

Секция № 19
«Проблемы
фундаментальной и
прикладной физики»

Содержание

Кучеренко М.А. ГЕРМЕНЕВТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ КОММУНИКАТИВНОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ СУБЪЕКТОВ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА (НА ПРИМЕРЕ ПРЕПОДАВАНИЯ СПЕЦКУРСА «ФИЗИКА МЕМБРАН И КЛЕТОЧНЫХ ОРГАНЕЛЛ».....	1376
Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Подрезова Н.С. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В МАКРОЦЕПНЫХ ОБОЛОЧКАХ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ И ТУБУЛЕНОВЫХ ЯДЕР.....	1381
Савченков Э.А. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ СТРЕСС-КОРРОЗИИ.....	1393
Русинов А.П., Федоров Д.С, Симонов К.В., Ершов С.В. ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ГОЛОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	1401
Кульсарин А.А., Лантух Ю.Д., Пашкевич С.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДНК-АКРИДИНОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ МЕТОДАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	1405
Кучеренко М.Г., Кислов Д.А. КИНЕТИКА ФОТОРЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ И ДИПОЛЕЙ В ПОЛЕ ПОЛЯРИЗУЮЩИХСЯ ГРАНИЦ ПОЛОСТЕЙ И НАНОЧАСТИЦ.....	1410
Огерчук А.А., Евсеев Д.А., Манаков Н.А., Чакак А.А. ПРОБЛЕМЫ АДЕКВАТНОЙ ДИСТАНЦИОННОЙ ДИАГНОСТИКИ ЗНАНИЙ И УМЕНИЙ УЧАЩИХСЯ ПО ФИЗИКЕ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНОЙ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО ТЕСТИРОВАНИЯ.....	1420
Алиджанов Э.К., Казанский А.Г., Хомич А.А. СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОАКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ КРАЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ.....	1426
Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В., Анисина И.Н., Кулеева А.Х., Лазарев Д.А., Волков Е.В., Пауков М.М., Семченко В.Ю. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧАЕМОЙ ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ.....	1428
Абдулхаликова Л.Х. ТЕРМОНАПРЯЖЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ.....	1435
Рябинина О.Н. УПРОЧНЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ МАШИН В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОИЗВОДСТВА.....	1441
Шашкова Л.В., Савченков Э.А., Шашкова В.К. ФРАКТАЛЬНОСТЬ МИКРОРЕЛЬЕФА ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ.....	1447

**герменевтические аспекты формирования и развития
коммуникативной компетентности субъектов
образовательного процесса
(на примере преподавания спецкурса
«Физика мембран и клеточных органелл»)**

Кучеренко М.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В системе психологических и педагогических знаний фиксируются изменения развития современного человека, обусловленные выходом его в открытое информационное пространство, а именно, изменение восприятия и его структуры, содержания, ритмов и скорости приобретения информации, трансформация потребностно-мотивационной и эмоционально-волевой сфер, структуры и характера общения, мышления, речи и деятельности [1]. Как следствие, очевидно, изменение структуры педагогического взаимодействия, форм и содержания образования.

В рамках «компетентного подхода», как одного из оснований обновления образования, на первый план выдвигаются не только знания обучающихся, но и наличие опыта решения жизненных проблем, социальных функций, практических навыков деятельности. Речь идет о получении нового типа образовательного результата – компетентностей, включающих в себя как содержательный (знание, углубленное и постоянно обновляемое), так и процессуальный (умение) компонент. Выделяют ключевые компетентности – универсальные, выработанные способы деятельности, которые позволяют человеку понимать различные ситуации, достигать результатов в личной и профессиональной жизни в условиях конкретного общества.

Условиями приобретения ключевых компетентностей в образовательном процессе на основе опыта их успешного применения являются:

- деятельностный характер обучения;
- ориентация учебного процесса на развитие самостоятельности и ответственности за результаты своей деятельности;
- создание условий для приобретения опыта постановки и достижения цели;
- четкость и понятность правил аттестации;
- организация продуктивной групповой и индивидуальной работы; демонстрация преподавателем собственного компетентного поведения [2].

Рассмотрим некоторые аспекты формирования коммуникативной компетентности студентов физического факультета университета. Коммуникативную компетентность определим как готовность и способность к коммуникации – важнейшее качество, необходимое человеку во всех ситуациях жизни. Отметим наличие устной (дискуссии, доклады, презентации) и письменной (чтение, понимание и создание различного рода вторичного текста) форм коммуникации, которые отвечают как общим, так и различным

требованиям, предъявляемым к коммуникативной компетентности. Составляющей коммуникации является текст как знаково-символическая система различного рода и происхождения.

Всякий текст может и должен быть понят, поэтому методологическим основанием формирования коммуникативной компетентности был выбран герменевтический подход, который позволил уточнить содержание и структуру понятия «умение понимание естественнонаучного текста». Данное умение мы определили как уровень освоения составного действия или деятельности, позволяющий индивиду осознанно и с необходимой степенью качества осуществлять интерпретацию текста как структурно организованное целое в логико-семантических условиях постижения и усвоения смысла на базе герменевтического методологического стандарта, включающего техники и принципы понимания, вопросно-ответные методики, контекстный метод, специальные логические, семиотические и психологические средства, обеспечивающие исследование семантического и смыслового поля естественнонаучного текста и его формализацию.

Присвоение умений понимания естественнонаучного текста в субъектный опыт личности происходит в ходе реализации таких форм организации учебной деятельности как чтение и анализ текста, обобщение его содержания, индивидуальная или групповая рефлексия в форме диалога или полилога, создание вторичного текста и выступление. При этом ключевым для эффективной и успешной текстовой деятельности является изменение методики преподавания, суть которой заключается в смещении с односторонней активности обучающего на самостоятельное учение обучаемых, поощрение их активности, независимости и ответственности, развитие волевых потенций личности, использование ряда способов повышения внутренней мотивации учащихся (анализ и сравнение своих собственных результатов и достижений; совместное обсуждение целей и задач; избегание установления жестких временных ограничений в процессе деятельности; выбор оптимального уровня сложности; подготовка заданий с элементами новизны; работа с субъективным учебным материалом студента в предметной области).

Активность участников образовательного процесса обеспечивается многообразием коммуникативных ролей в текстовой деятельности, традиционно используемых в филологической герменевтике [3]. К ним относятся такие роли, как:

- интерпретационная (делаются интерпретации, согласившись с которыми, читатель корректирует и дополняет ранее полученное понимание текста);
- демонстрационная (читатель дает образцы понимания);
- фиксационная (фиксация читателем различий в понимании одного и того же текста разными людьми);
- воспитательная и самовоспитательная, преобразовательная (инициация читателем обоснования несогласий другого читателя с чьим-либо ходом понимания);

- исполнительская (показ того, как реагировать на требование "пойми");
- режиссерская (подсказки другим в процессе понимания);
- собственно риторическая (программирование чьего-либо понимания средствами своей речевой деятельности);
- риторико - критическая (преодоление у читателя ошибочного тезиса "Что понятно для меня, то понятно для других", т.е. критика обращена на способ изложения как "ступеньку" в разделенном между людьми процессе понимания);
- критико-дидактическая (сходный случай, но критика обращена на процедуру объяснения).

Покажем, как в процессе изучения спецкурса «Физика мембран и клеточных органелл» у студентов формируется сложное умение понимания «Составление свободного конспекта естественнонаучного учебного текста». Заметим, что сложное умение состоит из более простых, классифицированных нами на группы общенаучных и специфических (предметных) умений в соответствии с особенностями путей их формирования в текстовой деятельности. В ходе теоретических и экспериментальных исследований выделено 32 общенаучных и 9 специфических умений понимания естественнонаучного текста, формируемых в текстовой деятельности.

Особенности свободного конспекта заключаются в том, что он включает в себя и собственные формулировки, и цитаты, в нем могут иметь место связные переходы между частями, но могут и отсутствовать [4]. Очевидно, что такой конспект наиболее полезен, так как необходимость формулировать что-либо самому требует известного состояния умственной настроенности и напряженности для выявления не только авторских смыслов, но и создания собственных на основе тезаурусных возможностей личности. Читатель в ходе текстовой деятельности преобразует «Текст в себе» в «Текст для себя», далее в «Смысл для себя», а при изложении и объяснении и в «Текст для других».

На практическом занятии по спецкурсу студентам предлагается текст по теме «Индукцированный ионный транспорт» [5]. Ниже приводим один текстовый смысловой элемент из учебного текста.

Основные закономерности транспорта ионов через мембраны изучены в опытах с различными моделями, из которых самой близкой к биомембранам оказалась бислойная липидная мембрана (БЛМ).

Затраты энергии, необходимые для проникновения иона в неполярную фазу, можно оценить по формуле Борна, согласно которой энергия, затрачиваемая на перемещение иона из воды в мембрану, зависит от его радиуса r и диэлектрической проницаемости воды ε_B и мембраны ε_M .

В СГС эта формула имеет наиболее простую и наглядную запись:

$$W = \frac{z^2 e^2}{2r} \left(\frac{1}{\varepsilon_M} - \frac{1}{\varepsilon_B} \right),$$

где z -валентность иона, e -элементарный заряд. Рассчитанные по данному уравнению значения свободной энергии электрона для перехода $K^+ u Na^+$ из

воды в неполярный растворитель с $\varepsilon_M=2$ составляет большую величину (250-350 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$). Именно это создает барьер, препятствующий прохождению ионов щелочных металлов через гидрофобную часть липидного бислоя в негидратированной форме.

Объем предлагаемого учебного текста – 4 страницы учебника. Он классифицируется как теоретический (содержит закономерности, элементы теории), с дедуктивной подачей учебной информации. Степень абстракции текста прогностическая (биофизические явления объясняются на основе моделирования процессов, существует аналитическое представление законов функционирования изучаемых объектов), способы кодирования информации в нем: символические и математические модели. Тема текста не указана.

Задание для самостоятельной работы студентов с предложенным учебным текстом формулируется в следующем виде:

1. Внимательно прочитайте предложенный текст, попытайтесь его понять. Читать необходимо столько раз, чтобы Вы смогли разделить этот текст на смысловые части – смысловые элементы.

2. Подумайте над содержанием текста. Какие изученные темы связаны логически с его содержанием? Почему?

3. Выделите новые понятия, присутствующие в тексте.

4. Выделите понятия и термины, значение которых Вам понятны из контекста и те понятия и термины, значение которых Вы не знаете. Используя ресурсы учебника (обращение к уже изученному), предметного словаря, Интернета уточните их значение.

5. Составьте ассоциативный ряд к некоторым новым понятиям. Сравните, используя учебник и дополнительные источники информации, точное значение новых понятий и значения понятий, встроенных Вами в ассоциативный ряд.

6. Обратитесь к содержанию текста. Сформулируйте и запишите вопросы, которые возникают у вас к тексту по мере его прочтения.

7. Выделите в тексте *абзацы, квазиабзацы, субабзацы и скважины*

8. Ответьте на вопросы: «О чем говорится в каждом текстовом элементе?», «Что говорится в текстовом элементе об этом?», «На какой вопрос отвечает каждый текстовый элемент?». Определите темы выделенных Вами текстовых элементов.

9. Мы понимаем смысл, если понимаем вопрос, на который отвечает текст. На какой вопрос отвечает текст, с которым Вы работаете?

10. Если предварительно тема текста была неизвестна, то определите его тему (свернутое и обобщенное содержание всего текста), подтемы, субподтемы, микротемы. Правильное определение темы текста, предложенного Вам автором, имеющим на этапе создания этого текста конкретный замысел, является завершающим этапом понимания.

11. Выделите в каждом текстовом элементе контекстные объединители, то есть элементы текста, существенные для его понимания.

12. Прочитайте математические предложения текста, проведите их семантический и смысловой анализ.

13. Определите способ кодирования информации в тексте (наглядный образ; символический образ; символическая модель; графическая модель; математическая модель; табличная модель).

14. Сделайте обобщение содержания смысловых текстовых элементов несколькими предложениями.

15. Заполните итоговую таблицу.

Тема учебного текста:

На какой вопрос отвечает текстовый элемент?	Тема текстового элемента	Новые понятия. Объяснение значений новых понятий	Выделение контекстных объединителей (элементы текста наиболее существенные, значимые для понимания)	Математические предложения. Семантический анализ математических предложений	Способы кодирования информации в тексте: <i>наглядный образ;</i> <i>символический образ;</i> <i>символическая модель;</i> <i>графическая модель;</i> <i>математическая модель;</i> <i>табличная модель</i>	Обобщение содержания ТЭ
1.						
2.						
3.						
.....						

16. Выполните обобщение содержания всего текста несколькими предложениями.

17. Подумайте и ответьте на вопросы: «Какое приращение знаний получено мною?», «Что изменилось в моем представлении об окружающем мире?», «Какое значение имеет полученное знание для человека в мире? Для естественнонаучной области знаний? Для культуры, в которой мы живем?», «Что изменилось бы в сегодняшнем мире, если бы этот фрагмент естественнонаучного знания сегодня исчез?».

18. Для выхода в рефлексивную позицию (позицию, направленную на анализ, понимание осознание себя: собственных действий, опыта, чувств,

19. Для самоопределения себя в смысловом поле текста ответьте на вопрос «Я понял, но почему Я так понял?».

20. Для выхода в эстетическую рефлексию ответьте на вопросы «Возникло ли у Вас чувство гармонии, красоты современной картины мира, элементом которой является полученное Вами новое знание?».

21. Выполните ретроспективную (какова мера освоенности содержания и прогностическую (оценка своих возможностей по дальнейшему осмыслению содержания) самооценку своей деятельности с текстом.

Таким образом, результатом текстовой деятельности учащегося является свободный конспект – таблица, являющийся способом объективирования понимания учебной информации. Очевидно, что такого рода смысловая переработка учебного текста на основе дискурсивного построения вопросов к себе и тексту – это всегда продуктивно-личностный процесс, завершающийся личностно-новым – его пониманием.

Организация текстовой деятельности студентов на основе герменевтического подхода, как показывает практика аудиторных (практических и семинарских) занятий и результаты промежуточного и итогового контроля, формирует экспрессивную беглость, адаптационную и аудиовизуальную гибкость личности в процессе смыслового анализа учебной информации предметной направленности. Обучение способам мышления и деятельности с источниками информации различного рода и происхождения на основе герменевтического подхода способствует воспитанию герменевтической личности – личности, готовой к пониманию, способной в диалоге услышать другую личность, объяснять основания своего и чужого понимания, пытающейся раскрыть «потаенность вещи как истинность».

Список литературы

1. **Фельдштейн Д.О.** *состоянии и путях повышения качества диссертационных исследований по педагогике и психологии // Вестник высшей школы, 2008.- с.17-25.*

2. *Материалы для опытно-экспериментальной работы в рамках Концепции модернизации российского образования на период до 2010 года.- Москва, 2002. – с.8.*

3. **Богин Г.И.** *Методологическое пособие по интерпретации художественного текста (для занимающихся филологией/ Богин Г.И. – <http://rall.noia.ru/learn/bogin.-bibl/0.htm>. Проверено 10.06.2006.*

4. **Граник, Т.Г., Концевая, Л.А., Бондаренко С.М.** *Когда книга учит / Т.Г. Граник, Л.А. Концевая, С.М. Бондаренко. – М.: Педагогика, 1991. – 256 с.*

5. **Рубин А.Б.** *Биофизика: В 2 т. Т. 2.: Биофизика клеточных процессов: Учебник для вузов. – М.: Книжный дом «Университет», 2000. – с. 103-106.*

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В МАКРОЦЕПНЫХ ОБОЛОЧКАХ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ И ТУБУЛЕНОВЫХ ЯДЕР

Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В.,
Кручинин Н.Ю., Подрезова Н.С.

Центр лазерной и информационной биофизики, ОГУ, Оренбург

Некоторые функциональные наносистемы в структурном отношении представляют собой наночастицы с адсорбированными на их поверхности звеньями полимерных цепей. В качестве сердцевины таких композитов могут использоваться сфероидальные углеродные молекулы (фуллерены), или цилиндрические углеродные нанотрубки - тубулены. Ранее отмечалось [1-2], что двустадийные фотореакции с участием электронно-возбужденных молекул, протекающие в приповерхностном слое с макроцепной «опушкой» обладают специфической кинетикой, определяемой характером размещения одного из реагентов в структуре полимера. В данной работе исследованы свойства математической модели процесса кросс-аннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и триплетных (Т) возбуждений органического красителя, учитывающей неоднородный характер распределения звеньев полимерной цепи на частично проницаемой поверхности наночастицы цилиндрической или сферической формы. Локальная концентрация $n_{\Delta}(r,t)$ электронных возбуждений кислорода определяется радиальным профилем молекулярных донорных центров, связанных со звеньями макромолекулы. Зависимость коэффициента диффузии молекул O_2 от плотности мономеров в опушечном слое во внимание не принималась.

Различие кинетических режимов для разных конформаций цепи связано с особенностями пространственно-временного распределения концентрации $n_T(\mathbf{r},t)$ триплет-возбужденных молекул красителя (Т-центров) $n_T(\mathbf{r},t) = n(\mathbf{r}) \cdot \eta f(t)$ ($\eta \leq 1$) в объеме, занятом макроцепью. Временное распределение концентрации $n_T(\mathbf{r},t)$ Т-центров подчиняется закону дезактивации Смолуховского

$$n_T(t,r) = \eta n(\mathbf{r}) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} \left(t + 2r_m \sqrt{\frac{t}{\pi D_m^{\Sigma}}} \right) \right\}, \quad (1)$$

где D_m^{Σ} - коэффициента микродиффузии невозбужденных молекул O_2 ; τ_T - время жизни Т-состояния; r_m - радиус реакции тушения Т-центра невозбужденной молекулой кислорода, а радиальный профиль $n(\mathbf{r})$ в (1) следует картине размещения звеньев цепи, адсорбированной на поверхности наночастицы.

Решение для плотности электронных возбуждений $n_{\Delta}(r,t)$ можно построить на основе кинетического уравнения с диффузионным оператором [3]

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r, t) = D_{\Delta} \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} n_{\Delta}(r, t) - \frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r, t) + 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_T(r, t) n_{ox}(r) - 4\pi r_m D_m^{\Delta} n_T(r, t) n_{\Delta}(r, t) \quad (2)$$

для различных форм наносердцевины и конформационных состояний макроцепи ($d=2$ для цилиндрической и $d=3$ для сферической частицы); τ_{Δ} - время жизни возбужденного состояния молекул кислорода. Получаемое при этом решение справедливо при неизменном коэффициенте мезодиффузии D_{Δ} молекул O_2 в областях, занятых макромолекулами и свободных от них. Кроме того, величина D_{Δ} предполагается не зависящей от конформационного состояния макроцепи.

Аналитическое решение кинетического уравнения (2) получить сложно. Однако, достаточно часто реализуемым на практике является случай, когда допустимо рассматривать кинетику процесса на основе (2), но в отсутствие последнего - «аннигиляционного» слагаемого в правой части (2), отвечающего за процесс слияния возбуждений

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r, t) = -\frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r, t) + D_{\Delta} \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} n_{\Delta}(r, t) + 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_T(r, t) n_{ox} \quad (3)$$

В таком варианте построения кинетической модели процесса кросс-аннигиляции нам удалось получить точное аналитическое решение $n_{\Delta}(r, t)$ в квадратурах, как для случая фуллеренового, так и для случая тубуленового ядра, методом цилиндрических и сферических функций Грина $G_d(r, \rho, t - \tau)$ уравнения диффузии

$$n_{\Delta}(r, t) = 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} e^{-t/\tau_{\Delta}} \int_0^t \int_R^{\infty} e^{\tau/\tau_{\Delta}} n_T(\rho, \tau) G_d(r, \rho, t - \tau) 2(d-1) \pi \rho^{d-1} d\rho d\tau \quad (4)$$

Уравнение для функции Грина $G_d(r, \rho, t - \tau)$ имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_d(r, \rho, t - \tau) = -\frac{1}{\tau_{\Delta}} G_d(r, \rho, t - \tau) + D_{\Delta} \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} G_d(r, \rho, t - \tau) + \frac{\delta(r - c)}{2(d-1)\pi r^{d-1}} \delta(t - \tau) \quad (5)$$

В пределе малых концентраций возбуждений, в случае проницаемых для молекул кислорода сферических и цилиндрических наночастиц, для построения решения $n_{\Delta}(r, t)$ можно воспользоваться известными выражениями для цилиндрической $G_2(r, \rho, t - \tau)$ и сферической $G_3(r, \rho, t - \tau)$ функций Грина

диффузионной задачи без дополнительных граничных условий (и без учета конечности времени жизни τ_{Δ})

$$G_2(r, \rho, t - \tau) = \frac{1}{4\pi D_{\Delta}^{(2)}(t - \tau)} \exp\left(-\frac{r^2 + \rho^2}{4D_{\Delta}^{(2)}(t - \tau)}\right) I_0\left(\frac{r\rho}{2D_{\Delta}^{(2)}(t - \tau)}\right)$$

где $I_0(x)$ - функция Бесселя мнимого аргумента,

$$G_3(r, \rho, t - \tau) = \frac{1}{4\sqrt{\pi^3 D_{\Delta}(t - \tau)}} \frac{1}{r\rho} \exp\left[-\frac{r^2 + \rho^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right] \text{sh}\left[\frac{r\rho}{2D_{\Delta}(t - \tau)}\right].$$

Процесс кросс-аннигиляции возбуждений сопровождается *замедленной* флуоресценцией (ЗФ) сенсбилизатора [3]. Форма импульса $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции определяется как интеграл по объему области пространства, заполненному макроцепями, от произведения концентраций $n_T(r, t)$ триплетных возбуждений молекул красителя и $n_{\Delta}(r, t)$ синглетных возбуждений молекул кислорода

$$I_{DF}^{T\Delta}(t) \sim \int_R^{\infty} n_T(r, t) n_{\Delta}(r, t) 2(d-1)\pi r^{d-1} dr. \quad (5)$$

На основе (5) были построены кинетические кривые сигналов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции в зависимости от характерных структурных и термодинамических параметров системы. Наблюдались отличия временных зависимостей $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ по сравнению с ранее изученными случаями разбавленных полимерных растворов без наночастиц [4]. Отклонения кинетического режима реакций связывается с изменившимся характером пространственного распределения Т-центров в системе наночастиц с макроцепной «опушкой» и отсутствием партнеров по аннигиляции для молекул кислорода во внутренней части полый наночастицы.

Сферическая наночастица.

Решение уравнения Гросберга-Хохлова [5] для сферической наночастицы и потенциала притяжения $V(r) = -\alpha\delta(r - r_0)$ имеет вид ($A = \text{const}$)

$$\begin{cases} \psi_I = A \frac{e^{-qr} (e^{2qr} - e^{2qR})}{2qr}, & R < r < r_0 \\ \psi_{II} = A \frac{e^{-qr} (e^{2qr_0} - e^{2qR})}{2qr} & r_0 < r < \infty \end{cases}, \quad n(r) = \psi^2(r) \quad (6)$$

где параметр q является корнем уравнения (R - радиус сферы, a - размер звена цепи)

$$q = \frac{3\alpha}{a^2 k_B T} [1 - \exp(2q(R - r_0))] . \quad (7)$$

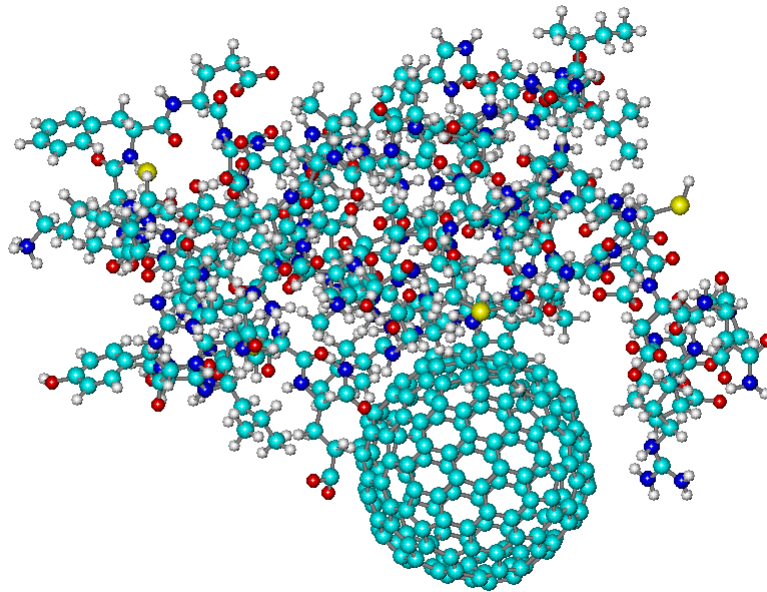


Рис. 1. Молекула фуллерена C_{180} с фрагментом лизоцима из 70 первых аминокислотных остатков

На основе (6)-(7) определялся радиальный профиль плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев макроцепи, а вместе с ним, на основе (1), динамика деформации профиля $n_T(\mathbf{r}, t)$ Т-центров.

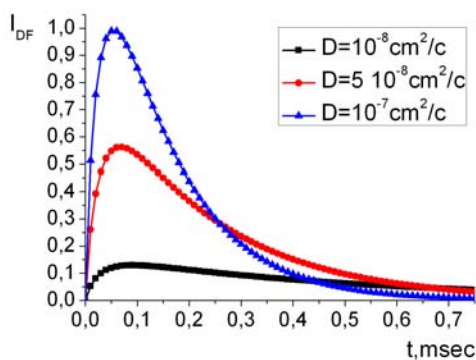


Рис. 2. Кинетика кросс-аннигиляционной ЗФ в приповерхностном слое фуллереноподобной наночастицы для различных значений коэффициента D_{Δ} диффузии молекул синглетного кислорода. $R=5$ nm.

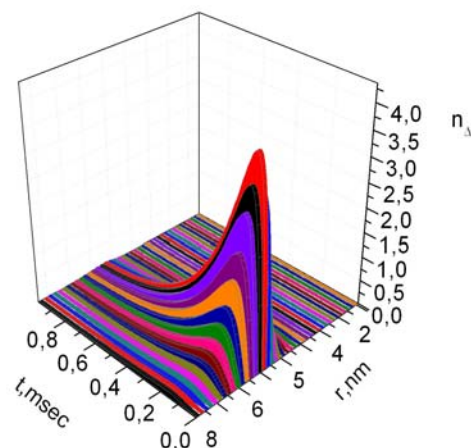


Рис. 3. Кинетика радиального распределения концентрации $n_{\Delta}(r, t)$ синглетного кислорода в приповерхностном слое сферической наночастицы радиуса $R=5$ nm.

Нанотрубка.

В задаче с полым тубуленом потенциальную энергию взаимодействия макромолекулярного звена с нанотрубкой также моделируем δ - функциональной ямой и бесконечно высокой стенкой

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha\delta(r - r_0), & r > R, \\ \infty, & r \leq R. \end{cases}$$

Собственная функция переходного оператора [5] имеет вид

$$\begin{cases} \psi_I(r) = A \left[I_0(qr) - K_0(q\rho) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & R \leq r \leq r_0, \\ \psi_{II}(r) = AK_0(qr) \left[\frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & r \geq r_0, \end{cases}$$

квадрат которой дает искомое выражение для радиального распределения плотности звеньев: $n(r) = \psi^2(r)$. Параметр q находится из решения уравнения

$$I_0(qr_0)K_0(qr_0) = \frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}.$$

На рис. 4 изображены радиальные зависимости концентрации звеньев полимерной цепи вблизи поверхности цилиндра радиусом 10 нм для разных размеров мономеров. Положение δ - функциональной ямы $r_0 = 10.5$ нм, параметр $\alpha = 0.005$ эВ·нм и температура системы $T=300$ К. Из рисунка видно, что чем меньше размер звена, тем плотнее звенья примыкают к поверхности. С увеличением размера звена растет количество звеньев, удаленных от поверхности на большие расстояния.

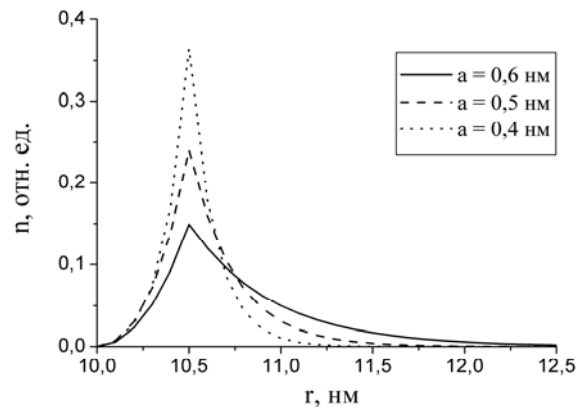


Рис. 4. Радиальное распределение концентрации звеньев полимерной цепи вблизи поверхности нанотрубки при разных размерах мономера

На рис. 5 представлены результаты молекулярно-динамического моделирования прилипания 70-звенного фрагмента лизоцима к углеродной нанотрубке радиуса $R=2\text{нм}$. Из рисунка видно хорошее согласие результатов моделирования и теоретических расчетов.

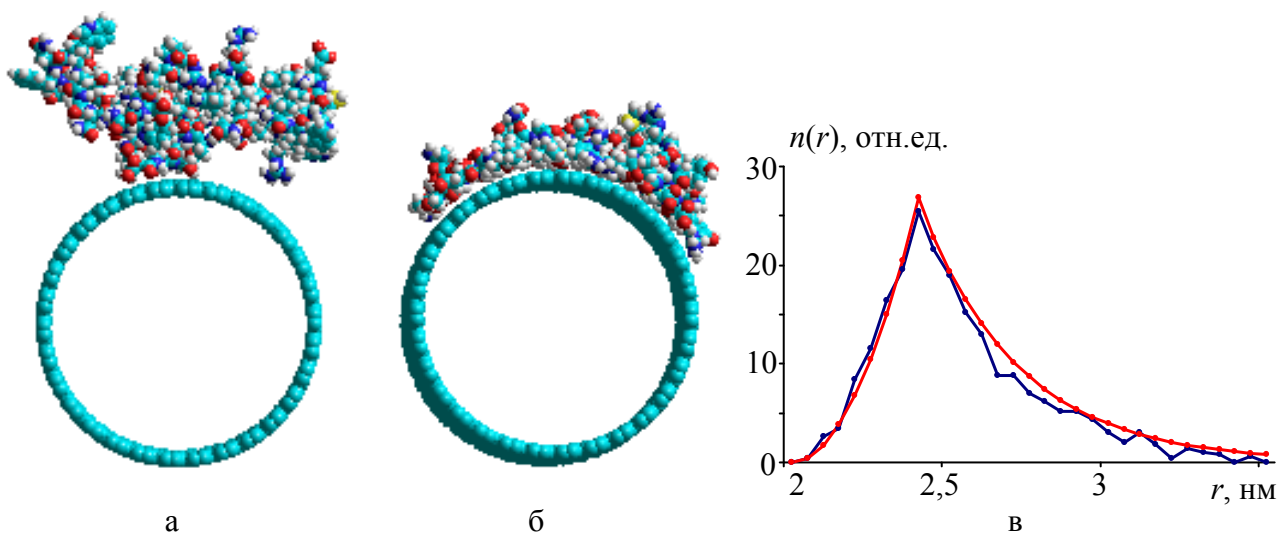


Рис. 5. Результаты молекулярно-динамического моделирования адсорбции 70 – звенного фрагмента лизоцима на углеродной нанотрубке. а) Начальная конформация, б) конформация через 150 пс, в) сравнение результатов моделирования (ломаная линия) с теорией (красная, плавная кривая).

Как и в случае фуллереновых сердцевин, нами проведено исследование кинетики двухстадийной фотореакции с участием электронных возбуждений молекул красителей и кислорода, протекающей в слое полимерных молекул, адсорбированных поверхностью полого пронцаемого наноцилиндра (тубулена). Математическая модель процесса, учитывала неоднородный характер распределения звеньев полимерной цепи вблизи цилиндрической поверхности. Если молекулы красителей, адсорбированы цепью однородно по ее длине, то пространственное распределение их концентрации будет повторять распределение плотности звеньев. Форма импульса $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции определяется как интеграл (5) по объему вне трубки от произведения концентраций $n_T(r,t)$ триплетных возбуждений молекул красителя и $n_{\Delta}(r,t)$ синглетных возбуждений молекул кислорода.

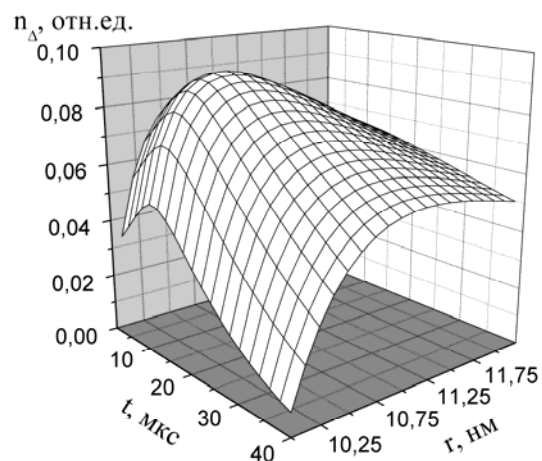


Рис. 6. Пространственно–временное распределение молекул Δ -кислорода вблизи поверхности наноцилиндра радиусом 10 нм

Рис. 6 иллюстрирует пространственно – временную зависимость концентрации молекул синглетного (Δ) кислорода при коэффициенте их диффузии $D = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Из рисунка видно, что образование Δ - кислорода происходит преимущественно в приповерхностной области, где концентрация полимерных звеньев, и соответственно Т-центров наибольшая.

На рис. 7 представлены графики временных зависимостей интенсивности $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ замедленной флуоресценции адсорбированных молекулярных центров при различных значениях параметров модели. Рисунки показывают, что рост размера звена полимерной цепи приводит к уменьшению абсолютной величины сигнала и к смещению его максимума вправо – в область больших времен – по сравнению с максимумом в случае распределения Т – центров по поверхности цилиндра без оболочки. Наиболее явно это заметно при наименьшем коэффициенте диффузии $D = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. С уменьшением коэффициента диффузии все кривые «растягиваются» во времени.

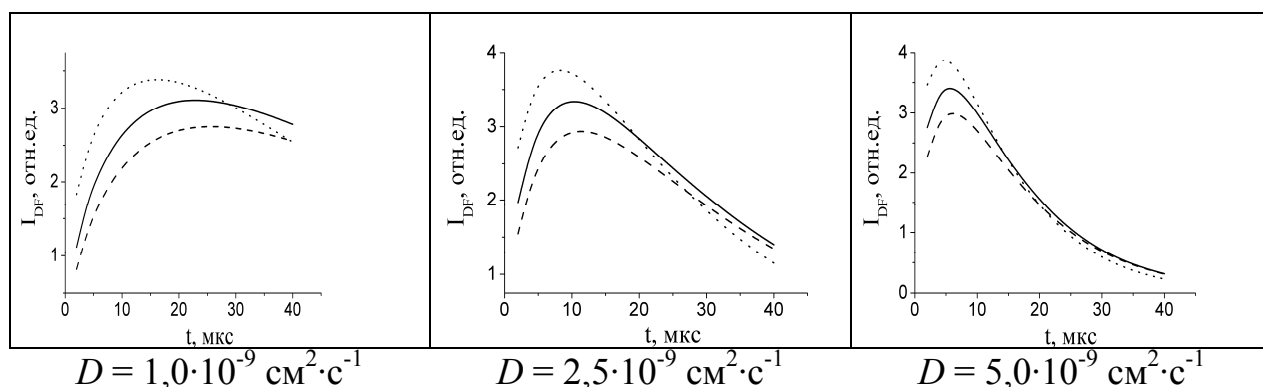


Рис. 7. Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции при различных распределениях Т–центров. Сплошная кривая – однородное распределение Т-центров по полимерным звеньям при $a = 0,5 \text{ нм}$, штриховая кривая – то же при $a = 0,6 \text{ нм}$, пунктирная кривая – распределение Т-центров по поверхности цилиндра. Концентрация кислорода 10^{19} см^{-3}

Учет термодиффузии в кинетике фотореакций молекул кислорода с Т-центрами полимерных цепей на поверхности нанотрубок

Во второй части работы было исследовано влияние термодиффузии молекул кислорода, возникающей в результате формирования температурных градиентов, на кинетику фотореакций в нанопоре. Появление тепловых полей в системе обусловлено безызлучательными переходами в Т-центрах, неоднородно размещенных по радиусу цилиндрической оболочки. Отметим, что в этом варианте, в отличие от случаев, рассмотренных в предыдущем разделе, важен учет термодиффузионного потока *невозбужденных* молекул O_2 .

В результате термодиффузии молекулы O_2 перемещаются преимущественно в разогретую приповерхностную область наночастицы.

Характер радиального распределения тепловых центров определяется взаимодействием звеньев макромолекулы с поверхностью фуллерена или тубулена. В случае нанотрубки зависимость характерных величин задачи (концентрации реагентов, температуры и т.п.) от осевой координаты z , может игнорироваться в первом приближении по причине большой длины тубулена. Радиально- распределенная концентрация $n_{ox}(r, t)$ молекул кислорода в невозбужденном (триплетном) состоянии определяется как решение следующего диффузионного уравнения, содержащего характерное термодиффузионное слагаемое

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{ox}(r, t) = D \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \left[\frac{\partial}{\partial r} n_{ox}(r, t) + \frac{\alpha_T}{T(r, t)} \left(\frac{\partial}{\partial r} T(r, t) \right) n_{ox}(r, t) \right], \quad (8)$$

где постоянная α_T представляет собой термодиффузионное отношение. В начальный момент (до фотоинициации системы) радиальное распределение молекул кислорода можно считать однородным $n_{ox}(r, 0) = \text{const}$. Неоднородное распределение $n_{ox}(r, t)$ формируется за счет температурного градиента и вызванной им термодиффузии.

Нестационарный концентрационный профиль $n_{ox}(r, t)$ порождается радиально-зависимым температурным полем, сформированным радиально-распределенными тепловыми источниками $w_T(r, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, t) = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \left[a^2(T) \frac{\partial}{\partial r} T(r, t) \right] + \frac{w_T(r, t)}{c\rho}, \quad (9)$$

Распределение $n_T(r, t)$ Т-центров по радиусу опущенного слоя совпадает с радиально- распределенной концентрацией $n_{Chain}(r)$ звеньев макромолекулы лишь на начальном этапе $n_T(r, 0) = n_0(r) \sim n_{Chain}(r)$ (до начала формирования термодиффузионного потока молекул кислорода).

$$n_T(r, t) = \eta_T n_0(r) \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m \sum_0^t n_{ox}(r, t') dt' \right]. \quad (10)$$

После определения относительного температурного градиента $\nabla T(r, t) / T$ (на основе решения соответствующего уравнения теплопроводности (9)) постановку задачи (8) можно считать завершенной. В *адиабатическом приближении*, когда концентрационные изменения $n_{ox}(r, t)$ «подстраиваются» под относительно медленную динамику теплового поля, вместо интегрирования уравнения (8) в общем виде допустимо представление решения термодиффузионной задачи в аналитической форме – через предварительно найденное температурное поле $T(r, t)$

$$n_{ox}(r,t) = \langle n \rangle [T_0 / T(r,t)]^{\alpha_T}, \quad (11)$$

где $n_{ox}(r,0) = \langle n \rangle$.

При взаимодействии молекул кислорода с атомами наноструктуры в модели потенциала твердых шаров $\alpha_T = -1/2$, и из (11) получаем известный результат

$$n_{ox}(r,t) = \langle n \rangle \sqrt{T(r,t)/T_0}. \quad (12)$$

Т.е. невозбужденные молекулы кислорода концентрируются в макроцепной оболочке фуллереновых и тубуленовых ядер в соответствии с законами *тепловой релаксации* (11)-(12), установленными распределением тепловых сенсibilizаторов в опущенном слое наноструктуры.

На рис. 8 показаны пространственно-временные распределения температурного поля и концентрации $n_{ox}(r,t)$ кислорода, определенной на основе (12) для наночастицы цилиндрической формы. Расчеты проводились при следующих значениях параметров: коэффициент температуропроводности $a^2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; радиус цилиндрической наночастицы $R = 10 \text{ нм}$; удельная теплоемкость материала оболочки, окружающей цилиндр $c = 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; плотность среды $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$; плотность энергии лазерного излучения $w = 5 \text{ мкДж}/\text{мм}^2$; исходная температура системы $T_0 = 300\text{К}$; начальная концентрация кислорода $n_{ox}(r,0) = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Представленные на рис. 8 результаты расчетов показывают, что в адиабатическом приближении распределение концентрации кислорода прямо следует распределению температурного поля, причем эффект натекания кислорода в более нагретую область (вблизи поверхности цилиндра) является достаточно заметным – концентрация молекул O_2 в этой зоне возрастает на 35%.

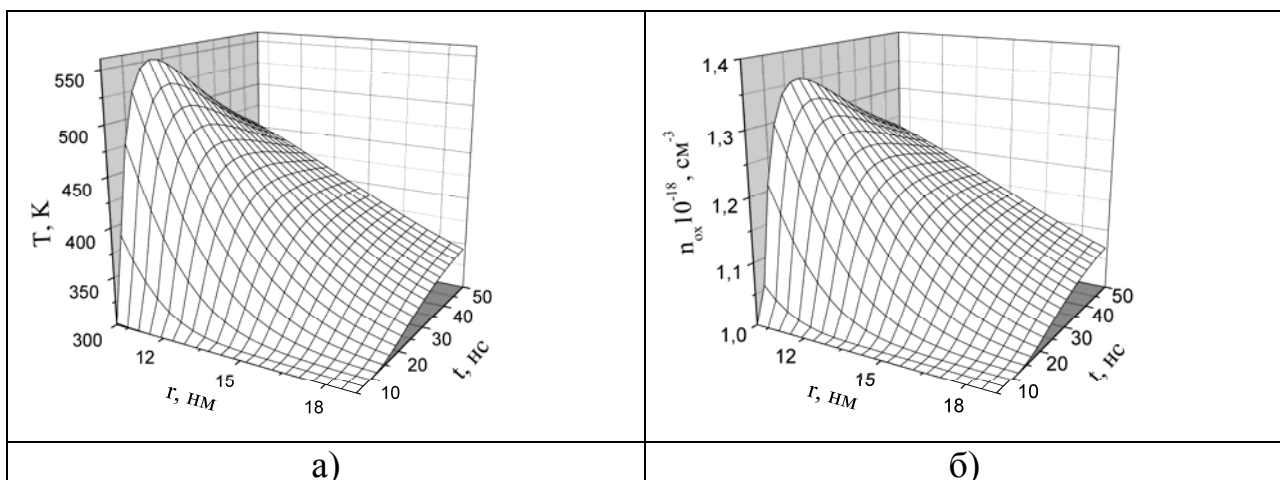


Рис. 8. Пространственно-временные распределения температурного поля $T(r,t)$ (а) и концентрации $n_{ox}(r,t)$ кислорода (б).

С развитием термодиффузии профиль распределения $n_T(r, t)$ искажается за счет изменяющегося со временем радиус-содержащего интеграла в показателе экспоненты (10).

Для простоты в работе использовано приближение, в котором формирование радиальных диффузионных потоков синглетного кислорода в оболочке макроцепей не принималось во внимание. Для нахождения радиального распределения концентрации $n_\Delta(r, t)$ синглетного кислорода записывалось *формально-кинетическое уравнение* с параметрической зависимостью от радиальной координаты (через концентрацию триплетного кислорода и Т-центров). Концентрация синглетного кислорода $n_\Delta(r, t)$ в таком подходе определяется следующим интегралом

$$n_\Delta(r, t) = K_\Sigma \int_0^t n_{ox}(r, \tau) n_T(r, \tau) \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_\Delta} - (K_\Sigma + K_\Delta) \int_\tau^t n_T(\tau' | n_{ox}) d\tau' \right] d\tau, \quad (13)$$

$$K_\Sigma + K_\Delta = 4\pi r_r (D_\Sigma + D_\Delta),$$

r_r - радиус реакции переноса энергии от триплетного центра к молекуле кислорода или реакции кросс-аннигиляции.

Интенсивность кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции по-прежнему определялась интегралом (5). На рис. 9 представлены результаты численных расчетов интенсивностей $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ сигнала замедленной флуоресценции. Рост интенсивности сигнала замедленной флуоресценции при учете термодиффузии кислорода в макроцепном опушечном слое объясняется увеличением выхода синглетного кислорода при стремлении невозбужденных его молекул к поверхности цилиндра, то есть в область, где концентрация сенсibiliзирующих триплетных центров наиболее высока.

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-02-99035-р_офи) и Министерством образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06)

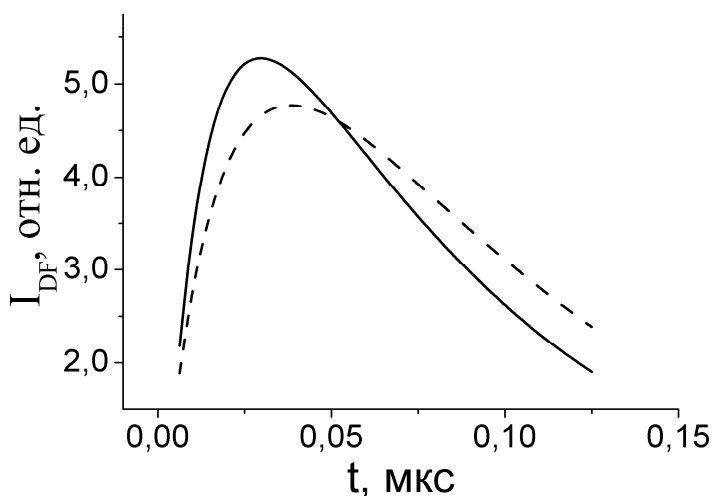


Рис. 9. Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции молекул красителей с учетом термодиффузии (сплошная кривая) и без ее учета (штриховая кривая) при следующих значениях параметров: $D_\Delta = D_\Sigma = 10^{-6}$ см²/с, $a^2 = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $\tau_\Delta = 40$ мкс, $\tau_T = 760$ мкс, $n_{ox} = 10^{19}$ см⁻³, $a_0 = 0.5$ нм, $r_r = 1$ нм, $n_{00} = 10^{20}$ см⁻³

Список литературы

1. **Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю.** Влияние структуры полимерной цепи в кислородсодержащих нанополостях пористых сред на кинетику аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей // Матер. международ. конфер. Фотоника молек. наноструктур. Оренбург. ОГУ. 2009. – С. 26-28.
2. **Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю.** Кинетика бимолекулярных диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое наночастиц с адсорбированными макроцепями // Матер. международ. конфер. Фотоника молек. наноструктур. Оренбург. ОГУ. 2009. – С. 29-31.
3. **Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М., Игнатъев А.А., Кислов Д.А., Кручинин Н.Ю.** Кинетика фотореакций в регулярной пористой наноструктуре с цилиндрическими ячейками, заполненными активаторсодержащими макромолекулами // Оптика и спектр. 2009. – Т. 107. -№3. –С. 510-516.
4. **Кучеренко М.Г., Человечков В.В., Жолудь А.А., Степанов В.Н.** Кинетика бимолекулярных фотореакций в разбавленных полимерных растворах // Вестник ОГУ. 2006. -№1. -С. 53-60.
5. **Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** Размещение звеньев полимерной цепи в поле гладкой твердой поверхности и в нанополостях пористого сорбента // Вестник ОГУ. 2008. - №9. - С. 177-184.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ СТРЕСС-КОРРОЗИИ

Савченков Э.А.

Оренбургский государственный университет, г.Оренбург

Автор [1] аналитического обзора по долговечности и разрушению металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов (МГП), опубликованного в журнале УФН (июль 2008г.), справедливо отмечает: «Исследование физических механизмов водородного охрупчивания и деградации физико-механических свойств металлических материалов является фундаментальной научной проблемой, интенсивно изучаемой в мире на протяжении последних нескольких десятков лет».

По данным ОАО «Газпром» за период 1991–2005 гг. 62% аварий МГП произошло по причине стресс - коррозии (КРН). Давление природного газа (метана) в МГП достигает 8 МПа, содержание сероводорода в очищенном природном газе составляет $0,0047 \text{ гм}^{-3}$. На внутренних поверхностях стенок труб наблюдали отложения сажи (углерода) и сернистые отложения толщиной до 1мм. Содержание водорода в стенках аварийных труб на участке разрушения газопровода составляло $6,4\text{--}12 \text{ см}^3/100\text{г}$ стали (0,032 – 0,06 ат. %), что в несколько раз превышает исходное содержание водорода ($2,6\text{--}3 \text{ см}^3$ на 100г стали (0,013–0,015ат.%)). Длительная эксплуатация МГП приводит к тому, что температура перехода металла в хрупкое состояние (T_{50}) повышается до комнатной температуры, а время до разрушения при испытании на замедленное разрушение металла труб из сталей типа 17ГС снижается. Пик стресс-коррозионных аварий МГП диаметром 1020–1420 мм наблюдается в интервале 10–25 лет эксплуатации [1]. Таким образом, происходит старение металла МГП, накапливаются водородные дефекты, хладостойкость снижается.

Коррозия и водородное охрупчивание являются причиной аварийных разрушений стальных баллонов для транспортировки газообразного водорода при высоком давлении (до 80 МПа). Проблема технологической совместимости металлических материалов и водорода приобрела особую актуальность при создании инфраструктуры водородной энергетики. Актуальная тематика отражается в названиях Международных и Всемирных конференций: “Expanding Hydrogen”– “Водородная атака” (Франция,2006); “Hydrogen Safety” – “ Водородная безопасность” (Испания,2007).В Трудах американской конференции по фундаментальным основам производства, хранения и использования водорода (2003г.) сформулировано: коррозия и водородное охрупчивание металлов тесно связано с элементами их микроструктуры и, в частности, с сегрегационными и диффузионными процессами, протекающими на внутренних структурно-фазовых поверхностях и ассоциированных дефектах дислокационного типа; отмечается, что микромеханизмы таких процессов мало изучены [1]. В 2006г. в Нижнем Новгороде проводился научно-практический семинар на тему «Проблемы старения магистральных трубопроводов» [1].

Автор[1] предложил следующую модель развития водородной хрупкости при старении сталей магистральных газопроводов. В процессе старения происходит массоперенос углерода и водорода и их выделение в виде карбогидридоподобных (типа $\text{Fe}_2\text{CH}_{0,6-2}$) одномерных на дислокациях или двумерных адсорбированных на границах зёрен наносегрегаций кластерного типа. На межзёренных границах возможно образование сплошной сетки наносегрегаций толщиной ~ 1 нм. Термодинамическая стабильность нанопазы на границе с металлом может быть обусловлена низкой величиной натяжения в результате аморфизации нанопазы. Данную фазу нельзя выделить и идентифицировать в виде изолированной от дислокаций или границ зёрен трёхмерной фазы. Сегрегации не могут коагулировать. В зависимости от химического состава металла возможно образование $\text{Fe}_2(\text{C},\text{N})\text{H}_{0,6-2}$, интерметаллидогидридоподобных ($\text{Ni}_3 \text{ Ti H}_{1\pm D}$) и других наносегрегаций на дислокациях и границах зёрен в металлических материалах (сталях). Наносегрегации, по мнению[1], являются основной причиной межзёренного водородного охрупчивания, способствующего стресс-коррозии материала.

Модель [1] водородной хрупкости (ВХ) стали допускает существование адсорбированных “квазигидридных” нанопаз в негидрообразующих металлах (б – Fe) и учитывает образование химических соединений водорода с гидридообразующими примесями (C,N) и легирующими элементами стали. Отметим, что речь идет о механизме необратимой ВХ, которая только «готовит» границы металла к стресс-коррозии. Влияние фугитивности (летучести) водорода на механизм стресс-коррозии не обсуждается.

Представления о внутренней адсорбции в металлах развивал академик Архаров В.И.[2]. В 70-е годы углеродную гипотезу необратимой ВХ предложил и исследовал углерод-водородное влияние на прочностные и коррозионно-механические свойства стали Миндюк А.К [3]. На предприятиях газовой отрасли содержание углерода в трубных сталях допускается до 0,2%.

Рассмотрим основные результаты и представления о водородной хрупкости и долговечности стали в условиях сероводородной стресс-коррозии, полученные в наших исследованиях [4,5].

В работе [4] по экспериментальным данным хрупкого разрушения при растяжении наводороженных цилиндрических образцов с острым кольцевым надрезом определили энергии активации разрушения и активационные объёмы микросколов – локальных зон металл-водородного взаимодействия в семи марках сталей. Предел текучести сталей был представлен диапазоном от 300 до 1700 МПа. Предполагая активационные объёмы плоскими кластерами толщиной, равной диаметру внедренного атома водорода $\sim 0,06$ нм, оценили диаметры металл - водородных кластеров при разрушении стали хрупким отрывом. Оказалось, что диаметры кластеров для разных структур металла имеют размеры 2-4 нм.

Tabata[6] наблюдал дископодобные металл – водородные образования на плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$ in situ при катодном наводороживании и деформировании монокристаллов железа в колонне высоковольтного

электронного микроскопа. Диски имели диаметры от 50 нм до 200 нм. Вокруг плоских дисков возникали деформационный рельеф и микротрещины [6].

Таким образом, водород в железе и стали образует дископодобные нано кластеры в плоскостях скола и сдвига ОЦК решетки. По существу микротрещины. Поле приложенных напряжений стимулирует этот процесс.

Сероводородное растрескивание (стресс-коррозия) сталей относится к сложным явлениям коррозионно-механического разрушения в связи с одновременным влиянием растягивающих напряжений, хемосорбции сероводорода, электрохимической коррозии и водородного охрупчивания. Не случайно высказываются различные точки зрения на ведущие микромеханизмы разрушения. Состав сероводородного электролита, структура и свойства стали, уровень растягивающих напряжений влияют на зарождение и механизм развития трещин.

Результаты по долговечности и водородной хрупкости стали в процессе сероводородной стресс-коррозии были опубликованы в работе [5] – рис. 1–3. Долговечность изучалась до появления микротрещин на цилиндрических образцах диаметром 5мм с острым кольцевым надрезом, т.е. на стадии инкубационного периода.

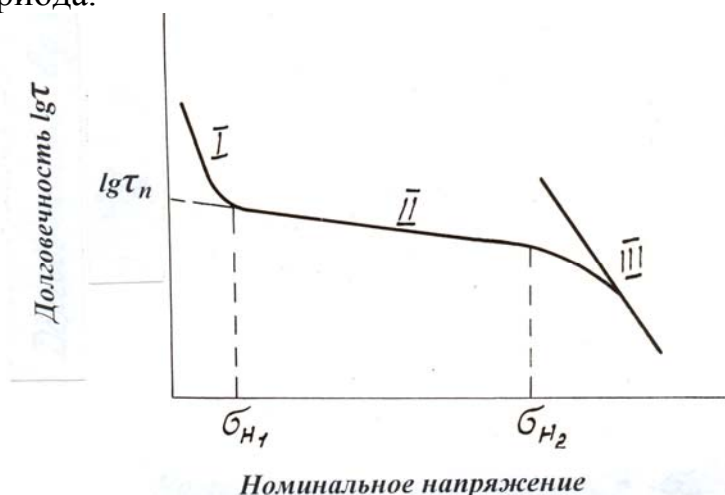


Рис.1. Схема типичного изменения долговечности напряжённых сталей в сероводородных электролитах: участок 3 – испытания на воздухе.

На участке 1 кривой долговечности (рис.1) ниже критического напряжения σ_{H1} наблюдается значительное увеличение долговечности и разброс экспериментальных данных. Вид разрушенных образцов позволил заключить, что с учётом pH сероводородного электролита и поляризации разрушение происходит путем анодного растворения и необратимого водородного охрупчивания (образование и вскрытие подповерхностных пузырей-блистеров с молекулярным водородом).

На участке 2 кривой долговечности (рис.1) в интервале напряжений σ_{H1} – σ_{H2} (ориентировочно от предела упругости до 0,9 сопротивления отрыву) разрушение образцов происходит всегда хрупко по месту концентратора напряжений. В изломе видна начальная поверхностная трещина, плоскость

которой перпендикулярна направлению растягивающих напряжений. Зависимость $\lg \phi - u_n$ на участке 2 имеет линейный характер. Для трубных сталей долговечность кратковременна и изменяется от нескольких минут до 10—15 суток. В работе [5] установлено, что на участке 2 кривой долговечности (рис.1) разрушение контролируется обратимой водородной хрупкостью под влиянием летучего (фугитивного), то есть диффузионно-подвижного водорода.

При напряжениях больших u_{H2} долговечность определяется адсорбционным влиянием среды и высокими напряжениями.

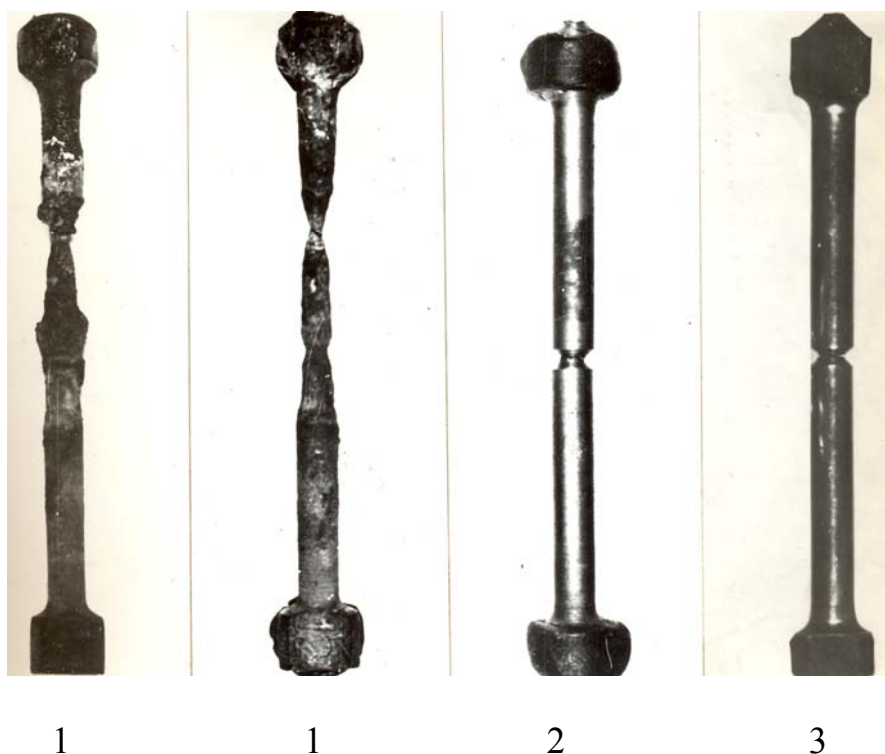


Рис.2. Внешний вид разрушенных образцов стали 18ХГМФ (предел текучести 650 МПа) на участках соответственно 1,2,3 кривой долговечности (рис.1): среда – водный раствор сероводорода pH 4.

Образец 1 находился под напряжением 100 МПа ниже критического напряжения u_{H1} и разрушился через восемь месяцев (вид слева – до, справа – после удаления продуктов коррозии). Разрушение произошло путём среза по сечению, расположенному на границе водной и паровой фаз после утонения этого сечения в результате общей коррозии. Надрезанное сечение образца (концентратор напряжений 2,2), которое находилось в водной фазе, не стало местом разрушения, несмотря на то, что металл испытывал трехосное растяжение.

Образец 2 при напряжениях выше предела текучести разрушился хрупким отрывом по надрезу (участок 2 на рис.1). Образец 3 также разрушился по надрезу при напряжениях, превышающих u_{H2} и близких к пределу прочности надрезанного образца (поворот кривой 2 к участку 3 на рис.1). Излом имел вид смешанного вязко-хрупкого отрыва.

Параллельность графиков $\lg \tau_{\text{Н}}$ на участке 2 (рис.1) наблюдается для широкого класса испытанных сталей. Эта параллельность сохраняется с изменением рН среды и условий поляризации. Некоторые примеры представлены на рис.3.

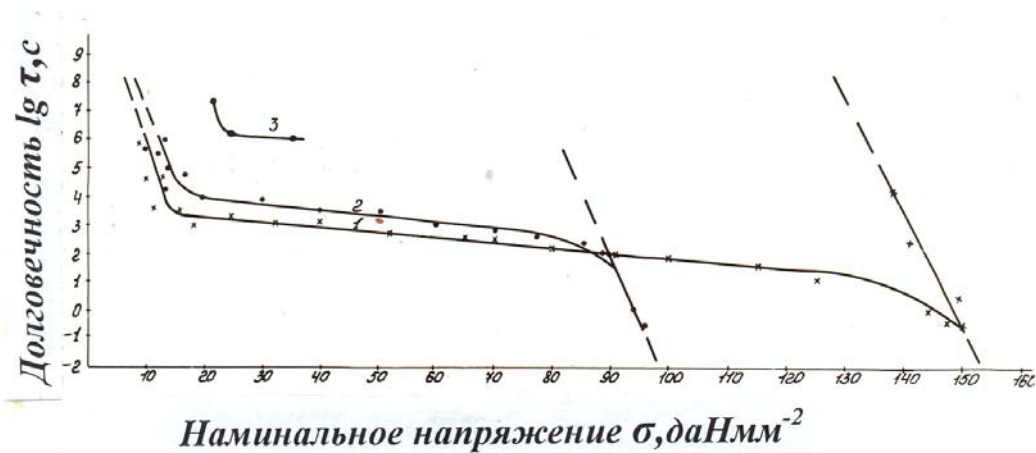


Рис.3. Экспериментальная зависимость долговечности трубных сталей в сероводородных электролитах от уровня приложенных напряжений: 1– сталь 18ХГМФ, режим рН 0,6 при токе 10 мА/см²; 2– сталь 20, режим тот же; 3 – сталь 20, испытаны трубы $\varnothing 168 \times 14 \times 500$ мм по режиму рН 0,6 [5].

В соответствии с кинетической природой прочности твёрдых тел [7] участок 2 кривой долговечности (рис.1 и рис.2) можно описать уравнением вида

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{u_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

которое можно представить следующим образом

$$\tau = \tau_n \exp\left[-\frac{\gamma\sigma}{kT}\right] \quad (2)$$

Здесь τ_n названа приведённой долговечностью, которая определяется энергией активацией разрушения u_0 при нулевом внешнем напряжении σ и находится экстраполяцией участка 2 на рис.1 и 2 на нуль σ . В работе [5] показано, что τ_n или логарифм этой величины характеризует сталь на склонность к стресс-коррозии в сероводородсодержащей среде по механизму охрупчивания летучим водородом.

Из параллельности участков 2 кривых долговечности (рис.3) и формулы (2) следует, что существует универсальная для всех сталей зависимость вида

$$\ln \frac{\tau_n}{\tau} = \frac{\gamma}{kT} \sigma = \alpha \sigma \quad (3)$$

Соотношение (3) было экспериментально проверено. Испытания проводились по методике работы [5] на образцах, аналогичных рис.2. Полученные результаты, сведения по сталям и режимам испытаний представлены ниже на рис.4 (публикуется впервые).

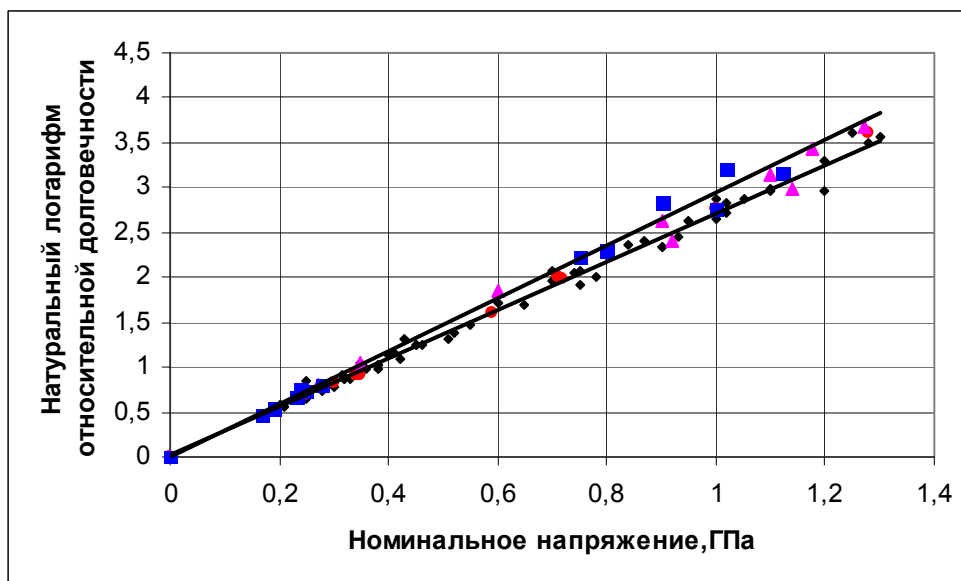


Рис.4. Универсальная зависимость между относительной долговечностью $\frac{\tau_n}{\tau}$ и номинальным (средним в сечении надрезанного образца) напряжением при стресс-коррозии стали в сероводородсодержащей среде по механизму охрупчивания летучим водородом:

- – стали марок: X17H13M2T (закалка, предел прочности $\sigma_b = 540$ МПа); труба без надреза из стали 20 ($\sigma_b = 480$ МПа), сталь 20 $\varnothing 8$ мм ($\sigma_b = 430$ МПа), сталь 20 $\varnothing 2$ мм ($\sigma_b = 430$ МПа); 20X13 ($\sigma_b = 770$ МПа); 07X3ГНМ ($\sigma_b = 680$ МПа); 30ХМА ($\sigma_b = 920$ МПа и $\sigma_b = 1140$ МПа); 12Г2Ф с кальцием ($\sigma_b = 580$ МПа); 30ХГСАШ ($\sigma_b = 1060$ МПа); 20ХР ($\sigma_b = 870$ МПа); 30ХГСА ($\sigma_b = 1010$ МПа и $\sigma_b = 1310$ МПа); 38ХМЮА ($\sigma_b = 1020$ МПа и $\sigma_b = 1240$ МПа); 08КП ($\sigma_b = 400$ МПа); 20Х ($\sigma_b = 900$ МПа и $\sigma_b = 1230$ МПа); 30Х ($\sigma_b = 980$ МПа и $\sigma_b = 1300$ МПа); 40Х ($\sigma_b = 980$ МПа и $\sigma_b = 1230$ МПа); 18ХГМФ ($\sigma_b = 850$ МПа; $\sigma_b = 1060$ МПа и $\sigma_b = 1450$ МПа); 20ХНР ($\sigma_b = 1450$ МПа); У8А ($\sigma_b = 940$ МПа); среда с подкислением соляной кислотой до pH 06.
- – сплав ЭП-543 после дисперсионного твердения ($\sigma_b = 1170$ МПа); стали марок: 20Х2Г20ЮЧ с прокатки ($\sigma_b = 780$ МПа); сталь 20п ($\sigma_b = 480$ МПа); 12ХМФ ($\sigma_b = 500$ МПа); С-75 импортная ($\sigma_b = 640$ МПа); 18ХГМФ ($\sigma_b = 850$ МПа); среда с подкислением соляной кислотой до pH 06 при катодной поляризации током 10 мА/см².
- – стали марок: 20Х13 ($\sigma_b = 790$ МПа); сталь 20п ($\sigma_b = 430$ МПа); 07Х3ГНМ ($\sigma_b = 680$ МПа); 18ХГМФ ($\sigma_b = 850$ МПа); среда pH 4.

▲ – сталь 18ХГМФ ($\sigma_b = 850$ МПа), сероводородсодержащий электролит с ингибитором «Виско» рН 6,3 ; то же, но ингибитор «Донбасс» рН 5,9; 18ХГМФ ($\sigma_b = 850$ МПа), среда рН 4 с 20% метанола; сталь К ($\sigma_b = 790$ МПа) в статическом сероводородсодержащем газе; то же в динамическом сероводородсодержащем газе.

На графике рис.4 отложено ≈ 90 точек по результатам испытаний свыше 20 марок сталей и сплавов на стресс-коррозию в сероводородсодержащих газах и жидких средах с рН от 0,6 до 6,3, в том числе при ингибировании общей коррозии. Были испытаны аустенитная и ферритная нержавеющие стали, малоуглеродистые и малолегированные трубные и конструкционные стали, среднеуглеродистые и перлитная сталь. Видно, что формула (3) является универсальной.

По графику рис.4 установлено, что коэффициент α формулы (3) варьирует в пределах $(2,73 - 2,96)10^{-9}$ Па⁻¹, что предсказывает величину активационного объёма микроскола при стресс-коррозии по механизму водородного охрупчивания равной $\gamma = (11 - 12)10^{-30}$ м³. Величина γ мала и соответствует объёму b^3 ОЦК решётки железа.

По результатам, представленным на рис.4 (значениям τ_n), и формуле (1) рассчитана энергия активации стресс-коррозионного разрушения в сероводородсодержащих средах испытанных металлических материалов. Величины находятся в интервале $u_o = (13500 - 16400)$ МДж/м³, что не противоречит другим публикациям [5]. В работе [4] получены значения энергий активации хрупкого разрушения наводороженных трубных сталей (сталь 20, Х46) и улучшенной стали 30ХМА $u_o = (7000 - 13500)$ МДж/м³, а сталь 20 после субструктурного упрочнения методом ВЗТО увеличила u_o до 23400 МДж/м³. Ясно, что сероводородная стресс-коррозия на 2 участке кривой долговечности происходит по механизму ВХ.

Данные по энергиям активации стресс-коррозии совпадают с известной для железа величиной энергии активации самодиффузии. Эффект ползучести в ослабленном сечении образца наблюдается экспериментально. О механизме зарождения поверхностной микротрещины стресс-коррозии можно судить по величине активационного объёма γ , который оказался очень мал. Водород, проникая в металл в виде протона, чрезвычайно подвижен, усиливает флуктуации атомных колебаний, что подтверждается рентгеновской дифракцией кристаллической решетки, поэтому вероятен фононный механизм генерации зародышевой трещины [7]. В соответствии с [7] активационный объём зарождения поверхностной микротрещины равен

$$\gamma = \frac{n\alpha^3}{G}, \quad (4)$$

где G – параметр Грюнайзена, n – число оборванных связей в микротрещине. Зная γ , по формуле(4) найдём n и оценим длину микротрещины $\ell = n \alpha$. Учтём, что на поверхности G раз в пять больше, чем в объёме металла. Тогда $\ell \approx 2$ нм, что совпадает с размером плоского водородного кластера.

Таким образом, результаты испытаний образцов на долговечность при сероводородной стресс - коррозии в условиях стесненной деформации (трёхосное растяжение) показали:

–второй участок кривой долговечности контролируется растрескиванием под влиянием летучего водорода;

–номинальные внешние напряжения на этом участке высокие (σ_{\max} изменяется от предела текучести до сопротивления отрыву);

–для конструкционных сталей растрескивание на втором участке кривой долговечности является критической стадией, поскольку свойства металла практически не влияют на механизм разрушения, а по времени на критическую стадию разрушения приходится 20% общей долговечности (рис.3).

Для решения практических задач долговечности конструкций важно исследовать на трубных заготовках процессы разрушения на первой докритической стадии и диагностировать момент наступления второй критической стадии.

Список литературы

1. **Нечаев Ю.С.** Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов / Ю.С. Нечаев // УФН, 2008. –Т.178. – № 7. –С. 709 –726.

2. **Архаров В.И.** Об одном из новых направлений развития материаловедения / В.И. Архаров // Физ.-хим. механика материалов, 1976.– Т. 12. – №3. – С. 17-20.

3. **Миндюк А.К.** Об углерод-водородном влиянии на прочностные и коррозионно-механические свойства стали / А.К.Миндюк. – Львов: Препринт №12 ФМИ АН УССР. – 44 с.

4. **Савченков Э.А.** Параметр повреждаемости и кластерный механизм водородной хрупкости стали / Э.А.Савченков // Вестник Оренбург.гос. ун-та. Т.2. Естественные и технические науки, 2006. – №2. –С. 83-86.

5. **Савченков Э.А.** Долговечность и водородная хрупкость сталей при сероводородном растрескивании / Э.А.Савченков, А.Ф. Светличкин. – В кн.: Свойства конструкционных материалов при воздействии рабочих сред. Сб. науч. тр. – Киев: Наукова думка, 1980. – С. 142 – 145.

6. **Tabata Teizo.** Direct Observation of the Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Iron / Teizo Tabata // Нихон киндзуку гаккай найхо, Bull. Jap. Inst. Metals, 1985. – V.24. – № 6. – P.458 – 493.

7. **Физика прочности и пластичности: сб. статей участников I Всесоюзной школы-семинара, апрель 1983г., Ленинград / отв. ред. академик С.Н.Журков.** – Л.: Наука, 1986. –152 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ГОЛОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Русинов А.П., Федоров Д.С, Симонов К.В., Ершов С.В.
Оренбургский государственный университет, Оренбург

Авторами проведено изучение механизмов голографической записи [1-2] поверхностных рельефно-фазовых решеток в пленках поливинилового спирта (ПВС) с добавлением малых, 0.01-1% по массе, количеств альбумина, желатина и глицерина, окрашенных органическими красителями эозином G, эозином H и эритрозином. Полимерные пленки получались методом полива на стеклянную подложку 5 % водного раствора полимера с красителем. Решетка записывалась импульсами второй гармоники лазера на ИАГ Nd^{3+} . Его луч делился плоскопараллельной стеклянной пластинкой на два пучка приблизительно равной интенсивности, которые затем сводились с помощью зеркал в одну точку в плоскости образца. Угол схождения пучков варьировался в диапазоне 4° - 8° , а период записываемой структуры, соответственно, – 4-6 мкм. Записанная решетка восстанавливалась лучом гелий-неонового лазера, с длиной волны 632.8 нм, и в качестве наблюдаемой величины регистрировался дифракционный сигнал первого ($m = \pm 1$) порядка в отраженных лучах, пропорциональный дифракционной эффективности голограммы (ДЭГ) в данном порядке. Последнее позволяет получать сигнал только от поверхностной рельефной решетки.

Проведенные эксперименты показали, что можно выделить некоторые особенности записи рельефно-фазовых решеток в полимерных матрицах:

- В пленках ПВС, окрашенных эозином и эритрозином, в достаточно широком диапазоне интенсивностей накачки записывалась стационарная рельефно-фазовая решетка, в дифракционной картине которой наблюдаются 5-8 порядков дифракции, и ДЭГ 1-го порядка составляет около 5-10%.
- Добавление в полимер малых, 0.1% - 1% по массе, примесей альбумина или желатина увеличивает чувствительность пленки и уменьшает ее лучевую стойкость, т.е. при малых интенсивностях накачки амплитуда дифракционного отклика выше, но при повышении интенсивности накачки деструкция наступает быстрее, чем в «чистом» ПВС.
- При добавлении в пленку малых, 0.01% - 0.1% по массе, примесей глицерина, значительно уменьшается амплитуда записываемой решетки (сигнал ДЭГ падает в 10-20 раз) и меняется механизм записи, решетка становится нестационарной с характерным временем жизни около 100 мкс. Причем амплитуда и время жизни решетки в полимере с примесью глицерина зависят от номера импульса (суммарной экспозиции), на рис. 1 видно, что с увеличением числа импульсов амплитуда ДЭГ уменьшается, а время жизни решетки растет.

Анализ данного графика в полулогарифмических координатах дает минимальное время жизни для дифракционной решетки, записанной первым

импульсом накачки, около 120 ± 5 мкс, и максимальное время для 6-10-го импульсов равно 200 ± 10 мкс.

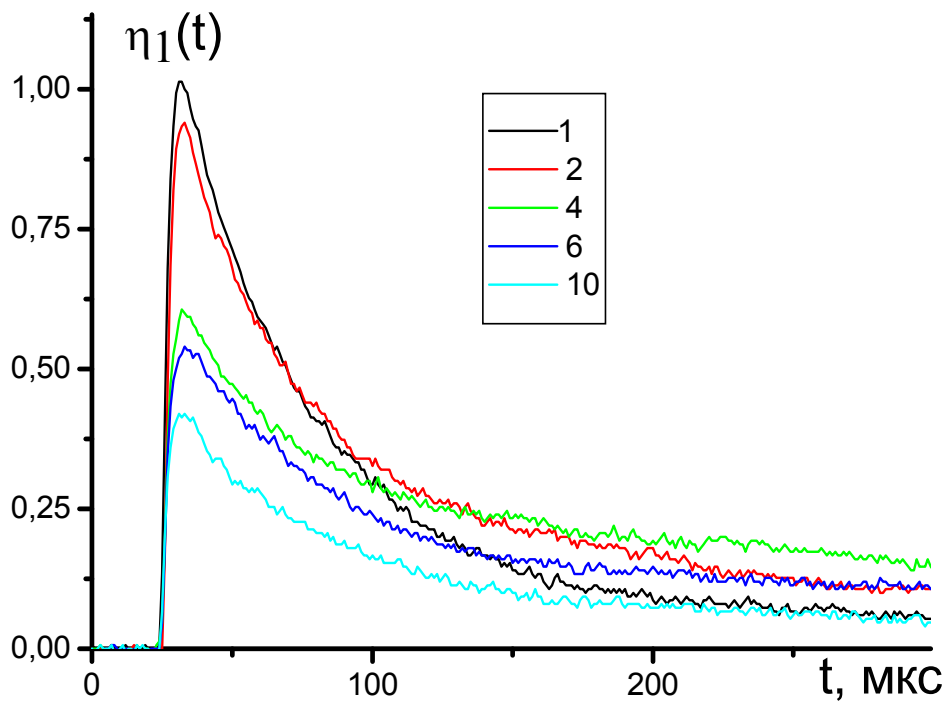


Рисунок 1. Динамика сигналов дифракции рельефно-фазовой решетки на пленке ПВС с добавлением 0.01% глицерина, окрашенной эозином $c=0.05$ моль/л в зависимости от номера импульса

Эксперимент также показал зависимость времени жизни решетки (рис.2) от доли глицерина в пленке. Знак зависимости подтверждает рельефно-фазовую природу решетки и позволяет предположить, что при увеличении количества глицерина уменьшается вязкость полимера и решетка стирается быстрее.

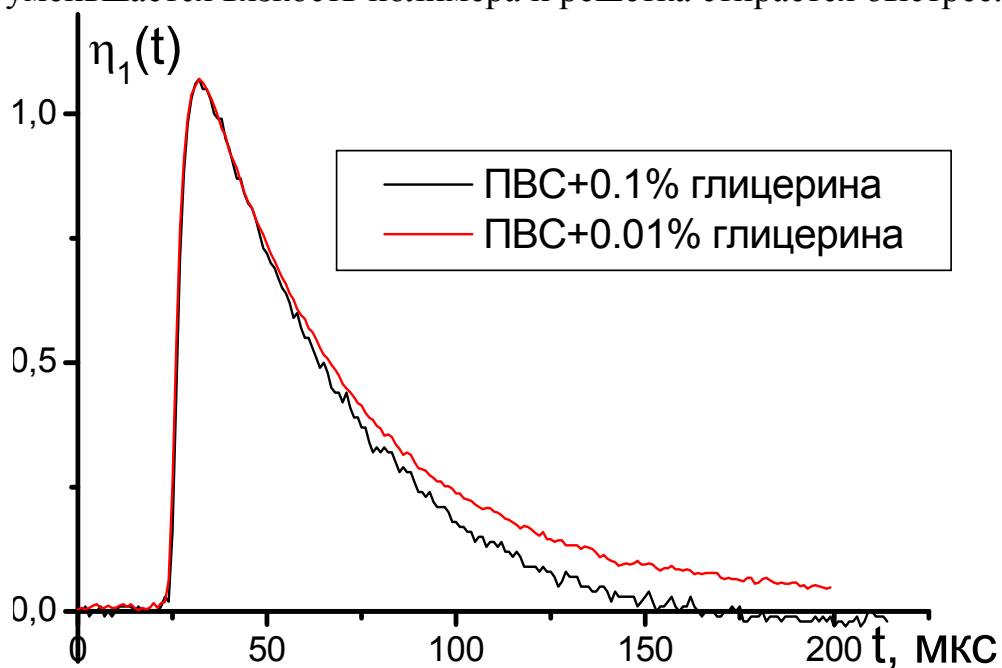


Рисунок 2. Динамика сигналов дифракции рельефно-фазовой решетки на пленке ПВС с добавлением глицерина, окрашенной эозином $c=0.05$ моль/л в зависимости от количества глицерина в полимере

Еще одним важным фактом является обнаружение у стационарных решеток, записанных в пленках ПВС, как чистого, так и с добавлением альбумина или желатина, темновой (постэкспозиционной) динамики, разворачивающейся в диапазоне десятков секунд см. рис. 3-4, т.е. строго говоря, указанные решетки стационарными не являются.

Из рисунка 3 видно, что для случая чистого ПВС в постэкспозиционной динамике ДЭГ рельефной решетки сначала возрастает, а затем, после стадии увеличения ДЭГ наступает стадия релаксации. Этот процесс можно объяснить вязкоупругой динамикой штриха полимерной решетки, если предположить, что изначально его профиль несинусоидален, тогда, в процессе релаксации, сначала восстанавливается синусоидальность решетки, что и приводит к увеличению сигнала дифракции, а только затем с уменьшением амплитуды штриха падает и наблюдаемый сигнал.

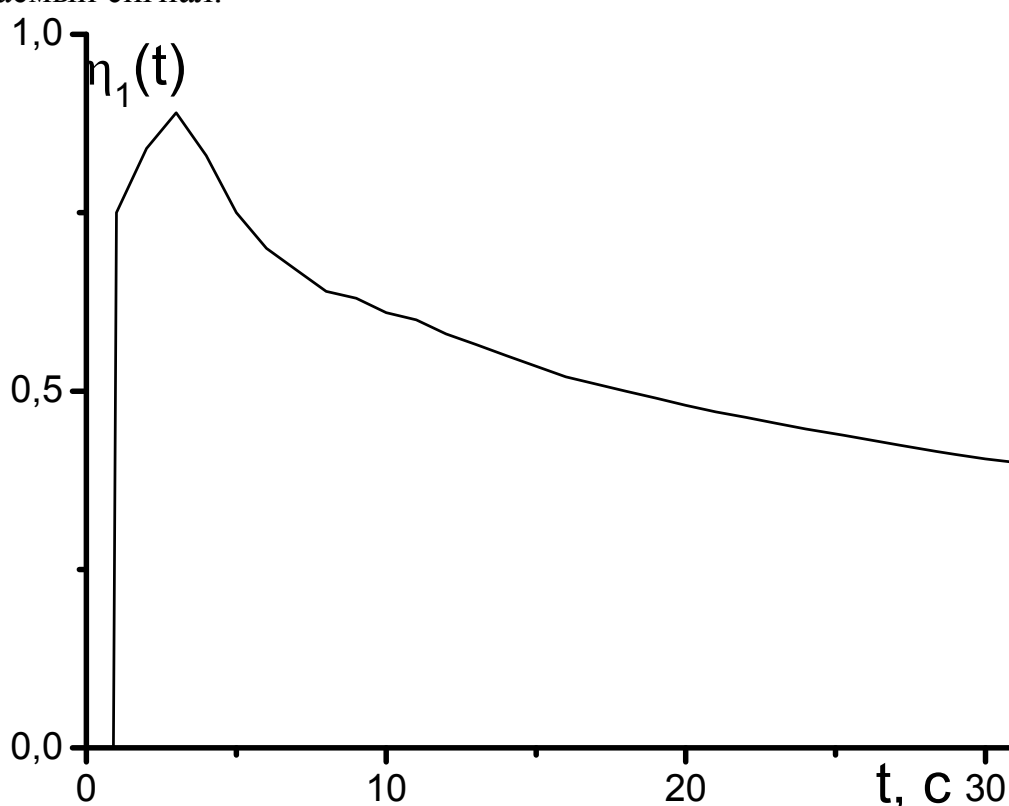


Рисунок 3. Темновая динамика сигналов дифракции рельефно-фазовой решетки на пленке ПВС, окрашенной эозином $c=0.1$ моль/л

При добавлении в ПВС альбумина или желатина постэкспозиционная динамика сигнала дифракции рельефной решетки затягивается, и стадия релаксации не наблюдается.

Анализ формальной модели сильновязкого расширения полимера под действием теплового поля, наведенного лучом накачки, показывает, что при формировании решетки в менее вязкой среде амплитуды наведенных решеток и их искажения больше. Поэтому в темновом режиме стадия «восстановления синусоидальности» решетки – возрастания ДЭГ затягивается сильнее, чем и можно объяснить экспериментальные результаты.

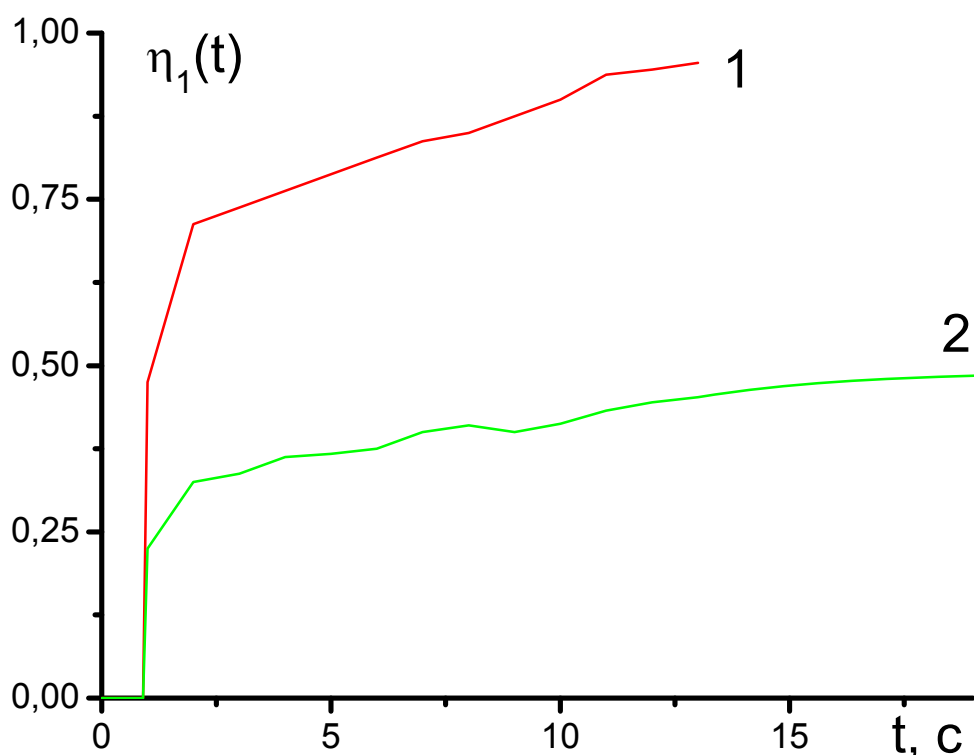


Рисунок 4. Темновая динамика сигналов дифракции рельефно-фазовой решетки на пленке ПВС с добавлением альбумина (1) и желатина (2), окрашенной эозином $c=0.1$ моль/л

Таким образом, в данной работе с помощью голографических методов показано, что добавление в матрицу поливинилового спирта малых долей альбумина, желатина и, особенно, глицерина существенно уменьшают вязкость полимерной матрицы.

Список литературы

1. **Кучеренко М.Г., Русинов А.П.** Запись и распад нестационарных решеток в системе насыщаемых трехуровневых центров // *Оптика и спектр.* 2004. – Т.97. -№6. –С. 1026-1033.
2. **Кучеренко М.Г., Русинов А.П.** Кинетика фотохимической записи стационарных решеток в кислородопроницаемых полимерах с триплетной сенсibilизацией // *Известия РАН. Серия физическая.* Т. 70. № 9. 2006, С. 1262–1266.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДНК-АКРИДИНОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ МЕТОДАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Кульсарин А.А., Лантух Ю.Д., Пашкевич С.Н.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Пленочные структуры на основе нуклеиновых кислот с внедренными молекулами биологически активных соединений вызывают интерес исследователей на протяжении нескольких последних десятилетий в связи с перспективным применением материалов на их основе в оптоэлектронике, медицине, био- и нанотехнологии [1].

Ранее нами показана возможность использования оптически однородных биополимерных пленок на основе нуклеиновых кислот, активированных молекулами органических красителей, для записи рельефно-фазовых голограмм [2]. Методами голографии, электронной и колебательной спектроскопии исследовано состояние молекул красителя и биополимера в пленке при различных значениях относительной влажности, а также продемонстрирована возможность управления конформационным состоянием ДНК с использованием пластификатора [3].

Настоящая работа посвящена исследованию состояния органического катионного красителя акридинового ряда акридинового оранжевого (АО) в водных растворах ДНК и полимерных пленках ДНК-АО методами люминесцентной и электронной абсорбционной спектроскопии. Применение указанных методов обусловлено их достаточной чувствительностью к различным изменениям в данных системах, отсутствием необходимости использования сложной аппаратуры, а также наличием хорошо отработанных на сегодняшний день подходов к интерпретации полученных результатов.

Одним из свойств АО является ярко выраженная способность красителя образовывать в растворе димерные ассоциаты. В разбавленных водных растворах АО находится преимущественно в виде мономерных молекул. Образование ассоциатов красителя происходит по мере увеличения его концентрации в растворе. Между мономерными и димерными формами АО существует мономер-димерное равновесие [4].

При добавлении в водный раствор АО некоторого количества ДНК происходит образование комплексов красителя с молекулами биополимера [5].

Количественное соотношение красителя и ДНК принято выражать числом связывания τ , равным отношению общей концентрации ДНК, выраженной в нуклеотидных эквивалентах на литр, к общей концентрации красителя.

По типу взаимодействия молекул красителя с нуклеиновыми кислотами можно выделить два основных способа образования комплексов [6]:

– внешнее связывание красителя с фосфатными группами силами электростатического взаимодействия;

– полная или частичная интеркаляция молекул красителя между парами оснований ДНК, преимущественно обусловленная взаимодействиями Ван-дер-Ваальса.

Молекулы красителя, не связанные в комплексы интеркаляционного типа, могут образовывать комплексы внешнего связывания с сахарофосфатным остовом ДНК как в виде мономерных молекул, так и в виде стопочных агрегатов [7]. В зависимости от количества ДНК, присутствующей в растворе, при связывании АО с молекулами полимера возможно как увеличение числа агрегатов, так и дезагрегация ассоциированных молекул красителя. Дезагрегация красителя связана с интеркаляцией мономерных молекул между парами оснований ДНК, приводящей к смещению мономер-димерного равновесия и уменьшению доли ассоциированных молекул.

Так, в водном растворе, при значении $r = 100$, мономерные молекулы АО преимущественно интеркалированы между парами оснований ДНК.

При образовании полимерной пленки происходит агрегация молекул красителя, обусловленная расплетанием двойной спирали ДНК и высвобождением молекул АО, связанных с парами оснований, что можно наблюдать по изменениям в спектрах, полученных методом электронной абсорбционной спектроскопии. Максимумы в спектрах поглощения мономерных и димерных молекул красителя, связанного с ДНК, по сравнению с водными растворами АО, смещены в длинноволновую область (рис.1).

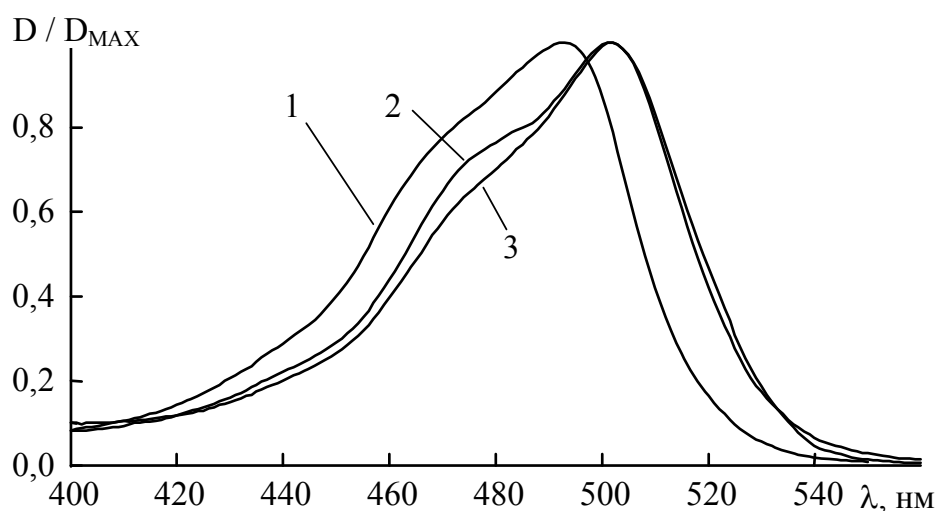


Рисунок 1 – Нормированные спектры поглощения водного раствора АО (1), раствора ДНК-АО (2) и полимерной пленки ДНК-АО (3) при $r = 100$

Упомянутые превращения находят проявление как в спектрах поглощения, так и в спектрах, полученных методом люминесцентной спектроскопии.

В спектрах флуоресценции разбавленных водных растворов АО при возбуждении в области полосы поглощения мономерной формы наблюдается четкий максимум, обусловленный свечением мономерных молекул красителя (рис.2).

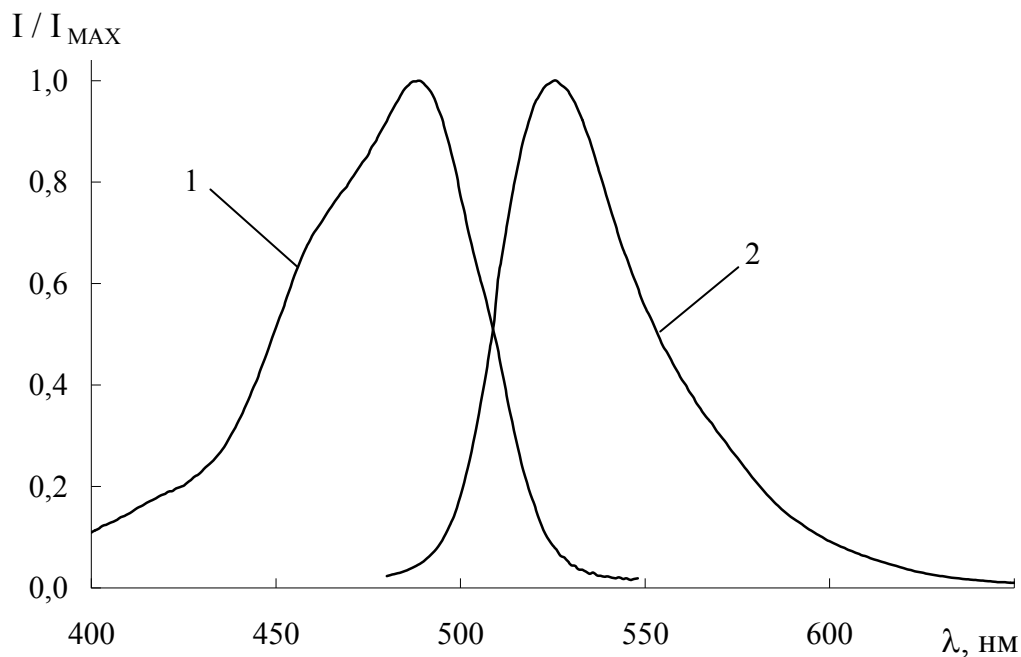


Рисунок 2 – Нормированные спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) водного раствора АО ($C_M = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Также отметим, что в настоящий момент методами люминесцентной и электронной абсорбционной спектроскопии достаточно подробно изучены свойства водных растворов ДНК-АО [8, 9]. Однако спектрально-люминесцентные свойства полимерных пленок ДНК с внедренными молекулами красителей практически не изучены.

В спектрах флуоресценции исследованных в нашей работе растворов ДНК-АО при высоких значениях r наблюдается полоса свечения, соотносимая с полосой, принадлежащей мономерным молекулам свободного красителя в спектрах флуоресценции в водном растворе (рис.3).

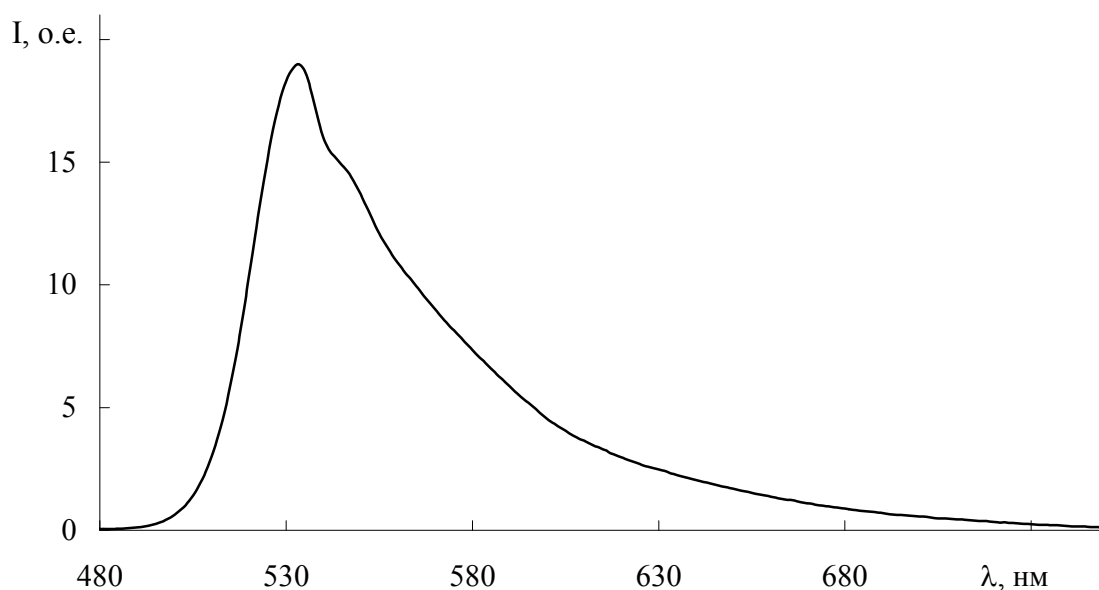


Рисунок 3 – Спектр флуоресценции водного раствора АО-ДНК ($r = 50$)

Полученные данные свидетельствуют в пользу предположения, что при больших значениях r краситель в растворе ДНК присутствует в виде мономерных молекул, преимущественно интеркалированных между парами оснований ДНК.

При малых значениях r , т.е. при увеличении концентрации красителя в водных растворах при постоянном количестве ДНК, в спектре флуоресценции растворов появляется дополнительная полоса, смещенная в длинноволновую область спектра. Появление новой полосы можно объяснить наличием в растворе димерных агрегатов красителя, внешне связанных с сахаро-фосфатным остовом макромолекулы.

При образовании полимерных пленок из водных растворов ДНК-АО, ярко выраженная полоса свечения димерных агрегатов, присутствует уже при малых количествах красителя (рис.4).

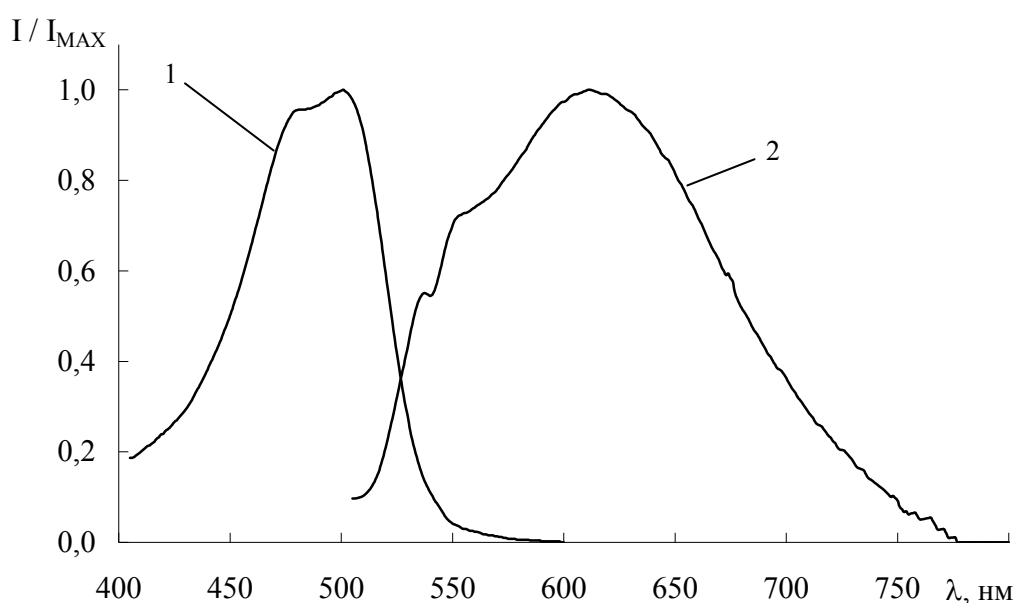


Рисунок 4 – Нормированные спектры поглощения (1) и люминесценции (2) пленки ДНК-АО ($r = 50$)

Это обстоятельство свидетельствует о том, что при переходе от водного раствора к полимерной пленке число ассоциированных молекул значительно увеличивается.

Таким образом, как уже было отмечено ранее, при образовании полимерной пленки ДНК-АО из водного раствора, происходит денатурация двойной спирали ДНК, приводящая к высвобождению интеркалированных молекул красителя и дальнейшей агрегации.

При увеличении содержания красителя в полимерной пленке ДНК интенсивность длинноволновой полосы свечения, обусловленной присутствием ассоциированных молекул красителя, возрастает.

Сравнение спектров поглощения и люминесценции как водных растворов, так и полимерных пленок ДНК-АО показывает, что спектры люминесценции наиболее чувствительны к смещениям равновесия между

мономерными и ассоциированными молекулами красителя, связанного с молекулами ДНК.

Результаты, полученные в данной работе спектрально-люминесцентными методами, согласуются с выводами, сделанными нами ранее по данным метода электронной абсорбционной спектроскопии.

Таким образом, с использованием методов люминесцентной и электронной абсорбционной спектроскопии показано, что при формировании пленки ДНК-АО степень ассоциации молекул красителя по сравнению с водными растворами возрастает.

При увеличении концентрации АО в водных растворах ДНК и пленках ДНК-АО равновесие смещается в сторону образования ассоциированных молекул красителя, о чем свидетельствуют изменения в спектрах поглощения и флуоресценции.

Список литературы

1. **Евдокимов Ю.М.** // *Российские нанотехнологии*, 1 (1), 256-264 (2006)
2. **Lantukh Yu.D., Ketsle G.A., Letuta S.N., Pashkevitch S.N., Alidjanov E.K., Ipatov I. V** // *Proc. SPIE*, 5447, 375-380 (2004)
3. **Lantukh Yu.D., Paschkevich S.N., Letuta S.N., Ketsle G.A., Alidjanov E.K., Kulsarin A. A.** // *Proc. SPIE*, 7006-38 (2007)
4. **Costantino, L., Guarino G., Oriona O., Vitagliano V.** // *J. Chem*, 29, 66-99 (1984)
5. **Armstrong R.W., Kuruscev T., Strauss U.P.** // *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (10), 3174-81 (1970)
6. **Dourlent M., Helene C.** // *Eur. J. Biochem*, 23, 86-95 (1971)
7. **Powers Jr.J.C., Peticolas W.L.** // *J. Phys. Chem.*, 71 (10), 3191-95 (1967)
8. **Фадеева М.Д.** // *Цитология*, 11 (1), с. 56-63 (1969)
9. **Hovhannisyanyan V.A., Avanesian L.A.** // *J. Fluorescence*, 8 (2), 179-183 (1998)

КИНЕТИКА ФОТОРЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ И ДИПОЛЕЙ В ПОЛЕ ПОЛЯРИЗУЮЩИХСЯ ГРАНИЦ ПОЛОСТЕЙ И НАНОЧАСТИЦ

Кучеренко М.Г., Кислов Д.А.

ОГУ, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург

Произведено построение математической модели кинетики бимолекулярных реакций, в случае, когда реагенты одного сорта адсорбированы поверхностью нанополости или нейтральной (в другом варианте – электрически заряженной) наночастицы, а партнеры по реакции – частицы другого сорта – являются подвижными молекулярными ионами, или нейтральными молекулами с выраженным электрическим дипольным моментом. Как примеры таких реакций могут рассматриваться процессы передачи энергии электронного возбуждения от малых электронно-возбужденных ионов к молекулам, адсорбированным на поверхностях нанообъектов, а также реакции кросс-аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на нейтральных адсорбатах и ионизованных (или электродипольных) молекулах.

При нахождении иона-реагента в нанополости или в окрестности нейтральной наночастицы происходит поляризация этих объектов в результате действия поля иона. Поле поляризации, в свою очередь, оказывает силовое действие на ион так, что движение последнего уже не может рассматриваться как свободное блуждание броуновской частицы, поскольку оно представляет собой диффузию в потенциальном электростатическом поле $U(r)$. Энергия взаимодействия диполя с моментом \mathbf{p} определяется выражением $U(r) = \mathbf{p} \nabla \varphi(r)$, где $\varphi(\mathbf{r})$ – потенциал поля поляризации. Очевидно, что в таком подходе игнорируются эффекты запаздывания – движение иона считается адиабатически медленным, а подстройка поляризации – мгновенной. Для заряженных наночастиц, например, макромолекулярных цепей полиэлектролитов, наполненных металлом углеродных нанотрубок и других подобных объектов, эффекты поляризации полем внешнего мобильного иона становятся вторичными и в первом приближении могут не рассматриваться. После определения характера силовых полей в данной работе произведено обобщение метода Смолуховского-Дебая на случай кинетики бимолекулярных реакций между сферообразными ионами и адсорбированными молекулами в нанополостях и на поверхностях наночастиц сферической формы. Для заряженных цилиндрических наночастиц рассмотрено кинетику диффузионного сближения реагентов произведено в пренебрежении эффектами вторичной поляризации. Получены численные, а в ряде случаев и аналитические решения уравнения Смолуховского для электростатических полей квазиравновесных систем указанной симметрии. Установлены временные зависимости бимолекулярных скоростей реакций, сохраняющие параметрические связи с кинетическими, температурными и силовыми константами исследованных систем. Радиальные распределения реагентов,

представленные в аналитическом виде, подтверждаются прямым численным интегрированием исходного уравнения Смолуховского-Фоккера-Планка.

Потенциалы молекулярный ион – поляризующаяся наносистема

Сферическая нанополость в диэлектрике

Потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ поля, создаваемого отдельным зарядом q внутри полости, заполненной диэлектриком с проницаемостью ε_1 , в сплошной среде с проницаемостью ε_2 определяется выражением

$$\varphi(r, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_1 r_1} + q \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l+1}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2 (l+1)} \frac{r_0^l r^l}{R^{2l+1}} P_l(\cos \theta), \quad (1)$$

где r_0 - расстояние от заряда до центра полости, $P_l(\cos \theta)$ - полином Лежандра степени l . Второй член в (1) представляет собой поле, созданное в полости поляризованными стенками. Потенциал $\varphi_2(r)$ поля вторичной поляризации в точке нахождения иона определяется выражением ($P_l(1)=1$)

$$\varphi_2(r) = \frac{q}{R} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l+1}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2 (l+1)} \left(\frac{r}{R}\right)^{2l}. \quad (2)$$

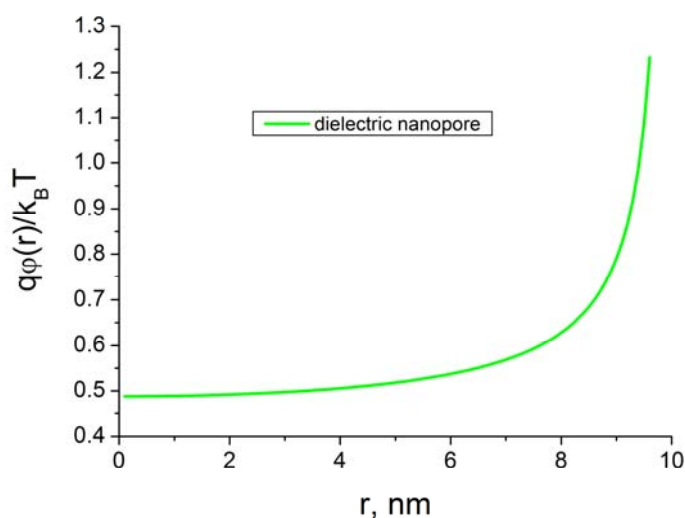


Рис. 1. Радиальная зависимость потенциальной энергии иона в поле поляризованной полости радиуса $R=10$ нм в диэлектрике. $\varepsilon_1=81$ - диэлектрическая проницаемость среды внутри поры (вода), $\varepsilon_2=10$ - диэлектрическая проницаемость пористого материала (кремний); $r_0=0.35$ нм - размер молекулярного иона. $q \cdot \varphi(R-r_0)(k_B T)^{-1} = 1.3347$ - высота приповерхностного потенциального барьера.

В зависимости от соотношения величин ε_1 и ε_2 диэлектрических проницаемостей внутриполостного наполнителя и вещества матрицы можно получить либо притяжение иона поляризованными стенками нанополости, либо

отталкивание. На рис. 1 изображена радиальная зависимость потенциальной энергии отталкивания иона диэлектрической стенкой полости.

Сферическая нанополость в проводнике

Потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ поля, создаваемого отдельным зарядом q внутри полости, заполненной диэлектриком с проницаемостью ε_1 в сплошной проводящей среде ($\varepsilon_2 \rightarrow \infty$) определяется выражением

$$\varphi(r, \theta) = \frac{q}{\varepsilon_1 r_1} - \frac{q}{\varepsilon_1 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_0^l r^l}{R^{2l}} P_l(\cos \theta). \quad (3)$$

Потенциал $\varphi_2(r)$ поля, создаваемого в результате индукции зарядов на стенках полости от поля иона, в точке нахождения этого иона принимает вид геометрической прогрессии

$$\varphi_2(r) = -\frac{q}{\varepsilon_1 R} \sum_{l=0}^{\infty} (r/R)^{2l} = -\frac{q}{\varepsilon_1 R} \frac{R^2}{R^2 - r^2}. \quad (4)$$

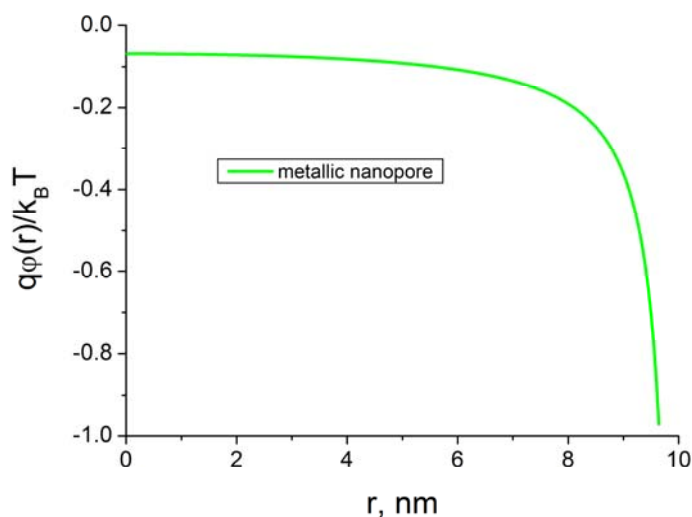


Рис. 2. Радиальная зависимость потенциальной энергии иона в поле поляризованной полости радиуса $R = 10$ нм в металле. $\varepsilon_1 = 81$ - диэлектрическая проницаемость среды внутри поры (вода); $r_0 = 0.35$ нм - размер молекулярного иона. $q \cdot \varphi(R - r_0)(k_B T)^{-1} = -0.999$ - глубина приповерхностной потенциальной ямы.

Сферическая наночастица

Для «внешней» геометрии формула (4) трансформируется к виду

$$\varphi_2(r) = \frac{q}{R} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2 (l+1)} \left(\frac{R}{r}\right)^{2l+2}. \quad (5)$$

- для наночастицы с проницаемостью ε_1 , в сплошной среде с проницаемостью ε_2 .

В случае металлической наночастицы получаем

$$\varphi_2(r) = \frac{qR}{\varepsilon_2 r^2} - \frac{q}{\varepsilon_2 R} \sum_{l=0}^{\infty} (R/r)^{2l+2} = -\frac{q}{\varepsilon_2 R} \frac{R^4}{r^2(r^2 - R^2)}. \quad (6)$$

Во избежание расходимостей потенциалов (4), (6) и их градиентов на поверхностях S_R при решении краевой задачи для уравнения Смолуховского учитывался конечный размер r_M молекулярного иона.

Композитные частицы: шар-оболочка

Для композитной наночастицы в виде шара радиуса R с проницаемостью ε_1 и сферической оболочки толщиной ΔR с проницаемостью ε_2 , в сплошной среде с проницаемостью ε_3 потенциал $\varphi_2(r)$ поляризации в точке нахождения точечного заряда e определяется выражением

$$\begin{aligned} \varphi_2(r) &= \sum_{l=0}^{\infty} D_l \left[(R + \Delta R)/r \right]^{l+1}, \quad D_l = \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right)^l B_l + C_l - \frac{e(R + \Delta R)^l}{\varepsilon_3 r^{l+1}}, \quad (7) \\ C_l &= \left(\frac{R}{R + \Delta R} \right)^{l+1} l(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \delta_{12} B_l, \quad \delta_{i(i+1)} = \frac{1}{l\varepsilon_i + (l+1)\varepsilon_{i+1}}, \quad i = 1, 2, \\ B_l &= \frac{eR^l \delta_{23} [l\varepsilon_3 + (l+1)]}{r^{l+1} [1 + l(l+1)] \left[R / (R + \Delta R) \right]^{2l+1} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) (\varepsilon_3 - \varepsilon_2) \delta_{12} \delta_{23}} \end{aligned}$$

Взаимодействие электродипольных нейтральных молекул с поляризующимися сферическими наночастицами и поверхностями

Аналитические выражения для поляризационного потенциала $\varphi_2(r)$ получены и для случаев нейтральной мобильной молекулы с дипольным моментом \mathbf{p} в сферических полостях и вблизи наночастиц сферической формы. Естественно, что для этих потенциалов $\varphi_2(r)$ формируется более резкая зависимость от радиуса r по сравнению со случаем молекулярного иона.

Диполь и проводящая сфера

Молекула с точечным дипольным моментом $\mathbf{p} = p(\mathbf{e}_x \sin \theta + \mathbf{e}_z \cos \theta)$, находящаяся в среде с диэлектрической проницаемостью ε на расстоянии r от центра проводящего шара радиуса R формирует внутри шара на расстоянии $r' = R^2/r$ от его центра диполь-изображение с моментом

$$\mathbf{p}' = p \left(\frac{R}{r} \right)^3 (-\mathbf{e}_x \sin \theta + \mathbf{e}_z \cos \theta). \quad (8)$$

Энергия $U_{dd}(r, \theta)$ взаимодействия диполя с его изображением определяется выражением

$$U_{dd}(r, \theta) = -\frac{p^2 R^3}{\varepsilon(r^2 - R^2)^3} (1 + \cos^2 \theta). \quad (9)$$

Однако помимо диполя-изображения для расчета энергии взаимодействия диполя с шаром необходимо учитывать изображения-заряды. Заряд-изображение имеет величину

$$\Delta q = \frac{pR}{r^2} \cos \theta \quad (10)$$

и располагается в той же точке, что и диполь изображение. Энергия $U_{\Delta q}(r, \theta)$ его взаимодействия с первичным диполем

$$U_{\Delta q}(r, \theta) = -\mathbf{p} \mathbf{E}_{\Delta q} = -\frac{p^2 R \cos^2 \theta}{\varepsilon(r^2 - R^2)^3} (r^2 - R^2). \quad (11)$$

В случае заземленного шара (нуль-потенциал) складывая (9) и (11) получаем полную энергию взаимодействия диполя с заземленным шаром

$$U_1(r, \theta) = U_{dd}(r, \theta) + U_{\Delta q}(r, \theta) = -\frac{p^2 R}{\varepsilon(r^2 - R^2)^3} (r^2 \cos^2 \theta + R^2). \quad (12)$$

В случае изолированного шара (нуль-заряд) в его центр помещается заряд $-\Delta q$, равный по модулю, но противоположный по знаку заряду (10). Полная энергия взаимодействия диполя с изолированным шаром

$$U_2(r, \theta) = -\frac{p^2 R}{\varepsilon(r^2 - R^2)^3} (r^2 \cos^2 \theta + R^2) + \frac{p^2 R \cos^2 \theta}{\varepsilon r^4}. \quad (13)$$

Сила $F(r, \theta) = -(\partial U_2 / \partial r)$ притяжения диполя к такому шару

$$F(r, \theta) = -\frac{2p^2 R r}{\varepsilon(r^2 - R^2)^4} \left[(2r^2 + R^2) \cos^2 \theta + 3R^2 \right] + \frac{4p^2 R \cos^2 \theta}{\varepsilon r^5}. \quad (14)$$

На диполь действует и момент сил $M \sim \sin 2\theta$, поэтому имеет место ориентация вектора момента \mathbf{p} вдоль радиуса. Таким образом, в формулах (12)-(14) можно полагать $\theta = 0$.

Оценка величины $F(r)$ вблизи поверхности шара на расстоянии порядка размера r_0 молекулы-реагента дает следующий результат ($p \sim ea$, a - радиус Бора)

$$F(R+r_0) \sim -\frac{3e^2a^2}{4\epsilon r_0^4} + \frac{4e^2a^2}{\epsilon R^4} \approx -\frac{3}{4} \frac{e^2a^2}{\epsilon r_0^4}. \quad (15)$$

Диполь и диэлектрический шар

Взаимодействие выстроенного точечного диполя (момент \mathbf{p} , плечо d) с диэлектрическим наночастицей проницаемостью ϵ_1 в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , находящегося на расстоянии r от центра шара радиуса R можно определить, формируя поляризационный потенциал от двух зарядов диполя на основе (5)

$$\varphi_2(r) = \frac{q}{R} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left[\left(\frac{R}{r+d/2} \right)^{2l+2} - \left(\frac{R}{r-d/2} \right)^{2l+2} \right]. \quad (16)$$

Разлагая (16) в ряд по малому параметру d/R , и ограничиваясь членами первого порядка, получаем

$$\varphi_2(r) = -\frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) p R}{\epsilon_2 r^3} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l(l+1)}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left(\frac{R}{r} \right)^{2l}. \quad (17)$$

Энергия $U(r) = \mathbf{p} \nabla \varphi_2$ взаимодействия диполя с наночастицей определяется из (17)

$$U(r) = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) p^2 R}{\epsilon_2 r^4} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l(l+1)(2l+3)}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left(\frac{R}{r} \right)^{2l}. \quad (18)$$

Сила $F(r) = -(\partial U / \partial r)$ притяжения выстроенного диполя к диэлектрическому шару

$$F(r) = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) 4p^2 R}{\epsilon_2 r^5} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l(l+1)(l+2)(2l+3)}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left(\frac{R}{r} \right)^{2l}. \quad (19)$$

Оценка величины силы $F(r)$ в приповерхностном слое на расстоянии порядка размера r_0 молекулы-реагента, т.е. при $r \rightarrow R+r_0$ приводит к следующему выражению

$$F(R+r_0) \sim \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) 4e^2a^2 R}{\epsilon_2 (R+r_0)^5} \times \left[\frac{30}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \left(\frac{R}{R+r_0} \right)^2 + \frac{168}{2\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \left(\frac{R}{R+r_0} \right)^4 + \dots \right]. \quad (20)$$

Ряд сходится достаточно быстро лишь при соизмеримых величинах R и r_0 .

Кинетика бимолекулярных реакций молекулярных ионов на поверхности поляризованных пор и наночастиц

Описание кинетики бимолекулярных реакций в условиях наличия потенциальных силовых полей в системе приводит к необходимости использования дифференциального уравнения Смолуховского (в другой классификации – ур. Фоккера-Планка).

Уравнение Смолуховского для радиального распределения концентрации $n_B(r,t)$ подвижных молекулярных ионов в электростатическом поле $U(r)$ при температуре T может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} n_B(r,t) = D \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^{d-1} \left(\frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r,t) \right) \right]. \quad (21)$$

Для сферических полостей и наночастиц $d = 3$, для цилиндрических $d = 2$; k_B - постоянная Больцмана; D – коэффициент диффузии молекулярного иона. Начальное и граничные условия для плотности $n_B(r,t)$ в наиболее общем виде

$$\begin{aligned} n_B(r,0) &= n_0 \exp[-U(r)/k_B T], \quad n_B(\infty,t) = n_0 \exp[-U(r_\infty)/k_B T], \\ S_R D \left[\frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r,t) \right]_{r=R} &= k_r n_B(R,t), \end{aligned} \quad (22)$$

где S_R - реакционная поверхность радиуса R ; k_r - константа скорости реакции.

Удельная скорость реакции $K(t)$ при постановке нулевого граничного условия на поверхности S_R отождествляется с диффузионным потоком на S_R

$$K(t) = S_R D \left[\frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r,t) \right]_{r=R} = S_R D \left(\frac{\partial n_B}{\partial r} \right)_R \quad (23)$$

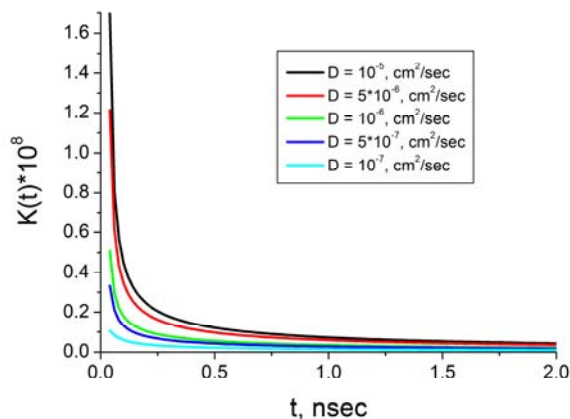


Рис.3. Зависимость скорости $K(t|D)$ бимолекулярного реагирования от коэффициента диффузии D молекулярных ионов с учетом электростатического взаимодействия в металлических нанопорах. $R = 10$, $r_0 = 0.35$ нм - радиусы нанопоры и иона.

На рис. 3 представлены временные зависимости скорости $K(t|D)$ бимолекулярного реагирования молекулярных ионов с нейтральными молекулами, адсорбированными на стенках сферической нанопоры в металле для различных коэффициентов диффузии D молекулярных ионов. Для больших значений D наблюдается рост скорости $K(t|D)$. Электростатическое притяжение к границам полости в проводящей (металлической) среде увеличивает поток подвижных ионов-реагентов в реакционную зону по сравнению со случаем электрически нейтральных реагентов. Это находит отражение в эволюции радиального распределения плотности мобильных реагентов внутри сферической нанопоры в проводящей среде (рис. 4) и временных зависимостях скорости $K(t)$ реакции (Рис. 5)

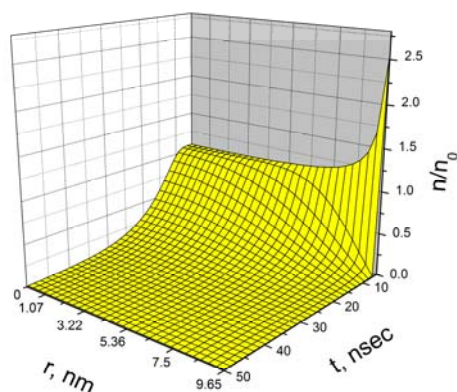


Рис. 4. Эволюция радиального распределения плотности мобильных реагентов внутри сферической нанопоры в проводящей среде. Прямое численное интегрирование уравнения Смолуховского-Фоккера-Планка с учетом электростатического взаимодействия. Параметры: $R = 10$, $r_0 = 0.35$ нм - радиусы нанопоры и иона, $D = 10^{-5}$ см²/с.

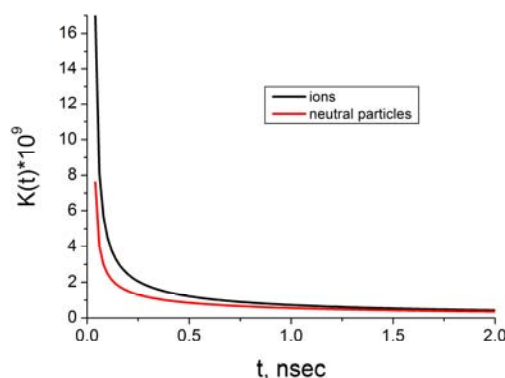


Рис. 5. Сравнение временных зависимостей скорости $K(t)$ бимолекулярного реагирования на поверхности сферической нанопоры с учетом и без учета электростатического взаимодействия.

$R = 10$, $r_0 = 0.35$ нм – радиусы нанопоры и иона.

Заряженный цилиндр - ион

При использовании логарифмической аппроксимации потенциала электростатического поля $U(r) = U_0 \ln(r/R)$, $U_0 > 0$ в окрестности цилиндрической наночастицы на основе (23) получено простое аналитическое выражение для бимолекулярной скорости реакции

$$K(t) = \frac{4\pi LD}{\Gamma(\beta)} \exp\left[-\frac{U(R)}{k_B T}\right] \left[\frac{R^2}{4Dt}\right]^\beta \exp\left(-\frac{R^2}{4Dt}\right), \quad \beta = \frac{U_0}{2k_B T}. \quad (24)$$

Скорость (24) бимолекулярной реакции на заряженной поверхности цилиндра нанометрового радиуса как функция времени t увеличивается от нуля до максимального своего значения $K(t_m)$, а затем уменьшается до нуля по

закону $K(t) \sim t^{-\beta}$. Таким образом, при $U_0 > 0$ бимолекулярная реакция нестационарна при любых временах t . В то же время, нами было показано [1], что при $U_0 < 0$ имеет место стационарный режим. Продолжительность этапа выхода на максимум скорости (10) определяется выражением $t_m = R^2 / (4D\beta)$.

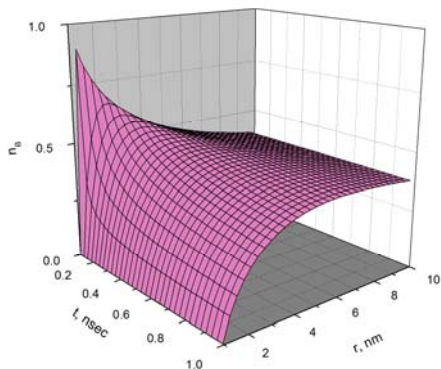


Рис. 6. График эволюции радиального распределения плотности $n_B(r, t)$ молекулярных ионов в окрестности однородно заряженного наноцилиндра. Прямое численное интегрирование уравнения (21). Больцмановское начальное распределение $n_B(r, 0) = n_0 \cdot \exp[-U(r)/kT]$.
 $R = 2 \text{ nm}$ $\beta = U_0 / (2k_B T) = 0.2$, $D = 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{sec}$.

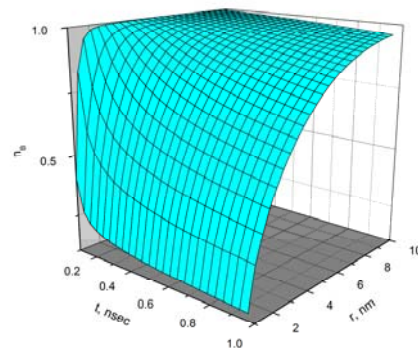


Рис. 7. График эволюции радиального распределения плотности $n_B(r, t)$ молекулярных ионов в окрестности однородно заряженного наноцилиндра. Квадратурное аналитическое решение. Однородное начальное распределение.
 $\beta = U_0 / (2k_B T) = 0.5$; $D = 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{sec}$,
 $R = 2 \text{ nm}$

Заряженный цилиндр - диполь

Потенциал поля равномерно заряженного цилиндра во внешней области

$$\varphi(r) = \varphi_0 \ln(r/R), \quad \varphi_0 > 0, \quad (25)$$

а напряженность поля $E(r) = -(\partial\varphi/\partial r) = -\varphi_0/r$. Энергия взаимодействия диполя с моментом \mathbf{p} определяется выражением $U(r) = \mathbf{p}\nabla\varphi(r)$, откуда

$$U(r) = \frac{\varphi_0 p}{R} \left(\frac{R}{r} \right). \quad (26)$$

Уравнение Смолуховского для радиального распределения концентрации $n_B(r, t)$ подвижных молекулярных ионов в поле $U(r)$ при температуре T записывается в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} n_B(r, t) = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial n_B}{\partial r} - \frac{\varphi_0 p}{k_B T r^2} n_B(r, t) \right) \right]. \quad (27)$$

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-02-99035-р_офи) и Министерством образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06)

Список литературы

1. **Кучеренко М.Г., Кислов Д.А.** Кинетика диффузионно-контролируемого безызлучательного переноса энергии между малыми молекулярными ионами в растворах полиэлектролитов // Вестник ОГУ. 2010. - № 1.
2. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.** Кинетика фотопроцессов с участием молекулярных ионов в поле поляризующихся поверхностей и наночастиц // Матер. Международ. конфер. "Фотоника молекулярных наноструктур". Оренбург: ОГУ, 2009. - С. 63-65.
3. **Kucherenko M.G., Kislov D.A.** Kinetics of diffusion-controlled radiationless energy transfer between small molecular ions in polyelectrolyte solutions // Proc. IV Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience". Orenburg: OSU, 2009. - P. 107.
4. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.** Кинетика реакций малых ионов в ДНК-полиэлектролитах // Всероссийская научно-практическая конференция. "Многопрофильный университет как региональный центр образования и науки". Оренбург: ОГУ, 2009. – С. 2256-2266.

ПРОБЛЕМЫ АДЕКВАТНОЙ ДИСТАНЦИОННОЙ ДИАГНОСТИКИ ЗНАНИЙ И УМЕНИЙ УЧАЩИХСЯ ПО ФИЗИКЕ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНОЙ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО ТЕСТИРОВАНИЯ

Огерчук А.А., Евсеев Д.А., Манаков Н.А., Чакак А.А.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Интенсивное развитие компьютерных технологий позволяет решать все новые и новые задачи по развитию дистанционных форм обучения. Современный преподаватель должен иметь в своем арсенале средства компьютерной поддержки и традиционных форм обучения. Компьютерные средства поддержки должны помочь ему осуществлять диагностику и управлять учебным процессом.

В условиях дистанционного обучения общение преподавателя и учащегося сведено к минимуму. Тем не менее, многие современные российские и зарубежные курсы дистанционного обучения не предусматривают эффективной обратной связи учащийся – преподаватель. Будущее за курсами, в которых обратная связь встроена технологического обеспечения. Результативность любого вида дистанционного обучения (если это обучение, а не самообразование) во многом зависит от активного воздействия учителя на обучаемого, основанного на адекватной диагностике успехов учащегося с помощью обратной связи.

Важнейшим звеном обратной связи является контроль за усвоением учащимися предлагаемых им знаний и умениям их использования. То есть качество дистанционного обучения в большей мере зависит от организации проверки знаний. Наиболее эффективным способом организации такого контроля является тестирование. Разумеется, здесь речь идет не о простых традиционно используемых тестах, а о комплексах включающих систему разнородных тестов, позволяющих адекватно оценить уровень знаний и умений учащегося. (Рисунок 1). Основой построения такого комплекса может послужить детальная классификация тестирующих систем, разработка оптимальной последовательности использования тестов разного типа и наполнения этих тестов конкретным содержанием.

Тест (от английского слова test - проверка, задание) - это система заданий, позволяющая измерить уровень усвоения знаний, степень развития определенных психологических качеств, способностей, особенностей личности.

Основоположники тестирования - Ф. Гальтон, Ч. Спирман, Дж. Каттел, А. Бине, Т. Симон. Сам термин "умственный тест" придумал Каттел в 1890 году. Начало развития современной тестологии - массового применения тестов на практике, связано с именем французского врача Бине, разработавшего в соавторстве с Симоном, метрическую шкалу умственного развития, известную под названием "тест Бине-Симона".



Рисунок 1 Структура комплексного тестирования учащихся

Наряду с тестами интеллекта, специальных и комплексных способностей в первой половине XX века возник еще один тип тестов, широко применяемый в обучении – тесты достижений.

Тесты учебных достижений – одна из методик психологической диагностики, констатируемые на учебном материале и выявляющие степень овладения испытуемым конкретными знаниями, умениями и навыками. Эти тесты называют по-другому – тесты объективного контроля успеваемости (школьный, профессиональный и т.д.).

Тесты могут быть классифицированы на основе их направленности с выделением соответствующих видов.

По назначению:

- *общедиагностические* (тесты личности по типу опросников Кетлера или Айзенка, тесты общего интеллекта Векслера и др.), то есть психологические тесты в чистом виде;

- *специальных способностей* (технических, музыкальных и др.), данный вид неприменим для тестирования знаний учащихся по конкретным учебным наукам (по физике в том числе).

- *достижений* (предназначенные для оценивания результатов, достигнутых учащимися в процессе обучения), к ним относятся все тесты которые проверяют уровень знаний учащихся.

По средствам предъявления:

- *с использованием тестовых тетрадей*, в которых находятся тестовые задания и в которых испытуемый фиксирует результаты;

- *бланковые*, когда испытуемые отвечают или вписывают правильные ответы (фиксируют ответы) на специальных бланках.

В обоих случаях вопросы могут быть одинаковые, но учащийся в данном случае записывает ответ на бланке, то есть различается только форма записи учащимися.

По количеству одновременно тестируемых людей:

- *индивидуальные* - здесь все зависит не от вида и типа вопросов, а от количества тестируемых учащихся.

- *групповые* (большинство тестов школьных достижений) - здесь также все зависит не от вопросов, а от количества тестируемых учащихся.

По форме ответа на тест:

- *устные* - вопросы могут быть одинаковыми, различается лишь форма ответа на них;

- *письменные* -опять же вопросы могут быть одинаковыми, различается лишь форма ответа на них.

По ведущей ориентации:

- *тесты скорости* содержащие простые задачи, время которых ограничено, к ним относятся любые тесты которые требуют, чтобы учащийся выполнил определенное число заданий в определенное время.

- *тесты мощности* или результативности, включающие трудные задачи, время решения либо вовсе не ограничено, либо мягко лимитировано. Оценке подлежат успешность и способ решения задачи, примером такого рода

тестовых заданий могут быть задания для письменных итоговых предметов за курс школы. Данные тесты представляют собой решения задач, письменную работу или же учебный эксперимент в какой либо форме.

По степени однородности:

- **гомогенные тесты** представляют собой систему знаний возрастающей трудности, специфической формы и определенного содержания, созданные для измерения одного свойства;

- **гетерогенные (многомерные)** – это совокупность гомогенных тестов, связанные общей теорией измерения.

По характеру действий:

- **вербальные** (связанные с необходимостью производить умственные действия – словесно-логические тесты, вопросники на проверку знаний, установления закономерностей и т. д.), к ним относятся все типы тестов на проверку знаний, где требуется только думать и ничего более;

- **невербальные** (связанные с практическим манипулированием предметам – карточками, блоками, деталями).

По характеру ответов на вопросы:

- **открытого типа** (со свободными ответами, когда испытуемому необходимо самостоятельно дописать слово, словосочетание, предложение, формулу, знак и т.д.);

- **закрытого типа** (с предписанными ответами, когда испытуемому необходимо выбрать из предложенных вариантов ответа тот или иной вариант).

При этом тесты и открытого, и закрытого типов можно разделить на несколько видов в зависимости от формы ответов.

К тестам открытого типа относят:

- **задания – дополнения** (с ограничениями на ответы, с заданными ограничениями) – испытуемый должен самостоятельно сформировать ответы с учетом предусмотренных заранее ограничений;

- **задания свободного изложения** (свободного конструирования, без данных ограничений) – испытуемый должен сформировать ответы, никакие ограничения в задании не накладываются.

Среди тестов закрытого типа различают:

- **задания альтернативных ответов** – испытуемый должен ответить «да» или «нет»;

- **соответствия** – испытуемому предлагается восстановить соответствие элементов двух списков;

- **тесты множественного выбора ответов** – испытуемому необходимо выбрать, как правило, один ответ из приведенного списка возможных ответов;

- **исключения лишнего** – испытуемому предлагается устранить лишний элемент из предложенного списка;

- **анalogии** – испытуемый должен выявить отношения парам элементов;

- **последовательности** – испытуемый должен завершить или продолжить некоторую последовательность элементов;

- **ситуационные тесты** – испытуемый должен разрешить всякого рода проблемную ситуацию.

Кроме классификации по приведенным выше основаниям, можно выделить так называемые «объективные» тесты, оценки результатов которых обуславливаются тем обстоятельством, что в процессе обработки результатов которых обуславливаются тем обстоятельством, что в процессе обработки результатов не предусматривается использование их субъективных толкований тестирующим, к этой группе тестов относятся тесты школьных достижений. То есть учащемуся ставится (в том числе автоматически) конкретная оценка за тест.

Широкому распространению, развитию и совершенствованию тестов способствовал целый ряд преимуществ, которые дает этот метод. Тесты позволяют дать оценку индивида в соответствии с поставленной целью исследования; обеспечивают возможность получения количественной оценки на основе квантификации качественных параметров личности, удобство математической обработки; являются относительно оперативным способом оценки большого числа неизвестных лиц; способствуют объективности оценок, не зависящих от субъективных установок лица, проводящего исследование; обеспечивают сопоставимость информации, полученной разными исследователями на разных испытуемых.

Если знания учащихся проверяются методом тестирования, то контрольные задания составляются на основе поэлементного анализа, т.е. четко выделяются элементы знаний, подлежащие проверке: определяется требуемый уровень их усвоения и задания формулируются таким образом, чтобы их выполнение требовало применения выделенных элементов знаний соответствующего уровня. При составлении заданий учитывается также принадлежность элементов к одному из структурных компонентов физических знаний (явление, понятие, закон и т.д.), а последовательность их предъявления обычно соответствует структуре и логике построения учебной темы (или раздела). Кроме того, к тестам предъявляют определенные требования:

- **валидность;**
- **определенность (общепонятность);**
- **простота;**
- **однозначность;**
- **надежность.**

Валидность теста – это адекватность. Различают содержательную и критериальную (функциональную) валидность: первая – это соответствие теста содержанию контролируемого учебного материала, вторая – соответствие теста оцениваемому уровню деятельности.

Выполнение **требования определенности** (общедоступности) теста необходимо не только для понимания каждым учеником того, что он должен выполнить, но и для исключения правильных ответов, отличающихся от эталона.

Требование простоты теста означает, что тест должен иметь все задания примерно одного уровня сложности, т.е. он не должен быть комплексным и состоять из заданий разного уровня сложности.

Однозначность определяют как одинаковость оценки качества теста разными экспертами. Для выполнения этого требования тест должен иметь эталон.

Требование **надежности** заключается в обеспечении устойчивости результатов многократного тестирования одного и того же испытуемого.

При выборе критериев оценки тестов также **учитываются** мыслительные **навыки**, которые должны быть получены учащимися в процессе обучения:

- **информационные навыки** (узнает, вспоминает);
- **понимание** (объясняет, показывает);
- **применение** (демонстрирует);
- **анализ** (обдумывает, рассуждает);
- **синтез** (комбинирует, моделирует);
- **сравнительная оценка** (сравнивает по параметрам),

Это позволяет определить уровень сложности теста.

Общедидактические требования к контролю знаний включают: систематичность, углубленность, всесторонность, объективность, индивидуализацию, гласность, дифференцируемость оценок.

Планируемые результаты обучения физике, заданные в программе в виде конкретных требований к знаниям и умениям учащихся позволяет использовать такую форму контроля, как тесты.

Тестовые задания для проверки знаний по физике строятся на основе дидактических принципов обучения и контроля (научности, доступности, системности, связи теории с практикой и др.). Кроме того, тесты разрабатываются с учетом структуры знаний по физике, т.е. в них включаются задания для выявления уровня усвоения всех элементов физических знаний (фактов, явлений, понятий, процессов, законов, теорий, экспериментальных и практических умений и др.), что позволяет осуществить полный и всеобъемлющий контроль знаний.

Список литературы

1. **Аванесов, В.С.** *Композиция тестовых заданий. Учебная книга для преподавателей ВУЗов, учителей школ и аспирантов / В.С.Аванесов – М.: Адепт, 1998. – 217с.*
2. **Красильникова, В.А.** *Теория и технологии компьютерного обучения и тестирования. / В.А.Красильникова. – Москва: Дом педагогики, ИПК ГОУ ОГУ, 2009. – 339с.*
3. **Кульбицкий, Д.И.** *Методика обучения физике в средней школе: учебное пособие для студентов учреждений, обеспечивающих получение высшего педагогического образования по физическим специальностям / Д.И. Кульбицкий - Минск: ИВЦ Минфина, 2007. - 220с., ил.*
4. **Майоров, А.Н.** *Тесты школьных достижений: конструирование, проведение, использование / А.Н. Майоров. - СПб.: Образование и культура, 1997. - 304 с.*
5. **Эльконин, Д.Б.** *Некоторые психологические проблемы построения учебных программ / Д.Б. Эльконин, В.В. Давыдов // Психологическая наука и образование. – 1996. - №1. – С. 42-45.*

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОАКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ КРАЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

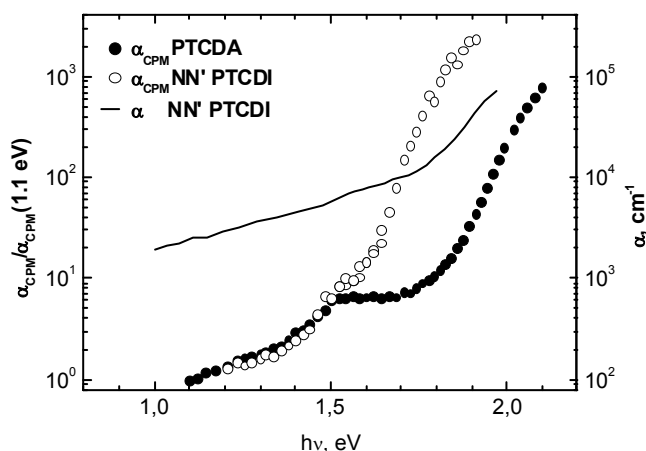
Алиджанов Э.К.¹, Казанский А.Г.², Хомич А.А.²

¹ Оренбургский государственный университет, г. Оренбург,

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

Исследования спектральных зависимостей коэффициента поглощения в области края поглощения неупорядоченных полупроводников, к которым относятся органические полупроводники, позволяет получить информацию о дефектах и структуре материала, в частности, степени её беспорядка. В работе впервые методом постоянного фототока (constant photocurrent method – СРМ [1]) исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения в области края запрещенной зоны для производных перилена – диангидрид тетракарбоксил перилена (PTCDA) и дибензол перилена тетракарбоксил диамида (N,N'-DBPTCDI).

Исследованные пленки, толщиной $d=750$ нм, формировались путем вакуумного (10^{-7} торр) напыления органического вещества из ячейки Кнудсена



на поверхность стеклянной подложки, имевшей комнатную температуру. Температура ячейки испарителя составляла 620 К, что обеспечивало испарение молекул без нарушения их стехиометрии. На поверхность пленок напылялись контакты из Al. В спектре пропускания исследованных пленок в районе энергий квантов 2.1-2.23 эВ и 2.4-2.6 эВ наблюдались максимумы поглощения, соответствующие

экситонной полосе поглощения и оптическому НОМО-LUMO переходу.

Различие спектральных зависимостей коэффициента поглощения, полученных из измерения пропускания (α) и методом СРМ (α_{CPM}) в области энергий, меньших 2.0 эВ (см. рис.) связано с тем, что метод СРМ (в области $\alpha=d<1$) регистрирует лишь оптические переходы, приводящие к появлению неравновесных носителей заряда. Это позволяет получить информацию о распределении плотности локализованных состояний, участвующих в создании и переносе носителей заряда. Измерения $\alpha_{\text{CPM}}(hv)$ показали, что окружение периленового ядра влияет на энергию перехода от экспоненциальной зависимости к длинноволновому плечу в спектре поглощения (см. рис.), причем для пленки PTCDA наблюдается максимум при $hv \approx 1.5$ эВ. Величина энергии E_0 хвоста Урбаха ($\alpha_{\text{CPM}} \sim \exp(hv/E_0)$), характеризующая степень структурного

беспорядка исследованных пленок N,N'-DBPTCDI и PTCDA составляла, соответственно, 0.44 и 0.57 эВ.

Список литературы

[1]. *M. Vanecsek, J. Kocka, J. Stuchlik, A. Triska// Solid State Communic. 39, 1199 (1981).*

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧАЕМОЙ ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В., Анисина И.Н.,
Кулеева А.Х., Лазарев Д.А., Волков Е.В., Пауков М.М., Семченко В.Ю..
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Согласно литературным данным, более 40% полезных ископаемых области относится к так называемым «кирпичным» или железосодержащим глинам [1], которые используются в качестве сырья для строительных материалов (кирпича) и частично для изделий грубой керамики.

Необходимо системное изучение потенциальных возможностей железосодержащей глины для производства тонкой, конструкционной или фильтрующей керамики. В данной работе представлены результаты исследования влияния внешних (температуры, времени спекания и скорости нагрева) и внутренних параметров (вариации химического состава керамической массы) на процессы образования твердофазной структуры и порового пространства в керамике, спекаемой из этой глины.

В настоящее время невозможно обойтись без научно-ориентированной базы, при которой точный химический анализ исходного сырья, готовых материалов и промежуточный контроль обеспечивают оптимальный технологический процесс, экономию времени, рациональное расходование сырья и энергоресурсов, снижение количества брака, позволяет увеличить выход материалов с заданными физико-химическими свойствами.

подавляющее большинство кристаллических силикатных пород имеет сложный минералогический состав. Разнообразие минералов-силикатов велико, их более 500 видов, что и обуславливает широкие колебания в химических составах. Поэтому, по стандартной методике [2] для железосодержащей «кирпичной» глины определяли следующие показатели: влажность, потерю массы при прокаливании (п.п.п.), содержание кремниевых кислот и сумму «полупорных оксидов» ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{TiO}_2$). Определение химически несвязанной влаги проводили косвенным гравиметрическим методом по потере массы анализируемой пробы при прокаливании до 1000°C .

Определение оксида кремния связано с разложением основных силикатов минеральными кислотами. При прокаливании до 1000°C кремниевая кислота теряет воду, превращаясь в оксид кремния. Определение суммы полупорных оксидов проводили, используя фильтрат, полученный после отделения кремниевой кислоты. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1 Результаты силикатного анализа

W(SiO_2), %	W (H_2O), %	W($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{TiO}_2$), %	ППП, %	Итого, %
71,44	1,48	8,32	10,62	91,86

Доли полупорных оксидов составляют: Al_2O_3 - 6.3%, Fe_2O_3 - 1.83%, TiO_2 - 0.15% и MnO - 0.04%. По предварительным данным, оставшаяся часть (8.14%), приходится на карбонат кальция CaCO_3 . Результаты химического анализа минерального сырья хорошо коррелируют с результатами рентгенофазового

анализа глины в исходном состоянии (табл.2). Дифрактограммы порошковых образцов получали в медном излучении, рассчитывали по стандартным методикам [3].

Керамические образцы для структурных исследований получали по традиционной технологии; готовили керамическую массу (шихту), добавляя в глину до 20% воды. Выдерживали массу до вязко-упругой консистенции и производили полусухое прессование образцов в форме дисков диаметром 25 и высотой 10 мм. Сушили образцы сутки на воздухе при комнатной температуре, затем 2 часа при 160°C. Термический синтез (спекание) проводили по шести режимам, которые различались количеством затраченной энергии G (от 0.3 до 10.е.), температурой обжига T (900, 930, 950 и 980°C), временем выдержки ф (от 0.5 до 3 часов) и скоростью нагрева V (6 и 12 град/с). Затраты энергии на спекание G оценивали по площадям под кривой G(T,t), в относительных единицах. Спекали образцы в печах типа СНОЛ на воздухе, охлаждали вместе с печью.

Степень интенсивности процессов синтеза оценивали по усадке, потере массы и по плотности керамики. Структурные изменения в твердофазной составляющей анализировали по эволюции фазового состава, в поровом пространстве – по коэффициентам водопоглощения и капиллярного всасывания. Определяли влияние вариации внутренних параметров (изменение химического состава при промывке водорастворимых солей, при магнитной сепарации) на пористость. Оказалось, что чувствительности рентгенофазового метода не достаточно для полной оценки влияния изменений в составе шихты на фазовый состав.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа керамики

Обработка керамической массы	Энергозатраты G, о.е.	Фазовый состав	Объемные доли фаз
исходное состояние	0	в- кварц, SiO ₂ кальцит, CaCO ₃ б- тридимит, SiO ₂ б- корунд, Al ₂ O ₃	0.64 0.18 0.1 0.08
спекание при 900°C, 1.5 часа V=12град/с	0,3	в- кварц, SiO ₂ б- тридимит, SiO ₂ анортит, CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ б- корунд, Al ₂ O ₃	0.78 0.1 0.07 0.05
спекание при 930° C, 3 часа V=6 град/с	1	в- кварц, SiO ₂ анортит, CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0.88 0.12

Установлено, что качественный и количественный фазовые составы природной железосодержащей глины в основном согласуются. Методом магнитной сепарации, опеределили наличие в исходной глине оксида железа - 1.83% (масс.). Основные дифракционные максимумы для кристаллической решетки Fe₂O₃ (гематит) совпадают с дифракционными отражениями от других фаз и поэтому не идентифицируются.

Известно, что наибольшее значение для фазовых превращений имеет количество теплоты, затраченное при спекании (при близких значениях максимальной температуры). В исследуемой керамической массе из железосодержащей глины без проведения магнитной сепарации при минимальных энергозатратах ($G=0.3$ о.е.) кристаллизуется аморфная фаза, за счет чего увеличивается доля низкотемпературных в-кварца и б-тридимита. Во внешних приповерхностных слоях толщиной до 2 мм образуется анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. В объеме образца преобладают в-кварц и б-тридимит, практически не претерпевшие фазовых превращений.

Увеличение G в 3 раза за счет медленного нагрева и в 2 раза большей выдержки при 930°C способствует образованию более однородной структуры, завершению фазовых превращений: исчезают б-тридимит и б-корунд. Твердый каркас синтезированного керамического образца состоит из двух основных фаз: в-кварца и анортита. Количество анортита увеличилось вдвое, что должно повышать функциональные характеристики керамики, в частности, прочность [4,5].

Зависимость фазовых составов керамических образцов от режимов обжига свидетельствует о различиях в кинетике спекания, интенсивности фазовых превращений, о различных способах диссипации поступающей энергии керамической массой. Эти различия должны проявляться при формировании второй части структуры керамики – порового пространства, прежде всего, объемной и открытой пористости. Предварительные результаты определения физических параметров для данной керамики и методы их измерений приведены в работе [6]. В настоящей статье обобщены результаты анализа взаимосвязи внешних и внутренних параметров «управления» структурой керамики и определены доминирующие факторы, ответственные за структурные изменения. В таблице 3 и на рис.1 приведены значения макропараметров образцов, спеченных при различных режимах.

Таблица 3. Макропараметры синтезированной керамики

№ режима	2	8	7	4	10	14
Т макс, °С	930	930	980	950	930	900
V, К/с	6	6	6	6	6	12
G, о.е.	0.6	0.68	0.73	0.82	1	0.3
Усадка, %	- 0.7	- 0.7	1.7	1.1	0.3	2.3
Плотность, кг/м ³	1650	1660	1630	1720	1600	1610
Потеря массы, %	11.2	13	16.3	17.2	10.5	22.7
Водопоглощение, %	17	17.5	17.4	15.6	15.8	16

Традиционно, на усадку наибольшее влияние оказывают повышение скорости нагрева и температуры спекания. Отрицательная усадка (-0,7%) - увеличение объема образцов - свидетельствует об отсутствии процесса спекания при 930°C даже после двухчасовой выдержки. Максимальная плотность образца, 1720 кг/м^3 , достигается в режиме со «средними» параметрами, что свидетельствует о наличии многих факторов, влияющих на процессы фазовых превращений. При высокой скорости спекания (12 К/с)

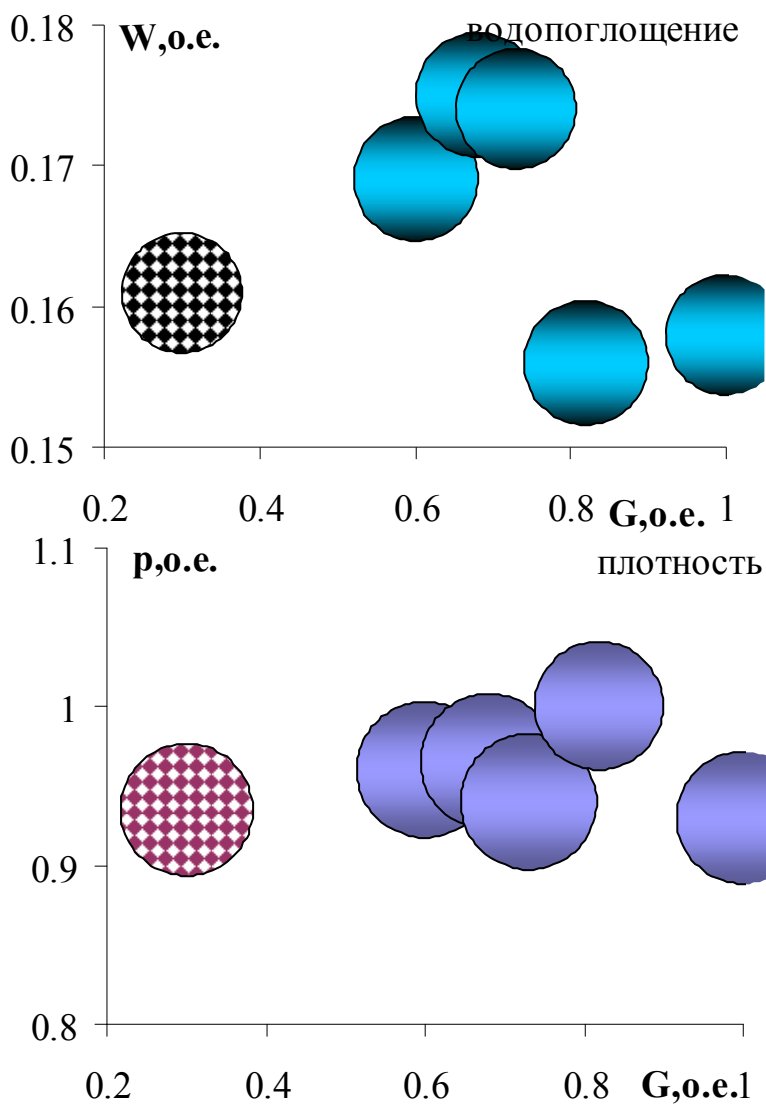


Рис. 1 Зависимости коэффициентов водопоглощения W и плотностей ρ от энергозатрат G при спекании.

более интенсивными фазовыми превращениями; для режима 10, вероятно, образованием изолированных пор; для режима 14 – образованием плотной корки на поверхности образца. Следовательно, по одному параметру проанализировать структурное состояние и доминирующие процессы спекания невозможно. Анализ значений плотности показывает, что наиболее активно спекание проходит по режиму 4; температура 950°C является оптимальной для спекания. Известно [3-5], что окисление оксида железа при температурах выше 930°C сопровождается экзотермическим эффектом, активирующим спекание. С другой стороны, эндотермические эффекты, соответствующие диссоциации CaCO_3 при большой скорости нагрева (режим 14) не позволяют получить керамику, спеченную по всему объему, создавая радиально градиентную структуру.

Более подробный анализа структуры порового пространства выполнен с помощью независимого прямого метода, предложенного в работе [7]. Метод был нами модифицирован с целью получения информации о степени

легкоплавкие и нестабильные соединения улетучиваются, не успевая вступить в активное взаимодействие с остальными компонентами. Образцы теряют пятую часть исходной массы.

Открытая пористость, оцениваемая по коэффициенту водопоглощения, одинакова для первых трех режимов спекания. Однако высокая температура (режим 7) активирует процесс спекания, поэтому твердофазные каркасы могут существенно отличаться по фазовому составу при близких значениях плотности. Для последних трех режимов спекания коэффициент водопоглощения в среднем ниже на 1.5%, хотя эффект снижения открытой пористости обусловлен различными причинами. Для режима 4 он объясняется

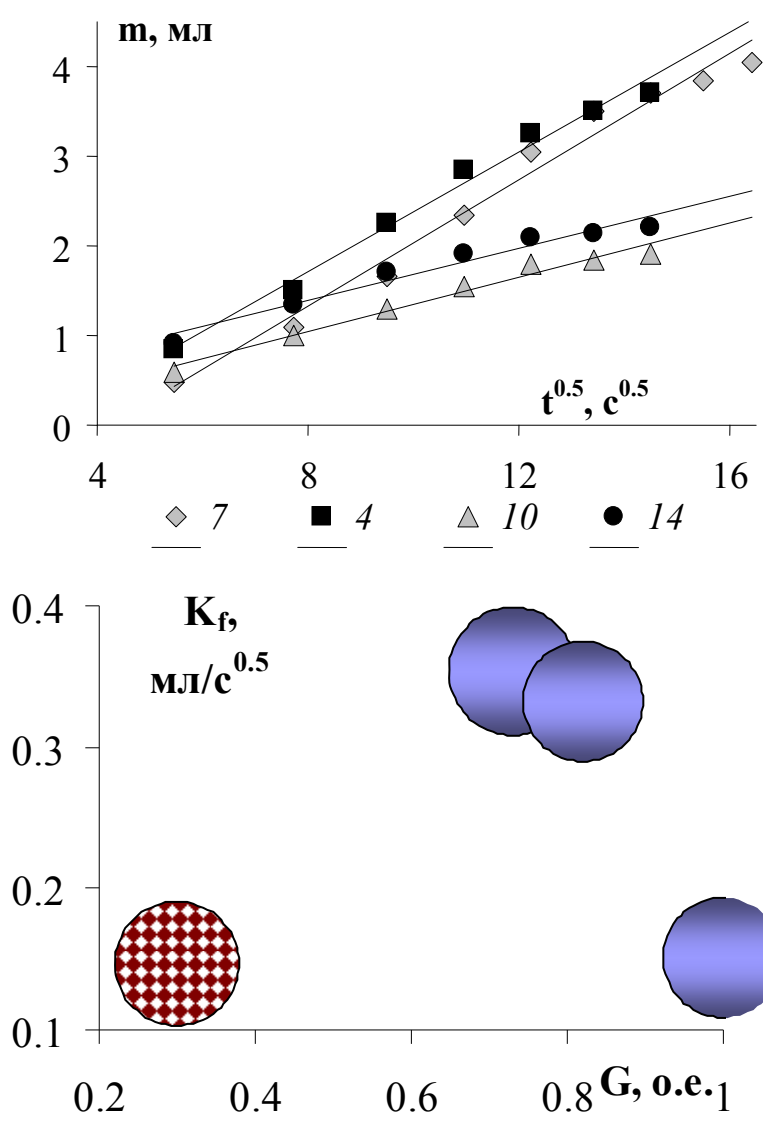


Рис. 2 Зависимости коэффициентов капиллярного всасывания K_f от энергозатрат G .

Поровые каналы или еще только начали образовываться ($G=0.3$) или уже после удаления летучих соединений разомкнулись ($G=1$). Этот вывод интересен, поскольку плотность и открытая пористость образцов, спеченных при 10-м и 14-м режимах, в пределах погрешности измерений также одинаковы.

После спекания в промежуточных по энергозатратам режимах коэффициенты капиллярного всасывания существенно увеличиваются при максимальной плотности и минимальном водопоглощении. Следовательно, поровая структура представляет собой в основном извилистые тонкие поровые разобщенные каналы.

Влияние внутренних параметров (вариация содержания водорастворимых солей и оксидов железа) на макроструктурные (водопоглощение и коэффициент всасывания) и физические (плотность, усадку и потерю массы) параметры показано в таблице 4. Все образцы спекали при одинаковом режиме 10.

связности/изолированности пор. Капилляры с жидкостью (дистиллированной водой, подкрашенной раствором бриллиантового зеленого) подводили к центру и краю трех сторон образца (к его верхней, нижней и боковой поверхности). Количество поглощенной жидкости измеряли каждые 30с в течение 4 мин, после чего строили зависимости массы впитавшейся жидкости m от корня из продолжительности времени всасывания $t^{0.5}$; по тангенсу угла наклона линейного участка кривой определяли коэффициенты капиллярного всасывания K_f . Коэффициенты определены для двух предельных режимов (с минимальными и максимальными энергозатратами) и двух промежуточных. В первых двух случаях коэффициенты K_f в 2 раза ниже, что говорит о высокой степени

Таблица 4. Влияние вариации состава шихты на макропараметры керамики

Технология Приготовления шихты	Потеря массы Дm/m, %	Плотность ρ, кг/м ³	Огневая усадка Δv/v, %	Водопоглощение W, %	Коэффициент всасывания Kf, %
Без промывки и магнитной сепарации	9.4	1680	0.7	14.3	0.135
Промывка без магнитной сепарации	9.7	1600	1.7	15.8	0.15
Магнитная сепарация без промывки	9.8	1640	0.22	16.7	0.12
Магнитная сепарация с промывкой	9.8	1620	-1	16.8	0.15

Показано, что промывка и магнитная сепарация шихты увеличивают потерю массы образцов при спекании. Максимальная плотность достигается в случае спекания природной глины, без дополнительных операций «обогащения» - промывки водой и магнитной сепарации. Удаление водорастворимых солей, возможно, ослабляет процессы спекания, в результате чего снижается плотность. В самых «легких» образцах отмечены максимальная усадка, минимальное водопоглощение и высокий коэффициент всасывания. Очевидно, формируется поровое пространство из открытых, изолированных пор и многочисленных тонких поровых каналов (щелевидных пор). Магнитная сепарация также снижает интенсивность процесса спекания: уменьшается усадка, плотность и повышается объемная доля открытой пористости. Выполнение обеих операций – магнитной сепарации и промывки существенно влияет на кинетику и характер спекания – образец увеличивается в объеме, получается рыхлая структура, в которой не сформирован твердофазный каркас. Наблюдаются высокие значения водопоглощения и капиллярного всасывания.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности регулирования кинетики спекания с целью управления формированием порового пространства за счет произведения изменений в самой керамической массе.

Управляя выбранным ансамблем внешних и внутренних параметров получены из одной и той же глины керамические материалы с значениями плотности 1610 – 1720 кг/м³ с открытой пористостью в интервале 14-17%. и различными типами порового пространства.

Для выбора оптимальных структурных параметров необходимы системные исследования функциональных параметров керамических образцов и микроструктуры.

Список литературы

1. Чибилёв А.А. Географический атлас Оренбургской области. М.: изд-во

2. Анализ минерального сырья: методические указания /Е.В. Сальникова, М.Л. Мурсалимова. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 79 с. ББК 24.4 я73

3. **Горшков В.С., Савельев Г.В., Федоров Н.В.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений.М.: Высш. шк.-1988.-400 с.- ISBN 5-06-001389-8.

4. **Левицкий И.А., Климош Ю.А.** Структурообразование плотносжигающейся керамики бытового назначения /Стекло и керамика.- 2005.-№6.-С.32-36.

5. **Голованова С.П., Зубехин А.П., Лихота О.В.** Отбеливание и интенсификация спекания керамики при использовании железосодержащих глин./Стекло и керамика.-2004, №12, с.9-11

6. **Каныгина О.Н., Четверикова А.Г.,Кулеева А.Х., Анисина И.Н., Волков Е.В., Семченко В.Ю., Пауков М.М., Лазарев Д.А.** Моделирование эволюции структуры глин Оренбуржья при тепловых процессах: материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции «Современные информационные технологии в науке, образовании и практике». Оренбург, 25-27 ноября 2009.- Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ.-с.264-269 - ISBN 978-5-7410-0975-8.

7. **Захаров А.И., Карнаущенко И.А.** Изучение однородности поверхности керамических полуфабрикатов и изделий методом капиллярного всасывания.// Стекло и керамика. – 2008.- №10.-С.37-40.

ТЕРМОНАПРЯЖЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ

Абдулхаликова Л.Х.

Оренбургский государственный педагогический университет, г. Оренбург

Композиты обладают комплексом свойств и особенностей, существенно отличающих их от традиционных конструкционных материалов (металлических сплавов) и открывающих широкие возможности как для совершенствования существующих конструкций, так и для разработки новых перспективных конструктивных форм и технологических процессов.

Существует большое количество способов производства полимерных композиционных материалов (ПКМ). Каждый из них предполагает нагрев и охлаждение соединяемых материалов, а также обеспечение требуемого давления на определенном этапе технологического цикла. В настоящей работе исследуются особенности возникновения напряжения в композиционных материалах, изготавливаемых методом полимеризации.

Полимеризация – процесс, в результате которого молекулы мономера (низкомолекулярного соединения) соединяются друг с другом, образуя новое вещество – полимер, молекулярная масса которого больше, чем у мономера, а сама молекула построена из множества повторяющихся элементарных звеньев.

Технология получения композиционных материалов методом полимеризации состоит в следующем. Многослойная конструкция из пропитанной стеклоткани, которой придана требуемая форма, подвергается специальной температурной обработке. В качестве основного оборудования для полимеризации используется пресс-форма.

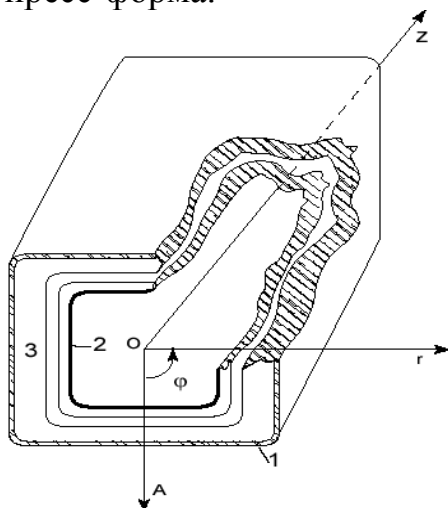


Рис. 1 Геометрия узла установки для получения композиционных материалов в разрезе:
1-нагреватель - матрица, 2- технологический мешок,
3- многослойный композиционный материал (число слоев $k \approx 60$)

Пресс-форма состоит из двух плит – нижней и верхней, внутрь которой укладываются композиционные материалы и под воздействием температуры и давления происходит полимеризация. На рис. 1 приведена обобщенная геометрия узла для получения композиционных материалов. Пространство между матрицей-нагревателем (1), выполненной из теплопроводящего материала, и технологическим мешком (2) заполняется многослойной стеклотканью, пропитанной связующими жидкими материалами (3). Полимеризация компонента осуществляется за счет нагревания его по заданному температурному режиму.

Температурный процесс полимеризации разделяется на 3 этапа (рис.2).

На первом этапе происходит повышение температуры изделия от температуры среды до температуры полимеризации под действием тепла с одновременным повышением давления в технологическом мешке. При достижении определенной температуры скорость изменения температуры понижается до нуля, и в течение некоторого времени поддерживается постоянная температура. Находясь в пластичном состоянии, материал свободно деформируется, мономеры могут двигаться внутри матрицы. Под влиянием повышенной температуры связующее, находящееся в пропитанном наполнителе, расплавляется и под давлением более глубоко пропитывает листы наполнителя, образуя пакет, склеивая их друг с другом. В этот период происходит размягчение, уплотнение полимеризующейся массы, удаление воздушных пузырей и излишней влаги.

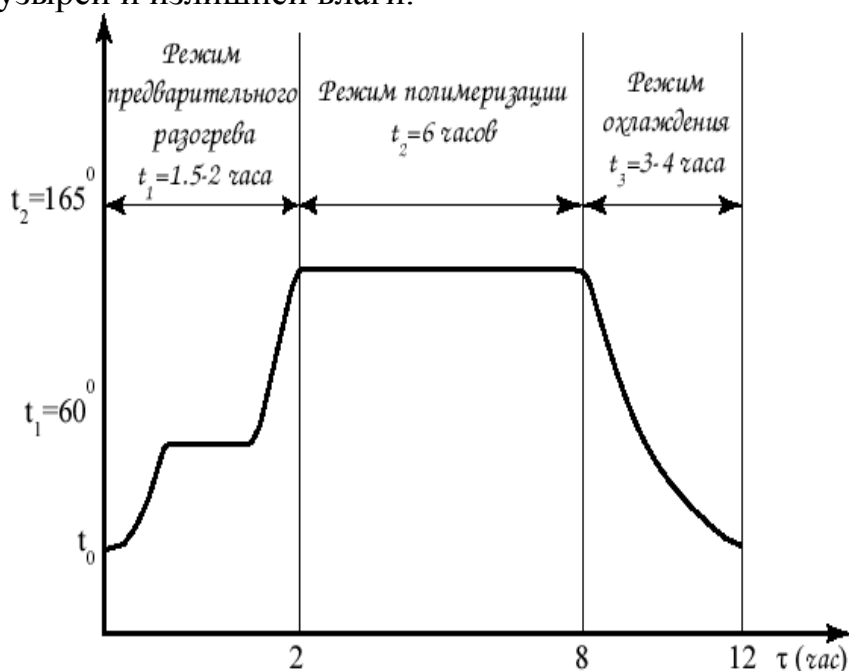


Рис. 2 Этапы температурного процесса полимеризации:
 t_0 – начальная температура, t_1 – температура предварительного разогрева, t_2 – температура режима нагревания, τ – время.

На втором этапе образуется фронт полимеризации, который продвигается внутрь конструкции до технологического мешка. Здесь формируются макромолекулы, композит переходит в твердую фазу — и движение молекул внутри матрицы прекращается. Другими словами, связующее отверждается под

воздействием высокой температуры и давления и окончательно склеивает друг с другом листы наполнителя, в результате чего образуется плотный и монолитный лист пластика. Следует учитывать, что для связующих характерно выделение тепла фазового перехода при отверждении, в результате чего возможны внутренний перегрев и разложение материала, особенно при прессовании пластиков большой толщины. Это приводит к повышению температуры внутри прессуемого пакета, что сказывается на качестве получаемого изделия.

На третьем этапе происходит охлаждение готового изделия до температуры среды. Когда образовавшиеся связи начинают препятствовать усадке в этой фазе, появляется напряжение.

Повышение температуры приводит к изменению физико-механических и теплофизических свойств материалов слоев, что вызывает неконтролируемое изменение контактного давления и напряженного состояния в сборке. Давление является второстепенным, а температура — главным параметром процесса. Равномерность нагрева и удержание температуры на определенном уровне напрямую сказывается на качестве изготавливаемой конструкции.

Установлены некоторые особенности изменения температуры во времени и по толщине слоистого материала в зависимости от количества слоев.

На рис. 3 показана зависимость изменения температуры во времени в многослойном композиционном материале.

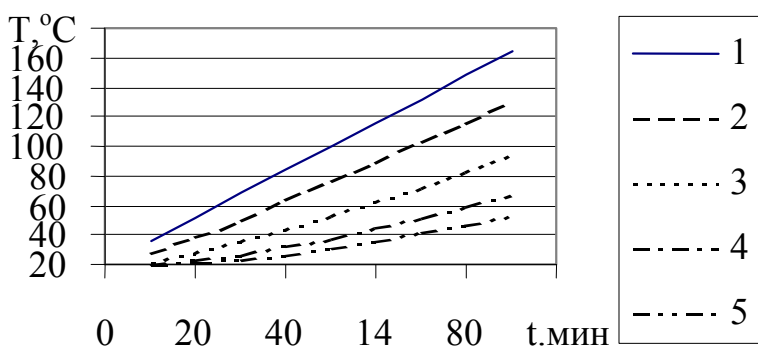


Рис. 3 Зависимость изменения температуры во времени в многослойном композиционном материале: 1 – однослойный материал, 2-4 двухслойный материал, 5 – тринадцатислойный материал. (2- в первом узле, 3 – во втором узле, 3 и 5 – в третьем узле).

Видно, что в однослойном материале температура со временем растет линейно. В двухслойном материале эта зависимость соблюдается только в первом узле, слегка начинает нарушаться во втором и третьем узлах. Нарушение от линейности существенно проявляется в многослойных конструкциях. Это видно из сравнения кривых 4 и 5.

Однако с увеличением количества слоев эта неравномерность изменения температуры во времени во внутренних слоях проявляется слабее, что следует из рис. 4

Из рис. 5 и 6 видно, что изменения температуры по толщине материалов неравномерные. Эта закономерность наиболее проявляется вблизи

нагревателей, причем для двухслойных материалов она распространяется на всю толщину, а в многослойных образцах - только вблизи нагревателей.

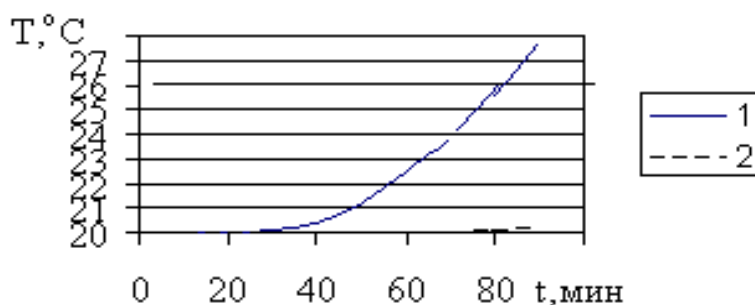


Рис. 4 Зависимость изменения температуры во времени в восьмом узле многослойного композиционного материала: 1 – двухслойный материал, 2– тринадцатислойный материал.

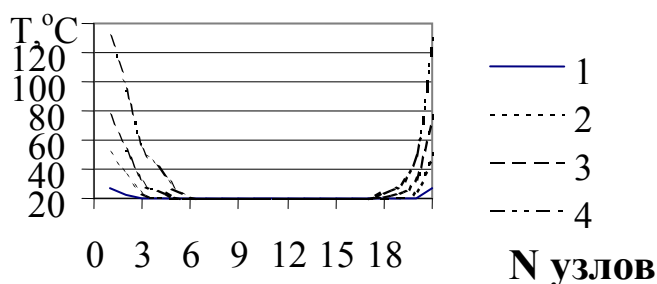


Рис. 5 Изменения температуры по толщине многослойного композиционного материала (13 слоев) при различных временах. 1 – 10 мин, 2- 30 мин, 3 – 50 мин, 4 – 90 мин.

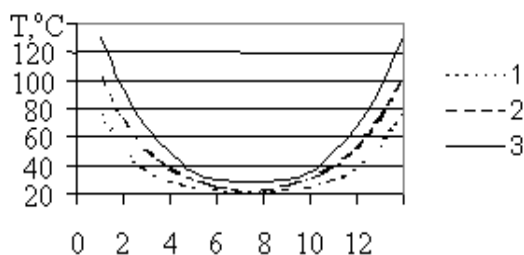


Рис. 6 Изменения температуры по толщине двухслойного материала при различных временах: 1 – 90 мин, 2- 70 мин, 3 – 50 мин.

Эти особенности могут существенно влиять на распределение напряжений в композиционных материалах.

Возникает необходимость в разработке математической модели, которая позволит решить задачу определения напряжений. В общем виде конструкцию, соответствующую технологической установке, можно представить как составной цилиндр из $n-1$ слоев, область k -го слоя

$$V_{uk} = \begin{cases} R_k(\varphi) \leq r(\varphi) \leq R_{k+1}(\varphi), & k=1:(n-1); \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \\ 0 \leq z \leq h. \end{cases}$$

Область композиционного материала V_u равна сумме областей всех слоев $V_u = \sum_{k=1}^{n-1} V_{uk}$. Внутри этого тела для поддержания давления вмонтирован технологический мешок

$$V_m = \begin{cases} 0 \leq r(\varphi) \leq R_0(\varphi), \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \\ 0 \leq z \leq h \end{cases}$$

с резиновой оболочкой

$$V_p = \begin{cases} R_0(\varphi) \leq r(\varphi) \leq R_1(\varphi), \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \\ 0 \leq z \leq h. \end{cases}$$

Здесь $R_i(\varphi), i = 0, 1, 2, \dots, n$ — уравнение соответствующих цилиндрических поверхностей. В качестве обобщенной цилиндрической системы координат (r, φ, z) принят центр одного из торцов цилиндрического тела.

При нормальной температуре слои могут быть сцеплены посредством натяга или собраны с зазором и подвергаются температурному воздействию (нагреву или охлаждению). Температурное поле можно считать постоянным по объему тела, а материал слоев — упругопластическим.

Изменение температуры в V_u, V_p и V_m вызывает в них напряжения и деформации. Нагрев конструкции будет сопровождаться расширением слоев, изменением контактного давления, проскальзыванием слоев в месте контакта друг относительно друга вдоль оси z , перемещением границы контакта в радиальном направлении и, возможно, образованием зазора. Охлаждение будет сопровождаться сжатием деталей и увеличением остаточных внутренних напряжений, при этом возможно отстаивание и проскальзывание слоев.

Таким образом, изготовление композиционных материалов методом полимеризации сопровождается выделением тепла фазового перехода и значительных термонапряжений. Знание кинетики формирования напряжений в процессе полимеризации дает возможность уменьшить их вредное влияние, а в некоторых случаях использовать их для повышения конструктивной прочности изделий. Своеобразие процессов термонапряжений при изготовлении композиционных материалов методом полимеризации ставит задачу разработки наиболее оптимальной математической модели термонапряжений для получения более качественных материалов.

Список литературы

1. **Абдулалиев З.Э.** *Определение температурных напряжений в деталях из нескольких материалов / З.Э. Абдулалиев // Заводская лаборатория. — 1970. — №3. — С.347–349.*
2. **Башин Ю.А., Ушаков Б.К., Секей А.Г.** *Технология термической обработки стали / Ю.А. Башин, Б.К. Ушаков, А.Г. Секей — М. Металлургия, 1986. — 424 с. — УДК 669.621.785*
3. **Борзова Т.В.** *Распределение напряжений в ориентированных однонаправленных стеклопластиках / Т.В. Борзова // Научные труды. Деформация и разрушение твердых тел. — 1975. — №37 — С. 49–54.*
4. **Вигак В.М.** *Управление температурными напряжениями и перемещениями / В.М. Вигак — Киев: «Наукова думка», 1988. — 312 с.*

5. **Ильюшин А.А., Ленский В.С.** *Сопротивление материалов/ А.А. Ильюшин, В.С. Ленский — М.: Издательство физико-математической литературы, 1959. — 373 с.*
6. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** *Теоретическая физика. В 10-ти т. Т. 7. Теория упругости: учеб. пособие. — 4-е изд., исп. и доп./ Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц — М.: Наука, 1987. — 248 с.*
7. **Лахтин Ю.М.** *Металловедение и термическая обработка металлов. Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1993. — 448с.*
8. **Машиностроение. Энциклопедия. — М.: Машиностроение. Диагностика и прочность машин. Теория механизмов и машин. Т. 1-3. В 2-х кн. Кн. 1/ К.С. Колесников, Д.А. Александров, В.С. Асташев и др.; под общ. ред. К.С. Колесникова, 1994. — 534с.**
9. **Ушаков Б.Н.** *Напряжения в композитных конструкциях/ Б.Н. Ушаков, И.П. Фролов. — М.: Машиностроение, 1979. — 134с.*

УПРОЧНЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ МАШИН В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОИЗВОДСТВА

Рябинина О. Н.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Повышение быстроходности, мощности и производительности оборудования при одновременно возрастающих требованиях к его надежности и долговечности вызывает необходимость увеличения твердости и износостойкости материалов деталей машин и механизмов. В большинстве случаев оказывается достаточным упрочнить только рабочие поверхностные слои материалами стойкими в неблагоприятных условиях, возникающих при работе машин. Благодаря успехам физики, материаловедения техника располагает многочисленными сплавами, стойкими против действия высоких температур, абразивных и агрессивных сред. Однако получение деталей из этих материалов часто затруднительно или даже невозможно по технологическим, а иногда и экологическим соображениям. В связи с этим, на наш взгляд, целесообразно нанесение покрытий из этих материалов на рабочие быстроизнашивающиеся поверхности деталей машин, изготовленных из более дешевых конструкционных материалов.

§ 1 Восстановление деталей электролитическим железнением.

Для восстановления и ремонта изношенных поверхностей различных деталей машин рекомендуются разнообразные методы получения износостойких покрытий, в частности, как газопламенное, плазменное, электродуговая металлизация и ряд других. Широко применяются гальванические покрытия хрома, никеля и других металлов. Способ восстановления деталей путем электролитического железнения не нашел широкого применения в промышленности, несмотря на то, что этот метод, отличается от других не дефицитностью применяемых материалов и обеспечивает получение достаточно толстых до 2 и более мм, твердых (700 НВ) износостойких покрытий.

В данной работе поставлена задача получить износостойкие железные покрытия для восстановления изношенных деталей шелкоткацкого производства и исследовать их физико-механические характеристики.

Перспектива применения гальванических покрытий из железа обусловлена и тем, что имеется возможность восстановления большого количества деталей, возможность получения покрытий с заранее заданными свойствами, сохранением первоначальной структуры и прочностных характеристик деталей при отсутствии термического воздействия на них.

Первоначально были проведены лабораторные испытания.

В работе для приготовления электролита применяли стружку Ст.3, которую заливали технической соляной кислотой (50% объема воды) и травили до прекращения выделения водорода в течении 2-3 суток. Электролит

фильтровали, контролировали плотность ареометром до значения 1,23-1,25 и кислотность до значения РН 1,0. Готовый электролит цвета свежескошенной травы заливали в ванну железнения. Содержание $FeCl_2 \times 4H_2O$ составляло 300ч400 г/л. Образцы для электрохимического железнения изготавливали из ст.3, 9ХС и Р6М5 в виде цилиндров диаметром 10 мм, длиной до 60 мм. До погружения их в ванну железнения образцы шлифовали, обезжиривали раствором каустической соды и мыла, промывали водой. Обезжиренные образцы подвергали анодной обработке в 30%-ном растворе серной кислоты при плотности тока 4000 А/м^2 ч 5000 А/м^2 и времени выдержки 1ч3 мин. После анодной обработки промытые в проточной воде образцы сразу погружали в ванну железнения, выдерживали без тока 20 с и включали, сначала, ток плотностью 9000 А/м^2 , а затем постепенно увеличивали ток до 10000 А/м^2 . Выдержка в ванне железнения составляла 15ч20 мин. при температуре электролита 90°С ч 95°С . Аноды в ванне железнения цилиндрические из стали 3, погруженные в чехлы из хлористой ткани для предотвращения загрязнения электролита. В работе получены покрытия толщиной 0,5ч0,6 мм. Цвет покрытия серый блестящий с твердостью до 500 НВ.

В качестве источника тока использовали выпрямительный агрегат ВАК-630-12У4 с помощью которого в процессе железнения регулировали плотность тока от 1000 А/м^2 до 20000 А/м^2 . На образцах измеряли толщину получаемых покрытий, визуально оценивали внешний вид и для качественной оценки сцепления покрытия с основой проводили механическую обработку образцов на токарном станке, а также их изгиб на 90° . Измеряли твердость, микротвердость покрытия и электросопротивление образцов.

Получены качественные светло-серого цвета покрытия на стали 9ХС при начальной плотности тока 2000 А/м^2 , начальной температуре электролита 43°С и конечной 82°С . Толщина покрытия за 15 мин пропускания тока составила 0,86 мм с твердостью 532 НВ. На стали 3 получено качественное покрытие при начальной плотности тока 500 А/м^2 и конечной 1000 А/м^2 , температуре электролита от 25 до 60°С . Толщина покрытия за 35 мин составила 0,55 мм с твердостью 514 НВ. На стали Р6М5 получено качественное покрытие на режиме: начальная плотность тока 2000 А/м^2 , конечная 10000 А/м^2 при температуре электролита $80\text{-}100^\circ\text{С}$. Толщина покрытия за 15 мин составила 0,55 мм с твердостью 578 НВ.

Измерение микротвердости проведено на установке ПМТ-3, результаты приведены таблице № 1.

Таблица 1:

Материал основы	Микротвердость, МПа	
	основа	покрытия
сталь 3	1170	3800
сталь 9ХС	1970	4530

сталь Р6М5	1750	4450
------------	------	------

На основании лабораторных исследований проведено восстановление ряда деталей шелкоткацкого оборудования (вал-привода, вал-шестерня). Процесс осталивания валов осуществляли следующим образом: после шлифования и обезжиривания и анодной обработки 30%-ным раствором соляной кислоты при плотности тока 3000 и 4000 А/м² в течении 1-2 мин детали завешивались в ванну железнения с температурой 80-90°С и начальной плотностью тока 1000 А/м², с постепенным повышением плотности тока до 3000-4000 А/м² в течении 10ч15 мин и выдержкой при этой плотности тока 30ч40 мин в зависимости от заданной величины покрытия. Выход по току составлял 0,5 мм/ч. На восстановленных деталях получены покрытия с микротвердостью 4300ч4900 Мпа и твердостью 514ч578 НВ. Прочность сцепления покрытия с основой составила 200 Мпа, что соответствует прочности сцепления лучших покрытий, получаемых плазменным напылением. Полученные железные покрытия обеспечивают наряду с восстановлением изношенных деталей, образование подложек под хромовый слой.

Таким образом, проведенная работа позволяет рекомендовать процесс осаждения электролитического железа для восстановления деталей на Оренбургском объединении шелкоткацкого производства.

§ 2 Повышение износостойкости и восстановление деталей работающих в абразивной среде.

Исследована абразивная износостойкость материалов, применяемых для нанесения покрытий с целью восстановления пластин штампов.

Одной из наиболее распространенных причин выхода из строя деталей машин строительной индустрии является их интенсивное абразивное изнашивание. Так, пластины штампа прессы СМ 816, используемого для прессования силикатного кирпича на Оренбургском заводе силикатных и стеновых материалов, из-за превышения величины износа больше допустимого подлежат замене на новые через 10-14 дней. Проблему повышения эффективности работы оборудования в условиях абразивного изнашивания можно решать по двум вариантам:

1. Применение деталей с повышенной износостойкостью (изготовленных из износостойких сталей, подвергнутых упрочняющей обработке ТО, ХТО, диффузионной металлизацией и др.).

2. Организацией восстановления изношенных деталей эффективными методами (наплавка, напыление, осталивание в электролитах и др.).

Для проведения испытаний на абразивную стойкость была сконструирована и изготовлена абразивная машина трения, состоящая из привода, клиноремённой передачи, подшипникового узла, стола на шариковых опорах для закрепления образца, груза и реле времени.

Условия проведения испытаний приведены в таблице № 2.

Таблица № 2:

Марка абразивного круга	25A25MCT26K
Диаметр круга	0,200 м
Частота вращения круга	3,3 об/с
Нагрузка на образец	20 Н
Продолжительность испытаний	600 с

Для повышения стойкости пластин в условиях абразивного износа исследовали возможность применения более износостойких материалов и покрытий описанных в таблице № 3.

Таблица № 3:

Материал образца	Твердость поверхностного слоя	Относительный износ
Сталь 3 (цементная и борированная).	64HRC	0,072
Сталь У8	62-64 HRC	0,092
Сталь Х12Ф1	63-65 HRC	0,021
Чугун ИЧХ12М	63-65 HRC	0,024
ВК10	87 HRC	0,018
Сталь 3 (с плазменной наплавкой).	62-65 HRC	0,028

Испытания опытных пластин, из инструментальной стали 20ХН3А, чугуна ИЧХ12М (т. о. по режиму: температура подогрева 860 °С/4мин, температура закалки 1100 °С/4мин, охлаждение на воздухе, температура отпуска 180 °С по 1 часу), а также с наплавкой поверхностного слоя показали повышение износостойкости в 2-3 раза, а для пластин, армированных пластинами из твердого сплава ВК10 в 4-5 раз.

Работоспособность пластин определялась не только их износостойкостью, а также сколами, трещинами, низкой циклической стойкостью использованных материалов. Кроме того, при наплавке износостойкого покрытия сормайта происходит сильное коробление пластин, а армирование пластин штампа пластинками из твердого сплава значительно удорожает изделие.

Для повышения стойкости пластин штампов проводили электроискровое упрочнение на установке «Элитрон-10». Материалом анода служил твердый сплав ВК15. Наносили полосы упрочнения на пластины штампа вдоль волокон,

поперек и сеткой. Испытание пластин показало, что легирование поверхности твердым сплавом увеличивает стойкость пластин штампа в 1,1-1,2 раза.

Анализ износа пластин серийного производства и пластин наплавленных смесью ФБХ6-2 показал, что повышения износостойкости применение наплавки не дает. Пластины, наплавленные сварочной проволокой марки СВ-18ХМА диаметром 2 мм показали стойкость три недели. Пластины после газопламенной наплавки смесью ПС12НВК-01 также обеспечили стойкость в течение трех недель.

Выводы:

1. Исследована абразивная износостойкость различных материалов.
2. Проведены натуральные испытания наплавленных пластин.
3. Высокая износостойкость пластин штампов достигнута путем изготовления их из чугуна ИЧХ12М. Однако сложность изготовления затрудняет их внедрение в производство. Более перспективным является повышение стойкости путем нанесения износостойких покрытий газотермическим напылением.

§ 3 О стойкости тугоплавких соединений в контакте с металлическими порошками при электроразрядном спекании.

Электроразрядное спекание металлических порошков или их смесей является одним из новейших способов порошковой металлургии, разрабатываемым как и в нашей стране, так и за рубежом.

Настоящая работа посвящена выбору и разработке материалов прессинструмента (электродов-паунсонов и матриц) для электроразрядного спекания, а также изысканию путей повышения его эксплуатационной стойкости. С этой целью проводилось систематическое исследование взаимодействия различных тугоплавких и жаропрочных материалов с рядом металлических порошков в сложных условиях комплексного электромеханического воздействия при электроразрядном спекании. Результаты этих исследований представляются значительными при разработке рекомендаций по использованию исследованных материалов для изготовления технологической оснастки.

Для решения поставленной задачи были выбраны материалы, используемые в родственных технологиях обработки (горячая штамповка, горячее прессование, электросварка): графит марки МПГ-6, жаропрочные стали 4Х5МСФ и 3Х2В8Ф, композиции на основе ковалентных тугоплавких соединений нитрида и карбида кремния, окиси алюминия, а также композиции на основе металлоподобных тугоплавких соединений карбида хрома, карбида титана, нитрида титана.

Спекали порошки алюминия, меди, титана, железа, бронзы, смеси медь + никель. Установлено, что наиболее стойким покрытием на графите (при многократном использовании не отслаивалось, не было схватывания с

порошком) является комплексное покрытие $TiN + Si_3N_4$, которое можно рекомендовать для спекания медных и железных порошков.

Для повышения эксплуатационной стойкости стальных электродов-пуансонов на них наносили покрытия из тугоплавких металлоподобных соединений разными способами: диффузионным насыщением, детонационным и плазменным напылением, электроискровым легированием.

Наиболее стойкими при электроразрядном спекании оказались диффузионные покрытия; они обладали хорошей адгезией к основе, обеспечивали высокий класс чистоты поверхности, уменьшили припекание и схватывание спеченных изделий к электродам-пуансонам.

Испытания комбинированных матриц, полученных на основе асбестоцемента с облицовками из тугоплавких соединений, как Si_3N_4 , Al_2O_3 и композиции $Si_3N_4 + SiC$, $Si_3N_4 + Al_2O_3$ показали, что эксплуатационная стойкость матриц повышается в 2-3 раза.

На основании исследований сделан вывод, что сложному комплексу противоречивых требований, предъявляемых к материалам оснастки для электроразрядного спекания, могут удовлетворять инструменты сложного комбинированного строения, полученные с применением композиционных покрытий и облицовок, сочетающих в себе свойства различных металлов.

Список литературы

1. **Шеенко И.Н., Орешкин В.Д., Репкин Ю.Д.** Современное наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений / И.Н. Шеенко, В.Д. Орешкин, Ю.Д. Репкин. – Киев: Наукова Думка, 1970. – 238 с.

2. **Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С.** Электроискровое легирование металлических поверхностей / Г.В. Самсонов, А.Д. Верхотуров, Г.А. Бовкун, В.С. Сычев. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 205 с.

3. **Мелков М.П.** Восстановление автомобильных деталей твердым железом / М.П. Мелков. – М.: Транспорт, 1982. – 198 с.

4. **Бондаренко В.А., Богодухов С.И.** Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов / В.А. Бондаренко, С.И. Богодухов. – М.: Машиностроение, 2000. – 144 с.

ФРАКТАЛЬНОСТЬ МИКРОРЕЛЬЕФА ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ

Шашкова Л.В., Савченков Э.А., Шашкова В.К.
Оренбургский государственный университет, Оренбург

В материаловедении для описания элементов микроструктуры традиционно используется евклидова размерность d , которая может принимать четыре значения: $d = 0$ для точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы); $d = 1$ для линейных дефектов (дислокации); $d = 2$ для планарных дефектов (двойники, границы зерен и т.п.) и $d = 3$ для трехмерных образований в объеме образца. Евклидовы размерности могут служить характеристиками симметричных микроструктур, которые не часто образуются даже в материалах, получаемых в квазиравновесных условиях. Формирование реальной микроструктуры обусловлено явлениями, далекими от равновесия и происходящими в автолокализованных сильно неравновесных областях, существующих даже в квазиравновесных конденсированных средах. Недостаток описания микроструктур на основе плотностей дефектов связан с тем, что для большинства микроструктур этот показатель еще не определяет поведения материала под нагрузкой; кроме того, в процессе эволюции системы происходит и эволюция самого дефекта, сопровождающаяся изменением евклидовой размерности и энергии дефекта.

Одним из перспективных путей решения задачи количественного описания структур материалов является их параметризация, основанная на использовании теории фракталов. Понятие фрактал (от лат. *fractus* – расколотый, раздробленный, состоящий из фрагментов) ввел в 1975 году французский ученый Бенуа Мандельброт для обозначения нерегулярных, но самоподобных структур. «Фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому» [1]. Согласно Мандельброту, многие формы, которые ранее характеризовались как зернистые, гидроподобные, похожие на морские водоросли, странные, запутанные, ветвистые, пористые, морщинистые и т.п., отныне могут изучаться и записываться в строгих количественных терминах. Фракталы дают чрезвычайно компактный способ описания объектов и процессов [2].

В материаловедении примерами фрактальных структур могут служить так же совокупность пор, изрезанные границы фаз или зерен, трещины, поверхности разрушения и т. п. Вид таких структур при разных увеличениях выглядят сходным образом. Свойство самоподобия можно выразить алгебраически при введении понятия фрактальной размерности: если структуру можно разбить на N подобных друг другу и самой структуре частей в $1/r$ раз ($r < 1$) меньшего размера, то ее размерность определяется формулой $D = \lg(N)/\lg(1/r)$, где D – фрактальная размерность. Достаточно полный обзор методов определения фрактальной размерности и использование представлений о регулярных фракталах для описания или моделирования природных структур дан в [1-4 и др.].

Фрактальная размерность позволяет количественно описывать микро-структуры и составляющие их элементы, устанавливать истинную площадь соприкосновения фаз, истинные длины "шероховатых" линий и поверхностей и определять другие структурные параметры, связанные со свойствами материала. Фрактальная размерность отличается от евклидовой целочисленной размерности (0, 1, 2, 3) дробностью размерности. Например, береговая линия занимает промежуточное положение между обычной линией ($D = 1$) и поверхностью ($D = 2$). При этом величина $1 < D < 2$ тем больше, чем сильнее изрезан берег. Длина береговой линии L зависит от длины масштабной линейки ℓ по закону [1]:

$$L(\ell) = \delta \ell^{1-D} \quad (1),$$

где D – фрактальная размерность изрезанной (фрактальной) линии, которая превышает топологическую размерность обычной линии. В реальных условиях существует конечный интервал значений ℓ , в котором выполняется соотношение (1). Очевидно, что ℓ должно быть намного меньше самого фрактала L и в то же время существенно превышать минимальное расстояние между точками. В вышеуказанном интервале выполняется зависимость типа (1), что обеспечивает скейлинговую инвариантность – одинаковое строение фрактала на разных масштабных уровнях.

Цель данной работы – установление фрактальных признаков микрорельефа пластической деформации конструкционной стали в условиях обратимой и необратимой водородной хрупкости. Как отмечается в обзорной статье [5], при наводороживании металлов и сплавов упрочнению предшествует разупрочнение, и эти процессы непосредственно связаны с состояниями водорода (диффузионно-подвижный или связанный) на различных этапах диффузии (нестационарной или стационарной). Резкое разупрочнение происходит на стадии нестационарной диффузии (при нарастании потока водорода с ускорением). Первая стадия является обратимой в том смысле, что выдержка образцов при комнатной температуре приводит к эффузии водорода и восстановлению свойств. Третья стадия (упрочнение) необратима и обусловлена связыванием водорода ловушками, уменьшением диффузионно-подвижного водорода.

В данной работе фрактальную размерность микрорельефа пластической деформации вблизи кромки разрушения определяли по фотографиям, полученным ранее в работе [6]. В качестве объекта исследования были выбраны три фотографии, наглядно демонстрирующие особенности микрорельефа пластической деформации при кручении образцов из малоуглеродистой стали без водорода, при нестационарной и стационарной диффузии. Как следует из рис. 1 ненаводороженная сталь 20 при деформировании имеет развитые длинные линии скольжения, пересекающие границы зерен (рис. 1, а). После 1,5 – 2,0 часов наводороживания (стадия нестационарной диффузии) линии деформации короткие, с различной внутризеренной ориентацией. Вид рельефа свидетельствует о начале

множественного и поперечного скольжений. Встречаются расширенные линии сдвига, отдельные петли. Отсутствует передача деформации от зерна к зерну (рис. 1, б). После 25 часов наводороживания (стадия стационарной диффузии) в структуре появляются поры и микротрещины. Линии сдвига становятся снова длинными, как в образцах без водорода, однако, с характерной пилообразной формой (рис. 1, в).

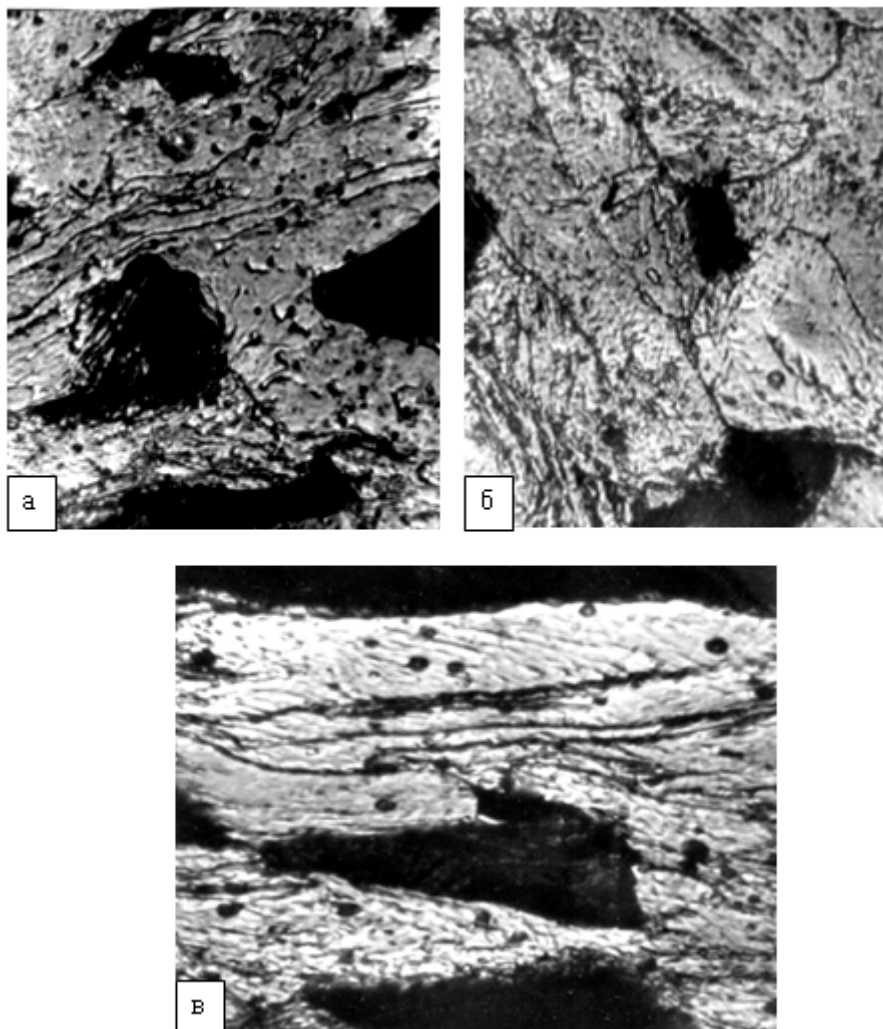


Рис. 1. Микрорельеф пластической деформации вблизи кромки разрушения при кручении стали 20 (Ч450): а) ненаводороженное состояние; б) наводороживание 1,5 часа; в) наводороживание 25 часов.

Проводилась компьютерная обработка фотографий при пяти увеличениях и выбор фрагмента для последующего исследования. Для определения фрактальной размерности линий скольжения использовался метод ячеек (“box method”) [2]. На изображение выбранного фрагмента (в нашем случае – линию скольжения) накладывали элементарную сетку, которая состояла из квадратов со сторонами ℓ_1 . При этом подсчитывали число квадратов, $N(\ell_1)$, через которые проходит выбранная линия. Затем изменяли масштаб сетки, а, следовательно, и сторон квадрата, равных $\ell_2 > \ell_3 > \dots > \ell_n$. В случае масштаб сетки составил: (2x2) см; (1x1) см; (0,5x 0,5) см; (0,25x0,25) см; (0,1x0,1) см. Каждый раз

подсчитывали число квадратов, пересекающих выбранную линию скольжения $N(\ell_2), N(\ell_3), \dots, N(\ell_n)$. Для фрактальной линии количество пересечений $N(\ell_1)$ зависит от линейного масштаба ℓ_1 сеток как [7]:

$$N(\ell) = \delta \ell^{-D} \quad (2),$$

Зависимость (2) в логарифмических координатах линейная. Строили графики зависимости $N(\ell)$ в двойных логарифмических координатах. По тангенсу угла наклона графиков определяли фрактальную размерность линий скольжения. Такой метод, например, был применен в [2] для определения фрактальной размерности изрезанных границ зерен деформированного поликристалла стали.

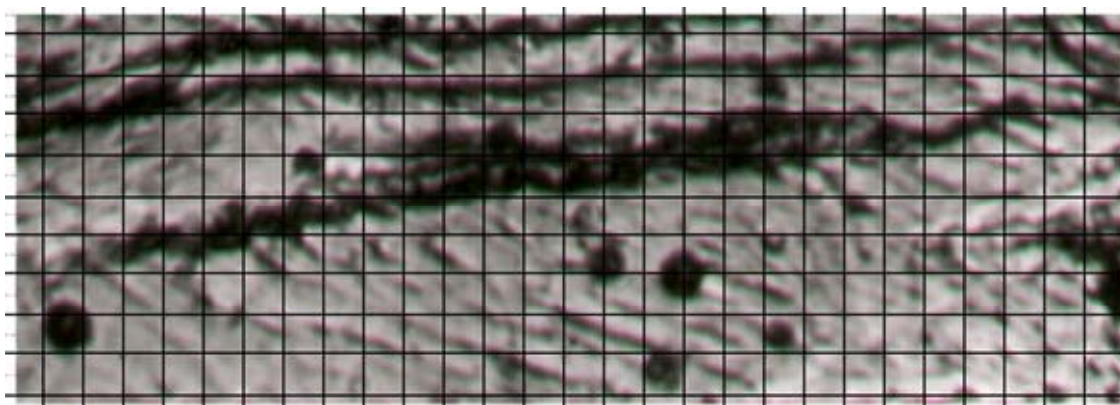


Рис. 2. Изображение метода определения фрактальной (по клеточной) размерности по фотографии. $N = 52$.

По экспериментальным данным проводили компьютерный линейный регрессионный анализ. Стандартная ошибка не превышала 0,05, а коэффициенты корреляции составляли не менее 0,98. В качестве примера рис. 2 представлено изображение метода определения фрактальной (по клеточной) размерности линий скольжения стали после 25 часов наводороживания и кручения.

Всего было исследовано 9 участков микрорельефа пластической деформации (по три на каждый режим). На рис. 3 представлены графики зависимостей $N(\ell)$ для линий деформации образцов: исходного, после 1,5 и 25 часов наводороживания соответственно. Среднее значение фрактальной размерности, определенное по тангенсу угла наклона графиков составило $1,06 \pm 0,06$; $0,88 \pm 0,06$ и $1,32 \pm 0,06$ соответственно.

Обсудим полученные результаты. Системы металл-водород являются открытыми, что приводит к диссипации энергии и порождает нелинейное поведение таких систем с образованием диссипативных структур [8-11] и др. Как отмечалось выше, диссипативные структуры, самоорганизующиеся в неравновесных, нелинейных системах, количественно описываются фрактальной размерностью. Фрактальная размерность линий деформации

исходного образца (без водорода) оказалась $D = 1,06 \pm 0,06$ приблизительно равной евклидовой размерности линии $d = 1$.

На начальном этапе диффузии в течение 1,5 – 2,0 часов наводороживания (стадия нестационарной диффузии) фрактальная размерность линий деформации снижается до значения $D = 0,88$, что свидетельствует о возрастании концентрации точечных дефектов в системе металл-водород. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что индуцированные диффузионно-подвижным водородом ориентированные концентрационные микронапряжения сдвигают химический потенциал примесных и собственных точечных дефектов (вакансий и междоузлий) и активизируют процессы их диффузии. Начинает работать механизм "вакансионного насоса" – диффузия вакансий из области сжатия в область растяжения. Рост напряжений приводит к автокаталитическому размножению дислокаций и вакансий с последующим переходом в когерентный режим. Таким образом, скорость производства дефектов с увеличением концентрации диффузионного водорода превышает скорость их релаксации. Как отмечалось выше, на стадии нестационарной диффузии наблюдается разупрочнение, обусловленное диффузионно-подвижным водородом.

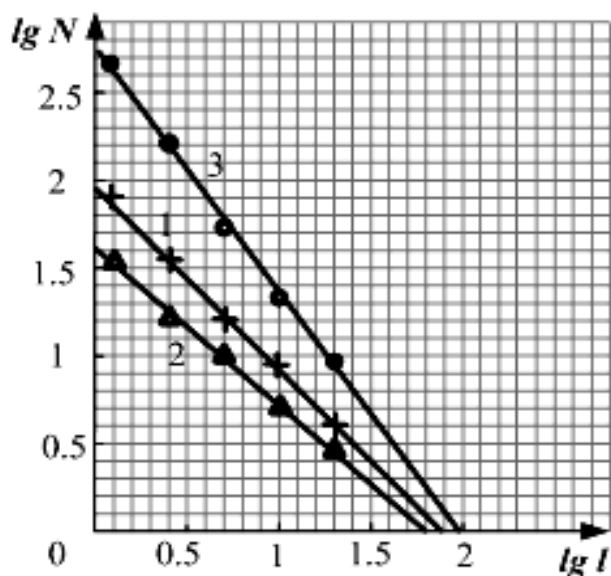


Рис. 3. Графики зависимостей $N(l)$ для линий деформации образцов: 1 - исходного, 2 - после 1,5 и 3 – после 25 часов наводороживания соответственно.

С установлением стационарного режима в системе металл-водород (после 25 часов наводороживания) фрактальная размерность линий деформации возрастает до значения $D = 1,32$. На данном этапе наводороживания концентрация диффузионно-подвижного водорода падает, а концентрация водорода, связанного ловушками и молизванного в коллекторах возрастает. Процессы релаксации дефектов на стадии стационарной диффузии становятся ведущими. Связанный водород блокирует сдвиг дислокаций и определяет эффект упрочнения.

Выводы:

1. Установлено, что фрактальная размерность линий деформации изменяется как на стадии нестационарной диффузии (при ускорении потока водорода), так и при установлении термодинамического равновесия в системе (стационарная диффузия). Снижение значения фрактальной размерности до $D = 0,88$, по сравнению с исходной $D = 1,06$, на начальном этапе диффузии связано с активацией производства дефектов и ускорения их диффузии. Наблюдается разупрочнение, которое в зависимости от уровня концентрационных микронапряжений происходит по диффузионно-вязкому или сдвиговому механизму.

2. Возрастание фрактальной размерности линий деформации до значения $D = 1,32$ на стадии стационарной диффузии связано с торможением процессов микропластической деформации и упрочнением. Известно [12], что перед разрушением образцов всегда наблюдается резкий рост фрактальной размерности. В связи с этим, фрактальная размерность мезоструктуры поверхности может эффективно быть использована как критерий предразрушения материалов при наводороживании.

Список литературы

1. **Mandelbrot, B. B.** *The fractal geometry of Natur* / B. B. Mandelbrot. - New York: Freeman, 1984. - 480 p. – ISBN 0-7167-1186-9.
2. **Иванова, В. С.** *Синергетика и фракталы в материаловедении* / В. С. Иванова, А. С. Баланкин, И. Ж. Бунин, А. А. Оксогоев. – М.: Наука, 1994. – 383 с. – ISBN 5-02-001818-X.
3. **Встовский, Г. В.** *Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов* / Г. В. Встовский, А. Г. Колмаков., И. Ж. Бунин. – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 116 с. – ISBN 5-93972-085-4.
4. **Федер, Е.** *Фракталы: пер. с англ.* / Е. Федер. - М.: Мир, 1991. – 254 с. – ISBN 5-03-001712-7.
5. **Савченков, Э. А.** *Синергетическая концепция водородной повреждаемости металлов и сплавов (этапы развития и перспективы)* / Э. А. Савченков, Л. В. Шашкова, Н. А. Манаков // ВЕСТНИК ОГУ. - Оренбург, 2006. - № 1. - Т. 2. - С. 133 – 137.
6. **Савченков, Э. А.** *Особенности упрочнения и разупрочнения стали водородом* / Э. А. Савченков, Р. Р. Айткулов // Металлофизика. – 1984. – Т. 6. - № 2. – С. 106 – 108.
7. **Олемской, А. И.** *Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды* / А. И. Олемской, А. Я. Флат // УФН. – 1993. – Т. 163. - № 12. – С. 1 – 50.
8. **Савченков, Э. А.** *Сверхупругость железа и стали в условиях нестационарной диффузии водорода* / Э. А. Савченков, Л. В. Шашкова // Изв. РАН РФ. Металлы. - 1995. - № 2. - С. 118 - 122.

9. **Савченков, Э. А.** Влияние диффузионного движения водорода на характеристики тонкой структуры и микродеформацию феррита / Э. А. Савченков, Л. В. Шашкова, В. К. Шашкова // *Изв. РАН РФ. Металлы.* - 1997. - № 4. - С. 75 - 79.

10. **Савченков, Э. А.** Диссипативные превращения тонкой и микроструктуры стали в условиях диффузионного переноса водорода / Э. А. Савченков, Л. В. Шашкова, В. К. Шашкова // *ВЕСТНИК ОГУ.* - 2005. - № 10. - С. 178 - 182.

11. **Шашкова, Л. В.** Фрагментации перлита стали 20 при нестационарной диффузии водорода / Л. В. Шашкова // *ВЕСТНИК ОГУ.* - 2007. - № 6. - С. 137 - 141.

12. *Deformation & Fracture of Materials – DFM2006: book of articles on materials of I Inter. Conf.* / ed by Yu. K. Kovneristiy et. al. – Moscow: Interkontakt Nauka, 2006. – 846 p. - ISBN 5-902063-19-1.