методу выбора максимума или минимума уклона, его среднего значения или линейной интерполяции [11]. Если линия прямой видимости проходит выше, чем высота рассматриваемой вершины, то вершина считается не видимой и уклон линии прямой видимости в этой вершине устанавливается равным уклону предыдущего слоя (с учетом метода аппроксимации), в противном случае вершина является видимой, а уклон линии прямой видимости для неё изменяется по аналогии с п. 3. для одномерного случая;

5. П. 4 выполняется для всех слоев.

Этот метод хорош тем, что для расчета видимости используется только информация о предыдущем слое. На рисунке 2 б приведен пример расположения точек, участвующих в расчете видимости точки (2;3).

Модель морской поверхности

С позиций его спектрального анализа структуру волнового поля при ветровом волнении можно выразить на основе вероятностной модели Лонге-Хиггинса, как конечный результат сложной комбинации бесконечного числа элементарных составляющих, принимая за последние плоские, синусоидальные волны различных амплитуд, фаз и направлений распространения [16, 17]:

$$z(x, y, t) = \sum_{p=1}^{N_{\omega}} \sum_{q=1}^{N_{\theta}} \sqrt{2S(\omega_p, \theta_q) \cdot \Delta\omega\Delta\theta} \sin(k_p \cdot (x \cos(\theta_q) + y \sin(\theta_q)) - \omega_p t + \varepsilon_{p,q}),$$

где $S(\omega, \theta)$ – двумерный энергетический спектр волнения; ω – частота элементарной волны; θ – угол между направлением распространения элементарной волны и направлением наблюдения, рад; k – волновое число, рад/с; ε – случайная фаза, N_{ω} – число составляющих частотного спектра, N_{θ} – число составляющих углового спектра, $\Delta\omega$ – шаг по частоте, рад/с, $\Delta\theta = \frac{2\pi}{N_{\theta}}$ шаг по углу, x, y, t – текущие пространственно-временные координаты.

Двумерный энергетический спектр предоставляется произведением:

$$S(\omega, \psi) = S_f(\omega) \cdot S_d(\omega, \psi)$$

где $S_f(\omega)$ – одномерный спектр волнения, показывающий распределение энергии морского волнения по частотам, $S_d(\omega, \psi)$ – угловой спектр, показывающий распределение энергии по азимуту (угловое распределение).

Рассмотрим устоявшееся волнение, частотный спектр которого описывается спектром Пирсона-Московица. При моделировании будем использовать его запись через моменты спектра [18]:

$$S(\omega) = 7.04 \frac{m_0}{\bar{\omega}} \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^{-5} \exp\left[-\frac{5}{4}\left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^{-4}\right]$$

или, учитывая $\omega_m = 0.71\bar{\omega}$:

$$S(\omega) = 4,98 \frac{m_0}{\omega_m} \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^{-5} \exp\left[-\frac{5}{4} \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^{-4}\right],$$

где: $\omega_m = \frac{g}{U_{19,5}}$, $U_{19,5}$ – скорость ветра на высоте 19,5 метров, $m_0 = \frac{\bar{h}^2}{2\pi}$ – нулевой момент спектра, \bar{h} – средняя высота волн.

Средняя высота волнения может быть определена по формуле [19]:

$$\bar{h} = 1,16 \frac{U_{10}^2}{g} \left\{ 1 - \left[\frac{1}{1 + 1,04 \cdot 10^{-3} \left(\frac{gt}{U_{10}}\right)^{0,635}} \right]^2 \right\}$$

t – продолжительность воздействия ветра, U_{10} – скорость ветра на высоте 10 метров.

Как видно, в расчетах используются скорости ветра на разных высотах. При расчетах для будем использовать следующее, связывающее их соотношение [20]:

$$U(h) = U_{10} \left(1 + C \cdot \ln\left(\frac{h}{10}\right) \right), \quad C = 0,0573 \sqrt{1 + 0,15 U_{10}}, \quad h = 19,5 \text{ м}$$

Есть множество вариантов представления углового спектра волнения, описанных, например, в [16, 21]. При моделировании будем использовать угловое распределение $\cos\text{-}2s$ для ветровых волн [20, 21]:

$$S_\theta(\omega, \theta) = \frac{\Gamma(s+1)}{2\sqrt{\pi}\Gamma(s+0,5)} \cdot \cos^{2s}\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad s = 15 \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^\mu, \quad \begin{matrix} \mu = 0,1 & \omega < \omega_m \\ \mu = -2 & \omega \geq \omega_m \end{matrix}$$

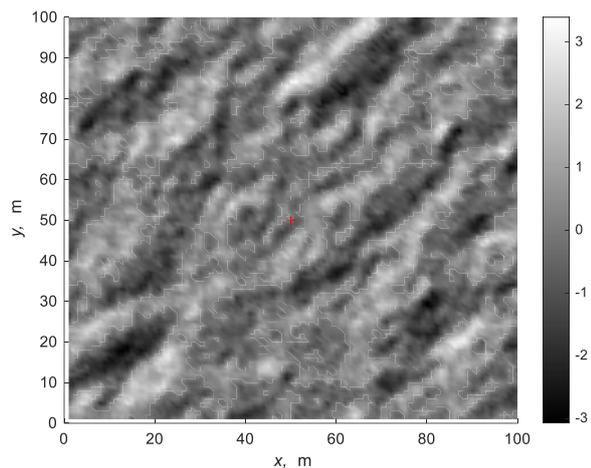
Пример реализации взволнованной морской поверхности, а также оценка видимости точек поверхности различными методами приведены на рисунке 3. Видимые участка поверхности выделены белым цветом, затененные – черным. Красным маркером обозначено положение наблюдателя.

Из рисунка видно, что методы дают большой разброс, вызванный, в первую очередь погрешностями аппроксимации. Для повышения точности моделирования и снижения его сложности перейдем к модели морской поверхности в полярной системе координат [22]:

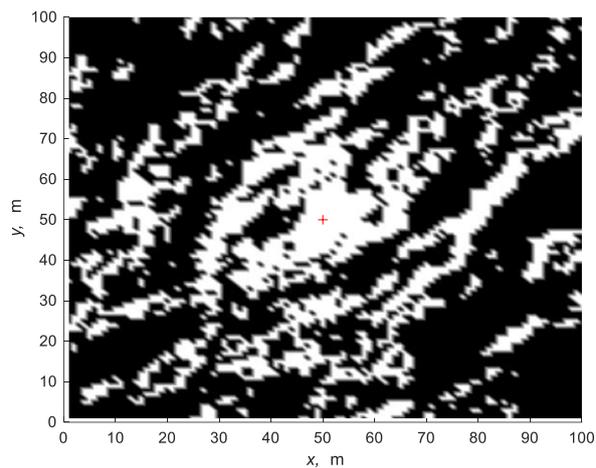
$$z(r, \theta, t) = \sum_{p=1}^{N_\omega} \sum_{q=1}^{N_\psi} \sqrt{2S_{p,q}} \cdot \Delta\omega\Delta\psi \sin(k \cdot (r \cos(\theta) \cos(\psi) + r \sin(\theta) \sin(\psi)) - \omega t + \varepsilon).$$

здесь r – дальность, θ – азимут.

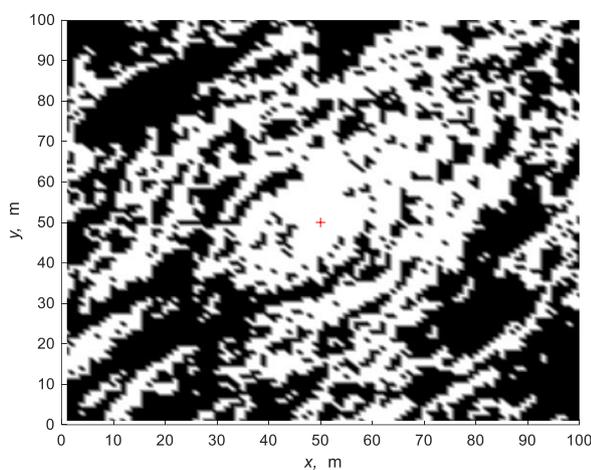
В этом случае для каждого азимута оценка видимости сводится к одномерному случаю без аппроксимации. Пример реализации морской поверхности и оценка видимости в полярных координатах приведены на рисунке 4.



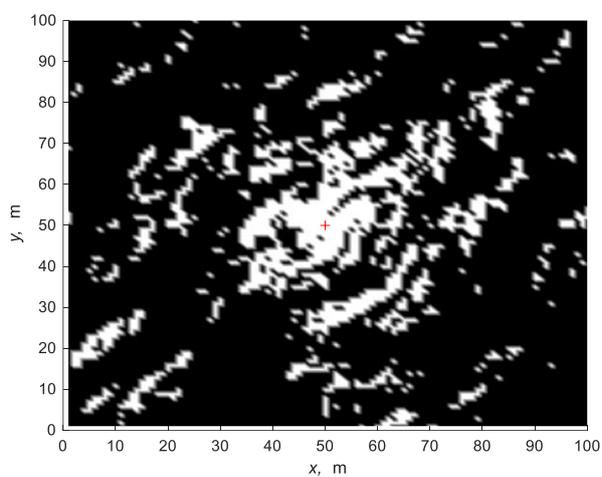
а) пример реализации морской поверхности



б) оценка видимости методом R3

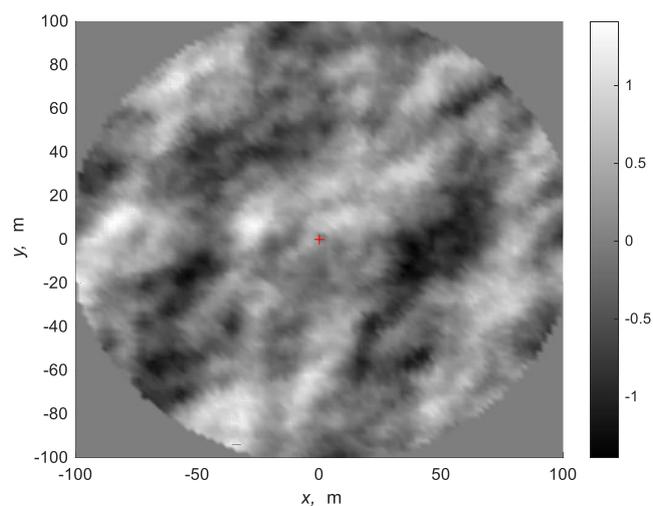


в) оценка видимости методом WDraw, аппроксимация методом минимума

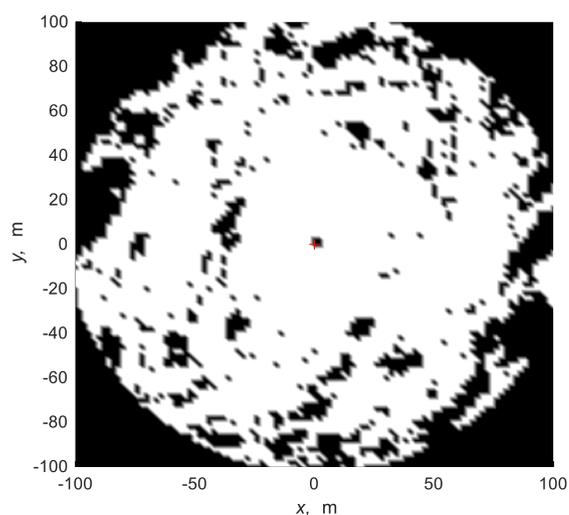


г) оценка видимости методом WDraw, аппроксимация методом максимума

Рисунок 3. Результаты оценки видимости участков морской поверхности в декартовой системе координат



а) пример реализации морской поверхности



б) оценка видимости

Рисунок 4. Результаты оценки видимости участков морской поверхности в полярной системе координат

Модель удельной ЭПР

Для расчетов будем использовать модель NRL (Naval Research Laboratory), как наиболее точно аппроксимирующую экспериментальные данные Натансона [6, 7, 8]:

$$\bar{\sigma}_0 = c_1 + c_2 \log_{10} \sin \Phi + \frac{(27.5 + c_3 \Phi) \log_{10} f}{1 + 0.95 \Phi} + c_4 (1 + SS)^{(2 + 0.085 \Phi + 0.0335 SS)^{-1}} + c_5 \Phi^2,$$

где: Φ – угол скольжения в градусах, равен арктангенсу отношения высоты наблюдателя к дальности, f – частота радиолокатора, ГГц, SS – волнение моря в баллах. Значение констант $c_1 \dots c_9$ в децибелах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения констант модели NRL

| Константа | Поляризация | |
|-----------|----------------|--------------|
| | Горизонтальная | Вертикальная |
| c_1 | -73 | -50,79 |
| c_2 | 20,78 | 25,93 |
| c_3 | 7,351 | 0,7093 |
| c_4 | 25,65 | 21,58 |
| c_5 | 0,00540 | 0,00211 |

Большинство моделей удельной эффективной поверхности рассеяния морской поверхности, в том числе и NRL для оценки бальности волнения используют шкалу волнения Дугласа (таблица 2), приведенную, например, в [23, 24]. Значимая высота волны в таблице – это средняя высота самой высокой трети всех волн ($h_{\frac{1}{3}}$), которая соотносится со средней высотой: $\frac{\bar{h}}{h_{\frac{1}{3}}} \approx \frac{1,9}{3}$ [25].

Таблица 2. Интенсивность волнения по шкале Дугласа

| Состояние моря, баллы | Описание волнения | Значимая высота волн | | Скорость ветра | | Разгон ветра | | Время действ. ветра, часы |
|-----------------------|-------------------|----------------------|------------|----------------|-----------------|--------------|-----------|---------------------------|
| | | футы | метры | узлы | метры в секунду | морск. мили | километры | |
| 1 | отсутствует | < 1 | < 0,3 | 0 – 6 | 0 – 3,1 | | | |
| 2 | слабое | 1 – 3 | 0,3 – 0,9 | 6 – 12 | 3,1 – 6,2 | 50 | 93 | 5 |
| 3 | умеренное | 3 – 5 | 0,9 – 1,5 | 12 – 15 | 6,2 – 7,7 | 120 | 222 | 20 |
| 4 | жесткое | 5 – 8 | 1,5 – 2,4 | 15 – 20 | 7,7 – 10,3 | 150 | 278 | 23 |
| 5 | очень жесткое | 8 – 12 | 2,4 – 3,7 | 20 – 25 | 10,3 – 12,9 | 200 | 370 | 25 |
| 6 | сильное | 12 – 20 | 3,7 – 6,1 | 25 – 30 | 12,9 – 15,4 | 300 | 556 | 27 |
| 7 | очень сильное | 20 – 40 | 6,1 – 12,2 | 30 – 50 | 15,4 – 25,7 | 500 | 926 | 30 |
| 8 | исключительное | > 40 | > 12,2 | > 50 | > 25,7 | 700 | 1296 | 35 |

Учет затенения

Для определения влияния затенения необходимо определить вероятность видимости каждого участка. Эта вероятность показывает, во сколько раз ЭПР единичной волны может превышать средний уровень ЭПР морской поверхности на этой дальности при длительном усреднении во времени. Чтобы определить вероятности, используем статистическое моделирование, опираясь на методы формирования морской поверхности и определения видимости ее участков, рассмотренные выше. Предложенная модель морской поверхности предполагает симметричность статистических характеристик относительно направления распространения волн или, что в рамках модели то же самое, направления ветра. На рисунке 5 приведены примеры зависимостей вероятности видимости волн при углах скольжения 1 и 5 градусов, усредненные по 500 реализаций и их полиномиальная аппроксимация, на рисунке $\Delta\theta$ – угол между направлением ветра и линией визирования. Расхождения между углами 0 и 360 градусов вызваны краевыми эффектами. На рисунке 6 показаны зависимости вероятности видимости от угла скольжения для состояния моря от 3 до 6 баллов по шкале Дугласа, полученные по 10000 реализациям. Высота антенны над уровнем моря при моделировании равнялась 10 метрам.

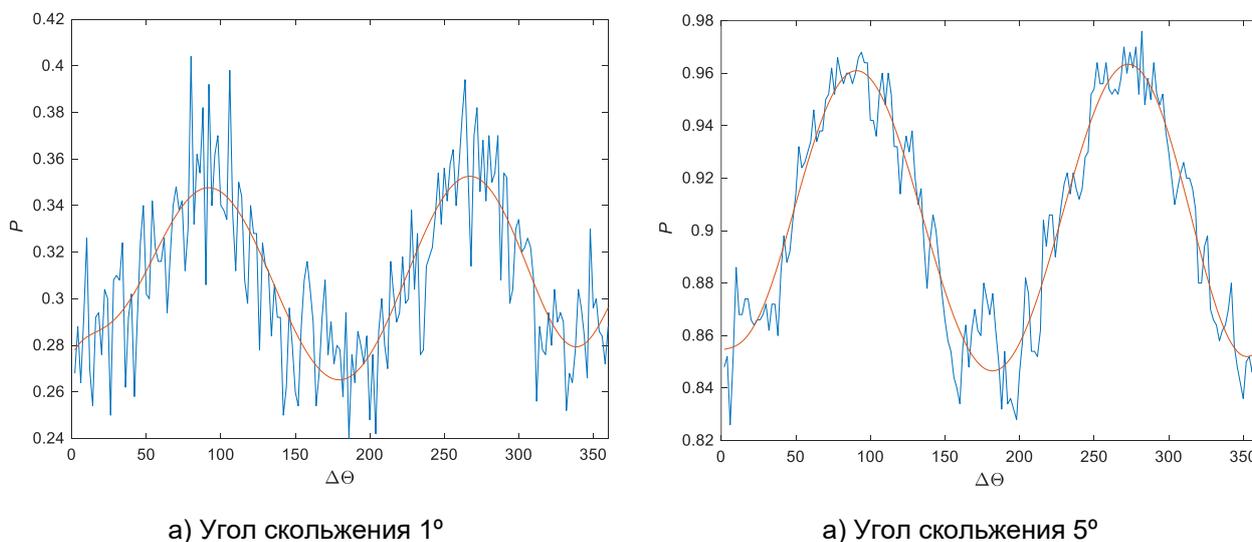
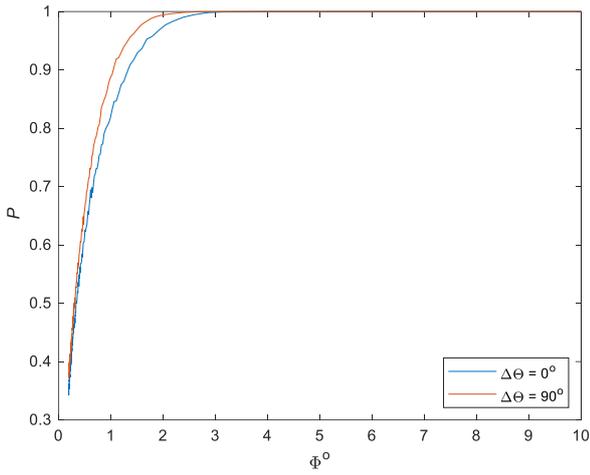
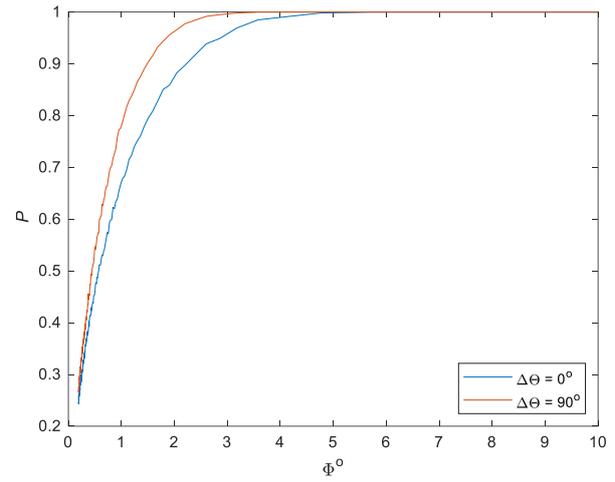


Рисунок 5. Вероятность видимости в зависимости от угла визирования

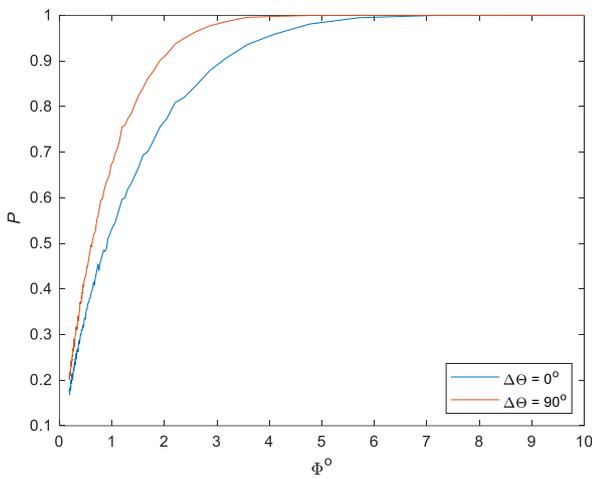
Далее сравним значения средней удельной ЭПР, полученной в соответствии с моделью NRL и мгновенные значения удельной ЭПР видимых волн. Результаты представлены на рисунке 7. Как и следовало ожидать, разница между средним и мгновенными значениями удельной ЭПР увеличиваются с ростом волнения, максимальная разница составляет до 4,5 дБ для волнения в три балла и до 9 дБ при волнении в 6 баллов.



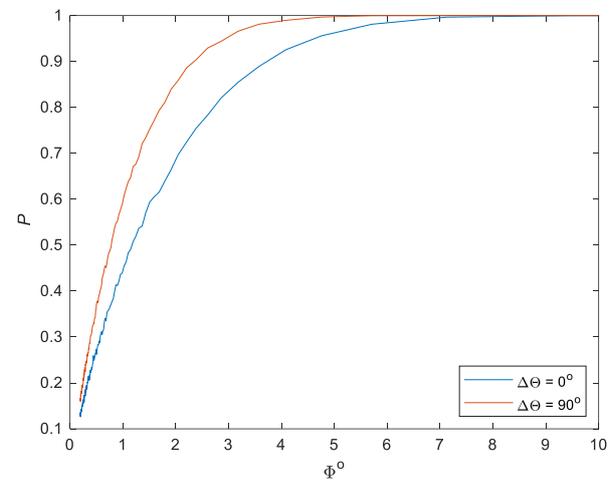
а) волнение 3 балла



б) волнение 4 балла

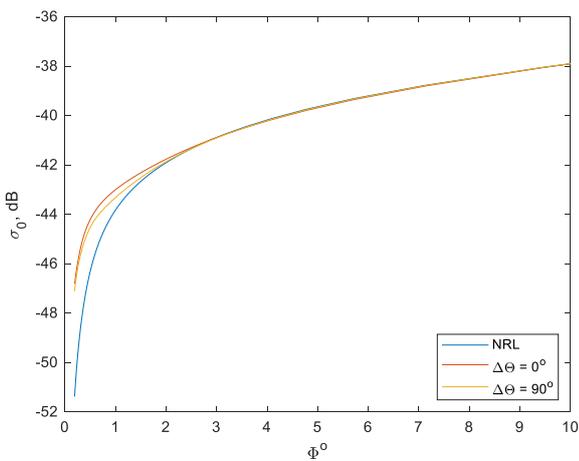


в) волнение 5 баллов

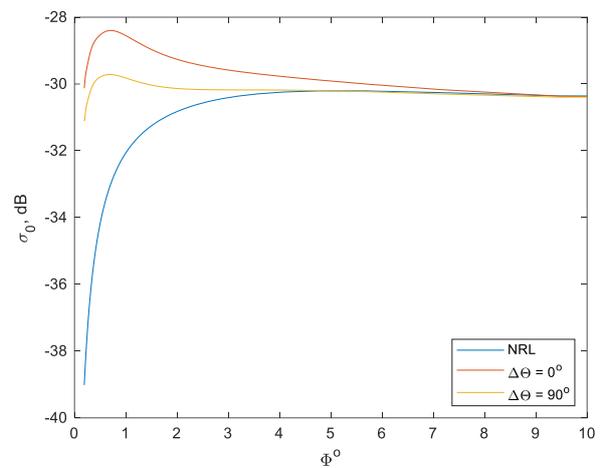


г) волнение 6 баллов

Рисунок 6. Вероятность видимости в зависимости от угла скольжения



а) волнение 3 балла



б) волнение 6 баллов

Рисунок 7. Сравнение средней и мгновенной удельной ЭГР

Заключение

На основе проведенных исследований было показано, что мгновенные значения отражений от морской поверхности в области малых углов скольжения на 4–9 дБ выше, чем принятые в литературе средние значения. Наибольшая разница достигается при направлении визирования вдоль направления ветра при сильном волнении. Предложенный метод может использоваться для оценки отражений от морской поверхности при решении задач обнаружения и сопровождения малых надводных объектов, решении задач навигации и мониторинга акваторий.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания по теме Министерства науки и высшего образования № FSEE-2020-0002.

Список литературы

1. Masuko H., Okamoto K., Shimada M., Niwa S. Measurement of Microwave Backscattering Signatures of the Ocean Surface Using X Band and Ka Band Airborne Scatterometers // Journal of Geophysical Research. 1986. 91(C11). 13065-13083. DOI: 10.1029/JC091IC11P13065
2. Herselman P. L., Baker C. J. Analysis of calibrated sea clutter and boat reflectivity data at C- and X-band in South African coastal waters // Radar Systems, 2007: IET International Conference. The Institution of Engineering and Technology on Radar Systems, Edinburgh, 2007. P. 1-5. DOI: 10.1049/cp:20070616
3. Stacy N. J. S., Crisp D., Goh A., Badger D., Preiss M. Polarimetric Analysis of Fine Resolution X-Band SAR Sea Clutter data // IEEE International Conference on Geoscience and Remote Sensing Symposium, IGARSS '05, 29-29 July 2005. Seoul (Korea), 2005. P. 2787–2790. DOI: 10.1109/IGARSS.2005.1525646
4. Stacy, N. J. S., Preiss M., Crisp D. Polarimetric Characteristics of X-Band SAR Sea Clutter // IEEE International Conference on Geoscience and Remote Sensing Symposium, 31 July 2006–04 August 2006. Denver, CO, USA. 2006. DOI: 10.1109/IGARSS.2006.1030
5. Nathanson, F. E., Reilly J. P., Cohen M. N. Radar Design Principles. Second Edition. SciTech Publishing, 1999. 720 p. (English, this is a reprinting of the 1991 edition originally published by McGraw-Hill).
6. Gregers V., Mittal R. An empirical sea clutter model for low grazing angles // IEEE National Radar Conference, 4–8 May. Pasadena, CA, USA, 2009. P. 1-5. DOI: 10.1109/RADAR.2009.4977006
7. Gregers V., Mittal R. An Improved Empirical Model for Radar Sea Clutter Reflectivity. Memorandum Report, Naval Research Laboratory // IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems. 2012. 48(4). 3512-3524. DOI: 10.1109/TAES.2012.6324732
8. Rosenberg L., Watts S. Radar Sea Clutter: Modelling and target detection // The Institute of Engineering Technology. SciTech Publishing, 2022. 383 p.
9. Минаков Е. И., Мешков А. В., Польшинкин А. В. Моделирование отражения радиолокационного сигнала от морской поверхности // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2016. 12-2. 164-170
10. Кутузов В. М., Михайлов В. Н. Методика расчета ЭПР отражений от морской поверхности при оценке зоны видимости морской РЛС // Системы

радиолокационного мониторинга / Radar Monitoring Systems-2017 (RMS'2017): материалы международной конференции, 21-23 ноября, 2017 г., Ханой (Вьетнам), 2017. С. 23-32.

11. Franklin W., Ray C., Mehta S. Geometric algorithms for siting of air defense missile batteries // Research Project for Battle. 1994, 2756.

12. Carabaño, J., Sarjakoski T., Westerholm J. Efficient Implementation of a Fast Viewshed Algorithm on SIMD Architectures. The 23rd Euromicro International Conference on Parallel, Distributed, and Network-Based Processing // IEEE, 2015. P. 199-202. DOI: 10.1109/PDP.2015.62

13. Kim Y.-H., Rana S., Wise S. Exploring multiple viewshed analysis using terrain features and optimisation techniques // Computers & Geosciences. 2004. 30(9). 1019-1032. DOI: 10.1016/j.cageo.2004.07.008

14. Wu C., Guan L., Xia Q., Chen G., Chen B. PDERL: an accurate and fast algorithm with a novel perspective on solving the old viewshed analysis problem // Earth Science Informatics. 2021. 14. 619-632. DOI: 10.1007/s12145-020-00545-7

15. Wu Z., Wang Y., Gan W., Zou Y., Dong W., Zhou S., Wang M. A Survey of the Landscape Visibility Analysis Tools and Technical Improvements // International Journal Environmental Research Public Health. 2023. 20(3). 1788. DOI: 10.3390/ijerph20031788

16. Абузьяров З. К. Морское волнение и его прогнозирование. Ленинград, Гидрометеиздат, 1981. 166 с.

17. Massel, S. R. Ocean surface wave: their physics and prediction. Singapore, River Edge, NJ, World Scientific, 1996. 491 p.

18. Бородай И. К., Нецветаев Ю. А. Мореходность судов: методы оценки. Ленинград, Судостроение, 1982. 288 с.

19. Указания по расчету нагрузок и воздействий от волн, судов и льда на морские гидротехнические сооружения: утвержден Документом регулирования производственной деятельности морских портов Минтранса России: введен в действие с 1 января 2002. Москва, СОЮЗМОРНИИПРОЕКТ, 2001. 77 с. URL: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/379/4294817487.pdf> (Дата обращения: 14.05.2023).

20. Справочные данные по режиму ветра и волнения Баренцева, Охотского и Каспийского морей / Российский морской регистр судоходства. Санкт-Петербург, 2006. 214 с. URL: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/91f/4293747775.pdf> (Дата обращения: 25.04.2023).

21. Hauser D., Kahma K., Krogstad H. E., Lehner S., Monbaliu J. A. J. Measuring and analysing the directional spectra of ocean waves. European cooperation in science and technology. Luxembourg: Publications Office, 2005. 465 p. Available at: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/3318b2ad-dfa1-4b8f-8bed-632221bfa26d/language-en> (Дата обращения: 16.05.2023).

22. Михайлов В. Н., Пыко Н. С., Богачев М. И., Кутузов В. М. Флуктуационный анализ моделей морской поверхности // Вестник НовГУ. 2023. 1(130). 129-145. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.1(130).129-145

23. Rosenberg L., Watts S. High Grazing Angle Sea-Clutter Literature Review // Defence Science and Technology Organisation Australia. Fairbairn, Canberra (Australia), 2013. 53 p.

24. Ward K. D., Tough R. J. A., Watts S. Sea Clutter: Scattering, the K Distribution and Radar Performance. London, The Institution of Engineering and Technology, 2006. 474 p. DOI: 10.1049/PBRA020E

25. Давидан И. Н., Лопатухин Л. И., Рожков В. А. Ветровое волнение в Мировом океане. Ленинград, Гидрометеиздат, 1985. 256 с.

References

1. Masuko H., Okamoto K., Shimada M., Niwa S. Measurement of Microwave Backscattering Signatures of the Ocean Surface Using X Band and Ka Band Airborne Scatterometers // *Journal of Geophysical Research*. 1986. 91(C11). 13065-13083. DOI: 10.1029/JC091IC11P13065
2. Herselman P. L., Baker C. J. Analysis of calibrated sea clutter and boat reflectivity data at C- and X-band in South African coastal waters // *Radar Systems, 2007: IET International Conference. The Institution of Engineering and Technology on Radar Systems, Edinburgh, 2007*. P. 1-5. DOI: 10.1049/cp:20070616
3. Stacy N. J. S., Crisp D., Goh A., Badger D., Preiss M. Polarimetric Analysis of Fine Resolution X-Band SAR Sea Clutter data // *IEEE International Conference on Geoscience and Remote Sensing Symposium, IGARSS '05, 29-29 July 2005. Seoul (Korea), 2005*. P. 2787–2790. DOI: 10.1109/IGARSS.2005.1525646
4. Stacy, N. J. S., Preiss M., Crisp D. Polarimetric Characteristics of X-Band SAR Sea Clutter // *IEEE International Conference on Geoscience and Remote Sensing Symposium, 31 July 2006–04 August 2006. Denver, CO, USA. 2006*. DOI: 10.1109/IGARSS.2006.1030
5. Nathanson, F. E., Reilly J. P., Cohen M. N. *Radar Design Principles*. Second Edition. SciTech Publishing, 1999. 720 p. (English, this is a reprinting of the 1991 edition originally published by McGraw-Hill).
6. Gregers V., Mittal R. An empirical sea clutter model for low grazing angles // *IEEE National Radar Conference, 4–8 May. Pasadena, CA, USA, 2009*. P. 1-5. DOI: 10.1109/RADAR.2009.4977006
7. Gregers V., Mittal R. An Improved Empirical Model for Radar Sea Clutter Reflectivity. Memorandum Report, Naval Research Laboratory // *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*. 2012. 48(4). 3512-3524. DOI: 10.1109/TAES.2012.6324732
8. Rosenberg L., Watts S. *Radar Sea Clutter: Modelling and target detection* // The Institute of Engineering Technology. SciTech Publishing, 2022. 383 p.
9. Minakov E. I., Meshkov A. V., Polynkin A. V. Modelirovaniye otrazheniya radiolokatsionnogo signala ot morskoy poverkhnosti [Modeling of radar signal reflection from the sea surface] // *Izvestiya Tula State University. Technical sciences*. 2016. 12-2. 164-170.
10. Kutuzov V. M., Mikhailov V. N. Metodika rascheta EPR otrazheniy ot morskoy poverkhnosti pri otsenke zony vidimosti morskoy RLS [Methodology for calculating the EPR of reflections from the sea surface when assessing the visibility zone of a marine radar] // *Radar Monitoring Systems-2017 (RMS'2017): Proceedings of the international conference, November 21–23, 2017, Hanoi (Vietnam), 2017*. P. 23-32.
11. Franklin W., Ray C., Mehta S. Geometric algorithms for siting of air defense missile batteries // *Research Project for Battle*. 1994, 2756.
12. Carabaño, J., Sarjakoski T., Westerholm J. Efficient Implementation of a Fast Viewshed Algorithm on SIMD Architectures. The 23rd Euromicro International Conference on Parallel, Distributed, and Network-Based Processing // *IEEE*, 2015. P. 199-202. DOI: 10.1109/PDP.2015.62
13. Kim Y.-H., Rana S., Wise S. Exploring multiple viewshed analysis using terrain features and optimisation techniques // *Computers & Geosciences*. 2004. 30(9). 1019-1032. DOI: 10.1016/j.cageo.2004.07.008

14. Wu C., Guan L., Xia Q., Chen G., Chen B. PDERL: an accurate and fast algorithm with a novel perspective on solving the old viewshed analysis problem // *Earth Science Informatics*. 2021. 14. 619-632. DOI: 10.1007/s12145-020-00545-7
15. Wu Z., Wang Y., Gan W., Zou Y., Dong W., Zhou S., Wang M. A Survey of the Landscape Visibility Analysis Tools and Technical Improvements // *International Journal Environmental Research Public Health*. 2023. 20(3). 1788. DOI: 10.3390/ijerph20031788
16. Abuzyarov Z. K. *Morskoye volneniye i yego prognozirovaniye* [Sea agitation and its forecasting]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1981. 166 p.
17. Massel, S. R. *Ocean surface wave: their physics and prediction*. Singapore, River Edge, NJ, World Scientific, 1996. 491 p.
18. Borodai I. K., Netsvetaev Yu. A. *Morekhodnost' sudov: metody otsenki* [Seaworthiness of ships: assessment methods]. Leningrad, Sudostroyeniye Publ., 1982. 288 p.
19. *Ukazaniya po raschetu nagruzok i vozdeystviy ot voln, sudov i l'da na morskiye gidrotekhnicheskiye sooruzheniya* [Instructions for calculating loads and impacts from waves, ships and ice on marine hydraulic structures]: approved by the Document for regulating the production activities of seaports of the Ministry of Transport of Russia: entered into force on January 1, 2002. Moscow: SOYUZMORNII PROEKT Publ., 2001. 77 p. Available at: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/379/4294817487.pdf> (Accessed: 14.05.2023).
20. *Spravochnyye dannyye po rezhimu vetra i volneniya Barentseva, Okhotskogo i Kaspiyskogo morey* [Reference data on the wind and wave regime of the Barents, Okhotsk and Caspian Seas] // Russian Maritime Register of Shipping. St. Petersburg, 2006. 214 p. Available at: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/91f/4293747775.pdf> (Accessed: 25.04.2023).
21. Hauser D., Kahma K., Krogstad H. E., Lehner S., Monbaliu J. A. J. *Measuring and analysing the directional spectra of ocean waves*. European cooperation in science and technology. Luxembourg: Publications Office, 2005. 465 p. Available at: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/3318b2ad-dfa1-4b8f-8bed-632221bfa26d/language-en> (Accessed: 16.05.2023).
22. Mikhailov V. N., Pykov N. S., Bogachev M. I., Kutuzov V. M. *Fluktuatsionnyy analiz modeley morskoy poverkhnosti* [Fluctuation analysis of models of the sea surface] // *Vestnik of NovSU*. 2023. 1(130). 129-145. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.1(130).129-145
23. Rosenberg L., Watts S. *High Grazing Angle Sea-Clutter Literature Review* // Defence Science and Technology Organisation Australia. Fairbairn, Canberra (Australia), 2013. 53 p.
24. Ward K. D., Tough R. J. A., Watts S. *Sea Clutter: Scattering, the K Distribution and Radar Performance*. London, The Institution of Engineering and Technology, 2006. 474 p. DOI: 10.1049/PBRA020E
25. Davidan I. N., Lopatukhin L. I., Rozhkov V. A. *Wind waves in the World Ocean*. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 256 p.

Информация об авторах

Михайлов Вячеслав Николаевич – старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0002-8155-9310, vmikhailov@etu.ru

РАДИОТЕХНИКА И СВЯЗЬ

УДК 621.396.96:621.396.67

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).419-425

ГРНТИ 47.49.29+47.45.29

Специальность ВАК 2.2.16

Научная статья

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ СИГНАЛ-ШУМ НА ВЫХОДЕ СИНТЕЗИРОВАННОЙ АНТЕННОЙ РЕШЕТКИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО СТЕНДА ПРИ НАЛИЧИИ РАЗЛИЧНОГО ТИПА АКТИВНОЙ ПОМЕХИ

Семёнов А. А.

Военно-космическая академия имени А. Ф. Можайского (Санкт-Петербург, Россия)

Аннотация Рассматривается методика получения значений сигнал-шум на выходе синтезированной антенной решетки ультразвукового стенда при наличии различного типа активной помехи. Данная методика использует алгоритм реализации сценария эксперимента, который имеет пространственные корреляционные зависимости в процессе обработки радиолокационной информации в ультразвуковом локационном стенде. Показано, что при формировании процедуры измерений пространственное положение передатчика и углового отражателя также вносит вклад в оценку полученных данных, что и положение источника помехи, которое напрямую влияет на формирование результата. Приводятся примеры полученной информации о положении углового отражателя по данным ультразвукового локационного стенда при непосредственном помеховом воздействии. Рассмотренная методика позволяет проводить исследования по оценке влияния активных помех и шумов на алгоритмы работы и процессы функционирования реальных радиолокационных станций на базе ультразвукового локационного стенда.

Ключевые слова: ультразвуковой локационный стенд, активная помеха, диаграмма направленности, отношение сигнал-шум

Для цитирования: Семёнов А. А. Методика получения значений сигнал-шум на выходе синтезированной антенной решетки ультразвукового стенда при наличии различного типа активной помехи // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 419-425. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).419-425

Research Article

METHOD OF OBTAINING SIGNAL-TO-NOISE VALUES AT THE OUTPUT OF THE SYNTHESIZED ANTENNA ARRAY OF THE ULTRASONIC STAND IN THE PRESENCE OF VARIOUS TYPES OF ACTIVE INTERFERENCE

Semenov A. A.

A. F. Mozhaysky Military-Space Academy (Saint Petersburg, Russia)

Abstract A method of obtaining signal-to-noise values at the output of the synthesized antenna array of an ultrasonic stand in the presence of active interference is considered. This method uses an algorithm for implementing the experimental scenario, which has spatial correlations during processing radar information in an ultrasonic location stand. It is shown that when forming the measurement procedure, the spatial position of the transmitter and the angle reflector also contributes to the evaluation of the data obtained, as does the position of the interference source, which directly affects the formation of the result. Examples of the received information about the position of the corner reflector according to the ultrasonic location stand data with direct interference are given. The considered method makes it possible to conduct research to assess the effect of active interference and noise on the algorithms of operation and functioning processes of real radar stations based on an ultrasonic location stand.

Keywords: ultrasonic location stand, active interference, radiation pattern, signal-to-noise ratio

For citation: Semenov A. A. Method of obtaining signal-to-noise values at the output of the synthesized antenna array of the ultrasonic stand in the presence of various types of active interference // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 419-425. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).419-425

Введение

Реализация перспективных технических решений в концепции развития современных радиолокационных станций (РЛС) имеет стадии не только технического, но и теоретического этапа проектирования, начиная от первичного выбора основных принципов аппаратной организации, структурирования связей, создания перспективных опытных образцов, заканчивая реальными техническими испытаниями, которые формируют вектор значимости применения и характер эффективности функционирования станции в различные условия.

Несмотря на возможности современных методов компьютерного моделирования, радиолокационной станции как объекта моделирования в целом, так и отдельных ее структурных составляющих элементов, роль натуральных и полунатурных испытаний остается доминирующей при формировании различного рода решений. Именно основываясь на реальных полученных измерениях, полностью или частично выявляются особенности взаимодействия объекта со средой функционирования, определяются основные эксплуатационные характеристики, а в отдельных случаях устанавливаются новые частные физические явления, приводящие к их существенным доработкам, а зачастую к улучшениям [1].

Наличие и воздействие различного рода помеховых явлений приводит к уменьшению или искажению получаемых основных характеристик входных воздействий (как пример, отношения сигнал-шум в приёмном тракте РЛС). Следовательно, правильное обнаружение помехи и дальнейший ее учет на всех этапах технического цикла в процессе функционирования РЛС является приоритетной задачей теоретического, экспериментального и практического характера [2].

Экономические аспекты проведения реальных натуральных исследований, по оценке суммарных массивов информации с наличием в них стороннего воздействия в зоне нахождения РЛС, не всегда могут быть доступными. Придерживаясь основной идеи исследования, также отметим, что как доступную альтернативу натуральных исследований РЛС в узкой технической составляющей можно использовать технические возможности ультразвукового локационного стенда (УЛС), разработанного в Военно-космической академии имени А. Ф. Можайского [3, 4].

Приведенные материалы являются еще одним этапом многолетней работы по формированию понимания о корреляционных законах соотношения получаемых экспериментальных данных полунатурного характера с реальным функционированием отдельных специфических узлов РЛС.

Экспериментальная процедура

В рамках задачи по получению результатов приводим один из итогов выполнения экспериментальной процедуры по формированию комплекса измерений приемо-передающего устройства УЛС (ППУ УЛС).

Условные пространственные ограничения базируются в рамках границ целевого мишенного поля (ЦМП) УЛС [4]. Площадь данного поля в конкретном примере определена и составляет 4 м^2 . Основной единичный элемент пространственного дискретного деления является N-подсектор ЦМП, стороны которого равны 10 см (рисунок 1 а).

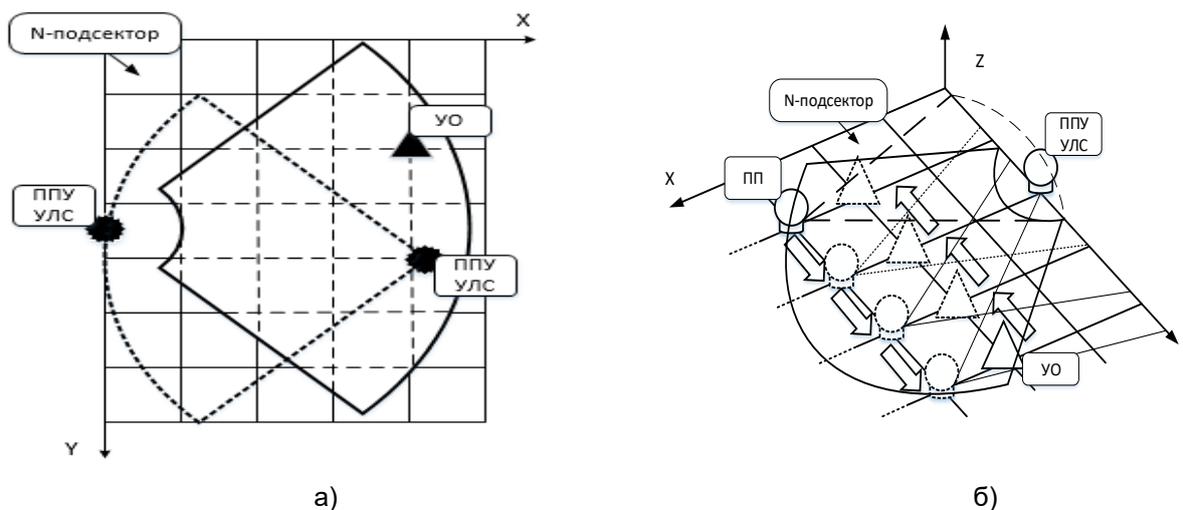


Рисунок 1. Моделирование зоны обзора и сценария проведения эксперимента

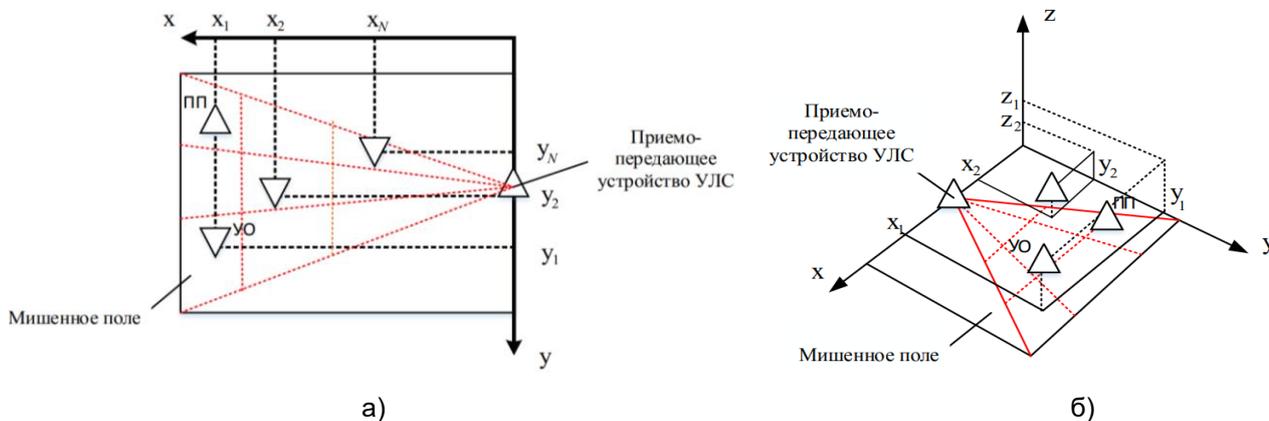


Рисунок 2. Моделирование сценария проведения эксперимента

Формирование набора данных, в основе которого лежит вышеуказанный подход деления пространства ЦМП, позволяет визировать моделируемые объект-цель (углоковый отражатель (УО)) и набор объект-целей (УО, с вариациями ЭПК), при условии изменения положения в азимутальной плоскости объектов-целей относительно ППУ УЛС, а также в экспериментальный процесс этапа измерений ввести наличие активного передатчика помех (ПП) в диаграмме направленности ППУ УЛС зоны ЦМП (рисунок 1 б).

Стоит уточнить, что ПП стационарен, и имеет перемещение в параметрах ЦМП, с изменением положения не только в азимутальной плоскости (рисунок 2 а) как объект-цель, но и угломерной плоскости ЦМП (рисунок 2 б).

Техническая реализация ПП позволяет формировать различные виды сигналов, как по мощности передачи, так и по структурной, при выполнении этапа измерений, с дальнейшим формированием наборов данных. Стоит подчеркнуть, что ПП обладает идентичными техническими характеристиками, что и ППУ УЛС.

Результаты и решения

На рисунках 3-5 показана одна из динамик результатов эксперимента, которые позволяют сформировать корреляцию пространственного положения объекта исследования и мощности полезного сигнала на фоне помехового воздействия [4]. Помеха имеет только дискретную зависимость, которая сформирована путем реализации процентного соотношении от мощности сигнала излучения.

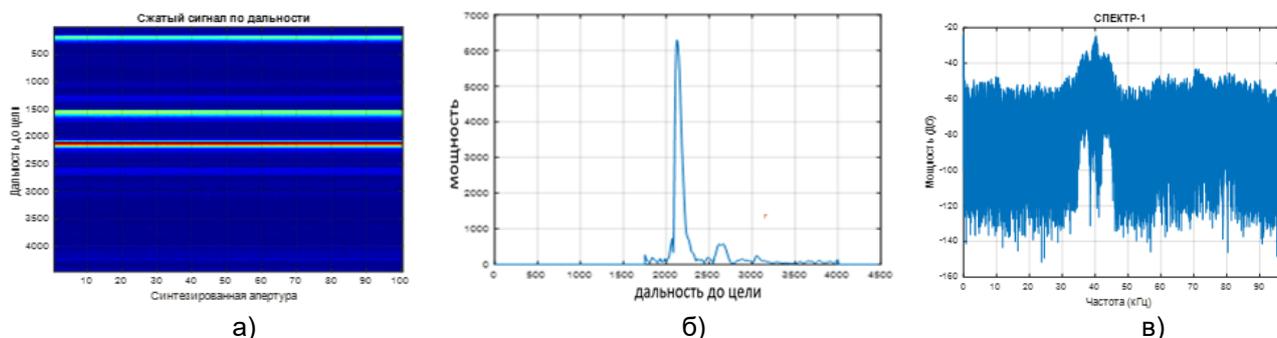


Рисунок 3. Мощность 0 %

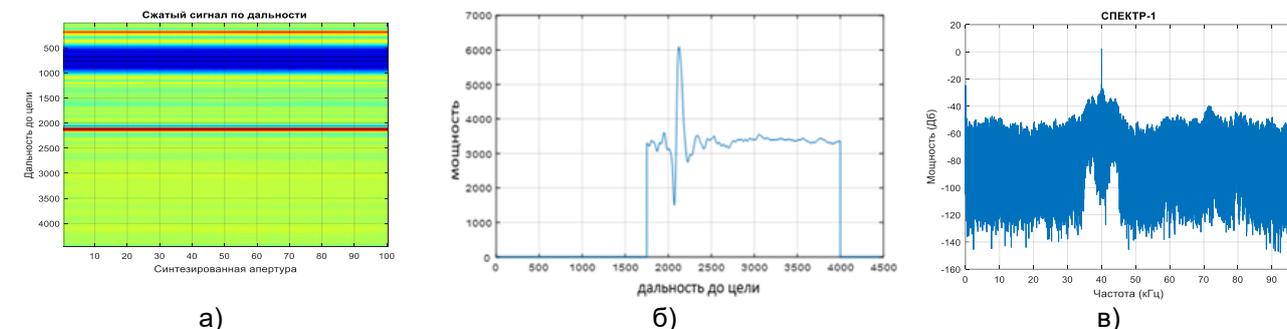


Рисунок 4. Мощность 10 %

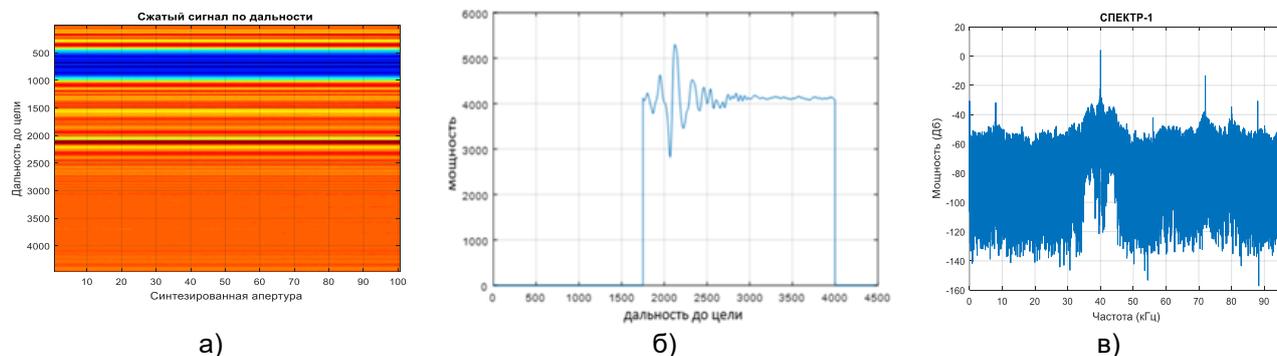


Рисунок 5. Мощность 15 %

При выполнении этапов измерений алгоритма сценария проведения эксперимента формируется набор данных, который показывает также результаты исследований при использовании в качестве помехи более сложную структуру сигнала (рисунки 6-8).

Программное обеспечение УЛС позволяет получить оценку результата путем формирования цветной гистограммы, определяющей зависимость синтезированной апертуры и дальности до цели (рисунки 3а-5а), дальности до цели и приведенных единиц (рисунки 3б-5б) для формирования огибающей частоты передатчика и мощности в приемном тракте (рисунки 3в-5в).

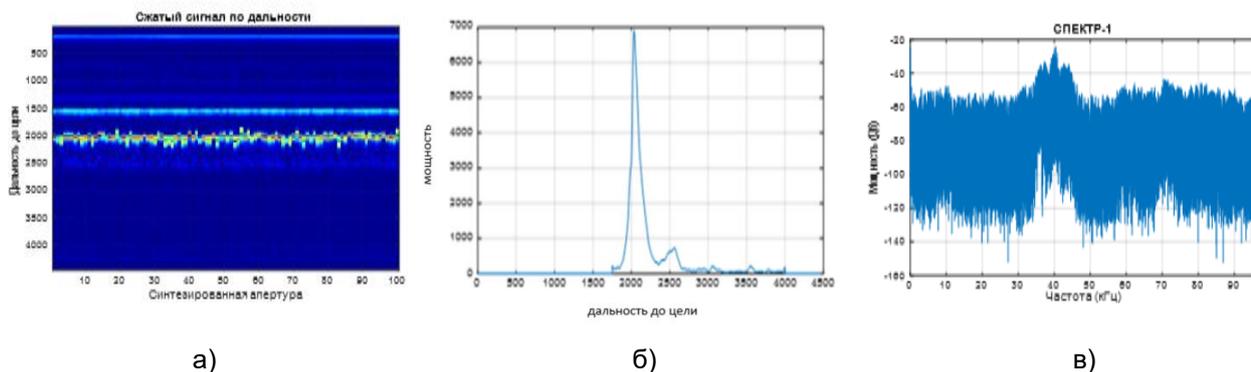


Рисунок 6. Помеха ЛЧМ мощность 20 %

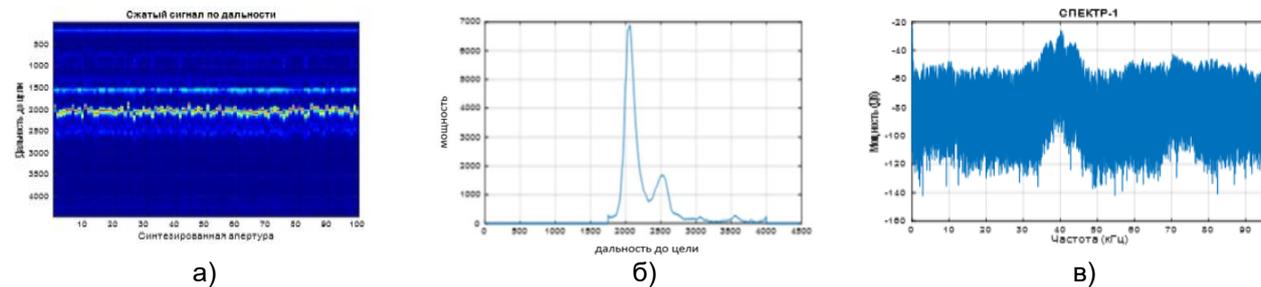


Рисунок 7. Помеха ЛЧМ мощность 60 %

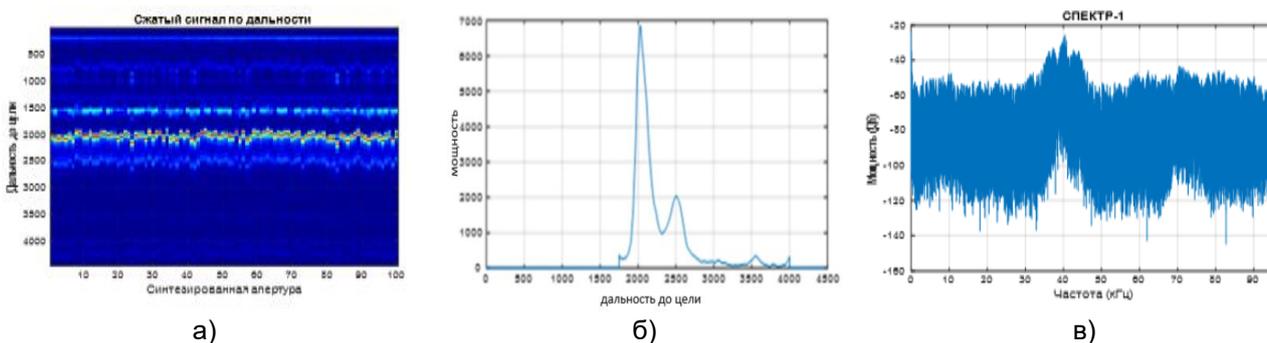


Рисунок 8. Помеха ЛЧМ мощность 60 %

Также исследования показали возможность не только в подавлении полезной информации, но и в имитации ложной цели.

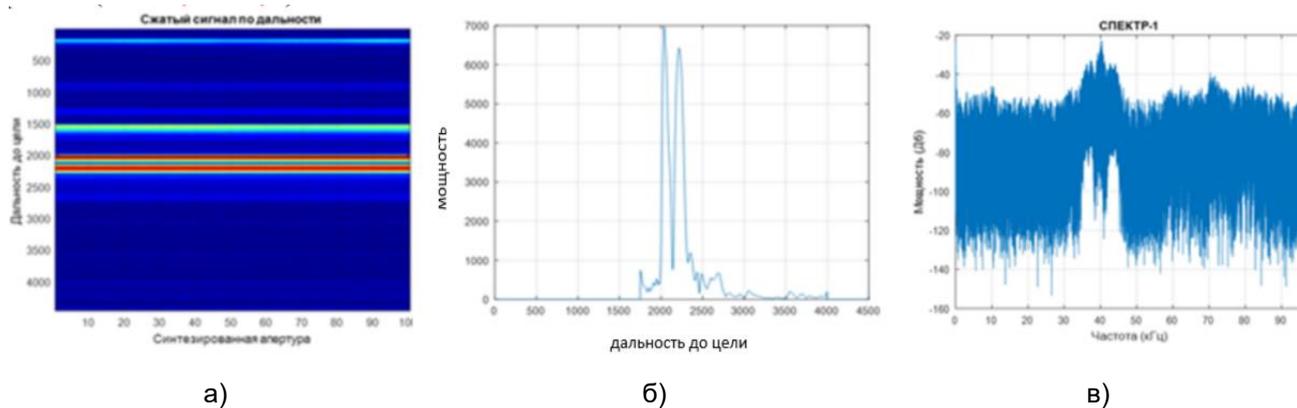


Рисунок 9. Ложная цель

Вывод

Приведенные результаты демонстрируют непосредственное проявление помехового воздействия и его влияния на физические процессы локации при помощи полунатурного моделирования.

Представленные наборы корреляционных связей позволяют предположить о дальнейших направлениях развития тематических исследований в данном направлении, что, конечно, является более доступным предметом и экономически выгодным предметом исследования по сравнению с реальными радиолокационными системами.

Список литературы

1. Козлов А. В., Косынкин А. И., Мороз А. В., Сахно И. В., Пименов В. Ф. Технология и результаты полунатурного моделирования в условиях ультразвукового полигона системы цифровой обработки траекторного сигнала РЛС ОЗП, использующей различные типы сложных широкополосных зондирующих сигналов // Труды XXX Всероссийского симпозиума «Радиолокационное исследование природных сред», 18-19 апреля 2017 г. Вып. 12: в 2-х т. Т. 2. Санкт-Петербург, Военно-космическая академия им. А. Ф. Можайского, 2017. 50-63.

2. Звонарев В. В., Мороз А. В., Шерстюк А. В. Методика оценивания характеристик диаграммы направленности ультразвукового локатора в режиме синтезирования апертуры антенны // Труды Московского авиационного института. 2019. 106. 6-26.

3. Макаренков В. В., Мороз А. В., Сахно И. В., Семёнов А. А. Методика формирования диаграммы направленности и расчета отношения сигнал-шум на выходе синтезированной антенной решетки ультразвукового локационного стенда в условиях помехового воздействия // Вестник метролога. 2021. 3. 28-33.

4. Дворов А. Н., Семёнов А. А. Методика получения значений сигнал-шум на выходе синтезированной антенной решетки ультразвукового стенда при наличии активной помехи // Вестник метролога. 2022. 4. 7-11.

References

1. Kozlov A. V., Kosynkin A. I., Moroz A. V., Sakhno I. V. Tekhnologiya i rezul'taty polunatural'nogo modelirovaniya v usloviyakh ul'trazvukovogo poligona sistemy tsifrovoy obrabotki trayektornogo signala RLS OZP, ispol'zuyushchey razlichnyye tipy slozhnykh

shirokopolosnykh zondiruyushchikh signalov [Technology and results of semi-natural modeling in the conditions of an ultrasonic polygon of the digital processing system of the trajectory signal of the OZP radar using various types of complex broadband probing signals] // Radiolokatsionnoye issledovaniye prirodnykh sred [Proceedings of the 30th All-Russian Symposium "Radar research of natural environments"], April 18–19, 2017: In 2 volumes. Is. 12, vol. 2. St. Petersburg, A. F. Mozhaysky Military-Space Academy, 2017. 50-63.

2. Zvonarev V. V., Moroz A. V., Sherstyuk A. V. Metodika otsenivaniya kharakteristik diagrammy napravlenosti ul'trazvukovogo lokatora v rezhime sintezirovaniya apertury anteny [Methodology for estimating the characteristics of the directional pattern of an ultrasonic locator in the mode of synthesizing the antenna aperture] // Trudy MAI. 2019. 106. 6-26.

3. Makarenkov V. V., Moroz A. V., Sakhno I. V., Semenov A. A. Metodika formirovaniya diagrammy napravlenosti i rascheta otnosheniya signal-shum na vykhode sintezirovannoy antennoy reshetki ul'trazvukovogo lokatsionnogo stenda v usloviyakh pomekhovogo vozdeystviya [The method of forming a directional pattern and calculating the signal-to-noise ratio at the output of a synthesized antenna array of an ultrasonic location stand under interference conditions] // Vestnik Metrologa. 2021. 3. 28-33.

4. Dvorov A. N., Semenov A. A. Metodika polucheniya znacheniy signal-shum na vykhode sintezirovannoy antennoy reshetki ul'trazvukovogo stenda pri nalichii aktivnoy pomekhi [Method of obtaining signal-to-noise values at the output of a synthesized antenna array of an ultrasonic stand in the presence of active interference] // Vestnik Metrologa. 2022. 4. 7-11.

Информация об авторах

Семёнов Александр Александрович – кандидат технических наук, доцент, Военно-космическая академия имени А. Ф. Можайского (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0009-0003-0255-5747, semenov.aleksand@mail.ru

РАДИОФИЗИКА

УДК 536.21

ГРНТИ 29.19.09

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).426-437

Специальность ВАК 1.3.4; 1.3.14

Научная статья

К ОПИСАНИЮ ТЕМПЕРАТУРНО-БАРИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГРАНИТОВ

Аливердиев А. А.^{1,2}, Алиев Р. М.^{1,2}, Амирова А. А.³, Бейбалаев В. Д.^{1,2},
Григорьев Б. А.⁴, Заричняк Ю. П.⁵, Эфендиева М. Р.¹

¹Дагестанский государственный университет (Махачкала, Россия)

²Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН
(Махачкала, Россия)

³Институт физики ДФИЦ РАН (Махачкала, Россия)

⁴ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

⁵Национальный исследовательский университет информационных технологий,
механики и оптики (Санкт-Петербург, Россия)

Аннотация В данной работе обсуждаются результаты проведенных нами комплексных исследований температурно-барических зависимостей эффективной теплопроводности гранитов. Для подробного анализа были выбраны опубликованные экспериментальные результаты температурных и барических зависимостей эффективной теплопроводности ряда гранитов и гранитоидов в диапазонах ~273-900 К и 0.1-1500 МПа, что соответствует параметрам горных пород от поверхностного слоя до глубин более 50 км континентальной коры. Предложено малопараметрическое описание температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности, достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными данными в температурном диапазоне ~273-600 К при условии отсутствия необратимых изменений в образцах в результате термобарического воздействия.

Ключевые слова: теплофизические свойства, эффективная теплопроводность, высокие давления, давление, граниты

Для цитирования: Аливердиев А. А., Алиев Р. М., Амирова А. А., Бейбалаев В. Д., Григорьев Б. А., Заричняк Ю. П., Эфендиева М. Р. К описанию температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности гранитов // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 426-437. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).426-437

Research Article

ON THE DESCRIPTION OF THE TEMPERATURE-BARIC DEPENDENCE OF THE EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY OF GRANITES

Aliverdiev A. A.^{1,2}, Aliyev R. M.^{1,2}, Amirova A. A.³, Beibalaev V. D.^{1,2},
Grigoriev B. A.⁴, Zarichnyak Yu. P.⁵, Efendieva M. R.¹

¹Dagestan State University (Makhachkala, Russia)

²Institute for Geothermal Research and Renewable Energy – Joint Institute for High Temperatures of the
Russian Academy of Sciences (Makhachkala, Russia)

³Amirkhanov Institute of Physics of DSC RAS (Makhachkala, Russia)

⁴Gazprom VNIIGAZ LLC

⁵Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics
(Saint Petersburg, Russia)

Abstract This paper discusses the results of our comprehensive studies of the temperature-baric dependences of the effective thermal conductivity of granites. For a detailed analysis, we selected some

published experimental results of the temperature and pressure dependences of the effective thermal conductivity of a number of granites (as well as granitoids) in the temperature and pressure ranges of ~273–900 K and 0.1–1500 MPa, which corresponds to the parameters of rocks from the surface layer to depths of more than 50 km of the continental crust. A low-parametric description of the temperature-baric dependence of the effective thermal conductivity is proposed, which is in good agreement with the experimental data, at least in the temperature range of ~273–600 K, in the absence of irreversible changes in the samples as a result of the thermobaric effect.

Keywords: thermophysical properties, effective thermal conductivity, high pressures, pressure, granites

For citation: Aliverdiev A. A., Aliyev R. M., Amirova A. A., Beibalaev V. D., Grigoriev B. A., Zarichnyak Yu. P., Efendieva M. R. On the description of the temperature-baric dependence of the effective thermal conductivity of granites // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 426-437. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).426-437

Введение

В зарубежных и отечественных обзорных работах по возобновляемым источникам энергии [1-4] наряду с уже активно развивающимися ветровыми и солнечными электростанциями в число перспективных включены геотермальные и петротермальные, позволяющие извлекать тепловую энергию из глубин земной коры. Масштабы возможного извлечения тепловой энергии определяются технологически освоенными горизонтами бурения (3–10 км в настоящее время), перспективами более глубокого бурения, распределением температуры и тепловых потоков в земной коре и теплопроводностью пород земной коры при возрастающими по глубине температурами и давлением.

Наиболее распространенные в континентальной земной коре кислые полнокристаллические магматические горные породы – граниты, которые представляют собой естественные неоднородные материалы с достаточно сложной структурой, в состав которой входят кварц, калиевый полевой шпат, кислый плагиоклаз, слюда и другие незначительные включения. Исследование их теплофизических свойств в условиях естественного залегания является актуальной задачей для оценок и количественного моделирования температурных полей призабойных зон [5, 6], так и естественных геодинамических процессов, включая магматизм, метаморфизм и землетрясения, происходящие в земной коре, тепловую эволюции Земли и т. д. [7-10].

За последние несколько десятилетий были разработаны различные экспериментальные подходы для измерения термических свойств горных пород и минералов при высоких температурах и давлениях. Тем не менее, на сегодняшний день исследования совместного воздействия высокой температуры и давления на термические свойства гранитов остаются немногочисленными во всём диапазоне, характерном для земной коры и верхней границы мантии [11].

Построению модели теплопроводности гранитов и гранитоидов в условиях естественного залегания на основе анализа экспериментальных зависимостей и посвящена настоящая работа.

Образцы и эксперимент

Для анализа были использованы опубликованные экспериментальные результаты температурных и барических зависимостей эффективной теплопроводности ряда гранитов и гранитоидов в температурном и барическом диапазонах ~ 273 - 900 К и $0,1$ - 1500 МПа. Перекрытие диапазонов различных экспериментальных методик делает возможным непосредственное сравнение результатов и обобщение выводов.

Для образца 1 (гранит, м/р р. Дагестан, глубина залегания 3020 - 3090 м, плотность $3,2$ г/см³, пористость 1 %) и образца 2 (гранит, м/р Кольский п/о, поверхностные отложения, плотность $2,54$ г/см³, пористость 1 - 2 %) данные взяты из [12]. Исследования теплопроводности для них проводились абсолютным стационарным методом плоского слоя на установке, которая позволяла производить измерения при гидростатическом давлении до 400 МПа в диапазоне температур 273 - 523 К [13]. Передающей давление средой служил газ аргон. Предварительно проводилась подготовка образцов путём их просушивания в термостате при температуре 10^5 °С в течение 8 - 10 часов и последующие взвешивания на аналитических весах с точностью до 10^{-3} г.

Данные по образцу гримзельского гранита (плотность 2.55 г/см³) взяты из [14]. Тепловые свойства измерялись методом лазерной вспышки. Измерения проводились при нагреве до 500 °С и далее при охлаждении до комнатной температуры.

Данные по образцам гранитоидов 4 (сиеногранит) и 5 (монцогранит) взяты из [11]. Плотность образцов составляла около $2,7$ г/см³. Образцы также исследовались методом лазерной вспышки. Предварительно образцы очищались в ацетоне и этаноле с использованием ультразвуковой очистки и высушивались в вакуумной печи при 473 К в течение 24 часов для удаления возможной абсорбированной воды. Эксперименты при высоком давлении проводились в Институте геохимии Китайской академии наук на установке YJ-3000t с шестью наковальнями из карбида вольфрама. В качестве среды, передающей давление, и нагревателя использовались пирофиллитовый куб и графитовая втулка соответственно. Перед экспериментами под высоким давлением пирофиллитовый куб и другие детали предварительно нагревали до 1173 К для удаления абсорбированной воды.

Данные по образцу 8 (гранит из Вестерли, Род-Айленд, плотность $2,60$ г/см³, пористость 2 %) взяты из [15]. Для создания высокого давления использовалась кубическая наковальня клинового типа.

Кроме того, анализировались экспериментальные зависимости эффективной теплопроводности гранитов [16, 17 и др.].

Результаты и обсуждение

Как показано в [18-20], температурная зависимость большинства естественных и искусственных композитных материалов при фиксированном давлении достаточно хорошо описывается степенным законом:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, P) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n(P)}. \quad (1)$$

Для описания температурно-барической зависимости нами было предложено:

$$\lambda(T, P) = \lambda_0 \cdot (1 + \delta_{T_0}(P)) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_0 \cdot (1 - \nu(P))}. \quad (2)$$

Такое представление позволяет выделить всего две опорные величины $n_0 = n(0)$ и $\lambda_0 = \lambda(T_0, 0)$, и две безразмерные барические функции $\nu(P)$ и $\delta_{T_0}(P)$. Коэффициенты $\nu(P)$ и n_0 зависят от давления и не зависят от выбора температуры T_0 , в то время как $\delta_{T_0}(P)$ параметрически зависит от выбранной для привязки температуры T_0 .

На рисунке 1 представлены экспериментальные температурные зависимости эффективной теплопроводности образцов 1-4, для давлений 0,1 МПа (атмосферного) и 400 МПа для 1 и 2 [12], для давления 0.1 МПа для образца 3 при нагреве (сплошные символы) и последующем охлаждении (открытые символы) [14] и для давления 500 МПа для образца [11]. Вместе с экспериментальными данными представлены пунктирные линии, полученные согласно аппроксимации экспериментальных точек степенным законом (1) с коэффициентами, найденными методом наименьших квадратов.

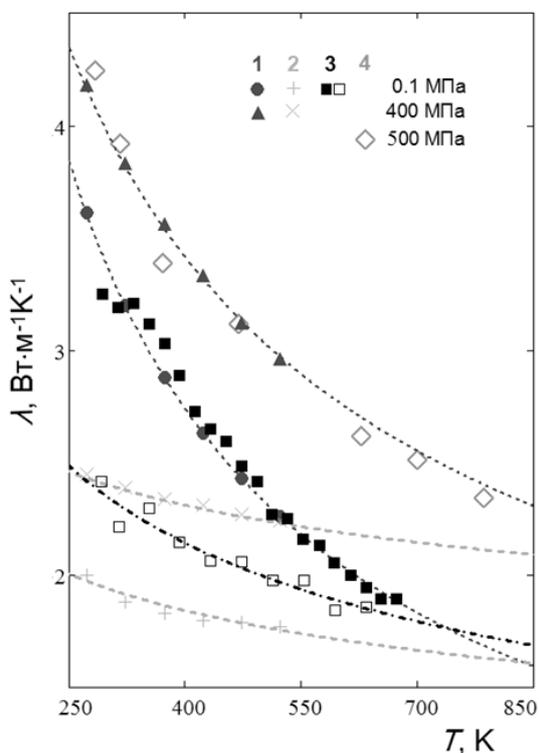


Рисунок 1. Зависимость эффективной теплопроводности от температуры: на изобаре 0.1 МПа (образцы 1-3), 400 МПа (1, 2) и 500 МПа (образец 4)

При атмосферном давлении ход температурной зависимости эффективной теплопроводности для образца 3 при нагревании почти совпал с данными по первому образцу. Однако для образца 3 авторы [14] обнаружили эффект термической модификации образца при достижении температуры порядка 700 К. Обратный ход зависимости эффективной теплопроводности, снятый при охлаждении, также блестяще описывается степенным законом (1), но имеет другой степенной коэффициент n , что говорит о существенной модификации образца.

В [14] данный эффект объяснялся образованием трещин из-за высокой термической нагрузки. Такое объяснение находит подтверждение и в выводах работ [21, 22], в которых тепловые свойства гранитов измерялись на образцах после нагрева до различных фиксированных температур и последующего охлаждения до комнатной температуры. В результате было установлено, что с повышением предельной температуры нагрева теплопроводность и температуропроводность постепенно уменьшаются, но удельная теплоемкость постепенно увеличивается. При этом в температурных диапазонах 475-575 К и 775-875 К имеет место наиболее быстрое изменение всех обозначенных тепловых параметров. Причём в диапазоне 775-875 К проявляются наиболее существенные изменения. Фотографии подвергшихся тепловой обработке образцов подтвердили предположение, что изменения тепловых параметров обусловлены возникновением, расширением и соединением трещин. Между 900 К и 1150 К размеры и характер трещин не сильно меняются, но их количество и связность постепенно увеличивается. При более высоких температурах на поверхности кристалла появляются явные признаки плавления, что свидетельствует о термическом повреждении образцов.

С другой стороны, трещинообразование очень сильно зависит не только от достигнутых температур, но и от скорости нагрева и остывания, повторяемости действий, а также приложенного давления. В частности, для α - β -перехода кварца, где его обычная форма с тригональной симметрией обратимо переходит в форму с гексагональной симметрией, температура перехода составляет 845 К при атмосферном давлении и возрастает до 945 К при 375 МПа [21]. В работе [11], показано, что несмотря на достижение достаточно высоких температур (более 850 К), эффект образования и расширения трещин при приложенных высоких давлениях практически не выражен.

В свою очередь, ход температурной зависимости эффективной теплопроводности для образца 4 при 500 МПа (открытые ромбы на рисунке 1) практически совпал с зависимостью для первого образца при 400 МПа (закрытые треугольники на рисунке 1).

В таблице 1 представлена итоговая информация по температурным зависимостям исследуемых образцов с коэффициентами, найденными методом наименьших квадратов.

Таблица 1. Значения эффективной теплопроводности при 300 К и показателя n для образцов

| № | 0.1 МПа | | 500 МПа | | Примечание, ссылка |
|----|-------------|---------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------|--------------------|
| | n | λ (300 К) Вт м ⁻¹ К ⁻¹ | n | λ (300 К) Вт м ⁻¹ К ⁻¹ | |
| 1. | -0.72 | 3.37 | -0.53 (*) | 4.01 (*) | [12] |
| 2. | -0.18 | 1.94 | -0.12 (*) | 2.51 (*) | [12] |
| 3. | -0.73 | 3.42 | - | - | (нагрев) [14] |
| 3. | -0.32 | 2.35 | - | - | (охлаждение) [14] |
| 4. | - | - | -0.53 | 3.97 | сиеногранит [11] |
| 5. | - | - | -0.44 | 3.33 | монцогранит [11] |
| 6. | ~ -0.79 (*) | 3.21 | -0.56 (*) | 3.80 (*) | [15] |

Значения со знаком (*) получены экстраполяцией.

Как было показано в [12], зависимости $\nu(P)$ и $\delta_{T_0}(P)$ для большинства образцов гранитов существенно нелинейны, и достаточно сильно коррелированы между собой. Более того при надлежащим образом выбранной фиксированной температуре $T_0 \approx 455 \text{ К} \pm 20 \text{ К}$ могут быть представлены одним выражением:

$$\nu(P) = \delta_{T_0}(P) = \frac{\beta \left(\frac{P}{P_0^*} \right)}{1 + \frac{P}{P_0^*}}, \quad (3)$$

где величина β имеет физический смысл отношения предельной теплопроводности к теплопроводности при нулевом давлении, а P_0^* – константа, имеющая размерность давления и определяющая нелинейность зависимости.

Анализ зависимости эффективной теплопроводности от температуры и давления позволили установить корреляцию между λ_0 и n_0 (см. таблицу 1), и представить выражение (2) в виде:

$$\lambda(T, P) = \lambda_0 \cdot (1 + \delta(P)) \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-N \cdot \chi \cdot (1 - \delta(P))}, \quad (4)$$

$$\delta(P) = A \cdot P \frac{1 + D \cdot \chi}{P_0 + D \cdot P \cdot \chi}, \quad (5)$$

$$\chi = \frac{\lambda_0}{\lambda_0^*} - 1, \quad (6)$$

где λ_0 – значение эффективной теплопроводности при $T_0 = 455 \text{ К}$ и атмосферном давлении.

Установлено, что для всех изученных гранитов имеющиеся экспериментальные данные с отклонением, не превышающим экспериментальную погрешность, описываются уравнением (4) с использованием одних и тех же эмпирических параметров $P_0 = 445 \text{ МПа}$, $\lambda_0^* = 1,64 \text{ Вт/(м·К)}$, $A = 0,29$, $N = 1,6$, $D = 1$. Тем самым температурно-барическая зависимость становится функцией одного аргумента – значением эффективной теплопроводности при $T_0 = 455 \text{ К}$. В свою очередь, связь между значениями эффективной теплопроводности при $T_0 = 455 \text{ К}$ (λ_0) и при 300 К при атмосферном давлении табулируется посредством (4). Таким

образом, знание значения эффективной теплопроводности гранита при атмосферном давлении и комнатной температуре даёт возможность прогнозировать её температурно-барическую зависимость в достаточно широком диапазоне температур и давлений.

В [15] для образца 6 не представлено температурной зависимости эффективной теплопроводности при атмосферном давлении, но присутствуют две зависимости, имеются две изобары при давлениях 400 МПа и 1000 МПа, а также изотерма. Это позволило провести первичную оценку полной температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности образца согласно (4). Как следует из рисунка 2, экспериментальные данные хорошо совпадают с расчётными. На рисунке 3 представлены экспериментальные барические зависимости для образцов 1, 4-6. Пунктирные линии представляют аппроксимации внутри экспериментальных диапазонов. Все экспериментальные точки оказались лежащими на расчетных кривых в пределах экспериментальной погрешности, что делает такой подход обоснованным и позволяет надеяться на хорошие экстраполяционные возможности (4).

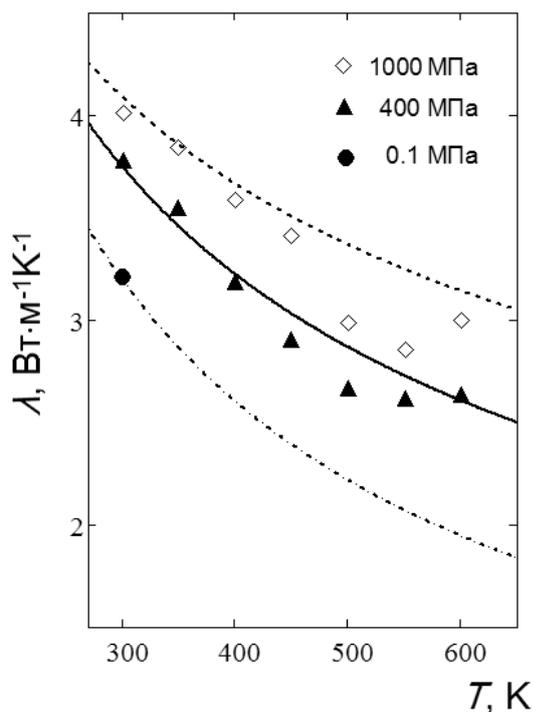


Рисунок 2. Температурные зависимости эффективной теплопроводности образца 6 на изобарах 0.1 МПа, 400 МПа и 1000 МПа

К сожалению, отсутствие данных по эффективной теплопроводности при атмосферном давлении для образцов гранитоидов 4, 5 не позволяют выполнить их анализ согласно уравнению (4). Кроме того, следует отметить, что полученные коэффициенты нельзя рассматривать как универсальные, и границы применимости данного подхода ещё требуют изучения. Тем не менее, на рисунке 3 представлена возможная аппроксимация барических зависимостей согласно (4)-(6). Для лучшего

описания имеющихся температурных зависимостей (см. рисунок 4) для монцогранита (образец 5) применялся параметр $A=0,22$, остальные параметры уравнений (4)-(6) использовались те же, что и для гранитов 1, 2 и 6. Значение λ_0 при построении зависимостей, представленных на рисунке 3, для гранитоидов 4 и 5 подбиралось для лучшего описания имеющихся температурных зависимостей. Для образца 4 в [11] такая зависимость представлена только для $P=500$ МПа и барическая зависимость, представленная на рисунке 3, построена с использованием тех же параметров, что для гранитов 1, 2 и 6. Для гранитов 1, 2 и 6 значение λ_0 варьировалось в пределах 3 % отклонения от экспериментальных значений, представленных в таблице 1.

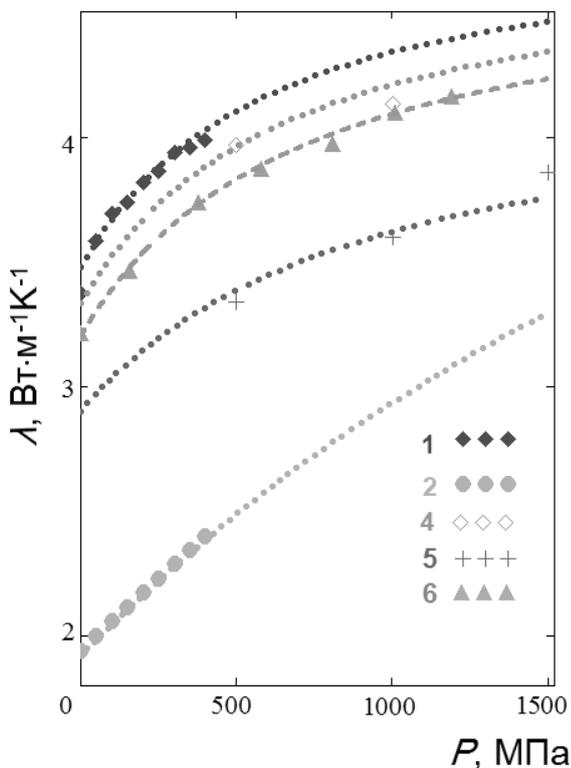


Рисунок 3. Зависимости эффективной теплопроводности для образцов 1,2, 4-6 на изотермах 300 К

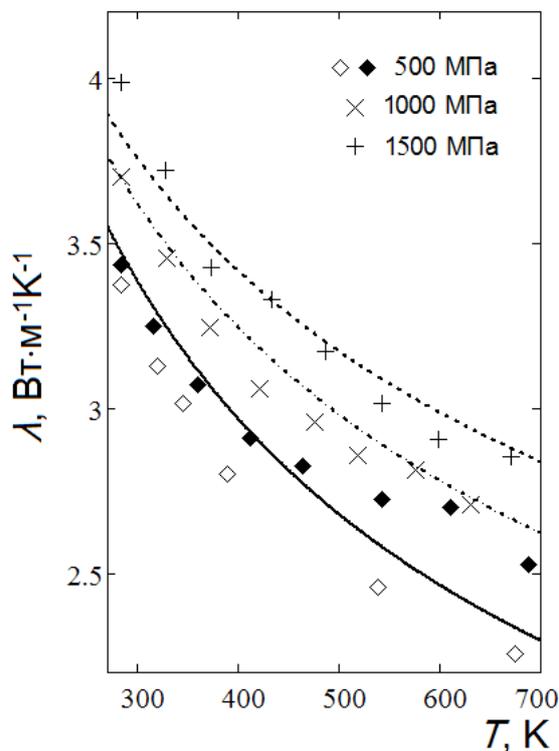


Рисунок 4. Зависимости эффективной теплопроводности для образца 5 на изобарах 500 МПа, 1000 МПа и 1500 МПа (открытые и закрытые символы – результаты двух измерений при одном давлении 500 МПа)

Уточнение величины и вариации найденных коэффициентов в зависимости от состава и других факторов возможно при условии постановки и проведения соответствующих широкомасштабных исследований.

Заключение

Установлено, что знание значения эффективной теплопроводности гранитов при атмосферном давлении и комнатной температуре даёт возможность прогнозировать её температурно-барическую зависимость в достаточно широком

диапазоне температур и давлений. Несмотря на то, что оценка границ применимости предложенного метода расчета эффективной теплопроводности ограничена как в температурно-барическом диапазоне, так и по составу пород, и требует для уточнения дополнительных экспериментальных исследований, полученные результаты могут найти широкое практическое применение, по меньшей мере, в первичных оценках.

Список литературы

1. IRENA (2023): Renewable energy statistics 2023 / International Renewable Energy Agency. Abu Dhabi, 2023. 69 p. Available at: https://www.developmentaid.org/api/frontend/cms/file/2023/03/IRENA_RE_Capacity_Statistics_2023.pdf
2. Energy Technology Perspectives 2023 // Report of International Energy Agency. France by IEA, 2023. 459 p. Available at: https://www.developmentaid.org/api/frontend/cms/file/2023/01/EnergyTechnologyPerspectives2023_compressed-1.pdf
3. Алексеенко С. В., Маркович Д. М. Комплексный научно-технический проект полного инновационного цикла (КНТП) «Технологии геотермальной энергетики» – Новосибирск, ИТ СО РАН, 2022.
4. Гусаров В. А., Писарев Д. Ю., Гусарова Е. В. Концепция развития петротермальных тепловых электростанций // Электротехнологии и электрооборудование в АПК. 2021. 68, 1(42). 44-49. DOI: 10.22314/2658-4859-2021-68-1-44-49
5. Norden B., Förster A., Förste H.-J., Fuchs S. Temperature and pressure corrections applied to rock thermal conductivity: impact on subsurface temperature prognosis and heat-flow determination in geothermal exploration // Geothermal Energy. 2020. 8(1). 1-19. DOI: 10.1186/s40517-020-0157-0
6. Miranda M. M., Márquez M. I. V., Raymond J., Dezayes C. A numerical approach to infer terrestrial heat flux from shallow temperature profiles in remote northern regions // Geothermics. 2021. 93. 102064. DOI: 10.1016/j.geothermics.2021.102064
7. Furlong K. P., Chapman D. S. Heat flow, heat generation, and the thermal state of the lithosphere // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2013. 41(1). 385-410. DOI: 10.1146/annurev.earth.031208.100051
8. Annen C., Blundy J. D., Sparks R. S. J. The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones // Journal of Petrology. 2005. 47(3). 505-539. DOI: 10.1093/petrology/egi084
9. Nabelek P. I., Whittington A. G., Hofmeister A. M. Strain heating as a mechanism for partial melting and ultrahigh temperature metamorphism in convergent orogens: Implications of temperature dependent thermal diffusivity and rheology // Journal of Geophysical Research. 2010. 115(B12). B12417. DOI: 10.1029/2010JB007727
10. Whittington A. G., Hofmeister A. M., Nabelek P. I. Temperature-dependent thermal diffusivity of the Earth's crust and implications for magmatism // Nature. 2009. 458. 319-321. DOI: 10.1038/nature07818
11. Huangfei F., Baohua Z., Jianhua G., Zili X., Shuangmeng Z., Shuang M. S., Heping L. Thermal diffusivity and thermal conductivity of granitoids at 283–988 K and 0.3–1.5 GPa // American Mineralogist. 2019. 104(11). 1533-1545. DOI: 10.2138/am-2019-7099
12. Emirov S., Aliverdiev A., Beybalaev V., Amirova A. On the temperature and pressure dependences of the effective thermal conductivity of granites // Thermal Science. 2021. 25, 4(A). 2493-2501. DOI: 10.2298/TSCI200408176E

13. Emirov S. N., Aliverdiev A. A., Zarichnyak Y. P., Emirov R. M. Studies of the Effective Thermal Conductivity of Sandstone Under High Pressure and Temperature // *Rock Mechanics Rock Engineering*. 2021. 54(6). 3165-3174. DOI: 10.1007/s00603-020-02353-3
14. Kant M. A., Ammann J., Rossi E., Madonna C., Höser D., Rudolf von Rohr P. Thermal properties of Central Aare granite for temperatures up to 500 C: Irreversible changes due to thermal crack formation // *Geophysical Research Letters*. 2017. 44(2). 771-776. DOI: 10.1002/2016GL070990
15. Horai K., Susaki J. The effect of pressure on the thermal conductivity of silicate rocks up to 12 kbar // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1989. 55. 292-305. DOI: 10.1016/0031-9201(89)90077-0
16. Miao S. Q., Li H. P., Chen G. Temperature Dependence of Thermal Diffusivity, Specific Heat Capacity, and Thermal Conductivity for Several Types of Rocks // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. 115(2). 1057-1063. DOI: 10.1007/s10973-013-3427-2
17. Miranda M. M., Matos C. R., Rodrigues N. V., Pereira A. J. S. C., Costa J. J. Effect of Temperature on the Thermal Conductivity of a Granite with High Heat Production from Central Portugal // *Journal of Iberian Geology*. 2019. 45(1). 147-161. DOI: 10.1007/s41513-018-0096-9
18. Emirov S. N., Beybalaev V. D., Amirova A. A., Ibragimov A. I., Aliverdiev A. A. Thermal Conductivity Temperature-Pressure Dependence of Rocks and Ceramics // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. 1172. 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/1172/1/012006
19. Aliverdiev A. A., Grigoriev B. A., Aliev R. A., Zarichnyak Yu. P., Beybalaev V. D., Amirova A. A. Temperaturno-baricheskiye zavisimosti effektivnoy teploprovodnosti gornykh porod razlichnoy uporyadochennosti [Temperature-baric dependences of the effective thermal conductivity of rocks of various ordering] // *Vesti Gazovoy Nauki*. 2021. 4(49). 54-59.
20. Emirov S. N., Aliev R. M., Amirova A. A., Aliverdiev A. A., Beybalaev V. D., Grigoriev B. A., Zarichnyak Y. P. Temperature-baric dependence of the effective thermal conductivity of amorphous and polycrystalline rocks // *Materials Today: Proceedings*. 2022. 66(3). 866-870. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.495
21. Sun Q., Zhang W., Zhu Y., Huang Z. Effect of high temperatures on the thermal properties of granite // *Rock Mechanics Rock Engineering*. 2019. 52. 2691-2699. DOI: 10.1007/s00603-019-1733-0
22. Zhao X. G., Zhao Z. G., Guo Z., Cai M., Li X., Li P. F., Cheng L., Wang J. Influence of Thermal Treatment on the Thermal Conductivity of Beishan Granite // *Rock Mechanics and Rock Engineering*. 2018. 51(7). 2055-2074. DOI: 10.1007/s00603-018-1479-0

References

1. IRENA (2023): Renewable energy statistics 2023 / International Renewable Energy Agency. Abu Dhabi, 2023. 69 p. Available at: https://www.developmentaid.org/api/frontend/cms/file/2023/03/IRENA_RE_Capacity_Statistics_2023.pdf
2. Energy Technology Perspectives 2023 // Report of International Energy Agency. France by IEA, 2023. 459 p. Available at: https://www.developmentaid.org/api/frontend/cms/file/2023/01/EnergyTechnologyPerspectives2023_compressed-1.pdf

3. Alekseenko S. V., Markovich D. M. Kompleksnyy nauchno-tekhnicheskiy proyekt polnogo innovatsionnogo tsikla (KNTP) «Tekhnologii geotermal'noy energetiki» [Integrated scientific and technical project of the full innovation cycle (ISTP) "Technologies of geothermal energy"]. Novosibirsk: Kutateladze Institute of Thermophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2022.
4. Gusarov V. A., Pisarev D. Yu., Gusarova E. V. Kontseptsiya razvitiya petrotermal'nykh teplovykh elektrostantsiy [The concept of development of petrothermal thermal power plants] // *Elektrotekhnologii i elektrooborudovanie v APK*. 2021. 68, 1(42). 44-49. DOI: 10.22314/2658-4859-2021-68-1-44-49
5. Norden B., Förster A., Förste H.-J., Fuchs S. Temperature and pressure corrections applied to rock thermal conductivity: impact on subsurface temperature prognosis and heat-flow determination in geothermal exploration // *Geothermal Energy*. 2020. 8(1). 1-19. DOI: 10.1186/s40517-020-0157-0
6. Miranda M. M., Márquez M. I. V., Raymond J., Dezayes C. A numerical approach to infer terrestrial heat flux from shallow temperature profiles in remote northern regions // *Geothermics*. 2021. 93. 102064. DOI: 10.1016/j.geothermics.2021.102064
7. Furlong K. P., Chapman D. S. Heat flow, heat generation, and the thermal state of the lithosphere // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2013. 41(1). 385-410. DOI: 10.1146/annurev.earth.031208.100051
8. Annen C., Blundy J. D., Sparks R. S. J. The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones // *Journal of Petrology*. 2005. 47(3). 505-539. DOI: 10.1093/petrology/egi084
9. Nabelek P. I., Whittington A. G., Hofmeister A. M. Strain heating as a mechanism for partial melting and ultrahigh temperature metamorphism in convergent orogens: Implications of temperature dependent thermal diffusivity and rheology // *Journal of Geophysical Research*. 2010. 115(B12). B12417. DOI: 10.1029/2010JB007727
10. Whittington A. G., Hofmeister A. M., Nabelek P. I. Temperature-dependent thermal diffusivity of the Earth's crust and implications for magmatism // *Nature*. 2009. 458. 319-321. DOI: 10.1038/nature07818
11. Huangfei F., Baohua Z., Jianhua G., Zili X., Shuangmeng Z., Shuang M. S., Heping L. Thermal diffusivity and thermal conductivity of granitoids at 283–988 K and 0.3–1.5 GPa // *American Mineralogist*. 2019. 104(11). 1533-1545. DOI: 10.2138/am-2019-7099
12. Emirov S., Aliverdiev A., Beybalaev V., Amirova A. On the temperature and pressure dependences of the effective thermal conductivity of granites // *Thermal Science*. 2021. 25, 4(A). 2493-2501. DOI: 10.2298/TSCI200408176E
13. Emirov S. N., Aliverdiev A. A., Zarichnyak Y. P., Emirov R. M. Studies of the Effective Thermal Conductivity of Sandstone Under High Pressure and Temperature // *Rock Mechanics Rock Engineering*. 2021. 54(6). 3165-3174. DOI: 10.1007/s00603-020-02353-3
14. Kant M. A., Ammann J., Rossi E., Madonna C., Höser D., Rudolf von Rohr P. Thermal properties of Central Aare granite for temperatures up to 500 C: Irreversible changes due to thermal crack formation // *Geophysical Research Letters*. 2017. 44(2). 771-776. DOI: 10.1002/2016GL070990
15. Horai K., Susaki J. The effect of pressure on the thermal conductivity of silicate rocks up to 12 kbar // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1989. 55. 292-305. DOI: 10.1016/0031-9201(89)90077-0
16. Miao S. Q., Li H. P., Chen G. Temperature Dependence of Thermal Diffusivity, Specific Heat Capacity, and Thermal Conductivity for Several Types of Rocks // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. 115(2). 1057-1063. DOI: 10.1007/s10973-013-3427-2

17. Miranda M. M., Matos C. R., Rodrigues N. V., Pereira A. J. S. C., Costa J. J. Effect of Temperature on the Thermal Conductivity of a Granite with High Heat Production from Central Portugal // Journal of Iberian Geology. 2019. 45(1). 147-161. DOI: 10.1007/s41513-018-0096-9

18. Emirov S. N., Beybalaev V. D., Amirova A. A., Ibragimov A. I., Aliverdiev A. A. Thermal Conductivity Temperature-Pressure Dependence of Rocks and Ceramics // Journal of Physics: Conference Series. 2019. 1172. 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/1172/1/012006

19. Aliverdiev A. A., Grigoriev B. A., Aliev R. A., Zarichnyak Yu. P., Beybalaev V. D., Amirova A. A. Temperaturno-baricheskiye zavisimosti effektivnoy teploprovodnosti gornykh porod razlichnoy uporyadochennosti [Temperature-baric dependences of the effective thermal conductivity of rocks of various ordering] // Vesti Gazovoy Nauki. 2021. 4(49). 54-59.

20. Emirov S. N., Aliev R. M., Amirova A. A., Aliverdiev A. A., Beybalaev V. D., Grigoriev B. A., Zarichnyak Y. P. Temperature-baric dependence of the effective thermal conductivity of amorphous and polycrystalline rocks // Materials Today: Proceedings. 2022. 66(3). 866-870. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.495

21. Sun Q., Zhang W., Zhu Y., Huang Z. Effect of high temperatures on the thermal properties of granite // Rock Mechanics Rock Engineering. 2019. 52. 2691-2699. DOI: 10.1007/s00603-019-1733-0

22. Zhao X. G., Zhao Z. G., Guo Z., Cai M., Li X., Li P. F., Cheng L., Wang J. Influence of Thermal Treatment on the Thermal Conductivity of Beishan Granite // Rock Mechanics and Rock Engineering. 2018. 51(7). 2055-2074. DOI: 10.1007/s00603-018-1479-0

Информация об авторах

Аливердиев Абутраб Александрович – доктор физико-математических наук, доцент, профессор, Дагестанский государственный университет (Махачкала, Россия); главный научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН (Махачкала, Россия), ORCID: 0000-0003-1650-3633, aliverdi@mail.ru

Алиев Расул Магомедович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, Дагестанский государственный университет (Махачкала, Россия); главный научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН (Махачкала, Россия), ORCID: 0000-0002-3061-4121, geoprotooo@yandex.ru

Амирова Анисе Александровна – инженер-исследователь, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН (Махачкала, Россия), ORCID: 0000-0001-9630-4487, anise65@mail.ru

Бейбалаев Ветлугин Джабраилович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент, Дагестанский государственный университет (Махачкала, Россия); старший научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН (Махачкала, Россия), ORCID: 0000-0002-4881-9264, kasprij_03@mail.ru

Григорьев Борис Афанасьевич – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, начальник Отдела ученого совета, ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (Развилка, Россия), ORCID: 0000-0002-8691-6962, B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru

Заричняк Юрий Петрович – доктор физико-математических наук, профессор, старший научный сотрудник, доцент, Национальный исследовательский Университет информационных технологий, механики и оптики (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-8713-3583, zarich4@gmail.com

Эфендиева Марият Рамзесовна – студентка, Дагестанский государственный университет (Махачкала, Россия), ORCID: 0009-0001-5746-5330, mari5007ef@gmail.com

РАДИОФИЗИКА

УДК 536.24:622.241

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).438-445

ГРНТИ 29.19.09+52.47.17

Специальность ВАК 1.3.4; 1.2.2

Научная статья

АСИМПТОТИКА ПРОГРЕВА ГОРНЫХ ПОРОД ДОБЫЧНОЙ СКВАЖИНОЙ

Алишаев М. Г.¹, Аливердиев А. А.^{1,2}, Бейбалаев В. Д.^{1,2}

¹*Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН
(Махачкала, Россия)*

²*Дагестанского государственного университета (Махачкала, Россия)*

Аннотация Получено асимптотическое решение методом интегральных соотношений задачи разогрева горной породы для эксплуатируемой в установившемся режиме добычной скважины. В подземной гидравлике и добыче нефти такого рода асимптотики широко используются для практических оценок температурных профилей по стволу скважины и температуры на устье. Предложена единая формула для оттока (притока) тепла в горную породу, которая используется для оценок потерь тепла из ствола скважины и профиля температуры по стволу по истечению начального периода, после выхода на установившийся режим.

Ключевые слова: горные породы, нагнетание воды, теплопередача

Для цитирования: Алишаев М. Г., Аливердиев А. А., Бейбалаев В. Д. Асимптотика прогрева горных пород добычной скважиной // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 438-445. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).438-445

Research Article

ASYMPTOTICS OF HEATING OF ROCKS BY A PRODUCTION WELL

Alishaev M. G.¹, Aliverdiev A. A.^{1,2}, Beibalaev V. D.^{1,2}

¹*Institute for Geothermal Research and Renewable Energy – Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (Makhachkala, Russia)*

²*Dagestan State University (Makhachkala, Russia)*

Abstract An asymptotic solution has been obtained by the method of integral relations of the problem of rock heating for the case of a production well operated in a steady state. In underground hydraulics and oil production, such asymptotics are widely used for practical estimates of temperature profiles along the wellbore and temperature at the wellhead. A unified formula for the outflow (inflow) of heat into the rock is proposed, which is used to estimate heat losses from the wellbore and the temperature profile along the wellbore after the initial period, after reaching the steady state.

Keywords: rocks, water injection, heat transfer

For citation: Alishaev M. G., Aliverdiev A. A., Beibalaev V. D. Asymptotics of heating of rocks by a production well // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 438-445. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).438-445

Введение

Добыча нефти, газа и термальной воды, как правило, происходит со значительных глубин, порядка 2-5 км. На таких глубинах горные породы и содержащаяся в проницаемых пластах нефть, вода и газ прогреты до температур

пород, примерно до 70-160 °С. Горячий поток вверх по скважине нефти, газа, добываемой термальной воды прогревает горную породу вокруг скважины на всём протяжении ствола, однако распространение тепла в поперечном горизонтальном направлении за длительное время измеряется лишь десятками метров из-за малых значений теплопроводности горной породы и малого радиуса скважины.

Внешний радиус колонны скважины R_c обычно около 0,1 м и менее. При глубине несколько тысяч метров отношение горизонтального размера к вертикальному размеру имеет порядок 10^{-4} . При таком соотношении размеров вертикальным потоком тепла можно пренебречь по сравнению с горизонтальным потоком, т. е. можно считать, что распространение температурных возмущений от скважины происходит только в горизонтальном направлении. Вертикальные изменения определяют наслоение и наложение множества решений плоских задач.

Основная часть

Ось скважины примем за вертикальную координатную ось Oz , направим её вверх от забоя. Задачу распространения температуры в однородном горном массиве можно считать плоской для каждого фиксированного значения z и описать её уравнением в безразмерных переменных (время заменено числом Фурье τ , радиальная координата отнесена к радиусу колонны скважины)

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad r > 1, \quad \tau > 0, \quad T(r, 0) = T(\infty, \tau) = T_\tau, \quad T(1, \tau) = T_s(\tau), \quad \tau = \frac{at}{R_c^2}. \quad (1)$$

Здесь T_τ – начальное невозмущенное значение температуры горной породы вдали от скважины, которое с изменением глубины возрастает в среднем 3°С на 100 метров. $T_s(\tau)$ – заданная на поверхности скважины температура. Она меньше температуры термальной воды в пластовых условиях, выше температуры горной породы, и по истечению некоторого времени сохраняется почти постоянной. Температуропроводность горной породы a зависит от типа горной породы и для наиболее распространённых пород меняется в пределах от 10 до 40 м²/год при среднем значении 20 м²/год.

Сведение трехмерной задачи к двумерной – приём, хорошо известный в горной теплофизике. Ловерье [1] предложил для определения изменений температуры тонкого пласта из-за нагнетания горячей воды считать отток тепла в кровлю и подошву по одномерной схеме, пренебрегая горизонтальной составляющей теплового потока в горной породе. Такой подход получил широкое признание [2-4]. Аналогичный подход применялся и в ракетостроении (закон плоских сечений А. А. Ильюшина, 1947 г.). Согласно ему частицы воздуха при прохождении ракеты остаются в одной и той же плоскости, перпендикулярной оси ракеты. В нашем случае обоснование постановки задачи (1) более тривиально: если бы мы и записали член со второй производной по вертикальной координате z , то после перехода к безразмерным переменным при нём появился бы множитель, равный

квадрату отношения радиуса скважины к её глубине порядка 10^{-8} . Нет смысла в сохранении такого малого слагаемого.

Профиль температуры в случае постоянной температурной репрессии представим [5] в виде логарифмической функции с подвижным фронтом распространения возмущения $R(\tau)$:

$$T(r, \tau) = \Delta T_0 \frac{\ln \frac{r}{R} - \frac{r}{R} + 1}{\ln \frac{1}{R} - \frac{1}{R} + 1}, \quad 1 \leq r \leq R(\tau); \quad T(r, \tau) = 0, \quad r \geq R(\tau) \quad (2)$$

На фронте возмущения и температура, и её первая производная по радиальной координате обращаются в нуль. Для определения закона распространения фронта возмущения $R(\tau)$ пользуемся лишь одним интегральным соотношением, полученным из (1) интегрированием дифференциального уравнения по области возмущения, после его умножения на rdr . Полученную для $R(\tau)$ задачу удобно представить в обратном виде:

$$\frac{d\tau}{dR} = \frac{R \ln R + 1 - R}{3(R-1)} \cdot \frac{d}{dR} \left(\frac{R^3 - 1,5R \ln R - 1}{R \ln R - R + 1} \right), \quad \tau(1) = 0 \quad (3)$$

При решении (3) численно можно ожидать представления фронта распространения возмущения в виде $R(\tau) \approx 1.81\sqrt{\tau}$. Однако, для малых времён решение (3) намного отличается от асимптотики.

Попытки видоизменить метод интегральных соотношений введением новых параметров и новых интегралов к желаемым результатам не привели. Наиболее удачным оказался не профиль (2), а обрезанная его часть, когда и в числителе, и в знаменатели берутся только логарифмы, как для установившегося режима. Тогда производная по радиальной координате не обращается в нуль на фронте возмущения. Интегральное соотношение баланса тепла не выводится из дифференциального уравнения, а записывается без учета оттока тепла на фронте, и аналог (3) имеет более простой вид:

$$T(r, \tau) = \Delta T_0 \left(1 - \frac{\ln r}{\ln R} \right), \quad q(\tau) = \frac{2\pi\lambda\Delta T_0}{\ln R}, \quad \frac{d\tau}{dR} = \frac{\ln R}{2} \cdot \frac{d}{dR} \frac{R^2 - 1}{\ln R^2}, \quad \tau(1) = 0. \quad (4)$$

Решение задачи (4) теперь показывает, что фронт возмущения движется по закону $R \approx 2.08\sqrt{\tau}$, что весьма близко к обычно применяемому правилу: $R = 2\sqrt{\tau}$.

Находим теперь профиль температуры воды в скважине от забоя до устья при длительной её работе, применяя найденную выше асимптотику оттока тепла. Принимаем профиль установившимся и температурные изменения вдоль ствола обусловленными только оттоком тепла в горную породу. Дифференциальное уравнение будет иметь вид:

$$c_B q_B \frac{dT_c}{dz} + \frac{2\pi\lambda_r}{\ln(1,675\sqrt{\tau})} (T_c - T_r) = 0, \quad T_r = T_{пл} - (T_{пл} - T_0) \frac{z}{H},$$

$$0 \leq z \leq H, \quad T_c(0) = T_{пл}. \quad (5)$$

Здесь обозначения общепринятые: c_e – объёмная теплоёмкость воды (4.19 МДж/м³·К); q_e – дебит скважины (м³/сутки); $T_c(z)$ – температура воды в скважине; $T_g(z)$ – температура горной породы вдали от скважины; $T_{пл}$ – пластовая температура; T_0 – температура нейтрального слоя (среднегодовая температура поверхности земли), H – глубина скважины; τ – число Фурье, определяемое как отношение at/R_c^2 .

Профиль температуры по стволу скважины удобно представить в форме:

$$\frac{T_c(z)-T_g(z)}{T_{пл}-T_0} = \frac{1-e^{-\alpha z/H}}{\alpha} \quad (6)$$

где

$$\alpha = \frac{2\pi\lambda_r H}{c_B q_B \ln(1,675\sqrt{\tau})}, \quad \tau = \frac{at}{R_c^2} \quad (7)$$

При $z = H$

$$\frac{T_y-T_0}{T_{пл}-T_0} = \frac{1-e^{-\alpha}}{\alpha} \quad (8)$$

Значения логарифма в знаменателе слабо растут со временем. При $a=20$ м²/год для времён 1 год, 5 лет и 25 лет эти значения составляют 4.32; 5.12 и 5.93. Соответственно и параметр α будет уменьшаться, но порядок величин сохраняется. Например, для $H=300$ м, $\lambda_e=2.5$ Вт/м·К, $q_e=300$ м³/сутки формула (6) дает $\alpha=0.75$; 0.63 и 0.55 соответственно на время 1 год; 5 лет и 25 лет. При малых дебитах, например, для 30 м³/сутки, значения параметра были бы $\alpha=7.5$; 6.3 и 5.5.

Превышение температуры на устье скважины над температурой нейтрального слоя определяется всецело параметром α и геотермальным градиентом. Для значений $\alpha=0.1$; 0.5; 1; 2 и 5 превышение температуры на устье (T_y-T_0) составляет соответственно 0.95; 0.79; 0.63; 0.43 и 0.2 от общего температурного перепада ($T_{пл}-T_0$). Профиль температуры состоит из линейной части и экспоненты, причём с ростом α профиль всё более становится линейным.

В переходной период, когда ещё нет выхода на асимптотику, приходится считаться с необходимостью решения задачи в полной постановке, сначала решать задачу методом преобразования Лапласа в изображениях, а затем пользоваться методами численного обращения. В этой задаче такой подход удобнее, нежели применение разностных методов.

Полная постановка отличается от асимптотической постановки (6) наличием ещё производной по времени от температуры в стволе скважины. Отток тепла в горную породу меняется в начальный период значительно, он сначала возрастает от нуля до некоторого значения, затем убывает и выходит на асимптоту. Нарастание температуры в элементе ствола скважины происходит за счёт притока новых более горячих порций воды и оттока тепла в горную породу. В размерном виде

дифференциальное уравнение для неустановившейся температуры в стволе задачи выглядит следующим образом:

$$\pi R_c^2 c_k \frac{\partial T_c}{\partial t} + c_B q_B \frac{\partial T_c}{\partial z} = -q_T, \quad q_T = -2\pi R_c \lambda_r \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_c}, \quad 0 \leq z \leq H, \quad t > 0. \quad (9)$$

В формуле (9): c_k – удельная объёмная теплоёмкость на 1 м длины колонны скважины, она включает в себя теплоёмкость воды и металла; R_c – внешний радиус обсадной колонны; $(R_c - \delta)$ – внутренний радиус скважины; c_B – объёмная теплоёмкость воды; q_B – дебит скважины; q_T – отток тепла в горную породу; λ_r – теплопроводность горной породы. Начальные и граничные условия задачи следует принять в виде:

$$T_c(z, 0) = T_r(z) = T_{пл} - \Gamma z, \quad T_c(0, t) = T_{пл}. \quad (10)$$

где Γ – геотермальный градиент.

Причём температура горной породы будет участвовать неявно и при определении оттока тепла q_T от колонны скважины в горную породу.

Задачу (9) решаем с применением преобразованием Лапласа, предварительно приводя её к безразмерному виду. Естественно, в качестве безразмерного времени выбрать τ , подсчитанное по температуропроводности a горной породы и внешнему радиусу колонны, чтобы было согласие с уже решённой выше задачей (1) оттока тепла от колонны скважины в горную породу в изображениях. Линейные размеры по координатам выбираем разные, равные соответственно R_c по радиусу и H (глубина залегания продуктивного пласта) по вертикали. Старые обозначения переменных сохраняем для упрощения письма. В качестве температурного масштаба естественно принять разность температур пласта и нейтрального слоя $T_{пл} - T_0$, но мы оставляем размерную температуру. Описание задачи в физических переменных принимает вид:

$$\frac{\pi a c_k H}{c_B q_B} \cdot \frac{\partial (T_c(z, \tau) - T_r(z))}{\partial \tau} + \frac{\partial (T_c(z, \tau) - T_r(z))}{\partial z} - (T_{пл} - T_0) = \frac{2\pi \lambda_r H}{c_B q_B} \cdot \left. \frac{\partial (T(z, \tau) - T_r(z))}{\partial r} \right|_{r=1}. \quad (11)$$

Причём для начального момента времени $\tau=0$ разности $(T_c - T_e)$ и $(T - T_e)$ равны нулю, и на границе $z=0$ разность $(T_c - T_e)$ сохраняет нулевое значение. Эту задачу надо решать совместно с (1), в которой вертикальная координата участвует неявно. Температура на устье при $z=1$ и профили температур $T_c(z)$ мы получим из совместного решения задач (1) и (11). Это решение задачи определяется двумя безразмерными параметрами:

$$\alpha_k = \frac{\pi a c_k H}{c_B q_B}, \quad \alpha_r = \frac{2\pi \lambda_r H}{c_B q_B}, \quad (12)$$

характерные значения которых близки к 1. Например, для $H=3000$ м и $q_B=1000$ м³/сутки при $a=20$ м²/год и $\lambda_r=2,5$ Вт/м·К получаем $\alpha_k \approx 0,5$ и $\alpha_r \approx 1$.

Введя изображения по Лапласу

$$\Theta(r, z, s) = \int_0^\infty e^{-s\tau} (T(r, z, \tau) - T_r(z)) d\tau, \quad \Theta_c(s) = \int_0^\infty e^{-s\tau} (T_c(z, \tau) - T_r(z)) d\tau, \quad (13)$$

получим в них задачу:

$$\Theta(r, z, s) = \frac{K_0(\sqrt{s}r)}{K_0(\sqrt{s})} \cdot \Theta_c(z, s), \quad \alpha_k s \cdot \Theta_c(z, s) + \frac{d\Theta_c}{dz} - \frac{T_{пл} - T_0}{s} = \alpha_r \frac{\partial \Theta}{\partial r} \Big|_{r=1}. \quad (14)$$

Её решение имеет вид:

$$\Theta_c(z, s) = (T_{пл} - T_0) \frac{1 - e^{-\omega(s)z}}{s\omega(s)}, \quad \omega(s) = \alpha_k s + \alpha_r \sqrt{s} \frac{K_1(\sqrt{s})}{K_0(\sqrt{s})}. \quad (15)$$

Однако, чтобы получить профили температур в пределах $0 \leq z \leq 1$, нужно найти оригинал по изображению (15). Общий поток тепла в горную породу определится снижением температуры от забоя $z=0$ до устья $z=1$. Поэтому имеет смысл ограничиться отысканием обращения $\Theta_c(1, s)$ для наиболее интересных вариантов α_k и α_r .

Обращение $\Theta_c(1, s)$ даст температуру воды на устье скважины:

$$\frac{T_y - T_0}{T_{пл} - T_0} = \frac{1}{\pi} \left(\int_0^{\pi/2} Re \left\{ \frac{e^{i\phi} (1 - e^{-\omega_\phi(\phi, \tau)})}{\omega_\phi(\phi, \tau)} \right\} d\phi - \int_0^\infty Im \left\{ \frac{e^{-x+i(1 - e^{-\omega_x(x, \tau)})}}{(-x+i)\omega_x(x, \tau)} \right\} dx \right), \quad (16)$$

где

$$\omega_x(x, \tau) = \alpha_k \frac{-x+i}{\tau} + \alpha_r \sqrt{\frac{-x+i}{\tau}} \frac{K_1\left(\sqrt{\frac{-x+i}{\tau}}\right)}{K_0\left(\sqrt{\frac{-x+i}{\tau}}\right)}, \quad \omega_\phi(\phi, \tau) = \alpha_k \frac{e^{i\phi}}{\tau} + \alpha_r \sqrt{\frac{e^{i\phi}}{\tau}} \frac{K_1\left(\sqrt{\frac{e^{i\phi}}{\tau}}\right)}{K_0\left(\sqrt{\frac{e^{i\phi}}{\tau}}\right)}. \quad (17)$$

В таком виде среда Mathcad хорошо справляется со всеми вычислениями. При этом для улучшения сходимости при малых τ , бесконечный предел приходится заменять конечным значением.

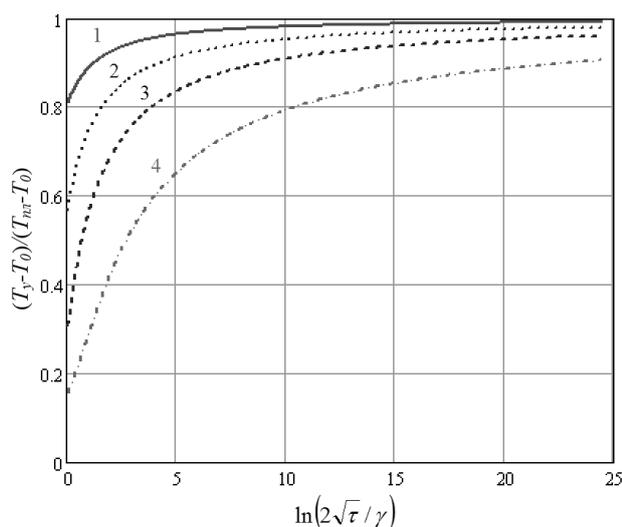


Рисунок 1. Рост температуры на устье скважины после её пуска. По оси абсцисс отложены значения $\ln(2\sqrt{\tau}/\gamma)$, по оси ординат отношение $(T_y - T_0)/(T_{пл} - T_0)$. Варианты соответствуют значениям параметров: $(\alpha_k, \alpha_r) = (0.2, 0.4); (0.5, 1); (1, 2);$ и $(0.2, 5)$ ((1), (2), (3) и (4) соответственно)

На рисунке 1 представлены графики относительной температуры на устье для четырёх различных вариантов параметров: $(\alpha_k, \alpha_r) = (0.2, 0.4); (0.5, 1); (1, 2);$ и $(0.2, 5)$.

Видно, что по истечению долгого времени температура на устье сходится к значению пластовой температуры, но сходимость является весьма слабой для горных пород с высоким значением теплопроводности.

Заключение

В заключение отметим, что представленный в настоящей работе подход численного обращения преобразования Лапласа с контурным интегрированием для больших времён оказывается намного эффективнее, чем применение конечно разностных методов [6, 7].

Литература

1. Lauwerier H. A. The transport of heat in an oil layer caused by the injection of hot fluid // Applied Scientific Reserarch Section. 1955. 5(2-3). 145-150. DOI: 10.1007/BF03184614
2. Алишаев М. Г., Розенберг М. Д., Теслюк Е. В. Неизотермическая фильтрация при разработке нефтяных месторождений / под редакцией Г. Г. Вахитова. Москва, Недра, 1985. 271 с.
3. Дёч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. Москва, Наука, 1965. 287 с.
4. Басниев К. С., Власов А. М., Кочина И. Н., Максимов В. М. Подземная гидравлика: учебник для вузов. Москва, Недра, 1986. 303 с.
5. Алхасов А. Б., Алишаев М. Г. Скважинный теплообменник для съёма тепла с горной породы // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы: материалы Международной конференции: к 25-летию Института проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, 19–22 сентября 2005 года: в 2-х т. Т. 1. Махачкала, 2005. 263-275.
6. Крылов В. И., Скобля Н. С. Методы приближённого преобразования Фурье и обращения преобразования Лапласа: справочная книга. Москва, Наука, 1974. 223 с.
7. Иванов Н. М., Музыченко В. П. Экономичный вариант численного обращения преобразования Лапласа // Журнал вычислительной математики и вычислительная физика. 1983. 23(4). 992-994.
8. Андрейченко Д. К. Эффективный алгоритм численного обращения интегрального преобразования Лапласа // Журнал вычислительной математики и вычислительная физика. 2000. 40(7). 1030-1044.

References

1. Lauwerier H. A. The transport of heat in an oil layer caused by the injection of hot fluid // Applied Scientific Reserarch Section. 1955. 5(2-3). 145-150. DOI: 10.1007/BF03184614
2. Alishaev M. G., Rozenberg M. D., Teslyuk E. V. Neizotermicheskaya fil'tratsiya pri razrabotke neftyanykh mestorozhdeniy [Non-isothermal filtration in the development of oil fields]. Ed. G. G. Vakhitov. Moscow, Nedra Publ., 1985. 271 p.
3. Doetsch G. Rukovodstvo k prakticheskomu primeneniyu preobrazovaniya Laplasa [Guide to the Applications of Laplace Transforms]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 287 p.
4. Basniev K. S., Vlasov A. M., Kochina I. N., Maksimov V. M. Podzemnaya gidravlika: uchebnik dlya vuzov [Underground hydraulics: a textbook for universities]. Moscow, Nedra Publ., 1986. 303 p.

5. Alkhasov A. B., Alishaev M. G. Skvazhinnyy teploobmennik dlya s'yoma tepla s gornoy porody [Borehole heat exchanger for heat removal from rock] // Renewable energy: problems and prospects: materials of the International Conference: on the 25th anniversary of the Institute of Geothermal Problems of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, September 19–22, 2005: in 2 volumes. Vol. 1. Makhachkala, 2005. P. 263-275.

6. Krylov V. I., Skoblya N. S. Metody priblizhonnogo preobrazovaniya Fur'ye i obrashcheniya preobrazovaniya Laplasa: spravoch'naya kniga [Methods of approximate Fourier transformation and inversion of Laplace transformation: a reference book]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 223 p.

7. Ivanov N. M., Muzychenko V. P. Ekonomichnyy variant chislennogo obrashcheniya preobrazovaniya Laplasa [An economical version of the numerical inversion of the Laplace transform] // Computational Mathematics and Mathematical Physics. 1983. 23(4). 992-994.

8. Andreichenko D. K. Effektivnyy algoritm chislennogo obrashcheniya integral'nogo preobrazovaniya Laplasa [Efficient algorithm for the numerical inversion of the Laplace integral transform] // Computational Mathematics and Mathematical Physics. 2000. 40(7). 1030-1044.

Информация об авторах

Алишаев Мухтар Гусейнович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН (Махачкала, Россия), ORCID: 0009-0003-9554-5141, alishaev@rambler.ru

Аливердиев Абутраб Александрович – доктор физико-математических наук, доцент, профессор, Дагестанский государственный университет (Махачкала, Россия); главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН (Махачкала, Россия), ORCID: 0000-0003-1650-3633, aliverdi@mail.ru

Бейбалаев Ветлугин Джабраилович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент, Дагестанский государственный университет (Махачкала, Россия); старший научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН (Махачкала, Россия), ORCID: 0000-0002-4881-9264, kaspjij_03@mail.ru

РАДИОФИЗИКА

УДК 539.2:532.7:536.42:534.6

ГРНТИ 29.29.41+29.17.43+29.17.41+29.37.23

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).446-456

Специальность ВАК 2.2.14; 1.3.4

Научная статья

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ

Воронцов В. Б.¹, Першин В. К.¹, Емлин Р. В.²

¹Уральский государственный университет путей сообщения (УрГУПС) (Екатеринбург, Россия)

²Институт электрофизики (УРАН) (Екатеринбург, Россия)

Аннотация Представлены результаты экспериментального исследования спектров акустической эмиссии в области частот 20-200 кГц, возникающей при понижении температуры расплава алюминия от 860 до 660 °С. Рассмотрена взаимосвязь акустических сигналов с процессами структурных преобразований в расплаве при изменении его температуры.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, кристаллизация, алюминий, спектральный анализ, расплав

Для цитирования: Воронцов В. Б., Першин В. К., Емлин Р. В. Анализ спектров акустической эмиссии при охлаждении расплава алюминия // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 446-456. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).446-456

Research Article

ANALYSIS OF ACOUSTIC EMISSION SPECTRA WHEN COOLING ALUMINUM MELT

Vorontsov V. B.¹, Pershin V. K.¹, Emlin R.V.²

¹Ural State University of Railway Transport (USURT) (Ekaterinburg, Russia)

²The Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
(Ekaterinburg, Russia)

Abstract The results of an experimental study of the acoustic emission spectra in the frequency range 20-200 kHz, which occur when the temperature of the aluminum melt decreases from 860 to 660 °C are presented. The interrelation of acoustic signals with the processes of structural transformations in the melt with a change in temperature is considered.

Keywords: acoustic emission, crystallization, aluminum, spectral analysis, melt

For citation: Vorontsov V. B., Pershin V. K., Emlin R. V. Analysis of acoustic emission spectra when cooling aluminum melt // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 446-456. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).446-456

Введение

Экспериментально на основании Фурье-анализа определялось амплитудно-частотное распределение сигналов акустической эмиссии (АЭ) алюминия, генерируемым расплавом при снижении температуры от 860 до 660 °С. В результате анализа спектра сигналов АЭ исследовалось влияние температуры перегрева расплава выше температуры плавления на начало образования локального порядка.

На основании модельных представлений об архитектуре кластера проводилась оценка структурных изменений в расплаве алюминия при охлаждении расплава в исследуемом температурном диапазоне. Структура спектра АЭ сигналов и повторяемость амплитудно-частотных характеристик в различных его частях и при различных температурах свидетельствует об их взаимосвязи с повторяющимися локальными структурными перестройками, происходящими в среде расплава в этом температурном диапазоне.

В настоящей работе ставилась **задача**: экспериментальное исследование спектров акустической эмиссии алюминия с целью развития представлений о существовании частичного порядка в температурной области 660-860 °С расплава алюминия и структурных преобразованиях в расплаве при изменении температуры, а также взаимосвязи между структурными преобразованиями в расплаве и генерацией акустических сигналов.

Экспериментальная часть

В настоящем исследовании анализируются амплитудно-частотные изменения в спектре сигналов АЭ при снижении температуры расплава от 860 °С до начала кристаллизации.

Эксперименты проводились на установке (рисунок 1).

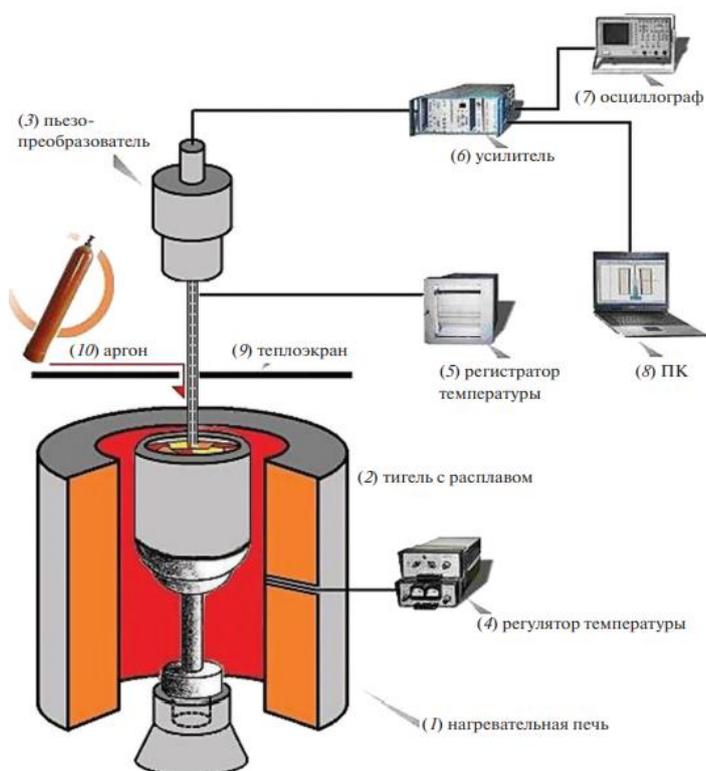


Рисунок 1. Экспериментальная установка для исследования акустической эмиссии, сопровождающей нагревание и охлаждение расплава алюминия, где: (1) печь, (2) тигель с расплавом, (3) пьезоэлектрический датчик, (4) температурный контроллер, (5) регистратор температуры, (6) усилитель, (7) осциллограф, (8) ПК, (9) тепловой экран [5].

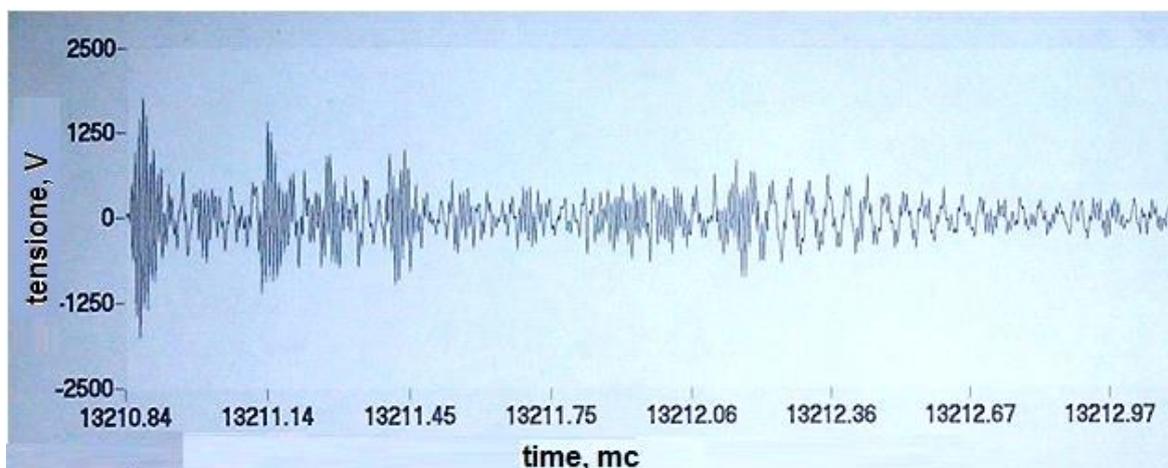
В работе использовался пьезодатчик с частотным диапазоном 20-200 кГц. Проведены эксперименты для двух температурных условий в расплаве:

Эксперимент №1: температура расплава снижалась от 860 до 660 °С.

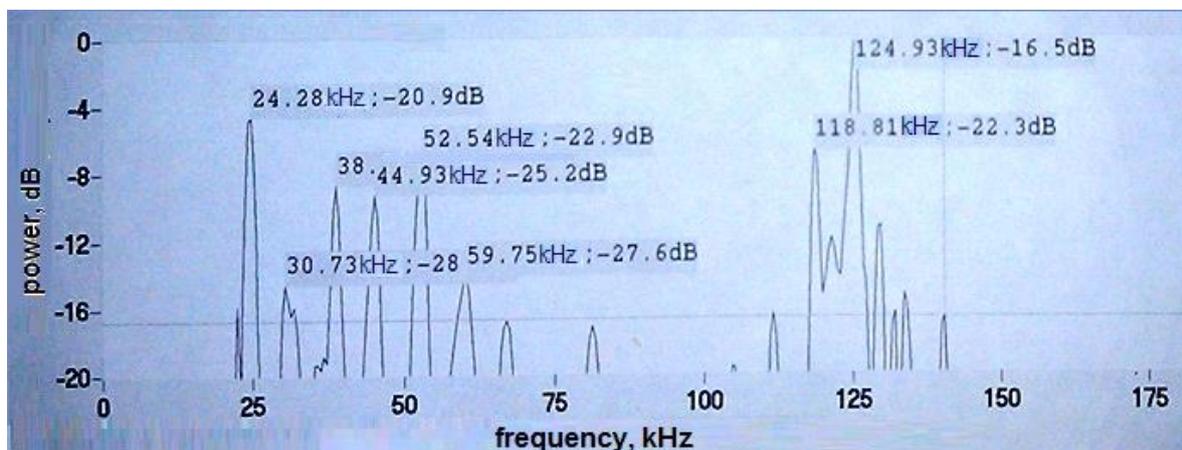
Эксперимент №2: температура расплава снижалась от 840 до 660 °С.

Эксперименты отличались максимальной температурой нагрева расплава, в остальном условия эксперимента были идентичны.

Расплав нагревался до соответствующей температуры, затем она снижалась с шагом 20 °С и расплав выдерживался при постоянной температуре в течение 15 мин; в это время записывался акустический спектр и проводился амплитудно-частотный анализ спектра сигналов АЭ. Для анализа акустического спектра использовались программы (ISVI) [1, 2]. Экспериментальные результаты сначала анализировались в аналоговой форме, затем проводился Фурье-анализ каждого сигнала (рисунок 2 а, б).



а)



б)

Рисунок 2. Сигнал акустической эмиссии(а) и его спектр(б) при температуре расплава алюминия 740 °С

По результатам Фурье-анализа на основании аналитических зависимостей (1) и (2) [1, 2] определялся коэффициент C_s , который по физическому смыслу соответствовал сумме амплитуд сигналов определённой частоты.

$$C_s = \frac{1}{T_0} \int_0^{\tau_0} f(\tau) e^{-i w_s \tau} d\tau, \tag{1}$$

$$w_s = s \cdot w_0 = \frac{2\pi S}{T_0} \tag{2}$$

где: T_0 – период сигнала, взятый за единицу

τ – время,

w_s – эквидистантные значения, рассчитанные для комплексного Фурье коэффициента для точек $S = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$.

Для обоих экспериментов наблюдались общие закономерности спектральных характеристик.

Все частоты спектра условно отнесены к низкочастотными для диапазона 20-60 кГц и высокочастотным для диапазона 110-126 кГц.

Анализ спектров эксперимента № 1

Для каждой температуры расплава определялась энергия сигналов АЭ в относительных единицах $E_{o.e.}$ интегрированием амплитуд сигналов с максимумом C_s в окрестности $f = 7-8$ кГц. Она представлена на графике рисунок 3.

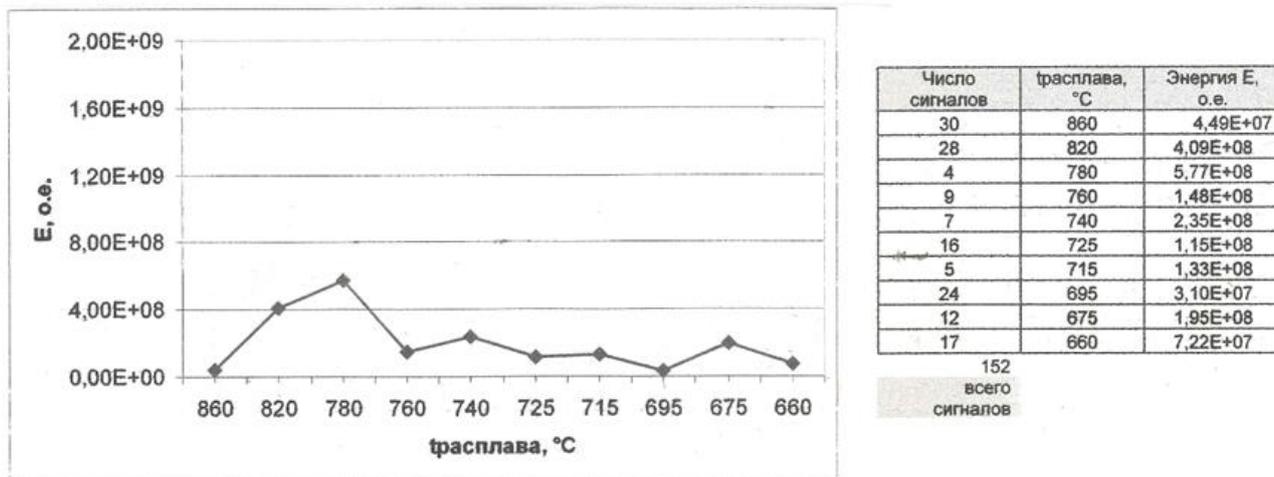
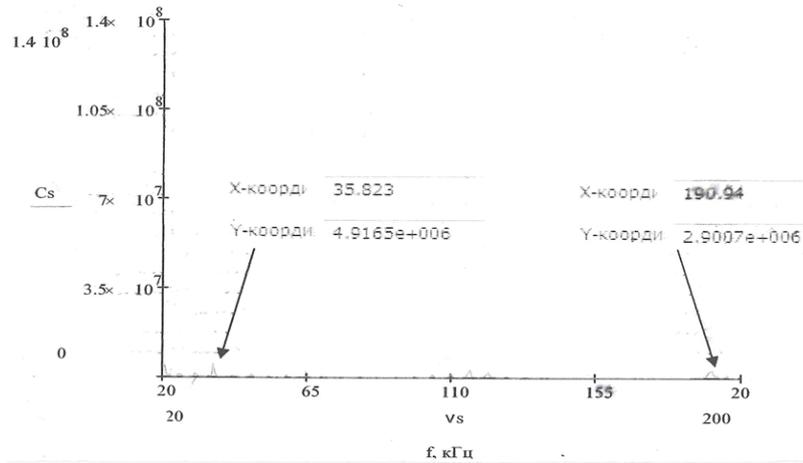


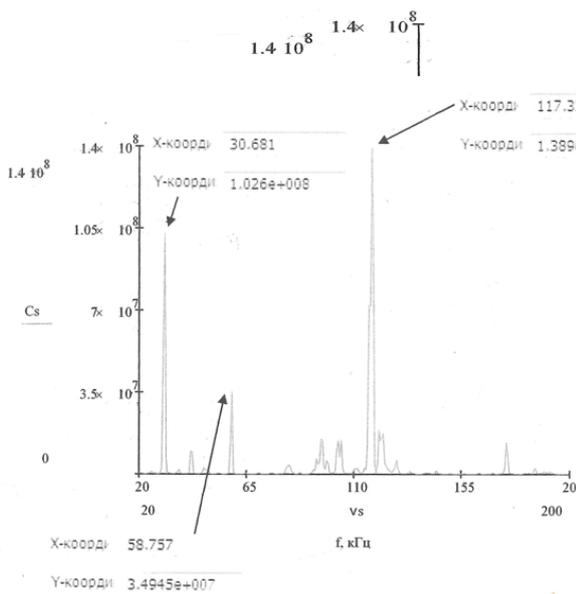
Рисунок 3. График зависимости относительной энергии сигналов АЭ $E_{o.e.}$ от температуры расплава, t °C

На рисунке 4 приводится спектр сигналов АЭ (а, б, в) при температурах 860, 780 и 760 °C.

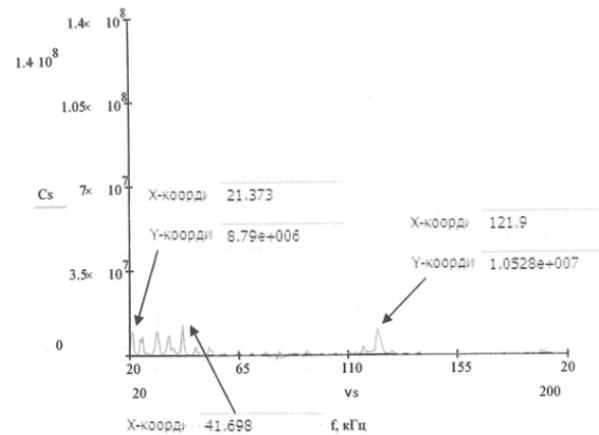
На основании рисунке 3 относительная энергия $E_{o.e.}$ при температуре 860 °C на уровне фона, а число сигналов наибольшее; при 780 °C относительная энергия $E_{o.e.}$ максимальная, а число сигналов наименьшее. При температуре 760 °C наблюдается периодичность следования амплитуд с максимальным C_s для всех частот.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 4. Акустические спектры АЭ при температуре расплава алюминия 860 °С (а); 780 °С (б); 760 °С (в)

Анализ спектров АЭ для эксперимента № 2

На рисунке 5 представлена зависимость $E_{o.e.}$ от температуры расплава, t °С.

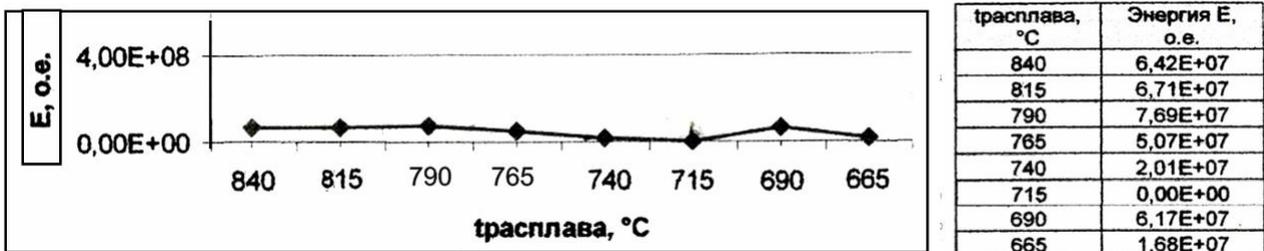


Рисунок 5. График зависимости $E_{o.e.}$ от t расплава °С для эксперимента №2

График $E_{o.e.}$ от $t^{\circ}C$ рисунка 5 лежит ниже чем на рисунке 3, и абсолютное значение $E_{o.e.}$ примерно в 10 раз меньше как и число сигналов АЭ (число сигналов уменьшалось от 21 при $840^{\circ}C$ до 3 при $690^{\circ}C$). Снижение порога измеряемой величины C_s в 10 раз позволило анализировать амплитуду сигналов на уровне фона. В экспериментах № 1 и № 2 с повышением температуры расплава наблюдалось уменьшение амплитуды сигналов в низкочастотной области спектра АЭ и её увеличение в высокочастотной. При температуре $690^{\circ}C$ амплитуда сигналов для низкочастотной части спектра АЭ приближается к уровню фона, а для диапазона частот 110-128 кГц увеличивается и для частоты 121 кГц достигает максимальной величины (рисунок 6).

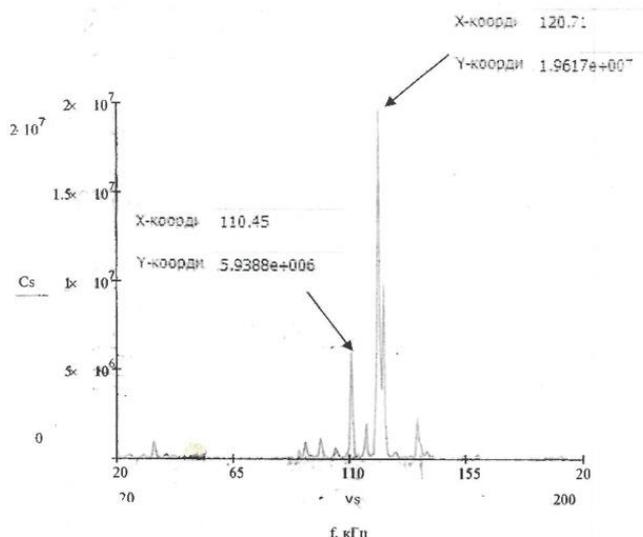


Рисунок 6. График зависимости C_s от частоты f для температуры $690^{\circ}C$

Ниже приведён для эксперимента 2 график зависимости C_s от температуры расплава $t,^{\circ}C$ при частоте $f=121$ кГц.

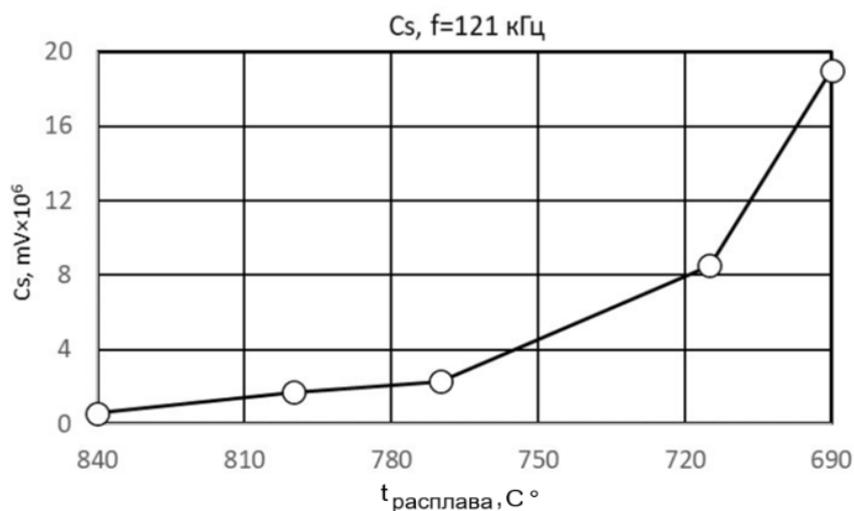


Рисунок 7. График зависимости C_s от температуры расплава $t^{\circ}C$, для $f=121$ кГц.

Обсуждение результатов

В экспериментах № 1 и № 2 наблюдались этапы изменения спектров АЭ для двух различных перегревах расплава Al до 860 и 840 °С, которые характерны и для других металлов и сплавов. Охлаждение расплава характеризуется различными изменениями в структуре жидкой фазы. Считается, что после плавления структура кристалла разрушается с образованием кристаллоподобных кластеров, и при последующем нагревании эти частицы теряют наследственную структуру и переходят в жидкое состояние. При охлаждении расплава происходит обратный процесс формирования кластеров вплоть до температуры кристаллизации. В литературе отсутствуют исследования границ существования кристаллоподобных кластеров. Такими границами могут служить перегревы расплава. В наших экспериментах анализируются спектры АЭ при различном перегреве расплава выше температуры плавления эксперимент № 1 и эксперимент № 2. От величины перегрева зависит переохлаждения расплава, которое принципиально меняет характер кристаллизации. Данный эффект связан с тем, что при слабом перегреве в расплаве сохраняются кластеры и при охлаждении такой жидкости кристаллизация носит равновесный характер подобно эксперименту № 2 при перегреве на 180 °С выше температуры плавления. При прогреве расплава на 200°С и выше температуры плавления кластеры разрушаются: в эксперименте № 1 рисунке 4 а видны слабые амплитуды сигналов; мы предполагаем, что это следы разрушенных кластеров. В процессе охлаждения в разупорядоченной жидкости идёт обратный процесс налаживания межатомных связей. Для этого необходим определённый инкубационный период; в нашем случае он составил 75 мин – время снижения температуры от 860 до 780 °С. За это время между атомами в расплаве возникают связи между 2, 3 и более атомами, появляются большие коагуляции атомов, которые дают всплеск амплитуды сигналов и уменьшение числа сигналов (рисунок 4 б). Подобная зависимость теоретически рассмотрена в работе [3]. При дальнейшем снижении температуры до 760 °С большие структурные образования разбиваются на более мелкие, но, согласно термодинамике, они более устойчивые к изменению температуры (рисунок 4 в).

Сравнение результатов изменения энергии $E_{o.e.}$ с температурой для эксперимента № 1 с экспериментом № 2 показывает, что энергетические затраты в первом случае почти в 10 раз больше, чем во втором (рисунки 3 и 4). Это позволяет предположить, что при условиях эксперимента № 1, происходят затраты тепловой энергии на структурные изменения в расплаве. В эксперименте № 2 из анализа $E_{o.e.}$ АЭ следует, структура расплава при нагреве до 840 °С не претерпела значительных структурных изменений при максимальной температуре перегрева расплава 180 °С спектр сигналов АЭ аналогичен для температуры 760 °С в эксперименте № 1; при температуре 780 °С в расплаве не наблюдалось максимум $E_{o.e.}$ Это позволяет

предположить, что в расплаве сохранены связи между атомами подобно твёрдой фазе. Полученные спектральные характеристики для двух температур расплава в эксперименте 1 и эксперименте 2 позволяют резюмировать, что структурное состояние расплава определяется степенью перегрева расплава относительно температуры плавления. Перегрев выше температуры плавления определяет при охлаждении расплава выстраивание архитектуры зародыша твёрдой фазы. На основании полученных результатов в расплаве появляются кристаллоподобные кластеры (рисунок 4 в); критерием присутствия кластеров согласно [4-7] является появление в спектре АЭ периодичности частоты следования f кГц с максимальным C_s . В отсутствие перегрева расплава до 860 °С наблюдались кластеры при температуре 840 °С

В работе Данилова [8] экспериментально показано, что даже при температурах намного выше ликвидуса в расплаве сохраняются области локального порядка подобного твёрдой фазе. Нами сделана попытка на основе модели кластера, предложенной в работе [5], сравнить частоты f , наблюдаемые в эксперименте с частотами, рассчитанными по предложенной модели для эксперимента 1 в.

Согласно [5] модель кластера, имеет ступенчатую архитектуру, каждой ступеньке соответствует число параметров решётки, на которое она продвинулась, начиная с 1; каждый элемент кластера при охлаждении продвигается с частотой, определяемой условиями кристаллизации. На основании аналитической зависимости (3)

$$f = \frac{V}{a \cdot n} \quad (3)$$

где: $V=3,1$ mm/min скорость продвижения межфазной поверхности (считаем её соответствующей скорости отвода тепла от боковой стенки тигля, которая определялась экспериментально);

n = число межплоскостных расстояний;

$a=4,05 \cdot 10^{-7}$ mm параметр кристаллической решётки Al.

Исходя из предложенной модели кластера [7], определялись частоты продвижения структурных элементов кластера, которые сравнивались с частотами C_s в наших экспериментах (таблица 1).

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные частоты f АЭ сигналов с $MAX C_s$ для температуры 760 °С

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------|-----|----|----|----|----|----|------------|
| f теорет. кГц | 121 | 60 | 40 | 30 | 24 | 20 | 18 |
| f экспер. кГц | 127 | 63 | 42 | 32 | 25 | 21 | нет данных |

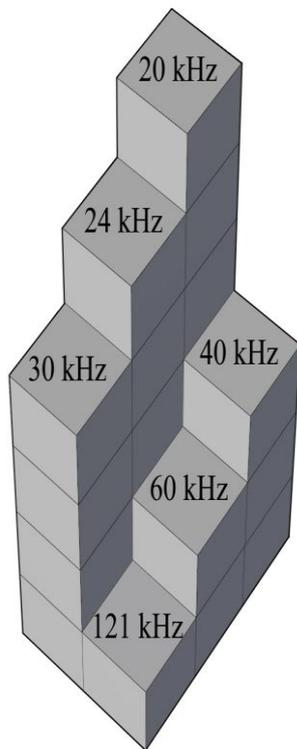


Рисунок 8. Модель кластера, рассчитанного для расплава алюминия при температуре 760 °С [5]

Экспериментальные значения f кГц близки с теоретически рассчитанными частотами, при условии, что параметра решётки алюминия равного $4,3 \cdot 10^{-7}$ нм, который на 15 % больше известного. В работе [9] экспериментально показано, что при температуре 780 °С наблюдалось увеличение параметра решётки Al. Предполагаем, перегрев расплава на 200 °С и выше ликвидуса приводит к ослаблению межатомных связей в решётке алюминия и деформации её параметра. В работах [10, 11] при охлаждении расплава при температуре 780 °С наблюдалось уменьшение вязкости расплава алюминия, что также свидетельствует о структурных изменениях в расплаве.

Увеличение амплитуды C_s для $f = 121$ кГц при снижении температуры расплава (рисунок 6) позволило предположить, что при её снижении формируются новые кластеры за счёт присоединения атомов на базе одной ячейке кластера ($n=1$) $f=121$ кГц (рисунок 8). Считаем, что это зародыши твёрдой фазы. Расчёт частот спектра Рис.5 для интервала 85-165 кГц, по изложенной выше методике, показал близость экспериментальных частот спектра с теоретическими, при стандартном параметре решётки $4,05 \cdot 10^{-7}$ нм. Зародыш твёрдой фазы растёт за счёт присоединения к нему новых атомов, а их подвижность уменьшается с температурой, поэтому появляется меньше сигналов с увеличивающейся амплитудой. Ретроспективный взгляд на результаты анализа спектров АЭ (рисунки 3, 4) позволяет резюмировать, что при температуре расплава более 860 °С, расплав находится в неупорядоченном состоянии, но при снижении температуры до 760 °С в

структуре расплава организуется локальный порядок в виде кластеров, которые укрупняясь становятся зародышами твёрдой фазы.

Выводы

1. На основании результатов Фурье-анализа спектра сигналов АЭ расплава алюминия, перегретого до 860 °С при снижении температуры до 780 °С изменяются параметры спектра АЭ, что позволяет предположить о переходе расплава в новое структурное состояние. Появление при температуре 760 °С регламентированной частоты с максимальной C_s в спектральном составе АЭ даёт основания предполагать возникновение в расплаве локального порядка.

2. Теоретически рассчитана модель кластера алюминия для температуры 760 °С и проведено сравнение рассчитанных частот при формировании кластера с экспериментальными результатами спектра сигналов АЭ.

3. При снижении температуры расплава до 690 °С в нём формируются кластеры, которые являются зародышами твёрдой фазы.

Список литературы

1. Соколов О. Б., Угодникова Л. А. Программа Mathcad: обработка с использованием методики, разработанной О. Б. Соколовым и Л. А. Угодниковой // Преобразования и ряды Фурье: методическое руководство. Екатеринбург, Уральский государственный университет путей сообщения, 2005. 20-23.

2. Визуализатор ISVI. Графическая оболочка ISVI для модулей сбора и обработки сигналов (ADP/ADS) // Инструментальные системы: официальный сайт. URL: <https://www.insys.ru/isvi> (Дата обращения: 12.04.23).

3. Александров В. Д., Фролова С. А., Зозуля А. П. Этапы развития кластерно-коагуляционной модели кристаллизации переохлаждённых металлов // Металлические конструкции. 2019. 25(1). 5-15.

4. Vorontsov V. B., Zhuravlev D. V. Analysis of acoustic emission effect accompanying growth of single aluminum crystals: Experimental Results and Theoretical Model of the Cluster // Chemical Engineering Journal. 2012. 6. 358-362.

5. Воронцов В. Б., Першин В. К. Связь акустической эмиссии с локальной структурой перестройкой в неравновесном расплаве алюминия // Расплавы. 2019. 4. 336-349. DOI: 10.1134/S0235010619040145

6. Vorontsov V. B., Zhuravlev D. V., Cherepanov A. C. Experimental research of phase transition kinetics in a liquid melt of high-purity aluminum // Journal of Crystal Growth. 2017. 480. 170-174. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2016.10.067

7. Данилов В. И. Структура и кристаллизация жидкости: избранный статьи. Киев, Изд-во АН УССР, 1956. 568 с.

8. Ватолин Н. А., Пастухов Е. Б., Сермягин В. Н. Влияние температуры на структуру жидкого алюминия // Доклады Академии наук СССР. 1975. 222(3). 641-643.

9. Базин Ю. А., Замятин В. М., Насайров Ю. А. О структурных изменениях в жидком алюминии // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. 1985. 5. 28-33.

10. Базин Ю. А., Емельянов А. В., Баум Б. А. Исследование структуры жидкого алюминия рентгеновскими методами // Металлофизика. 1986. 8(2). 11-15.

References

1. Sokolov O. B., Ugodnikova L. A. Programma Mathcad: obrabotka s ispol'zovaniyem metodiki, razrabotannoy O. B. Sokolovym i L. A. Ugodnikovoy [Mathcad program: processing using the methodology developed by O. B. Sokolov and L. A. Ugodnikova] // Fourier transforms and series: methodological guide. Yekaterinburg, 2005. 20-23.
2. ISVI visualizer. ISVI graphical shell for signal acquisition and processing modules (ADP / ADS). Instrumental systems: official site. Available at: <https://www.insys.ru/isvi> (Accessed: 12.04.23).
3. Aleksandrov V. D., Frolova S. A., Zozulya A. P. Stages of development of the cluster-coagulation model of crystallization of supercooled metals // Metal Constructions. 2019. 25(1). 5-15.
4. Vorontsov V. B., Zhuravlev D. V. Analysis of acoustic emission effect accompanying growth of single aluminum crystals: Experimental Results and Theoretical Model of the Cluster // Chemical Engineering Journal. 2012. 6. 358-362.
5. Vorontsov V. B., Pershin V. K. Svyaz' akusticheskoy emissii s lokal'noy strukturoy perestroykoy v neravnovesnom rasplave alyuminiya [Communication of acoustic emission with local structure rearrangement in a non-equilibrium aluminum melt] // Melts. 2019. 4. 336-349. DOI: 10.1134/S0235010619040145
6. Vorontsov V. B., Zhuravlev D. V., Cherepanov A. C. Experimental research of phase transition kinetics in a liquid melt of high-purity aluminum // Journal of Crystal Growth. 2017. 480. 170-174. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.067
7. Danilov V. I. Struktura i kristallizatsiya zhidkosti: izbranny stat'i [Structure and crystallization of liquid: selected articles]. Kyiv: The Academy of Sciences of the Ukrainian SSR Publ., 1956. 568 p.
8. Vatolin N. A., Pastukhov E. B., Sermyagin V. N. Vliyaniye temperatury na strukturu zhidkogo alyuminiya [Effect of temperature on the structure of liquid aluminum] // Vliyaniye temperatury na strukturu zhidkogo alyuminiya. 1975. 222(3). 641-643.
9. Bazin Yu. A., Zamyatin V. M., Nasairov Yu. A. O strukturnykh izmeneniyakh v zhidkom alyuminii [On structural changes in liquid aluminum] // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 1985. 5. 28-33.
10. Bazin Yu. A., Emelyanov A. V., Baum B. A Issledovaniye struktury zhidkogo alyuminiya rentgenovskimi metodami [Study of the structure of liquid aluminum by X-ray methods] // Metallofizika [Metall Physics]. 1986. 8(2). 11-15.

Информация об авторах

Воронцов Вадим Борисович – кандидат физико-математических наук, доцент, Уральский государственный университет путей сообщения (Екатеринбург, Россия), ORCID: 0000-0002-2680-8687, metranpazh23-1@ya.ru

Першин Виталий Константинович – доктор физико-математических наук, профессор, Уральский государственный университет путей сообщения (Екатеринбург, Россия), ORCID: 0000-0002-7706-6935, VPershin@usurt.ru

Емлин Рафаил Вениаминович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, руководитель группы, Институт электрофизики Уральского отделения РАН (Екатеринбург, Россия), ORCID: 0000-0002-0475-1181, emlin@iep.uran.ru

РАДИОФИЗИКА

УДК 539.5

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).457-461

ГРНТИ 30.19.57

Специальность ВАК 1.3.4

Научная статья

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ДИСЛОКАЦИЙ В СОСТАРЕННЫХ СПЛАВАХ

Малашенко В. В.

Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина (Донецк, Россия)

Аннотация Теоретически проанализирована высокоскоростная деформация состаренных сплавов, содержащих легирующие элементы. Получено выражение для вклада зон Гинье-Престона в величину динамического предела текучести. Динамические эффекты оказывают существенное влияние на движение дислокационных ансамблей. Динамический предел текучести при определённых условиях не зависит от скорости пластической деформации. Концентрационная зависимость динамического предела текучести определяется конкуренцией взаимодействия дислокации с легирующими элементами и дислокациями ансамбля. Если доминирует взаимодействие с легирующими элементами, динамический предел текучести убывает с ростом их концентрации. Если преобладает коллективное взаимодействие дислокаций, предел текучести убывает при возрастании их плотности.

Ключевые слова: дислокации, сплавы, зоны Гинье-Престона, высокоскоростная деформация

Для цитирования: Малашенко В. В. Особенности динамики дислокаций в состаренных сплавах // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 457-461. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).457-461

Research Article

FEATURES OF DISLOCATION DYNAMICS IN AGED ALLOYS

Malashenko V. V.

Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, Russia)

Abstract The high-speed deformation of aged alloys containing alloying elements has been theoretically analyzed. An expression for the contribution of the Guinier-Preston zones to the value of the dynamic yield strength has been obtained. Dynamic effects have a significant influence on the motion of dislocation ensembles. The dynamic yield strength under certain conditions does not depend on the rate of plastic deformation. The concentration dependence of the dynamic yield strength is determined by the competition between the interaction of dislocations with alloying elements and dislocations of the ensemble. If the interaction with alloying elements dominates, the dynamic yield strength decreases with increasing their concentration. If the collective interaction of dislocations dominates, the yield strength decreases as their density increases.

Keywords: dislocations, alloys, Guinier-Preston zones, high strain rate deformation

For citation: Malashenko V. V. Features of dislocation dynamics in aged alloys // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 457-461. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).457-461

Введение

Старение металлических сплавов является апробированным методом улучшения их механических свойств и находит широкое применение в различных отраслях промышленности. На первой стадии старения в сплавах образуются зоны

Гинье-Престона. Взаимодействуя с движущимися по кристаллу дислокационными ансамблями, они оказывают существенное влияние на механические свойства сплавов, в частности, на их прочность и пластичность. Взаимодействие дислокаций с зонами Гинье-Престона при квазистатическом деформировании сплавов исследовано довольно обстоятельно, но в условиях высокоскоростной деформации оно имеет существенные отличия, обусловленные действием коллективных динамических эффектов и изменением механизма диссипации энергии внешних воздействий. Таким воздействиям состаренные сплавы могут подвергаться как на стадии обработки и изготовления деталей (ковка, штамповка, резка, высокоскоростная обработка), так и в процессе их эксплуатации [1-4]. При этом дислокационные ансамбли совершают надбарьерное скольжение, перемещаясь со скоростями от десятков до тысяч метров в секунду, а скорость пластической деформации может достигать 10^3-10^8 с^{-1} . Обычно эти процессы анализируют методом молекулярной динамики, однако он не позволяет оперировать большим числом дислокаций и получать аналитические зависимости механических свойств материала от характеристик материала. В ряде случаев получить такие зависимости удаётся в рамках развитой нами теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) [5-7]. Целью настоящей работы является получение аналитического выражения для вклада зон Гинье-Престона в величину динамического предела текучести состаренного сплава.

Рассмотрим движение ансамбля бесконечных краевых дислокаций под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в положительном направлении оси OX с постоянной скоростью v в плоскости XOZ . Кристалл содержит хаотически распределенные точечные дефекты и зоны Гинье-Престона. Зоны Гинье-Престона будем считать одинаковыми, имеющими радиус R и распределенными случайным образом в плоскостях параллельных плоскости скольжения дислокации XOZ .

Линии дислокаций параллельны оси OZ , их векторы Бюргерса $\mathbf{b} = (b, 0, 0)$ одинаковы и параллельны оси OX . Положение k -ой дислокации определяется функцией

$$W_k = vt + w_k \quad (1)$$

Здесь w_k – случайная величина, описывающая поперечные колебания дислокации, возбужденные ее взаимодействием с хаотически распределенными дефектами. Среднее значение этой величины по длине дислокации и по хаотическому распределению дефектов равно нулю.

Уравнение движения дислокации может быть представлено в следующем виде

$$m \left\{ \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \right\} = b [\sigma_0 + \sigma_{xy}^d + \sigma_{xy}^G] - B \frac{\partial W}{\partial t} \quad (2)$$

где σ_{xy}^d – компонента тензора напряжений, создаваемых точечными дефектами на линии дислокации, σ_{xy}^G – компонента тензора напряжений, создаваемых на линии дислокации зонами Гинье-Престона, m – масса единицы длины дислокации (массы всех дислокаций считаем одинаковыми), c – скорость распространения в кристалле поперечных звуковых волн, B – константа демпфирования, обусловленная фоновыми, магнотонными или электронными механизмами диссипации.

Воспользовавшись результатами теории ДВД, вклад зон Гинье-Престона в величину динамического предела текучести состаренного сплава вычислим по формуле

$$\tau_G = \frac{n_G b}{8\pi^2 m} \int d^3 q |q_x| \cdot |\sigma_{xy}^G(\mathbf{q})|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)) \quad (3)$$

где n_G – объемная концентрация зон Гинье-Престона, $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний, $\sigma_{xy}^G(\mathbf{q})$ – компонента тензора напряжений, создаваемых на линии дислокации зоной Гинье-Престона.

Наиболее интересен случай, когда спектр колебаний дислокации является нелинейным, т. е. в нём возникает щель

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2 \quad (4)$$

Возникновение этой щели может быть обусловлено, в частности, коллективным взаимодействием точечных дефектов с дислокацией. Спектральная щель, обусловленная этим взаимодействием, в твердых растворах имеет вид

$$\Delta = \Delta_{def} = \frac{c}{b} (n_{od} \chi)^{1/4} \quad (5)$$

где χ – параметр несоответствия дефекта, n_{od} – безразмерная концентрация точечных дефектов.

В области скоростей $v < v_G = R\Delta$ сила динамического торможения дислокации зонами Гинье-Престона имеет вид силы сухого трения, т.е. не зависит от скорости скольжения дислокации, соответственно, вклад этих зон в динамический предел текучести не зависит от скорости пластической деформации

$$\tau_G = \frac{n_G \mu b R c}{2(1-\gamma)^2 \Delta} \quad (6)$$

Здесь μ – модуль сдвига, γ – коэффициент Пуассона.

В случае, когда щель создаётся коллективным взаимодействием точечных дефектов, получим

$$\tau_G = \frac{n_G \mu b^2 R}{2(1-\gamma)^2 (n_{od} \varepsilon^2)^{1/4}} \quad (7)$$

Оценим величину характерной скорости

$$v_G = R\Delta_{def} = \frac{R}{b} c (n_{od} \varepsilon^2)^{1/4} \quad (8)$$

Для типичных значений $b = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $\varepsilon = 10^{-1}$, $n_{od} = 10^{-2}$, $R = 3 \cdot 10^{-9}$ м получим $v_G = c$, т. е. при этих значениях эффект сухого трения должен наблюдаться практически во всём динамическом диапазоне скоростей.

Выполним оценку вклада исследуемого механизма диссипации в величину деформирующих напряжений. Для типичных значений $\mu = 5 \cdot 10^{10}$ Па, $\varepsilon = 10^{-1}$, $b = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $R = 3 \cdot 10^{-9}$ м, $n_G = 2 \cdot 10^{24}$ м⁻³, $n_{od} = 10^{-2}$, $\gamma = 0.3$ получим $\sigma_d = 10^8$ Па, т. е. вклад динамического торможения зонами Гинье-Престона может составлять десятки процентов.

В случае высокой плотности дислокаций именно их взаимодействие вносит главный вклад в формирование спектральной щели. Это имеет место при значениях плотности $\rho > \rho_0$, где

$$\rho_0 = \frac{\sqrt{n_{od}\chi^2}}{b^2}. \quad (9)$$

Спектральная щель при этом описывается следующим выражением

$$\Delta = \Delta_{dis} = b \sqrt{\frac{\rho\mu}{2\pi m(1-\gamma)}} \quad (10)$$

В этом случае выражение для вклада зон Гинье -Престона примет вид

$$\tau_G = \frac{n_G \mu b R}{2(1-\gamma)^2 \sqrt{\rho}} \quad (11)$$

Полученные формулы показывают, что вклад зон Гинье-Престона в величину динамического предела текучести состаренного сплава зависит от концентрации легирующих добавок и плотности дислокаций. При высокой концентрации легирующей примеси этот вклад уменьшается с ростом её концентрации и не зависит от плотности дислокаций. При высокой плотности дислокаций он не зависит от концентрации примесей и понижается с ростом дислокационной плотности.

Заключение

Коллективное воздействие точечных дефектов и дислокаций ансамбля на каждую краевую дислокацию приводит к перестройке спектра дислокационных колебаний, а именно к появлению щели в дислокационном спектре. Изменение спектра влияет на характер динамического торможения дислокации другими дефектами, в частности зонами Гинье-Престона, в результате чего торможение этими зонами приобретает характер сухого трения. Итак, для возникновения эффекта сухого трения необходимо выполнение двух условий: в спектре дислокационных колебаний должна возникнуть щель и скорость движения дислокации должна быть ниже некоторой критической скорости v_G .

Проведенный анализ показывает, что при высокоскоростной деформации зоны Гинье-Престона способны оказывать существенное влияние на свойства состаренных сплавов.

Список литературы

1. Tapasa K., Bacon D. J., Osetsky Y. N. Computer simulation of dislocation–solute interaction in dilute Fe–Cu alloys // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2006. 14(7). 1153-1166. DOI: 10.1088/0965-0393/14/7/004
2. Walgraef D. Rate equation approach to dislocation dynamics and plastic deformation // *Materials Science and Engineering*. 2002. 322(1). 167-175. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01676-8
3. Batani D. Matter in extreme conditions produced by lasers // *EPL (Europhysics Letters)*. 2016. 114(6) 65001(1-7). DOI: 10.1209/0295-5075/114/65001
4. Tramontina D., Bringa E., Erhart P., Hawreliak J., Germann T., Ravelo R., Higginbotham A., Suggit M., Wark J., Park N., Stukowski A., Tang Y. Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum // *High Energy Density Physics*. 2014. 10(9). 9-15. DOI: 10.1016/j.hedp.2013.10.007
5. Малашенко В. В. Нарушение соотношения Тейлора в условиях высокоэнергетических внешних воздействий // *Физика твёрдого тела*. 2022. 64(8). 1012-1017. DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52699.340
6. Варюхин В. Н., Малашенко В. В. Динамические эффекты в дефектной системе кристалла // *Известия РАН. Серия физическая*. 2018. 82(9). 1213-1218. DOI: 10.1134/S0367676518090259
7. Malashenko V. V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects // *Physica B: Condensed Matter*. 2009. 404(21). 3890-3893. DOI: 10.1016/j.physb.2009.07.122

References

1. Tapasa K., Bacon D. J., Osetsky Y. N. Computer simulation of dislocation–solute interaction in dilute Fe–Cu alloys // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2006. 14(7). 1153-1166. DOI: 10.1088/0965-0393/14/7/004
2. Walgraef D. Rate equation approach to dislocation dynamics and plastic deformation // *Materials Science and Engineering*. 2002. 322(1). 167-175. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01676-8
3. Batani D. Matter in extreme conditions produced by lasers // *EPL (Europhysics Letters)*. 2016. 114(6) 65001(1-7). DOI: 10.1209/0295-5075/114/65001
4. Tramontina D., Bringa E., Erhart P., Hawreliak J., Germann T., Ravelo R., Higginbotham A., Suggit M., Wark J., Park N., Stukowski A., Tang Y. Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum // *High Energy Density Physics*. 2014. 10(9). 9-15. DOI: 10.1016/j.hedp.2013.10.007
5. Malashenko V. V. Narusheniye sootnosheniya Teylora v usloviyakh vysokoenergeticheskikh vneshnikh vozdeystviy [Violation of the Taylor ratio under conditions of high-energy external influences] // *Physics of the Solid State*. 2022. 64(8). 1012-1017. DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52699.340
6. Varyukhin V. N., Malashenko V. V. Dinamicheskiye efekty v defektnoy sisteme kristala [Dynamic effects in a defective crystal system] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2018. 82(9). 1213-1218. DOI: 10.1134/S0367676518090259
7. Malashenko V. V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects // *Physica B: Condensed Matter*. 2009. 404(21). 3890-3893. DOI: 10.1016/j.physb.2009.07.122

Информация об авторе

Малашенко Вадим Викторович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0001-7073-8762, malashenko@donfti.ru

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 53.098:537.8(048)

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).462-469

ГРНТИ 29.03.35+29.19.45

Специальность ВАК 1.3.8; 1.3.4

Научная статья

МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУРАХ: ОБЗОР

Ивашева Е. Е., Леонтьев В. С., Коваленко Д. В., Бичурин М. И.

*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
(Великий Новгород, Россия)*

Аннотация В статье приведен обзор различных методов, с помощью которых можно увеличить магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композитных структурах на основе магнитоэлектрических и пьезоэлектрических материалов. Показано, что применение клеевой технологии, использование градиентной структуры, а также термическая и термомагнитная обработки магнитоэлектрического аморфного сплава МЭ структуры позволяют добиться значительного увеличения МЭ эффекта. На сегодняшний день были предприняты большие усилия для оптимизации технологии создания многослойных МЭ материалов. Применение различных технологий при изготовлении МЭ композитов позволяет, например, повысить чувствительность датчиков магнитного поля для биомедицинских приложений. Также увеличение МЭ эффекта открывает большие перспективы для проведения дальнейших разработок устройств на его основе.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, термомагнитная обработка, термическая обработка, градиентная магнитоэлектрическая структура, клеевая технология, аморфный сплав, магнитоэлектрические датчики

Для цитирования: Ивашева Е. Е., Леонтьев В. С., Коваленко Д. В., Бичурин М. И. Методы увеличения магнитоэлектрического эффекта в композитных структурах: обзор // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 462-469. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).462-469

Research Article

METHODS FOR INCREASING THE MAGNETOELECTRIC EFFECT IN COMPOSITE STRUCTURES: A REVIEW

Ivasheva E. E., Leontiev V. S., Kovalenko D. V., Bichurin M. I.

Yaroslav-the-Wise Novgorod State University (Veliky Novgorod, Russia)

Abstract The article provides a review of various methods that can be used to increase the magnetoelectric (ME) effect in composite structures based on magnetostrictive and piezoelectric materials. It is shown that the use of adhesive technology and gradient structure, as well as thermal and thermomagnetic treatment of a magnetostrictive amorphous alloy of an ME structure make it possible to achieve a significant increase in the ME effect. To date, great efforts have been made to optimize the strain amplitude in the piezoelectric and magnetostrictive phases of multilayer ME materials. The use of various technologies in the manufacture of ME composites makes it possible, for example, to increase the sensitivity of magnetic field sensors for biomedical applications. Also, an increase in the ME effect opens up great prospects for further research.

Keywords: magnetoelectric effect, thermomagnetic treatment, heat treatment, gradient magnetoelectric structure, adhesive technology, amorphous alloy, magnetoelectric sensors

For citation: Ivasheva E. E., Leontiev V. S., Kovalenko D. V., Bichurin M. I. Methods for increasing the magnetoelectric effect in composite structures: a review // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 462-469. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).462-469

Введение

В последнее время проводится много исследовательских работ, связанных с разработкой различных устройств, основанных на магнитоэлектрическом (МЭ) эффекте [1-3]. Данный эффект является комбинированным физическим эффектом, который представляет собой изменение поляризации, индуцированной за счет внешнего магнитного поля (прямой МЭ эффект) или появление намагниченности, индуцированной за счет внешнего электрического поля (обратный МЭ эффект).

МЭ структуры могут быть реализованы на основе однофазных и многофазных композитных материалов. Ранее уже было показано, что использование многофазных композитных структур, которые состоят из магнитострикционных и пьезоэлектрических материалов, обладают гораздо большей МЭ связью по сравнению с однофазными структурами [4]. Чувствительным элементом в датчиках магнитных и электрических полей, работающих на основе МЭ эффекта, зачастую являются именно магнитострикционно-пьезоэлектрические структуры, где в качестве магнитострикционного материала наиболее широко применяют аморфный сплав Метглас, Никель, Пермендюр, Терфенол и др., а в качестве пьезоэлектрического материала – цирконат-титанат свинца (ЦТС), PMN-PT, пьезофибер и др. Особый интерес к МЭ датчикам вызван тем, что они обладают большим количеством преимуществ, например, в плане чувствительности, энергопотребления, стоимости и т. д.

Перспективными задачами на данный момент являются увеличение чувствительности различных МЭ датчиков и миниатюризация МЭ устройств, которые можно решить с помощью различных методов и технологий при разработке чувствительного элемента.

Технологии создания МЭ структур

МЭ композиты могут иметь различную структуру. Наиболее распространенными являются структуры следующих типов: 1) композиты из гранул одной фазы в матрице другой (связности 0-3 и 3-0); 2) структуры, которые состоят из столбиков одной фазы, включенных в матрицу другой фазы (связности 1-3 и 3-1); 3) многослойные структуры, состоящие из нескольких фаз (связность 2-2).

В большинстве мультиферроидных кристаллах МЭ эффект проявляется незначительно и имеет крайне малые значения МЭ коэффициента, и при этом наблюдается он, как правило, в больших магнитных полях или при низких температурах. Для оптимального получения МЭ эффекта большой величины чаще всего создаются композитные мультиферроики, в которых происходит соединение

пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз, на основе нижеприведённых технологий.

Клеевая технология

Чтобы добиться высокой степени связи МЭ композита, в качестве магнитострикционной фазы часто используют аморфный сплав Метглас. Эффект магнитострикции в Метгласе приводит к преобразованию магнитного поля в механическую деформацию, которая далее преобразуется в электрический заряд с помощью пьезоэлектрической фазы. Для увеличения МЭ эффекта в структурах с использованием Метгласа, целесообразно увеличивать количество его слоев. Толщина магнитострикционной фазы в данном случае влияет на упругую жесткость, которая увеличивает индуцированную деформацию в пьезоэлектрическом материале и таким образом позволяет повысить МЭ эффект. Также МЭ эффект в магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах, где используется клей, зависит и от толщины клеевой прослойки: с увеличением ее толщины наблюдается уменьшение МЭ эффекта.

В работе Wu и др. [5] представлен датчик визуализации электрического тока на основе магнитоэлектрохромного эффекта. В датчике используется композит из микроволокна на основе ЦТС (M-2814-P2, Smart Materials) (пьезоэлектрическая фаза) и аморфного сплава Метгласа (Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, Germany) (магнитострикционная фаза) в сочетании с электрохромным устройством на основе берлинской лазури. Двадцать нарезанных слоев Метгласа склеивались с помощью эпоксидного клея и потом подвергались сушке в течение 24 часов при комнатной температуре. Затем полученная 20-слойная структура из Метгласа приклеивалась к пьезоэлектрической фазе также с помощью эпоксидного клея. Таким образом, за счет склеивания большого количества слоев Метгласа и подбора его оптимальной длины, авторы смогли добиться огромного значения МЭ коэффициента, который составил $610 \text{ В}/(\text{см}\cdot\text{Э})$.

Магнитоградиентная структура

Применение внешних постоянных магнитов, которые в настоящее время используют для достижения МЭ эффекта, приводят к проблемам, связанным с миниатюризацией, электромагнитными помехами и шумом. Использование магнитоградиентной МЭ структуры, в которой проявляется внутреннее магнитное поле, позволяет решить вышеуказанные проблемы и открывает широкие возможности для дальнейшего изучения и применения таких структур в различных устройствах [6].

В статье [7] Fu и др. приведено исследование низкочастотной МЭ антенны без применения внешнего магнитного поля. В качестве МЭ элемента рассматривается

магнитоградиентный МЭ композит, имеющий следующую структуру: отожженный Метглас / Метглас / ЦТС / Метглас / отожженный Метглас.

На рисунке 1 представлены графики (а) зависимости МЭ коэффициента от поля смещения при частоте 1 кГц и (б) зависимости МЭ коэффициента МЭ структур с различными отожженными слоями Метгласа от частоты, при этом количество отожженных слоев Метгласа на графиках соответствует их количеству, приклеенному к одной стороне пьезоэлектрического материала.

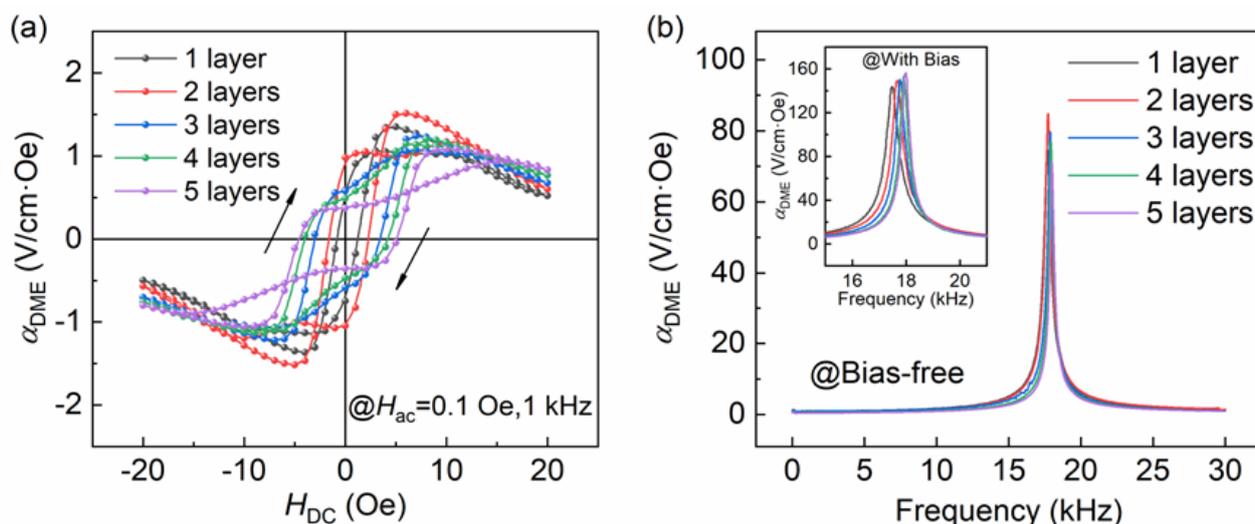


Рисунок 1. (а) зависимость МЭ коэффициента от постоянного магнитного поля при частоте 1 кГц и (б) зависимость МЭ коэффициента МЭ структур с различными отожженными слоями Метгласа от частоты

При температуре отжига 450 °С в магнитоградиентной структуре было получено значение МЭ коэффициента 107 В/(см·Э) без использования постоянного магнитного поля. Благодаря эффекту взаимодействия между многослойными неотожженными/отожженными пластинами Метгласа магнитоградиентный МЭ композит позволяет достичь большого прямого МЭ эффекта при резонансе без использования внешнего подмагничивающего поля.

Термическая обработка

Метглас является сплавом, обладающим аморфной структурой. Подвергая его термической обработке, можно изменять эту структуру за счет протекающего при этом процесса нанокристаллизации.

В работе [8] Deng и др. рассмотрели улучшение характеристик МЭ датчиков за счет оптимизации МЭ композитов с помощью термообработки. Авторы описывают порядок проведения эксперимента, в ходе которого были получены МЭ структуры Метглас / PMN-PT / Метглас, при этом между пьезоэлектрическим и магнитострикционным материалом с каждой стороны была расположена полиимидная пленка Kapton для предотвращения короткого замыкания между

пластинами Метгласа из-за его проводимости. С каждой стороны пластины PMN-PT было приклеено с помощью эпоксидного клея по четыре слоя Метгласа. Термическая обработка пластин Метгласа перед их склеиванием с пьезоэлектриком производилась таким образом, что четыре склеенных между собой пластины Метгласа нагревались при температуре 350 °С в течение 40 минут на воздухе.

На рисунке 2 представлена зависимость МЭ коэффициента α_{ME} МЭ композитов с использованием Метгласа, прошедшего и не прошедшего термическую обработку.

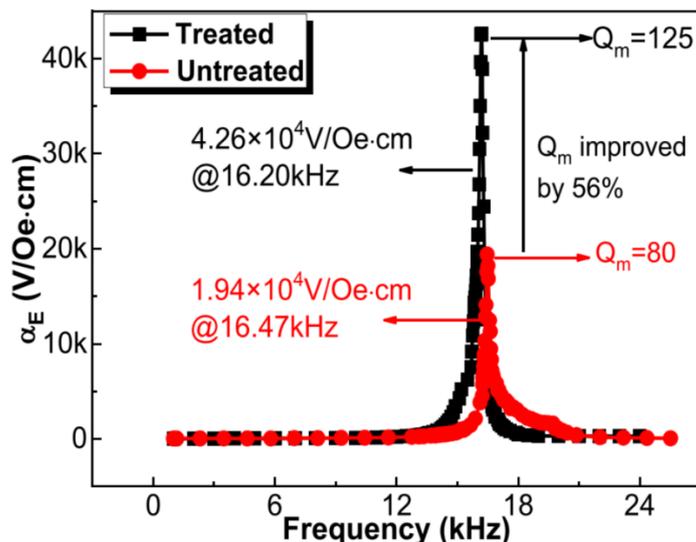


Рисунок 2. Зависимость МЭ коэффициента α_{ME} МЭ структур с отожженным и неотожженным Метгласом от частоты

Приведенные результаты эксперимента показывают, что наблюдается значительное увеличение МЭ коэффициента после термообработки аморфного сплава. МЭ коэффициент α_{ME} без применения термообработки составил $1,94 \cdot 10^4$ В/(см·Э), а с ее применением достигает значения, равного $4,26 \cdot 10^4$ В/(см·Э).

Термомагнитная обработка

Оптимизировать магнитострикционную компоненту, в роли которой выступает аморфный сплав, возможно не только с помощью термообработки, но также за счет одновременного воздействия высокой температуры и внешнего постоянного магнитного поля.

Freeman и др. в своей работе [9] представляют исследование по оптимизации МЭ структур с использованием Метгласа и ЦТС для применения в датчиках магнитного поля. Для того, чтобы добиться выравнивания доменов в аморфном сплаве, образцы Метгласа подвергали отжигу различной длительности при атмосферном давлении при температурах 350 и 400 °С в магнитном поле 1600 Э и при температуре 400 °С в магнитном поле 1600 Э в вакууме.

Как показано на рисунке 3, увеличение времени отжига Метгласа привело к уменьшению МЭ коэффициента по напряжению.

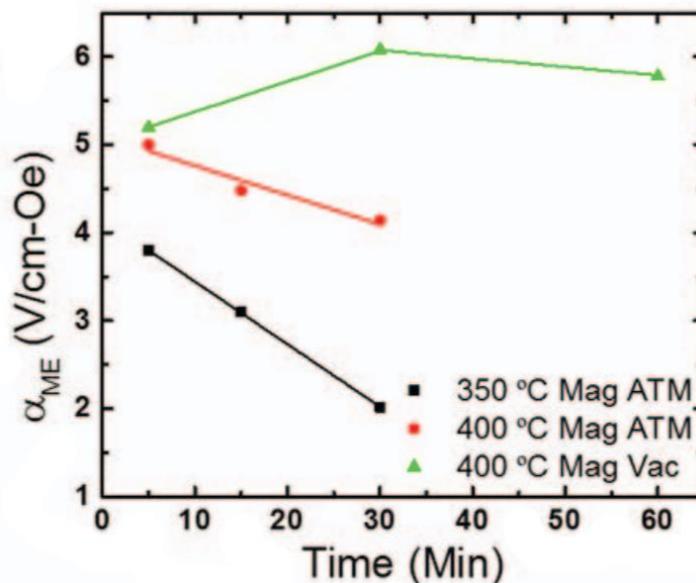


Рисунок 3. Зависимость МЭ коэффициента по напряжению от длительности отжига Метгласа при атмосферном давлении и в вакууме

Однако при отжиге в течение 30 и 60 минут в вакууме было измерено значение МЭ коэффициента 6,08 и 5,78 В/см·Э и, таким образом, наблюдается увеличение примерно на 20 % по сравнению с 5-минутным отжигом при 400 °С. Авторы предполагают, что это увеличение связано с выравниванием магнитных доменов, которое достигается за счет более длительного времени воздействия магнитной поляризации и уменьшения окисления в вакууме.

Заключение

В результате рассмотренные работы показывают, что существуют различные способы увеличения МЭ эффекта в магнитоэлектрических структурах. Увеличение количества слоев Метгласа позволяет добиться гигантских значений МЭ коэффициента, но из-за клеевого соединения пластин аморфного сплава следует учитывать ухудшение МЭ связи. Магнитоградиентная структура позволяет избавиться от применения постоянных магнитных полей в устройствах на основе МЭ эффекта, что решает многие проблемы, связанные с воздействием поля смещения; но при этом МЭ эффект проявляется слабее. Подвергая Метглас воздействию термической обработке, наблюдается увеличение МЭ коэффициента в 3 раза, по сравнению с МЭ структурой, в которой Метглас не обрабатывался. Одновременное длительное воздействие температуры и постоянного магнитного поля показывает увеличение МЭ эффекта примерно на 20% по сравнению с отжигом в магнитном поле в течение короткого промежутка времени (5 минут). При

термической и термомагнитной обработке Метгласа необходимо учитывать длительность, оптимальную температуру воздействия, а также величину магнитного поля.

Показано, что применение различных методов и технологий при создании МЭ структур, позволяет добиться значительного увеличения МЭ эффекта, улучшить качество МЭ связи, а также избавиться от использования внешнего подмагничивающего поля. Все это открывает большие перспективы для дальнейших исследований и разработок самых разнообразных устройств на основе МЭ эффекта.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-25-20244.

Список литературы

1. Wang Y., Li J., Viehland D. Magnetoelctrics for magnetic sensor applications: status, challenges and perspectives // *Materials Today*. 2014. 17(6). 269-275. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.05.004
2. Giang D. T. H., Tam H. A., Khanh V. T. N., Vinh N. T., Tuan P. A., Tuan N. V., Ngoc N. T., Duc N. H. Magnetoelctric Vortex Magnetic Field Sensors Based on the Metglas/PZT Laminates // *Sensors*. 2020. 20(10). 2810. DOI: 10.3390/s20102810
3. Liang X., Chen H., Sun N. Magnetoelctric materials and devices // *APL Materials*. 2021. 9(4). 041114. DOI: 10.1063/5.0044532
4. Zhai J., Xing Z., Dong S., Li J., Viehland D. Magnetoelctric Laminate Composites: An Overview // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. 91. 351-358. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02259.x
5. Wu H., Fu S., Wang S., Pan H., Zha B., Gao A., Li L., Liu Z., Liu L., Jiao J., Bichurin M., Sokolov O., Wang Y. Electrical current visualization sensor based on the magneto-electrochromic effect // *Nano Energy*. 2022. 98. 107226. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107226
6. Бичурин М. И., Петров В. М., Семенов Г. А. Магнитоэлектрический материал для компонентов радиоэлектронных приборов / Патент № 2363074, Российская Федерация. 2009. 6 с.
7. Fu S., Cheng J., Jiang T., Wu H., Fang Z., Jiao J., Sokolov O., Ivanov S., Bichurin M., Wang Y. Bias-free Very Low Frequency Magnetoelctric Antenna // *Applied Physics Letters*. 2023. 122(26). DOI: 10.1063/5.0158020
8. Deng T., Chen Z., Di W., Chen R., Wang Y., Lu L., Luo H., Han T., Jiao J., Fang B. Significant improving magnetoelctric sensors performance based on optimized magnetoelctric composites via heat treatment // *Smart Materials and Structures*. 2021. 30(8). 085005. DOI: 10.1088/1361-665X/ac0858
9. Freeman E., Harper J., Goel N., Schiff S. J., Tadigadapa S. Optimization of Metglas 2605SA1 and PZT-5A Magnetoelctric Laminates for Magnetic Sensing Applications // *Proceedings of IEEE Sensors*. IEEE International Conference on Sensors, 2016. DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808845

References

1. Wang Y., Li J., Viehland D. Magnetoelctrics for magnetic sensor applications: status, challenges and perspectives // *Materials Today*. 2014. 17(6). 269-275. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.05.004

2. Giang D. T. H., Tam H. A., Khanh V. T. N., Vinh N. T., Tuan P. A., Tuan N. V., Ngoc N. T., Duc N. H. Magnetolectric Vortex Magnetic Field Sensors Based on the Metglas/PZT Laminates // *Sensors*. 2020. 20(10). 2810. DOI: 10.3390/s20102810
3. Liang X., Chen H., Sun N. Magnetolectric materials and devices // *APL Materials*. 2021. 9(4). 041114. DOI: 10.1063/5.0044532
4. Zhai J., Xing Z., Dong S., Li J., Viehland D. Magnetolectric Laminate Composites: An Overview // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. 91. 351-358. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02259.x
5. Wu H., Fu S., Wang S., Pan H., Zha B., Gao A., Li L., Liu Z., Liu L., Jiao J., Bichurin M., Sokolov O., Wang Y. Electrical current visualization sensor based on the magneto-electrochromic effect // *Nano Energy*. 2022. 98. 107226. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107226
6. Bichurin M. I., Petrov V. M., Semenov G. A. Magnitoelektricheskiy material dlya komponentov radioelektronnykh priborov [Magnetolectric material for components of radio electronic devices] // Patent RF, no. 2363074. 2009.
7. Fu S., Cheng J., Jiang T., Wu H., Fang Z., Jiao J., Sokolov O., Ivanov S., Bichurin M., Wang Y. Bias-free Very Low Frequency Magnetolectric Antenna // *Applied Physics Letters*. 2023. 122(26). DOI: 10.1063/5.0158020
8. Deng T., Chen Z., Di W., Chen R., Wang Y., Lu L., Luo H., Han T., Jiao J., Fang B. Significant improving magnetolectric sensors performance based on optimized magnetolectric composites via heat treatment // *Smart Materials and Structures*. 2021. 30(8). 085005. DOI: 10.1088/1361-665X/ac0858
9. Freeman E., Harper J., Goel N., Schiff S. J., Tadigadapa S. Optimization of Metglas 2605SA1 and PZT-5A Magnetolectric Laminates for Magnetic Sensing Applications // *Proceedings of IEEE Sensors*. IEEE International Conference on Sensors, 2016. DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808845

Информация об авторах

Ивашева Елена Евгеньевна – лаборант, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0009-0009-4492-4137, s246709@std.novsu.ru

Леонтьев Виктор Сергеевич – заведующий лабораторией, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0003-1313-1715, Viktor.Leontev@novsu.ru

Коваленко Денис Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0002-2207-5287, denis.kovalenko@novsu.ru

Бичурин Мирза Имамович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0003-0650-4712, Mirza.Bichurin@novsu.ru

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535-2:620.193

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).470-480

ГРНТИ 29.31.26+81.33

Специальность ВАК 1.3.8; 2.2.2

Научная статья

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ NI-CR-MO (NI-CR, NI-MO) СОГЛАСНО УСТАНОВЛЕННОГО КОЛИЧЕСТВА ТОНА В СПЕКТРАЛЬНОЙ ГРУППЕ ОТРАЖЕННОГО СВЕТА

Михайлов Д. Л.^{1,2}, Ермишкин В. А.², Минина Н. А.², Кулагин С. П.²

¹ООО «Промдеталь» (Великий Новгород, Россия)

²Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Россия)

Аннотация В статье представлен способ оценки коррозионной стойкости однофазных никелевых сплавов систем Ni-Cr-Mo, Ni-Cr, Ni-Mo, имеющих структуру твердого раствора. Исходными параметрами являются данные, полученные в результате проведения анализа тоновых составляющих отраженного видимого света путем расчета длины волны отраженного света. Предлагаемым способом оценивается количество тона в участвующих цветовых группах, где тон – это оттенок или смесь чистых цветов, к которым добавлен чистый серый (равное количество черного и белого). Полученная информация обрабатывается с помощью разработанного программного обеспечения, выполняющего анализ тоновых составляющих. Способ заключается в том, что от фрагмента материала получают и фиксируют отраженный видимый свет. Далее его оценивают по длинам волн, составляя гистограмму нормированного количества тона в участвующих цветовых группах, находящихся в определенном диапазоне длин волн отраженного света. Рассчитанное количество тона в цветовой группе относят на установленное количество пикселей изображения фрагмента, определяя, соответственно, удельное количество тона в цветовой группе. В случае нескольких цветовых групп в отраженном свете определяют преобладающую цветовую группу, где рассчитывают нормированное количество тона. Далее нормированное количество тона в группе относят на общее количество пикселей фрагмента. Большее значение тона, определенное для пикселей фрагмента, характеризует лучшую коррозионную стойкость сравниваемых образцов сплавов. Изображения фрагментов для оценки предлагаются в цифровом формате.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, количество тона, отраженный видимый свет, пиксел, длина волны

Для цитирования: Михайлов Д. Л., Ермишкин В. А., Минина Н. А., Кулагин С. П. Экспресс-анализ коррозионной стойкости сплавов системы Ni-Cr-Mo (Ni-Cr, Ni-Mo) согласно установленного количества тона в спектральной группе отраженного света // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 470-480. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).470-480

Research Article

EXPRESS ANALYSIS OF THE CORROSION RESISTANCE OF ALLOYS OF THE NI-CR-MO SYSTEM (NI-CR, NI-MO) ACCORDING TO THE SET AMOUNT OF TONE IN THE REFLECTED-LIGHT SPECTRAL GROUP

Mikhailov D. L.^{1,2}, Ermishkin V. A.², Minina N. A.², Kulagin S. P.²

¹LLC "PROMDETAL" (Veliky Novgorod, Russia)

²A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Abstract This article proposes a method for evaluating the corrosion resistance of single-phase nickel alloys of the Ni-Cr-Mo, Ni-Cr, Ni-Mo systems having a solid solution structure. The initial data for evaluating the

corrosion resistance are the data obtained as a result of the analysis of the tone components of the reflected visible light by calculating the wavelength of the reflected light. The proposed method evaluates the amount of tone in the participating color groups, where tone is a hue or mixture of pure colors to which pure gray is added (equal amounts of black and white). The received information is processed using the developed software that performs the analysis of tone components. The method consists in receiving and fixing reflected visible light from a fragment of material. Next, it is evaluated by wavelength, making a histogram of the normalized amount of tone in the participating color groups that are in a certain wavelength range of reflected light. Further, the calculated amount of tone in the color group is related to the set number of pixels of the image of the fragment, determining, respectively, the specific amount of tone in the color group. In the case of several color groups in reflected light, the predominant color group is determined, where the normalized amount of tone is calculated. Next, the normalized amount of tone in the group is related to the total number of pixels in the fragment. A larger tone value determined for the fragment pixels characterizes the best corrosion resistance of the compared alloy samples. Images of fragments for evaluation are offered in digital format.

Keywords: corrosion resistance, tone quantity, reflected visible light, pixel, wavelength

For citation: Mikhailov D. L., Ermishkin V. A., Minina N. A., Kulagin S. P. Express analysis of the corrosion resistance of alloys of the Ni-Cr-Mo system (Ni-Cr, Ni-Mo) according to the set amount of tone in the reflected-light spectral group // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 470-480. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).470-480

Введение

В настоящее время коррозионную стойкость однофазных никелевых сплавов оценивают по скорости убыли массы образца, с помощью стандартных методик (способов кипячения образцов в испытательных растворах) исследований, которые являются затратными и дорогостоящими, как в оборудовании, так и во времени.

Предлагаемый способ оценки коррозионной стойкости никелевых материалов, сплавов систем Ni-Cr-Mo, Ni-Cr, Ni-Mo производится по данным анализа изображений их поверхности в цифровом графическом формате. Способ заключается в том, что получают цифровые изображения фрагментов образцов поверхности материала, далее получают для каждого изображения спектр отраженного видимого света.

Необходимо отметить, что затронутый в статье аспект не был изучен ни отечественными, ни зарубежными исследователями. Оценка коррозионной стойкости производится посредством расчета количества тона в цветовой группе для отраженного видимого света. Этот способ, являясь неразрушающим, обладает новизной и позволяет получить необходимые качественные знания физического состояния поверхности материала в состоянии *in situ*, до и после температурно-временного воздействия, предлагая материалы для анализа и, соответственно, корректировки структурного состояния материала сплава, что является актуальной задачей для сохранения служебных свойств материала сплава.

Коррозионную стойкость материала определяют посредством рассчитанного, нормированного количества тона в цветовой группе спектра, отнесенного на 1 пиксел, как элемента изображения. Удельный показатель количества тона, рассчитанного с помощью программы в координатах «длина волны отраженного видимого света от материала – соответствующее ей количество нормированного

тона», определяет состояние параметра – скорости коррозии, характеризующего эксплуатационную пригодность материала. Техническим результатом изобретения является обеспечение оценки коррозионной стойкости, степени эксплуатационной пригодности материалов.

Исследуемые материалы и методы исследования

Предлагаемый вариант относится к способам неразрушающего контроля и диагностики технического состояния материалов, сплавов на предмет коррозионной стойкости по данным анализа спектра отраженного видимого света от их поверхности, зафиксированных в цифровом коде и анализируемых с помощью разработанной программы. В настоящее время оптическая спектроскопия стала важным источником информации о структурном и энергетическом состоянии поверхности исследуемых материалов.

Ранее были разработаны фотометрические методы анализа спектров яркости отражения видимого света от поверхности исследуемых образцов применительно к оценке структурной повреждаемости их поверхности под действием приложенных механических напряжений и фазовых превращений в сплавах при температурных воздействиях [1, 2], установлена высокая связь отраженной яркости и механических свойств [3]. На основании этого пришли к выводу, что отраженная яркость может служить характеристикой коррозионной стойкости. Но серия опытов заставила усомниться в этом, так как высокой корреляции между отраженной яркостью и коррозионной стойкостью не было установлено.

Авторы настоящей работы предлагают рассмотреть способность поверхности как излучателя отражать видимый свет в сочетании: чем ярче цветовая гамма, тем больше отраженного. В этом случае можно говорить об излучательной способности поверхности к отражению. Это возможно только тогда, когда поверхность более многоцветна (отраженных цветов больше) и цветность рассматривается как доля яркости [4].

Таким образом, делаем вывод, что, чем ярче цвет, тем больше количество белого [4], в случае аддитивного отраженного. Конечно, это характеризует поверхность с различными параметрами энергосостояния. Поэтому можно заключить, что чем ярче аддитивное отраженное, тем больше спектр цветов, тем менее однородно распределена энергия на поверхности.

Авторским коллективом было высказано мнение, что характеристикой физического состояния, в части коррозионной стойкости, может являться чистый цвет, по возможности исключаяющий участие светлого и черного, или допускающий их участие в равных долях, что будет серым цветом. Это и будет наиболее объективной оценкой электронного состояния поверхности. Знание о том, что чем поверхность ярче, тем коррозионная стойкость материала выше, может быть реализовано в частном случае при одновременном выполнении двух условий: когда

отраженная яркость коррелирует с отраженным цветом, который един и чист в спектре и когда участие белого и черного цветов в спектре отраженного видимого света должно быть уравновешено, т. е. должно быть предложено участие чистого серого.

Предлагаемая в настоящей работе оценка коррозионной стойкости тоновой составляющей в цветовой группе становится более универсальной, чем оценка отраженной яркостью. Оценка тоновой составляющей имеет более общий подход, менее избирательна, чем оценка яркостью отраженного видимого света.

Способ реализован в виде программно-аналитического комплекса, который состоит из средств визуализации изображения поверхности материала – сканера, персонального компьютера с разработанной программой для анализа, устройствами для вывода цифровой и графической информации. Все элементы комплекса являются стандартным, серийным, многоцелевым исследовательским оборудованием. Анализ проводился при помощи преобразования изображения из цветового пространства RGB в тоновое пространство HSV. На основе составляющей H пространства HSV вычисляется длина волны отраженного света и производится построение гистограммы длин волн для данного изображения.

Физическая основа предлагаемого способа заключается в оценке фактического распределения энергии по поверхности как однородного распределения энергии [5]. Одинаковость атомарного состояния, соответственно, электронного состояния, прежде всего для валентных электронов [8, 9], предполагает одинаковость отклика электромагнитной волны, чем и является свет. В этом случае инструментом изучения является анализ количества тона в цветовой группе отраженного видимого света изображения поверхности исследуемых объектов, отснятых до воздействия на материал испытательным раствором, позволяющий установить взаимосвязь параметров количества отраженных тоновых составляющих и скорости коррозии.

Поверхности металлических материалов отражают видимый свет. Инструментами в этом случае является химический состав материала и степень шероховатости поверхности. Внешние физические или химические воздействия способны изменять оба эти фактора, обосновывая изменения характеристик отраженного света, для фактического диапазона длин волн.

Результат проведенной оценки коррозионной стойкости материала представлен на графике, построенном разработанной программой по результатам сканирования исследуемой поверхности образца. График представляет собой зависимость в координатах «длина волны отраженного видимого света – соответствующее ей нормированное количество тона в цветовых группах».

Порядок действий для достижения результата (алгоритм, реализованный в программе, по шагам)

- Шаг 1: С помощью сканирующего устройства получены цифровые

изображения фрагментов образцов поверхности материала и по ним для каждого изображения сформирован спектр отраженного видимого света, который предлагается в цифровом коде.

- Шаг 2: Произведен перевод изображения из цветового пространства RGB в тоновое пространство HSV (HSB). По преобразованной цветовой координате определено значение тоновой составляющей, H-тонового пространства HSV.
- По значению тоновой составляющей – H, по формуле определена длина волны отраженного света в нм. Построены гистограммы длин волн для данного изображения. Гистограмма представляет собой зависимость в координатах «длина волны отраженного видимого света (λ)» и соответствующее ей нормированное количество тоновой составляющей) – Q_i , i – это пересчет численных значений длин волн, в нм.
- Шаг 4: Далее по формуле $Q_{color} = \lim \sum Q_i \lambda_i$ была получена интегральная сумма или общее нормированное количества тона в тоновой группе длин волн: a, b), $Q_{color} = (Q_i + Q_{i+1})/2 * (\lambda_i - \lambda_{i+1})$.
- Шаг 5: Далее вычислена $Q_{clp} = \lim \sum Q_i \lambda_i / \text{Sim} (1)$, в диапазоне тоновой группы, длин волн: a, b . Выражение (1) можно записать так: **$Q_{clp} = Q_{color} / \text{Sim}$** (количество установленного нормированного тона на площадь фрагмента), что и будет удельным показателем тона на пиксель.

Удельный показатель **Q_{clp}** и будет качественной мерой, характеризующей коррозионную стойкость. Большее значение этой меры будет подтверждать меньшее значение скорости коррозии для образцов исследуемого материала. Проведенные эксперименты показали высокую корреляцию количества отраженного тона в тоновых группах для различных диапазонов длин волн к внешнему термическому воздействию.

В качестве примера реализации предлагаемого способа оценки коррозионной стойкости металлических материалов рассмотрим вариант с никелевым сплавом Х30Н60М9 в однофазном состоянии, структуры твердого раствора, системы Ni-Cr-Mo, шифр «Раствор-Н» [6], согласно патенту RU 2613805. Данный материал сплава предлагается в качестве конструкционного, стойкого к окислительным средам. В настоящее время оценку коррозионных свойств материалов данного класса, стойких к окислительным средам, производят согласно ASTM G-28 «А», как стандартной методики. Испытания производят в кипящем испытательном растворе – 50% H₂SO₄, серной кислоты с добавлением сульфата железа (III), как пассиватора для границ. Показатель скорости коррозии рассчитывается посредством убыли массы в процессе испытания.

Обсуждение результатов.

Были подготовлены 4 плоских образца материала сплава «Раствор-Н». Образцы были термически обработаны по различным режимам при температурах

фазового перехода для структуры твердого раствора. В соответствии с ГОСТ 6038-2017 размеры образцов составили 80x20x5мм, чистота поверхности составила не менее 0,8 мкм. Далее образцы были одномоментно отсканированы, в одинаковых условиях. Это подтверждает объективность исходных данных. По факту изображения были переведены в цифровой, графический формат. После образцы были исследованы по стандартной методике согласно ASTM G-28 метод «А» [7]: кипячение в испытательном растворе (50% H₂SO₄+ Fe₂(SO₄)₃) в течение 120 часов, (4 шт.), исполнитель Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург, Россия) (таблица 1).

Таблица 1. Скорости коррозии, определенные опытным путем

| № образца | Скорость коррозии образцов, мм/год | Режим термической обработки |
|-----------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 4 | 0,09 | 1093 °С (15 мин.) + 1135 °С (15 мин.), охлаждение вода |
| 17 | 0,10 | 1107 °С (25 мин.), охлаждение вода |
| 15 | 0,11 | 1107 °С (25 мин.), охлаждение вода + 800 °С (30 мин.), охлаждение воздух |
| 1 | 0,12 | 1121 °С (20 мин.), охлаждение вода + 800 °С (30 мин.), охлаждение воздух |

Таблица 2. Расчетные данные

| № образца | Скорость коррозии образцов, мм/год | Расчетные данные по количеству тона на пиксель, Q clr |
|-----------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 4 | 0,09 | 0,0441 |
| 17 | 0,10 | 0,038 |
| 15 | 0,11 | 0,0147 |
| 1 | 0,12 | 0,0134 |

Коэффициент корреляции опытных и расчетных данных r составил: - 0,93. Все образцы стойки к МКК (межкристаллическая коррозия). В таблице 2 приведены расчетные данные, полученные с помощью разработанного софта, как удельное количество тоновых составляющих на пиксел изображения, тона были определены для цветовой группы синего цвета.

Ниже представлены графические зависимости, «длина отраженной волны, λ_i , и соответствующее ей количество тона, Q_i » (рисунок 1, таблица 3).

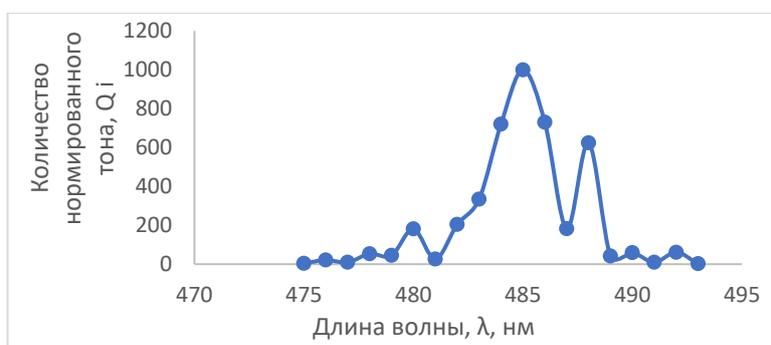


Рисунок 1. Графическая зависимость для образца 4, $Q_{clr} = 0,0441$, $Sim = 312 \times 313$ пкс

Таблица 3. Расчетные данные по количеству отраженного тона для образца 4.

| λ_i | q_i | Q_i |
|-------------|-------|---------------------|
| 493 | 2 | 31,5 |
| 492 | 61 | 35,5 |
| 491 | 10 | 34,5 |
| 490 | 59 | 50,5 |
| 489 | 42 | 333 |
| 488 | 624 | 403 |
| 487 | 182 | 456 |
| 486 | 730 | 864,5 |
| 485 | 999 | 859,5 |
| 484 | 720 | 527 |
| 483 | 334 | 269 |
| 482 | 204 | 115 |
| 481 | 26 | 103,5 |
| 480 | 181 | 113 |
| 479 | 45 | 49 |
| 478 | 53 | 31,5 |
| 477 | 10 | 15,5 |
| 476 | 21 | 12,5 |
| 475 | 4 | $Q_{\Sigma} = 4304$ |

Примечание: λ_i – длина волны, нм, q_i – значение тоновой составляющей, Q_i – количество отраженного тона в цветовой группе. $Q_{clp} = Q_{\Sigma} / Sim = 0,0441$

Аналогичным способом, с помощью разработанного софта, были рассчитаны значения Q_{clp} , для образцов №№ 17, 15, 1, размер изображения для расчета принят 312×313 пкс для каждого образца (таблица 2).

Используя расчетные и экспериментальные данные (таблица 2), находим зависимость скорости коррозии от количества отраженного тона (рисунок 2):

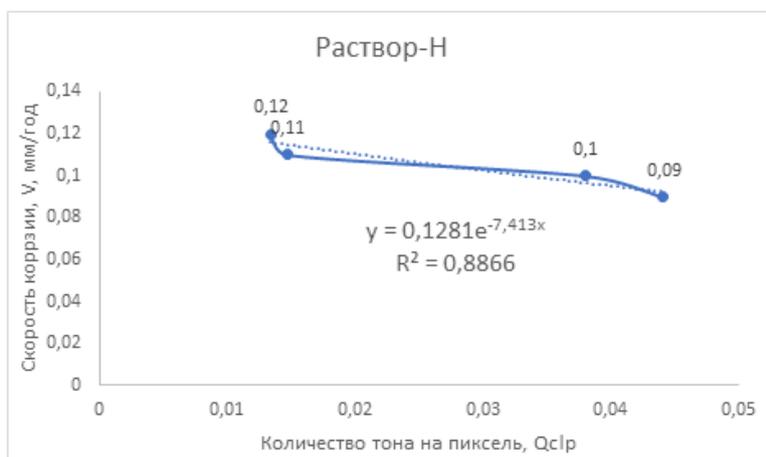


Рисунок 2. Скорость коррозии от количества отраженного тона для образцов №1, 4, 15, 17.

На основании рисунка 2 можно заключить, что предлагаемым способом может быть дана качественная оценка коррозионной стойкости материала сплава [10]. Установлено, что:

$$V \sim e^{-Q \cdot \text{clr}} , \quad (1)$$

где V – скорость коррозии, $Q \cdot \text{clr}$ – удельное количество тона в цветовой группе.

В градации большего/меньшего количества отраженного тона, отнесенного на пиксел, можно прогнозировать скорость коррозии в градации меньше / больше, что является удобным способом поиска соответствующего режима термической обработки металлического материала сплава. Предлагаемый способ анализа может найти свое применение для решения технологических задач при входном контроле металла, без проведения затратных процедур оценки коррозионной стойкости, в соответствии со стандартными методиками.

Прикладным вариантом использования предлагаемого способа коррозионной стойкости, повреждаемости может являться его применение аттестационными сварочными центрами для оценки профессионального навыка сварочных специалистов на предмет допуска к работам; монтажа швов стойкой МКК, где требования к зонам термического воздействия сварочного шва высоки (это также подтверждение факта наличия однофазного состояния структуры, структуры твердого раствора как самого шва, так и переходных областей).

Выводы

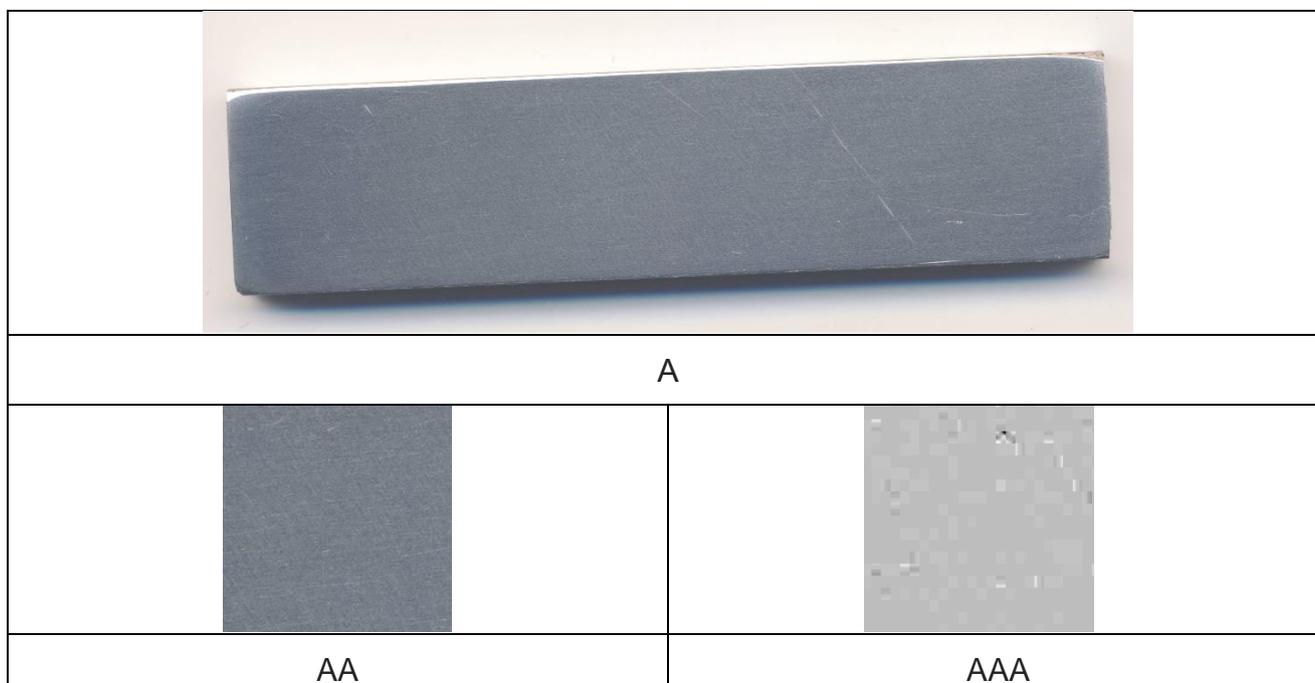
Анализ коррозионной стойкости металлических материалов посредством расчета количества тона в цветовой группе для отраженного видимого света обладает новизной и позволяет получить необходимые качественные знания физического состояния материала без использования стандартных методик (способов кипячения образцов в испытательных растворах) исследований, которые являются затратными и дорогостоящими, как в оборудовании, так и во времени. Установлено, что коррозионная стойкость материала сплава, имеющего структуру твердого раствора, может быть оценена количеством отраженного тона, отнесенного на пиксел изображения, соответственно удельным количеством, плотностью. Таким образом, чем плотности тона в цветовой группе больше, тем сплав является более коррозионностойким для предложенных условий. Эта связь является высокой и математически оценивается показательным образом.

Оценка с помощью предлагаемого способа – это оценка однородности распределения химического состава, соответственно, электронного состояния на поверхности, следовательно, плотности распределения электронных состояний на поверхности. На основании перечисленного можно сделать заключение, что предлагаемый способ является качественной оценкой коррозионной стойкости,

потому что механизм коррозионных разрушений в химических расплавах имеет прежде всего электрохимический характер.

Дополнительный иллюстративный (пояснительный) материал

Имеем скан-изображение (без редактирования) образца в графическом формате.



Пусть изображение в jpg, в RGB цветовом (тоновом) пространстве (см. рисунок А). Разместив изображение в графическом редакторе, вырезаем фрагмент изображения поверхности образца (рисунок АА). Фрагмент должен быть информативным, для чего по возможности необходимо обработать всё изображение поверхности образца. Далее, с помощью разработанного софта, фрагмент переводится программой в HSV пространство, одномоментно идет подсчет количества тоновых составляющих – q_i . Также тоновые составляющие пересчитываются в длины волн λ_i . Тоновое изображение – рисунок ААА.

Список литературы

1. Ермишкин В. А., Лепешкин Ю. Д., Мурат Д. П., Овчинников И. Н. Способ фотометрической диагностики структурного состояния материалов по данным анализа цифрового кодированного изображения их поверхности / Патент № 2387974 Российской Федерации, МПК G01N 21/00 (2006.01), опублик. 27.04.2010. 15 с.
2. Ермишкин В. А., Минина Н. А., Федотова Н. Л. Способ фотометрической диагностики фазовых превращений в твердых телах по данным анализа спектров яркости отражения света от их поверхности / Патент № 2387978 Российской Федерации, МПК G01N 21/55 (2006.01), МПК G01N 25/02 (2006.01). опублик. 27.04.2008. 12 с.
3. Ермишкин В. А., Михайлов Д. Л., Кулагин С. П., Минина Н. А. Влияние термообработки на структуру и свойства хромо-никелевого сплава G-35 // Новые

материалы и перспективные технологии: сборник материалов Четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием, 27-30 ноября 2018 г., Москва. Т. 1. Москва, 2018. 648-653. DOI: 10.13140/RG.2.2.25095.04001

4. Briggs D. The difference between chroma and saturation. Munsell color: official website. 2016. URL: <https://munsell.com/color-blog/difference-chroma-saturation/> (Дата обращения: 05.05.23).

5. Оптические свойства и дефектная структура кристаллических тел: обзор: по данным отечественной и зарубежной печати за 1950-1987 г. / Составители: И. А. Гиндин, Л. А. Чиркина, Э. Н. Метоледи. Москва, ЦНИИАтоминформ, 1989. 28 с.

6. Михайлов Д. Л. Коррозионно-стойкий сплав на основе никеле / Патент 2613805 Российской Федерации, МПК C22C 19/05 (2006/01), МПК C22C 30/00 (2006.01). 2017. 10 с.

7. ASTM G28–02. Standard Test Methods for Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium-Bearing Alloy. ASTM, 2002. 7 p.

8. Rao M. C., Ravindranadh K., Kasturi A., Shekhawat M. S. Structural Stoichiometry and Phase Transitions of MoO₃ Thin Films for Solid State Microbatteries // Research Journal of Recent Sciences. 2013. 2(4). 67-73.

9. Sivakumar R., Gopalakrishnan R., Jayachandran M., Sanjeeviraja C. Characterization on electron beam evaporated alpha-MoO₃ thin films by the influence of substrate temperature // Current Applied Physics. 2007. 7(1). 51-59. DOI: 10.1016/j.cap.2005.10.001

10. Ульянин Е. А., Свистунова Т. В., Левин Ф. Л. Коррозионно-стойкие сплавы на основе железа и никеля. Москва, Металлургия, 1986. 262 с.

References

1. Ermishkin V. A., Lepeshkin Yu. D., Murat D. P., Ovchinnikov I. N. Sposob fotometricheskoy diagnostiki strukturnogo sostoyaniya materialov po dannym analiza tsifrovogo kodirovannogo izobrazheniya ikh poverkhnosti [Method of photometric diagnostics of the structural state of materials based on the analysis of a digitally encoded image of their surface] / Patent RF, no. 2387974. 2010. 15 p.

2. Ermishkin V. A., Minina N. A., Fedotova N. L. Sposob fotometricheskoy diagnostiki fazovykh prevrashcheniy v tverdykh telakh po dannym analiza spektrov yarkosti otrazheniya sveta ot ikh poverkhnosti [Method of photometric diagnostics of phase transformations in solids according to the analysis of the brightness spectra of light reflection from their surface] / Patent RF, no. 2387978. 2008. 12 p.

3. Ermishkin V. A., Mikhailov D. L., Kulagin S. P., Minina N. A. Vliyaniye termoobrabotki na strukturu i svoystva khromo-nikelevogo splava G-35 [The influence of heat treatment on the structure and properties of chromium-nickel alloy G-35] // Novyye materialy i perspektivnyye tekhnologii [New materials and promising technologies]: a collection of materials of the Fourth Interdisciplinary Scientific Forum with international participation, November 27-30, 2018, Moscow. Vol. 1. Moscow, 2018. 648–653. DOI: 10.13140/RG.2.2.25095.04001

4. Briggs D. The difference between chroma and saturation. Munsell color: official website. 2016. Available at: <https://munsell.com/color-blog/difference-chroma-saturation/> (Accessed: 05.05.23).

5. Optical properties and defective structure of crystalline bodies: review: according to the data of the domestic and foreign press for 1950–1987. Comp. by: I. A. Gindin, L. A. Chirkina, E. N. Metolodi. Moscow, Atominform Publ., 1989. 28 p.

6. Mikhailov D. L. Korrozionno-stoykiy spлав na osnove nikelе [Corrosion-resistant nickel-based alloy] / Patent RF, no. 2613805. 2017. 10 p.

7. ASTM G28–02. Standard Test Methods for Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium-Bearing Alloy. ASTM, 2002. 7 p.

8. Rao M. C., Ravindranadh K., Kasturi A., Shekhawat M. S. Structural Stoichiometry and Phase Transitions of MoO₃ Thin Films for Solid State Microbatteries // Research Journal of Recent Sciences. 2013. 2(4). 67-73.

9. Sivakumar R., Gopalakrishnan R., Jayachandran M., Sanjeeviraja C. Characterization on electron beam evaporated alpha-MoO₃ thin films by the influence of substrate temperature // Current Applied Physics. 2007. 7(1). 51-59. DOI: 10.1016/j.cap.2005.10.001

10. Ulyanin E. A., Svistunova T. V., Levin F. L. Korroziionno-stoykiye splavy na osnove zheleza i nikelya [Corrosion-resistant alloys based on iron and nickel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 262 p.

Информация об авторах

Михайлов Дмитрий Леонидович – директор, ООО «Промдеталь» (Великий Новгород, Россия); соискатель, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (Москва, Россия), ORCID: 0009-0000-1609-840X, oopromkey@gmail.com

Ермишкин Вячеслав Александрович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (Москва, Россия), ORCID: 0000-0001-9093-8294, vermishkin@imet.ac.ru

Минина Наталья Анатольевна – старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-3782-3858, minina@imet.ac.ru, minina1951@rambler.ru

Кулагин Сергей Павлович – научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (Москва, Россия), ORCID: 0009-0008-8480-9304, markl@yandex.ru

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 621.382

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).481-487

ГРНТИ 29.19+29.19.31

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

МОДЕЛИРОВАНИЕ МУЛЬТИКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МАГНИТОСТРИКЦИОННО-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ

Петров В. М.

*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
(Великий Новгород, Россия)*

Аннотация Рассмотрена методика расчёта мультикалорического эффекта в магнитоэлектрических слоистых структурах, являющегося суперпозицией магнитокалорического, электрокалорического и эластокалорического. На примере слоистой структуры состава цирконат-титанат свинца – феррит кобальта показана возможность увеличения калорических эффектов в магнитоэлектрических слоистых структурах. Приложение к магнитоэлектрической структуре внешних магнитного и электрического полей ведет к индуцированию эластокалорического эффекта и к росту мультикалорического эффекта.

Ключевые слова: математическое моделирование, электрокалорический эффект, магнитокалорический эффект, барокалорический эффект, мультиферроик

Для цитирования: Петров В. М. Моделирование мультикалорического эффекта в магнитоэлектрических слоистых структурах // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 481-487. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).481-487

Research Article

SIMULATION OF THE MULTICALORIC EFFECT IN MAGNETOSTRICTIVE-FERROELECTRIC LAYERED STRUCTURES

Petrov V. M.

Yaroslav-the-Wise Novgorod State University (Veliky Novgorod, Russia)

Abstract A method for calculating the multicaloric effect in magnetostrictive-ferroelectric layered structures is considered. The multicaloric effect is a superposition of magnetocaloric, electrocaloric and elastocaloric ones. As an example of magnetostrictive-ferroelectric layered structures, the layered structure of lead zirconate titanate and cobalt ferrite provides the possibility of increasing the caloric effects. The application of external magnetic and electric fields to the magnetostriction-ferroelectric structure leads to the inducing the elastocaloric effect and thus to the increased multicaloric effect.

Keywords: mathematical modeling, electrocaloric effect, magnetocaloric effect, barocaloric effect, multiferroic

For citation: Petrov V. M. Simulation of the multicaloric effect in magnetostrictive-ferroelectric layered structures // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 481-487. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).481-487

Введение

Калорические эффекты включают в общем случае электрокалорический (ЭК), магнитокалорический (МК) и эластокалорический (ЭЛК) эффекты. Под электро-

калорическим эффектом [1] понимают адиабатическое изменение температуры образца ΔT при изменении внешнего электрического поля ΔE :

$$\Delta T = -\frac{T}{\rho C_E} \frac{dP}{dT} \Delta E \quad (1)$$

В выражении (1) P – поляризация материала, ρ – плотность, C – теплоемкость.

Магнитокалорический эффект [2] представляет собой адиабатическое изменение температуры образца ΔT при изменении внешнего магнитного поля ΔH :

$$\Delta T = -\frac{T}{\rho C_H} \frac{dM}{dT} \Delta H, \quad (2)$$

где M – намагниченность материала.

Эластокалорический эффект [3] характеризуется адиабатическим изменением температуры образца ΔT при появлении деформаций u_{ij} :

$$\Delta T = -\frac{T}{\rho C_\sigma} \frac{du_{ij}}{dT} \Delta \sigma_{ij}, \quad (3)$$

где σ_{ij} – механическое напряжение.

В настоящее время однофазные мультиферроики имеют низкие значения температур фазовых переходов, поэтому перспективным представляется использование композиционных мультиферроиков, которые содержат механически связанные сегнетоэлектрические и магнитоэлектрические составляющие для наблюдения, в частности, магнитоэлектрического эффекта. Одной из важных задач для теории мультиферроиков является моделирование магнитоэлектрических свойств композиционных мультиферроиков от параметров входящих в них веществ. Следует отметить, что магнитоэлектрические коэффициенты в них имеют гигантскую величину и по сравнению с однофазными мультиферроиками. Вблизи электромеханического резонанса магнитоэлектрический коэффициент существенно возрастает и достигает значений до 10^3 В/(см Э).

Поскольку мультиферроики обладают двумя или более упорядочениями с достаточно сильной связью, к нему можно прикладывать несколько типов внешних полей. Можно ожидать, что большинство мультиферроиков с сильными МК и ЭК эффектами также будут демонстрировать эластокалорические эффекты, поскольку параметры магнитного и электрического порядка связаны с параметром решетки [4–7].

Мультикалорический эффект [8, 9, 10–12] определяется как адиабатическое обратимое изменение температуры в мультиферроике с учетом (1) – (3):

$$\Delta T = -\frac{T}{\rho C_{E,H,\sigma}} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \Delta E_i + \frac{\partial M_i}{\partial T} \Delta H_i + \frac{du_{ij}}{dT} \Delta \sigma_{ij} \right), \quad (4)$$

Методика расчета мультикалорического эффекта

Композиционные мультиферроики характеризуются наличием в этих материалах взаимодействующих между собой магнитной и электрической подсистем. Уравнение пьезоэлектрического эффекта может быть записано в следующем виде:

$$P = d_{\text{эфф}} \sigma \quad (5)$$

где P – электрическая поляризация (матрица 3×1), $d_{\text{эфф}}$ – эффективный пьезоэлектрический модуль сегнетоэлектрической фазы (матрица 3×6) и σ – механическое напряжение (матрица 6×1).

С учетом формул (4) и (5) для электрического смещения D справедливо выражение:

$$D = d_{\text{эфф}} \sigma + \varepsilon E, \quad (6)$$

где E – электрическое поле (матрица 3×1),

ε – диэлектрическая проницаемость свободного образца (при $\sigma=0$).

Магнитострикция – деформация материала в магнитном поле – может быть выражена следующим образом, в пренебрежении гистерезисом $S = b M^2$, где S – деформация (матрица 6×1), b – магнитоупругая константа (матрица 6×6), и M – намагниченность. Псевдо-пьезомагнитный эффект может быть выражен следующим образом:

$$S = q_{\text{эфф}} H \quad (7)$$

где $q_{\text{эфф}}$ – эффективный пьезомагнитный коэффициент (матрица 6×3).

Из (6) и (7) для деформации и электрического смещения пьезоэлектрической фазы следуют уравнения:

$${}^p S_i = {}^p S_{ij} {}^p \sigma_j + {}^p d_{\text{эфф}ki} {}^p E_k, \quad (8)$$

$${}^p D_k = {}^p d_{\text{эфф}ki} {}^p \sigma_i + {}^p \varepsilon_{kn} {}^p E_n, \quad (9)$$

где ${}^p S_i$ – компонента тензора деформаций пьезоэлектрической фазы;

${}^p E_k$ – компонента вектора напряженности электрического поля;

${}^p D_k$ – компонента вектора электрического смещения;

${}^p \sigma_j$ – компонента тензора напряжений пьезоэлектрической фазы;

${}^p S_{ij}$ – коэффициент податливости;

${}^p d_{\text{эфф}ki}$ – эффективный пьезоэлектрический модуль;

${}^p \varepsilon_{kn}$ – тензор диэлектрической проницаемости.

Магнитострикционная фаза может быть описана уравнениями:

$${}^m S_i = {}^m S_{ij} {}^m \sigma_j + {}^m q_{\text{эфф}ki} {}^m H_k, \quad (10)$$

$${}^m B_k = {}^m q_{\text{эфф}ki} {}^m \sigma_i + {}^m \mu_{kn} {}^m H_n, \quad (11)$$

где ${}^m S_i$ – компонента тензора деформаций магнитострикционной фазы;

${}^m \sigma_j$ – компонента тензора напряжений магнитострикционной фазы;

${}^m S_{ij}$ – коэффициент податливости;

${}^m H_k$ – компонента вектора напряженности магнитного поля;

${}^m B_k$ – компонента вектора магнитной индукции;

${}^m q_{эфф\ ki}$ – эффективный пьезомагнитный модуль;

${}^m \mu_{kn}$ – тензор магнитной проницаемости.

Совместное решение уравнений (8) – (11) позволяет найти компоненты механических напряжений в фазах композита. Подстановка найденных значений в (3) позволяет определить адиабатическое изменение температуры при приложении к структуре внешних электрического и магнитного полей.

При практическом применении уравнения (3) необходимо использовать исходные данные, такие как экспериментальные значения диэлектрической поляризации $P(E, T)$ и теплоемкости $C(E, T)$.

Для численного решения уравнения (3) возможно использование упрощающих допущений. Дискретные экспериментальные точки для $P(E, T)$ можно аппроксимировать полиномом, что позволяет выполнять производную по T и последующее интегрирование по E . Кроме того, зависимостью теплоемкости от температуры и поля можно, как правило, пренебречь, а среднее значение теплоемкости вынести за знак интеграла. С учетом перечисленных упрощающих предположений уравнение (3) позволяет найти изменение температуры ΔT как функцию температуры и приложенных полей. Знак ΔT зависит от зависимости намагниченности и поляризации от температуры. Для большинства материалов намагниченность и поляризация уменьшаются с ростом температуры, потому $\Delta T > 0$ адиабатического намагничивания или поляризации.

В качестве примера применим описанную методику для расчета адиабатического изменения температуры для слоистой структуры состава цирконат-титанат свинца – феррит кобальта. Как известно, в ЦТС наблюдается ЭК эффект [13], а в наноструктурированном феррите кобальта наблюдается МК эффект. Рассмотрим поперечную ориентацию магнитного и электрического полей. Для этого случая выражение для компоненты механического напряжения имеет вид (12):

$$\sigma_1 = \frac{(v-1)v^p d_{31}}{(v-1)({}^p s_{11} + {}^p s_{12}) - v({}^m s_{11} + {}^m s_{12})} \quad (12)$$

где v – объемная доля сегнетоэлектрической компоненты.

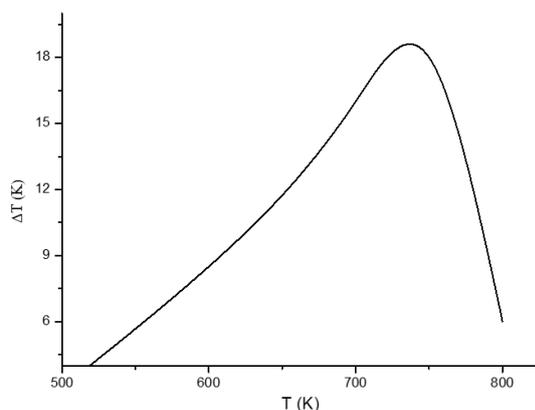


Рисунок 1. Температурная зависимость адиабатического изменения температуры для слоистой структуры состава цирконат-титанат свинца – феррит кобальта для $\Delta H = 5$ кЭ

Как следует из рисунка 1, учет наведенного эластокалорического эффекта приводит к 40-процентному увеличению мультикалорического эффекта в рассмотренной структуре.

Заключение

Рассмотрена методика расчёта мультикалорического эффекта в мультиферроиках, включая магнитокалорический, электрокалорический и эластокалорический эффект.

Решение поставленных задач наряду с ранее полученными научными результатами позволит получить комплекс характеристик слоистых структур, необходимых для разработки физических принципов создания твердотельных охладителей с целью повышения надежности элементной базы микроэлектроники.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-21-20119, <https://rscf.ru/project/22-21-20119/>.

Список литературы

1. *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*. Eds. T. Correia, Qi Zhang. Berlin, Springer, 2014. 255 p.
2. Es'kov A., Anokhin A., Pakhomov O., Semenov A., Fadeev E., Dedyk A., Kholkin A., Tselev A., Baranov I. V., Lähderanta E. Multiferroic properties of barium strontium titanate ceramics doped with gadolinium and iron // *Ferroelectrics*. 2021. 574(1). 109-114. DOI: 10.1080/00150193.2021.1888054
3. Старков А. С., Старков И. А. Мультикалорический эффект в твердом теле: новые аспекты // *Журнал экспериментальной и технической физики*. 2014. 146(2). 297-303. DOI: 10.7868/S0044451014080082
4. Sokolovskiy R. R., Fayzullin V. D., Buchelnikov S. V., Drobosyuk M. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in Ni₂19-xFexMn0.81Ga Heusler alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. 343. 6-12. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.069
5. Shen B. G., Sun J. R., Hu F. X., Zhang H. W., Cheng Z. H. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials // *Advanced Materials*. 2009. 21(45). 4545-4564. DOI: 10.1002/adma.200901072
6. Дильмиева Э. Т., Каманцев А. П., Коледов В. В., Маширов А. В., Шавров В. Г., Свик J., Терешина И. С. Экспериментальное моделирование цикла магнитного охлаждения в сильных магнитных полях // *Физика твердого тела*. 2016. 58(1). 82-86.
7. Bartlett J., Hardy G., Hepburn I. Performance of a fast response miniature Adiabatic Demagnetisation Refrigerator using a single crystal tungsten magnetoresistive heat switch // *Cryogenics*. 2015. 72-2(2). 111–121. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2015.10.004
8. Neese B., Chu B., Lu S.-G., Wang Y., Furman E., Zhang Q. M. Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature // *Science*. 2008. 321(5890). 821-823. DOI: 10.1126/science.1159655
9. Nair B., Usui T., Crossley S., Kurdi S., Guzmán-Verri G. G., Moya X., Hirose S., Mathur N. D. Large electrocaloric effects in oxide multi-layer capacitors over a wide

- temperature range // *Nature*. 2019. 575(7783). 468-472. DOI: 10.1038/s41586-019-1634-0
10. Metlov L. S., Koledov V. V., Shavrov V. G., Morozov E. V., Tekhtev Yu. V., Taskaev S. V. Modelirovaniye elastokaloricheskikh effektov v splavakh Geyslera [Modeling of elastocaloric effects in Heusler alloys] // *Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal*. 2020. 5-4(2). 592-600. DOI: 10.47475/2500-0101-2020-15418
11. Vopson M. M., Fetisov Y. K., Hepburn I. Solid-State Heating Using the Multicaloric Effect in Multiferroics // *Magnetochemistry*. 2021. 7(12). 154. DOI: 10.3390/magnetochemistry7120154
12. Lisenkov B. K., Man C.-M., Chang J., Almand J., Ponomareva I. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO₃ from first principles // *American Physical Society*. 2013. 87(22). 224101. DOI: 10.1103/physrevb.87.224101
13. Electrocaloric Effect in PZT Thick Film for the Cooling Device Applications. *Advanced Functional Materials and Devices*. Eds. R. Vandana, R. Gupta, R. P. Tandon, M. Tomar, V. Gupta. Springer Proceedings in Materials (SPM, vol. 14). Springer, 2022. P. 71-79. DOI: 10.1007/978-981-16-5971-3_8

References

1. *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*. Eds. T. Correia, Qi Zhang. Berlin: Springer, 2014. 255 p.
2. Es'kov A., Anokhin A., Pakhomov O., Semenov A., Fadeev E., Dedyk A., Kholkin A., Tselev A., Baranov I. V., Lähderanta E. Multiferroic properties of barium strontium titanate ceramics doped with gadolinium and iron // *Ferroelectrics*. 2021. 574(1). 109-114. DOI: 10.1080/00150193.2021.1888054
3. Starkov A. S., Starkov I. A. Mul'tikaloricheskiy effekt v tverdom tele: novyye aspekty [Multicaloric effect in solids: new aspects] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2014. 146(2). 297-303. DOI: 10.7868/S0044451014080082
4. Sokolovskiy R. R., Fayzullin V. D., Buchelnikov S. V., Drobosyuk M. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in Ni_{2.19-x}Fe_xMn_{0.81}Ga Heusler alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. 343. 6-12. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.069
5. Shen B. G., Sun J. R., Hu F. X., Zhang H. W., Cheng Z. H. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials // *Advanced Materials*. 2009. 21(45). 4545-4564. DOI: 10.1002/adma.200901072
6. Dilmieva E. T., Kamantsev A. P., Koledov V. V., Mashirov A. V., Shavrov V. G., Cwik J., Tereshina I. S. Eksperimental'noye modelirovaniye tsikla magnitnogo okhlazhdeniya v sil'nykh magnitnykh polyakh [Experimental modeling of the magnetic cooling cycle in strong magnetic fields] // *Physics of the Solid State*. 2016. 58(1). 82-86.
7. Bartlett J., Hardy G., Hepburn I. Performance of a fast response miniature Adiabatic Demagnetisation Refrigerator using a single crystal tungsten magnetoresistive heat switch // *Cryogenics*. 2015. 72-2(2). 111-121. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2015.10.004
8. Neese B., Chu B., Lu S.-G., Wang Y., Furman E., Zhang Q. M. Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature // *Science*. 2008. 321(5890). 821-823. DOI: 10.1126/science.1159655
9. Nair B., Usui T., Crossley S., Kurdi S., Guzmán-Verri G. G., Moya X., Hirose S., Mathur N. D. Large electrocaloric effects in oxide multi-layer capacitors over a wide temperature range // *Nature*. 2019. 575(7783). 468-472. DOI: 10.1038/s41586-019-1634-0
10. Metlov L. S., Koledov V. V., Shavrov V. G., Morozov E. V., Tekhtev Yu. V., Taskaev S. V. Modelirovaniye elastokaloricheskikh effektov v splavakh Geyslera [Modeling of elastocaloric effects in Heusler alloys] // *Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal*. 2020. 5-4(2). 592-600. DOI: 10.47475/2500-0101-2020-15418

11. Vopson M. M., Fetisov Y. K., Hepburn I. Solid-State Heating Using the Multicaloric Effect in Multiferroics // *Magnetochemistry*. 2021. 7(12). 154. DOI: 10.3390/magnetochemistry7120154

12. Lisenkov B. K., Man C.-M., Chang J., Almand J., Ponomareva I. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO₃ from first principles // *American Physical Society*. 2013. 87(22). 224101. DOI: 10.1103/physrevb.87.224101

13. Electrocaloric Effect in PZT Thick Film for the Cooling Device Applications. *Advanced Functional Materials and Devices*. Eds. R. Vandana, R. Gupta, R. P. Tandon, M. Tomar, V. Gupta. Springer Proceedings in Materials (SPM, vol. 14). Springer, 2022. P. 71-79. DOI: 10.1007/978-981-16-5971-3_8

Информация об авторе

Петров Владимир Михайлович – доктор технических наук, профессор, профессор, главный научный сотрудник, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0002-7733-1030, Vladimir.Petrov@novsu.ru