

Научно-теоретический и информационно-методический журнал
Белорусского республиканского фонда
фундаментальных исследований

Издается с III квартала 1997 г.



№ 3 [65], 2013

Зарегистрирован
в Министерстве информации
Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации
№ 426 от 29.05.2009

Учредители:
Национальная академия
наук Беларуси
Белорусский
республиканский
фонд
фундаментальных
исследований

220072, г. Минск,
пр. Независимости, 66;
тел. 284-07-42,
284-25-05

Издатель:
РУП «Издательский дом
«Беларуская навука»

**ВЕСТНИК
ФОНДА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор
В. А. Орлович

Заместители главного редактора
П. Д. Кухарчик
А. И. Лесникович

Ответственный секретарь
Н. Н. Костюкович

Члены редколлегии:

О. В. Алейникова	А. И. Локотко
А. В. Бильдюкевич	А. А. Лукашанец
П. А. Витязь	А. А. Махнач
И. В. Гайшун	А. Г. Мрочек
С. В. Гапоненко	В. И. Недилько
М. Л. Герман	П. Г. Никитенко
В. С. Камышников	В. И. Поткин
А. К. Карабанов	Л. М. Томильчик
А. В. Кильчевский	А. В. Тузиков
Э. И. Коломиец	В. С. Улащик
А. А. Коваленя	Ю. С. Харин
Н. П. Крутько	Л. В. Хотылева
Н. А. Ламан	С. Н. Черенкевич
В. Ф. Логинов	

Минск, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

МЕЖДУНАРОДНЫЕ СВЯЗИ

Протокол 10-го заседания Совместной комиссии НЦНИ и НАН Беларуси.....	5
---	---

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Жихарко Ю. Д. (<i>E,E</i>)- N^1,N^5 -ди- <i>R</i> -бензилиденнафталин-1,5-диамины в синтезе производных акридино[4,3- <i>c</i>]акридин-1,9(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-диола	7
Коробко Е. В., Бедик Н. А., Журавский Н. А., Новикова З. А. Исследование электро-реологических и электрофизических свойств жидкостей на основе гидратированных оксидов металлов	17
Янушкевич К. И., Гуртовой В. Г., Шелег А. У., Мустафаева С. Н., Керимова Э. М. Особенности магнитных взаимодействий в твердых растворах $TiFe_{1-x}Ga_xS_2$	29
Яковец Н. В., Крутько Н. П., Опанасенко О. Н. Влияние поверхностно-активных веществ на агрегативную и кинетическую устойчивость нефтяных дисперсных систем	36
Башилов А. В. Идентификация некоторых компонентов полифенольного комплекса <i>Potentilla alba</i> L. из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси	46
Гулгазрян Л. Г. Собственные колебания двухслойных ортотропных оболочек при неполном контакте между слоями	51
Беявин К. Е., Сосновский И. А., Худoley А. Л. Индукционный нагрев в процессах центробежного нанесения покрытий	70
Ластовский С. Б., Мурип Л. И., Богатырев Ю. В., Коршунов Ф. П., Гуринович В. А. Влияние облучения быстрыми электронами при температурах 670–720 К на параметры кремниевых $n^+ - p$ -структур	88
Лукашевич М. М. Анализ изображений кристаллограмм биологических жидкостей	94

The scientific-theoretical and information-methodical journal
of the Belarusian Republican Foundation
for Fundamental Research

Issued since the 3rd quarter of 1997



N 3 [65], 2013

Registered in
The Ministry of Information
of the Republic of Belarus,
Certificate
№ 426 of May 29, 2009

The founders:
The National Academy
of Sciences
of Belarus
The Belarusian
Republican
Foundation
for Fundamental
Research

220072, Minsk,
Independence Av., 66;
ph. 284-07-42,
284-25-05

The publisher:
RUE «Publishing House
«Belaruskaya navuka»

**VESTNIK
OF THE FOUNDATION
FOR FUNDAMENTAL
RESEARCH**

EDITORIAL BOARD:

Editor-in-Chief

V. A. Orlovich

Deputy Editors-in-Chief

P. D. Kukharchik

A. I. Lesnikovich

Executive Secretary

N. N. Kostyukovich

Editorial board members:

O. V. Aleinikova

N. A. Laman

A. V. Bilydukevich

V. F. Loginov

S. N. Cherenkevich

A. I. Lokotko

I. V. Gaishun

A. A. Lukashanets

S. V. Gaponenko

A. A. Makhnach

M. L. German

A. G. Mrochek

V. S. Kamyshnikov

V. I. Nedilko

A. K. Karabanov

P. G. Nikitenko

Yu. S. Kharin

V. I. Potkin

L. V. Khotyleva

L. M. Tomilchik

A. V. Kilchevsky

A. V. Tuzikov

E. I. Kolomiets

V. S. Ulashchik

A. A. Kovalenya

P. A. Vityaz

N. P. Krut'ko

Minsk, 2013

CONTENTS

INTERNATIONAL RELATIONS

Minutes of the 10th CNRS–NASB Joint Commission Proceeding	5
---	---

SCIENTIFIC PUBLICATIONS

Zhikharko Yu. D. Using (<i>E,E</i>)- N^1,N^5 -di- <i>R</i> -benzylidenenaphthalene-1,5-diamines in for synthesizing acridino[4,3- <i>c</i>]acridin-1,9(<i>2H,5H</i>)-dione derivatives	7
Korobko E. V., Bedzik N. A., Zhurauski M. A., Novikova Z. A. Investigation of electro-rheological and electrophysical properties of fluids on the basis of hydrated metal oxides	17
Yanushkevich K. I., Hurtavy V. G., Sheleg A. U., Mustafaeva S. N., Kerimova E. M. Magnetic interaction peculiarities of $TlFe_{1-x}Ga_xS_2$ solid solutions.....	29
Yakovets N. V., Krut'ko N. P., Opanasenko O. N. Surfactant influence on aggregative and kinetic stability of oil dispersions.....	36
Bashylau A. V. Detection of some components of polyphenol complex <i>Potentilla alba</i> L. belonging the Collection of Central botanical garden of the National Academy of Sciences of Belarus.....	46
Ghulghazaryan L. G. The natural vibrations of two-layered orthotropic shells with incomplete contact between layers.....	51
Belyavin K. E., Sosnovsky I. A., Khudoley A. L. Induction heating in the process of centrifugal coating deposition	70
Lastovskii S. B., Murin L. I., Bogatyrev Yu. V., Korshunov F. P., Gurinovich V. A. Effect of fast electron irradiation at temperatures 670–720 K on the parameters of silicon-based n^+p -structures	88
Lukashevich M. M. Crystallogram image analysis of biological liquids.....	94

МЕЖДУНАРОДНЫЕ СВЯЗИ

Неофициальный перевод

Протокол 10-го заседания Совместной комиссии НЦНИ и НАН Беларуси

Париж, 14 июня 2013 г.

Совместная комиссия Национального центра научных исследований (НЦНИ) и Национальной академии наук Беларуси (НАН Беларуси) при участии Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ) в составе:

- **проф. В. Орловича** с белорусской стороны,
- **д-р М. Бонин** с французской стороны,

обсудили все пункты повестки дня и согласились о нижеследующем:

I. В отношении предыдущей и текущей деятельности:

1. В рамках **4-го совместного конкурса на проведение двусторонних научных семинаров в 2012–2013 гг.** был успешно проведен один (1) белорусско-французский семинар в области **физики**: «Перспективы нанотехнологий и наноматериалов для генерации, преобразования и хранения возобновляемой энергии» (Ж.-Л. Лазари / В. Борисенко), 29–31 мая 2013 г., Минск.

2. В рамках **4-го совместного конкурса исследовательских проектов на 2011–2012 гг.** (НЦНИ–НАН Беларуси / БРФФИ) было успешно выполнено четыре (4) проекта, по которым представлены отчеты от белорусских и французских руководителей проектов. Обеими Сторонами было обеспечено эффективное финансирование взаимных научных визитов.

3. В 2013 г. в рамках **совместного конкурса БРФФИ–НЦНИ(PICS)-2011** продолжалось выполнение двух (2) проектов, которые будут завершены в конце 2014 г.

4. В рамках объявленного в 2012 г. **совместного конкурса БРФФИ–НЦНИ(PICS)** заявок не поступало.

На **совместный конкурс БРФФИ–НЦНИ(PICS)**, объявленный в 2013 г., представлено два (2) проекта.

II. В отношении будущей деятельности стороны договорились о нижеследующем:

1. В рамках **5-го совместного конкурса на проведение двусторонних научных семинаров в 2013–2014 гг.** из двух (2) заявок одна «Спектроскопия порфиринов и фталоцианинов: перспективы фундаментальных исследований и практических применений» отобрана для финансирования. Другая заявка «Консти-

туционный контроль: какие достижения, какие перспективы? Сравнительный анализ на примере Франции и Беларуси» еще находится в стадии рассмотрения французской стороной. Окончательное решение будет принято в июле 2013 г. после оценки дополнительно предоставленного материала.

2. В рамках **5-го совместного конкурса исследовательских проектов на 2013–2014 гг.** (НЦНИ–НАН Беларуси / БРФФИ) было подано восемь (8) проектов, которые прошли научную экспертизу с обеих сторон. Из этого списка все восемь (8) проектов были одобрены к финансированию.

3. В рамках **совместного конкурса БРФФИ–НЦНИ(PICS), объявленного в 2013 г.**, было подано два (2) проекта, один из которых – по физике, другой – по техническим наукам. Оба проекта пройдут экспертизу с обеих сторон для принятия окончательного решения в феврале 2014 г.

4. 17 февраля 2014 г. объявить **6-й совместный конкурс на проведение двусторонних научных семинаров в 2014–2015 гг.** Последний срок подачи заявок – 15 апреля 2014 г. Стороны утвердят окончательный список семинаров для финансирования 16 июня 2014 г.

5. Организовать **следующий совместный конкурс БРФФИ–НЦНИ(PICS)-2014** в начале апреля с окончательным сроком подачи заявок – конец мая 2014 г.

6. Принять меры по информированию французских и белорусских ученых с целью активизации их участия во всех совместных конкурсах, включая возможность создания международных ассоциированных лабораторий (LIA) и международных научных объединений (GDR1).

7. Рекомендовать руководителям будущих двусторонних/многосторонних проектов привлекать в состав научных коллективов молодых ученых.

8. Проработать возможные механизмы информирования НАН Беларуси о консорциумах, создаваемых на базе коллективов/организаций НЦНИ, для участия в Horizon 2020 по подготовке проектных заявок на участие в РП7. НЦНИ будет приветствовать включение французских партнеров в заявки на конкурс «ERA-WIDE», подаваемые белорусскими коллективами.

9. Следующее заседание Совместной комиссии НЦНИ–НАН Беларуси / БРФФИ будет проведено в Минске предпочтительно в середине июня 2014 г.

Париж, 14 июня 2013 г.

За французскую сторону:

М. Бонин (Подпись)

За белорусскую сторону:

В. Орлович (Подпись)

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

УДК 547.835

Ю. Д. ЖИХАРКО

(E,E)-N¹,N⁵-ДИ-R-БЕНЗИЛИДЕННАФТАЛИН-1,5-ДИАМИНЫ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНО[4,3-С]АКРИДИН-1,9(2H,5H)-ДИОНА

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 15.02.2013)

Гетероциклизация (N¹E,N⁵E)-N¹,N⁵-ди-R-бензилиденнафталин-1,5-диаминов, полученных взаимодействием 1,5-диаминонафталина с моно- и дизамещенными бензальдегидами с димедоном приводит к образованию ряда новых производных 8,16-ди-R-фенилакридино[4,3-с]акридин-1,9-диона. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ЯМР ¹H, ИК спектроскопии и элементного анализа.

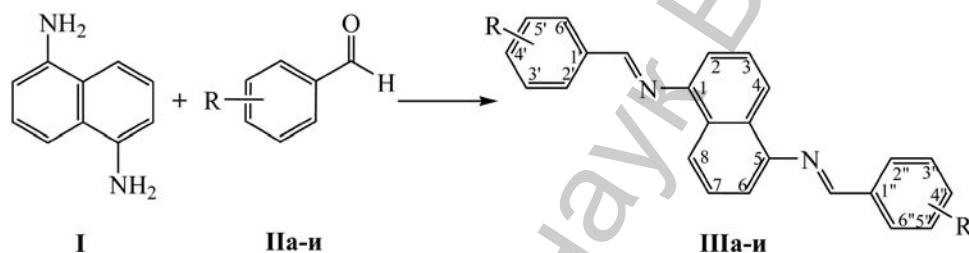
Азометины широко используются в органическом синтезе для получения гетероциклических соединений [1] и вторичных аминов [2], применяются в электронике для создания жидкокристаллических мониторов датчиков и индикаторов, используются в качестве красителей, люминофоров, стабилизаторов полимеров [3–5]. Также азометины обладают широким диапазоном биологической активности, на их основе разработаны эффективные медицинские препараты. Близость их строения к некоторым природным соединениям делает чрезвычайно перспективным их применение в качестве средств защиты растений [6–10].

Ранее было установлено, что при взаимодействии азометинов и СН-кислот селективно образуются производные бензо[а]- и бензо[с]акридинона [11; 12]. Известно, что производные бензоакридина за счет большого числа сопряженных π-связей проявляют свойства люминофоров, которые широко востребованы в криминалистике, судебной химии, производстве пластмасс и микроэлектронике. Данные соединения также применяются в медицине в качестве эффективных противораковых лекарственных препаратов [13]. В настоящее время ведется поиск новых люминесцентных материалов и фармацевтических средств, в котором значительное внимание уделяется простоте синтеза. Наибольший интерес вызывают те реакции, которые приводят к максимально функционализированному бензоакридиновым производным при наименьшем числе стадий.

В настоящей работе с целью поиска потенциально биологически активных веществ, а также новых материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, осуществлен синтез новых diazometинов нафталинового ряда и продуктов их гетероциклизации с димедоном – 3,3,11,11-тетраметил-8,16-диарил-3,4,8,10,11,12,13,16-октагидроакридино-[4,3-с]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионов.

Синтез diazometинов осуществляли кратковременным кипячением (45–60 мин) смеси 1,5-диаминонафталина (I) и арилкарбальдегида (II-и) в растворе этилового спирта. Продукты реакции – N^1, N^5 -ди-*R*-бензилиденнафталин-1,5-диамины (III-и) получали с препаративным выходом (55–97 %) (схема 1).

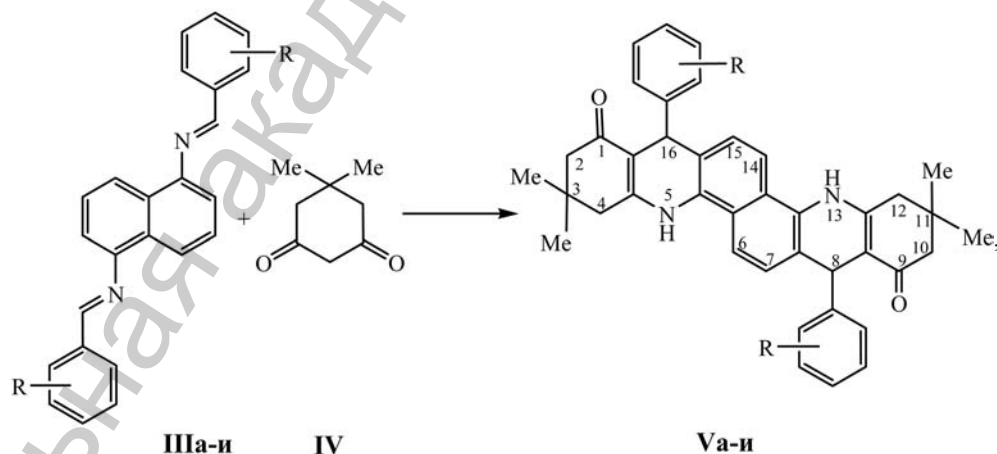
Схема 1



где II, R = H (а), 4-ОМе (б), 4-*F* (в), 4-*Cl* (г), 4-*Br* (д), 3,4-ОСН₂О, (е), 3-ОМе-4-ОН (ж), 3-ОEt-4-ОН (з), 3-ОМе-4-ОС(О)Ме (и); III, R = H (а), 4-ОМе (б), 4-*F* (в), 4-*Cl* (г), 4-*Br* (д), 3,4-ОСН₂О, (е), 3-ОМе-4-ОН (ж), 3-ОEt-4-ОН (з), 3-ОМе-4-ОС(О)Ме (и).

Полученные diazometины вводили в процесс гетероциклизации с 1,3-дикетоном. Раствор (N^1E, N^5E)- N^1, N^5 -ди-*R*-бензилиденнафталин-1,5-диамина (III) и димедона (IV) в бутаноле-1 кипятили в течение 3 ч, охлаждали и оставляли на ночь при комнатной температуре. Выход полученных производных акридино[4,3-с]акридиндиона (Va-и) составил от 21 до 86 % (схема 2).

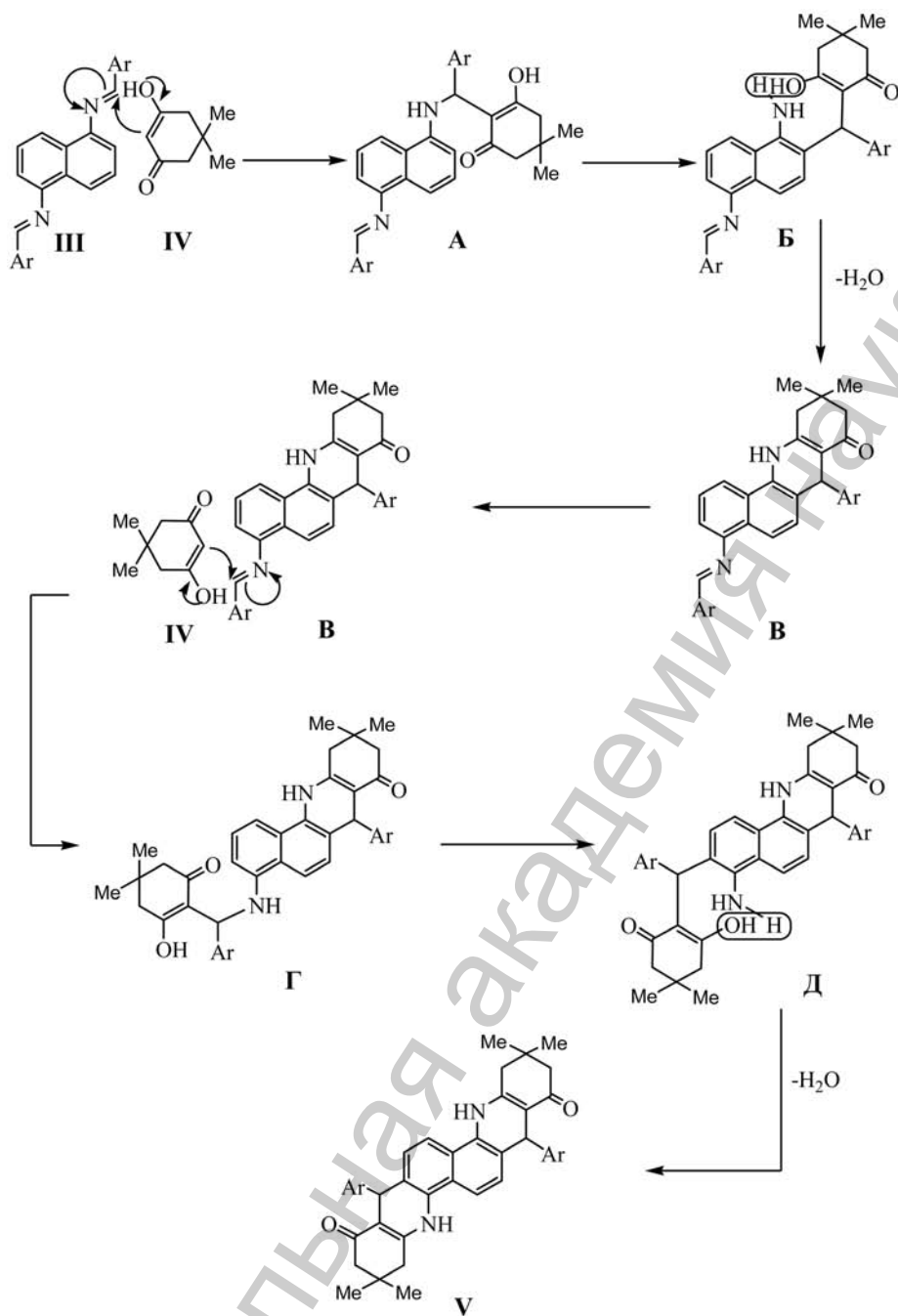
Схема 2



где V, R = H (а), 4-ОМе (б), 4-*F* (в), 4-*Cl* (г), 4-*Br* (д), 3,4-ОСН₂О, (е), 3-ОМе-4-ОН (ж), 3-ОEt-4-ОН (з), 3-ОМе-4-ОС(О)Ме (и).

Предположительно реакция протекает в несколько стадий через ряд промежуточных соединений (схема 3).

Схема 3



На первой стадии енольная форма димедона в виде α,β -ненасыщенного карбонильного соединения (IV) вступает в реакцию Манниха с diaзометином (III), вследствие чего образуется промежуточное соединение А, которое претерпевает перегруппировку Гофмана–Марциуса, приводя к соединению Б. Последнее в свою очередь вступает в процесс внутримолекулярной конденсации и образует циклическое соединение В, которое взаимодействует со вторым эквивалентом димедона. В результате образуется промежуточное соединение Г, которое также претерпевает перегруппировку Гофмана–Марциуса (Д) с последующей внутримолекулярной конденсацией и приводит к конечному акридиндиону (V).

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ЯМР ^1H и ИК спектроскопии.

В ИК спектрах соединений (IIIа–и) имеются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний групп $\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$ при 2985–2887 и 815–800 cm^{-1} соответственно. Валентные колебания группы $\text{N}=\text{CH}$ проявляются в виде трех полос высокой интенсивности в области при 1619–1511 cm^{-1} .

В спектрах ^1H ЯМР diaзометинов присутствует синглет в области 8,59 м. д., относящийся к протонам $\text{N}=\text{HC}$ -групп в *E*-изомерах азометинов. Дублет при 8,08 м. д. следует приписать протонам при $\text{C}^{4,8}$ нафталинового ядра, протоны, связанные с $\text{C}^{2,6}$ и $\text{C}^{3,7}$ проявляются в виде дублета при 7,35 м. д. и триплета при 7,48 м. д. соответственно. Протоны бензилиденовых радикалов соединений (IIIб–д) проявляются в виде двух дублетных сигналов при 7,91 м. д. для $\text{C}^{2',6',2'',6''}$ и 7,43 для $\text{C}^{3',5',3'',5''}$, а для соединений (IIIе–и) с двумя заместителями в ароматическом кольце сигналы протонов представлены в виде двух дублетов и одного синглета при 7,12 м. д. для $\text{C}^{6',6''}$, 6,95 м. д. для $\text{C}^{5',5''}$ и 7,67 м. д. для $\text{C}^{2',2''}$ соответственно. Что касается соединения (IIIа), то сигналы протонов бензилиденового заместителя выходят мультиплетом при 8,04–8,07 м. д. для $\text{C}^{2',2''}$, $\text{C}^{6',6''}$, и мультиплетом в области 7,50–7,55 м. д. для $\text{C}^{3',3''}$, $\text{C}^{4',4''}$, $\text{C}^{5',5''}$ соответственно.

Согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии, помимо основного *E,E*-изомера в продуктах реакции присутствуют «следовые» количества примеси *Z,Z*-изомера азометина. Соответствующие ему сигналы протонов при $\text{N}=\text{HC}$ группах и атомах $\text{C}^{2',6',2'',6''}$ и $\text{C}^{3',5',3'',5''}$ сдвинуты в спектрах ПМР в область сильного поля на 0,1 м. д., так как попадают в область экранирования нафталинового цикла.

В ИК спектрах соединений (Va–и) имеются характеристические полосы валентных колебаний атомов водорода, присоединенных к атомам N, при 3290–3250 cm^{-1} , полосы валентных и деформационных колебаний групп $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ при 2955–2864 и 814–800 cm^{-1} соответственно.

В спектрах ЯМР ^1H производных акридино[4,3-с]акридиндиона присутствует синглет в области 10,68 м. д., относящийся к протону NH-группы. Дублет при 7,22 м. д. следует приписать протонам при $\text{C}^{7,15}$ нафталинового ядра, протоны,

связанные с $C^{6,14}$ проявляются в виде дублета при 6,91 м. д. Синглет в области 5,14 м. д. соответствует протонам при $C^{8,16}$. Два сигнала в виде синглетов со значениями химсдвига 2,57 и 1,98 м. д. принадлежат протонам при $C^{2,10}$ и $C^{4,12}$ соответственно. Протоны четырех метильных групп проявляются в спектрах в виде синглета в сильном поле при 1,15 м. д.

Экспериментальная часть. ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрофотометре Nicolet Protege-460 в таблетках KBr. Спектры ЯМР 1H сняты на спектрометре Bruker AVANCE (500 МГц), растворы в $DMCO - D_6$, внутренний стандарт – TMC. Элементный анализ осуществлен на CHNS анализаторе Vario-MICRO superuser, Ser. N 15106057. Температуры плавления веществ определены на блоке Кофлера.

(N^{1E},N^{5E})-N¹,N⁵-ди-R-бензилиденнафталин-1,5-диамины (Ша-и) (общая методика). Смесь 0,01 моль 1,5-диаминонафталина (I) и 0,02 моль арилкарбальдегида (Ша-и) растворяли в 50–100 мл 96 %-ного этанола и кипятили в течение 45–60 мин. Полученный раствор оставляли на 20–30 ч при температуре 20–23 °С. Образовавшийся осадок азометинов (Ша-л) отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством 96 %-ного этанола, а затем диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Полученные соединения (Ша-и) являются достаточно чистыми и не нуждаются в перекристаллизации.

(N^{1E},N^{5E})-N¹,N⁵-добензилиденнафталин-1,5-диамин (Ша). Выход 85 %, темно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 190 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3081, 3049, 2923, 2823, 1622, 1619, 1579. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 7,24 д (2H, $C^{2,6}H$, J 7,3 Гц), 7,50–7,55 м (6H, $C^{3,3''}H$, $C^{4,4''}H$, $C^{5,5''}H$, 2H, $C^{3,7}H$), 8,04–8,07 м (2H, $C^{2,2''}H$, 2H, $C^{6,6''}H$), 8,15 д (2H, $C^{4,8}H$, J 7,4 Гц), 8,69 с (2H, 2HC=N). Найдено, %: C 86,17; H 5,41; N 8,43. $C_{24}H_{18}N_2$. Вычислено, %: C 86,20; H 5,43; N 8,38.

(N^{1E},N^{5E})-N¹,N⁵-ди(4',4''-метоксибензилиден)нафталин-1,5-диамин (Шб). Выход 69 %, коричневое кристаллическое вещество, т. пл. 201–202 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2959, 2833, 1617, 1604, 1576, 1251, 1167, 1023. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3,90 с (6H, 2OCH₃), 7,02 м (4H, $C^{3,3''}H$, $C^{5,5''}H$), 7,08 д (2H, $C^{2,6}H$, J 11,5 Гц), 7,47 т (2H, $C^{3,7}H$, J 4,2 Гц), 7,98 д (4H, $C^{2,2''}H$, $C^{6,6''}H$, J 9,6 Гц), 8,22 д (2H, $C^{4,8}H$, J 9,6 Гц), 8,49 с (2H, 2HC=N). Найдено, %: C 79,17; H 5,60; N 7,12 O 8,10. $C_{26}H_{22}N_2O_2$. Вычислено, %: C 79,16; H 5,62; N 7,10; O 8,11.

(N^{1E},N^{5E})-N¹,N⁵-ди(4',4''-фторобензилиден)нафталин-1,5-диамин (Шв). Выход 90 %, темно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 202–203 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3063, 3039, 2923, 2877, 2856, 1623, 1591, 1506, 1225, 1150, 1092. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 7,22 д (2H, $C^{2,6}H$, J 7,8 Гц), 7,34–7,37 м (4H, $C^{3,3''}H$, $C^{5,5''}H$, J 7,5 Гц), 7,50 т (2H, $C^{3,7}H$, J 4,5 Гц), 8,07–8,13 м (4H, $C^{2,2''}H$, $C^{6,6''}H$, 2H, $C^{4,8}H$), 8,66 с (2H, 2HC=N). Найдено, %: C 77,86; H 4,32; F 10,26; N 7,55. $C_{24}H_{16}F_2N_2$. Вычислено, %: C 77,82; H 4,35; F 10,26; N 7,56.

(N¹E,N⁵E)-N¹,N⁵-ди(4',4''-хлоробензилиден)нафталин-1,5-диамин (ШГ). Выход 97 %, ярко-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 199–200 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3035, 2921, 2871, 1622, 1591, 1567, 1084, 1012, 824, 787. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7,27 д (2H, C^{2,6}H, *J* 8,7 Гц), 7,53 т (2H, C^{3,7}H, *J* 5,6 Гц), 7,62 д (4H, C^{3',3''}H, C^{5',5''}H, *J* 8,7 Гц), 8,07 д (4H, C^{2',2''}H, C^{6',6''}H, *J* 8,7 Гц), 8,16 д (2H, C^{4,8}H, *J* 10,0 Гц), 8,72 с (2H, 2HC=N). Найдено, %: C 71,46; H 3,98; Cl 17,60; N 6,96. C₂₄H₁₆Cl₂N₂. Вычислено, %: C 71,47; H 4,00; Cl 17,58; N 6,95.

(N¹E,N⁵E)-N¹,N⁵-ди(4',4''-бромобензилиден)нафталин-1,5-диамин (ШД). Выход 75 %, ярко-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 222–223 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3076, 3041, 3020, 2921, 2878, 1621, 1578, 1564, 1065, 1006, 786. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7,11 д (2H, C^{2,6}H, *J* 8,3 Гц), 7,50 т (2H, C^{3,7}H, *J* 5,0 Гц), 7,66 д (4H, C^{3',3''}H, C^{5',5''}H, *J* 8,6 Гц), 7,90 д (4H, C^{2',2''}H, C^{6',6''}H, *J* 8,7 Гц), 8,23 д (2H, C^{4,8}H, *J* 8,3 Гц), 8,52 с (2H, 2HC=N). Найдено, %: C 58,58; H 3,24; Br 32,48; N 5,70. C₂₄H₁₆Br₂N₂. Вычислено, %: C 58,56; H 3,28; Br 32,47; N 5,69.

(N¹E,N⁵E)-N¹,N⁵-ди(бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметил)нафталин-1,5-диамин (ШЕ). Выход 64 %, светло-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 237–238 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3069, 3041, 2966, 2903, 2875, 1621, 1599, 1578, 1486, 1447, 1249. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6,12 с (4H, 2OCH₂O), 7,07 д (2H, C^{5',5''}H, *J* 8,2 Гц), 7,19 д (2H, C^{6',6''}H, *J* 6,8 Гц), 7,47–7,50 м (2H, C^{2,6}H, 2H, C^{3,7}H), 7,62 с (2H, C^{2',2''}H), 8,12 д (2H, C^{4,8}H, *J* 9,1 Гц), 8,57 с (2H, 2HC=N). Найдено, %: C 73,94; H 4,31; N 6,60; O 15,14. C₂₆H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: C 73,92; H 4,29; N 6,63; O 15,15.

(N¹E,N⁵E)-N¹,N⁵-ди(4',4''-гидрокси-3',3''-метоксибензилиден)нафталин-1,5-диамин (ШЖ). Выход 53 %, светло-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 204 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3388, 3314, 3068, 2959, 2933, 1634, 1600, 1512, 1283, 1252, 1028. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3,86 с (6H, 2OCH₃), 6,55 д (2H, C^{5',5''}H, *J* 9,0 Гц), 6,90 д (2H, C^{6',6''}H, *J* 10,0 Гц), 7,42 д (2H, C^{2,6}H, *J* 6,1 Гц), 7,49 т (2H, C^{3,7}H, *J* 4,5 Гц), 7,64 с (2H, C^{2',2''}H), 8,10 д (2H, C^{4,8}H, *J* 8,9 Гц), 8,51 с (2H, 2HC=N), 9,78 (2H, 2OH). Найдено, %: C 73,24; H 5,22; N 6,54; O 15,01. C₂₆H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: C 73,23; H 5,20; N 6,57; O 15,01.

(N¹E,N⁵E)-N¹,N⁵-ди(4',4''-гидрокси-3',3''-этоксibenзилиден)нафталин-1,5-диамин (ШЗ). Выход 80 %, темно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 204–206 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3314, 3076, 2984, 2931, 2887, 1618, 1589, 1511, 1280, 1250, 1038. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1,36 т (6H, 2OCH₂CH₃), 1,36 к (4H, 2OCH₂CH₃, *J* 3,0 Гц), 6,92 д (2H, C^{5',5''}H, *J* 9,1 Гц), 7,14 д (2H, C^{6',6''}H, *J* 8,2 Гц), 7,41 д (2H, C^{2,6}H, *J* 10,0 Гц), 7,47 т (2H, C^{3,7}H, *J* 4,0 Гц), 7,62 с (2H, C^{2',2''}H), 8,10 д (2H, C^{4,8}H, *J* 9,1 Гц), 8,49 с (2H, 2HC=N), 9,71 (2H, 2OH). Найдено, %: C 73,97; H 3,81; N 6,18; O 15,04. C₂₈H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: C 73,99; H 3,77; N 6,16; O 14,08.

(N¹E,N⁵E)-N¹,N⁵-ди(4',4''-ацетокси-3',3''-метоксибензилиден)нафталин-1,5-диамин (ШИ). Выход 61 %, бледно-желтое кристаллическое вещество, т. пл.

250 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3419, 2953, 2933, 1763, 1626, 1601, 1506, 1280, 1259, 1192. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2,28 с (6H, 2OC(O)CH₃), 3,88 с (6H, 2OCH₃), 7,24 д (2H, C^{6,6'}H, J 9,1 Гц), 7,27 д (2H, C^{5,5'}H, J 10,0 Гц), 7,53 т (2H, C^{3,7}H, J 4,4 Гц), 7,61 д (2H, C^{2,6}H, J 8,2 Гц), 7,81 с (2H, C^{2',2''}H), 8,17 д (2H, C^{4,8}H, J 9,1 Гц), 8,68 с (2H, 2HC=N). Найдено, %: С 70,54; Н 5,17; N 5,51; O 18,79. C₃₀H₂₆N₂O₆. Вычислено, %: С 70,58; Н 5,13; N 5,49; O 18,80.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди-*R*-фенил-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионы (Va-и) (общая методика). Раствор (N¹*E*,N⁵*E*)-N¹,N⁵-ди-*R*-бензилиден-1,5-диамина (III) (2 ммоль) в бутаноле-1 (25 мл) готовили при нагревании в течение 10–15 мин. Затем прибавляли одной порцией раствор димедона (IV) (4 ммоль) в бутаноле-1 (15 мл). Полученную смесь кипятили в течение 3 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре бутанолом-1 (2 × 5 мл) и высушивали. Перекристаллизовывали из бензола.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-дифенил-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дион (Va). Выход 58 %, бледно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3429, 3290, 3118, 3023, 2956, 2927, 2868, 1763, 1590, 1521, 1414, 1280, 1257. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,92 с (6H, 2CH₃), 1,02 с (6H, 2CH₃), 1,99 д (2H_{eq}, 2C^{2,10}H₂, J 14 Гц), 2,19 д (2H_{ax}, 2C^{2,10}H₂, J 16 Гц), 2,60 д (2H_{ax}, 2C^{4,12}H₂, J 15 Гц), 2,67 д (2H_{eq}, 2C^{4,12}H₂, J 17 Гц), 5,15 с (2H, C^{8,16}H), 7,01 д (2H, C^{7,15}H, J 7 Гц), 7,09–7,17 м (8H, C^{3',3''}H, C^{4',4''}H, C^{5',5''}H, C^{6',6''}H), 7,96 д (2H, C^{6,14}H, J 10 Гц), 9,09 с (2H, 2NH). Найдено, %: С 82,99; Н 6,65; N 4,83; O 5,53. C₄₀H₃₈N₂O₂. Мг 578,29. Вычислено, %: С 83,01; Н 6,62; N 4,84; O 5,53.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди(4',4''-метоксифенил)-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дион (Vб). Выход 27 %, темно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320, 2954, 2929, 2868, 2836, 1594, 1521, 1508, 1491, 1416, 1383, 1256, 1171, 1149, 1040, 1028. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,92 с (6H, 2CH₃), 1,00 с (6H, 2CH₃), 1,98 д (2H_{eq}, 2C^{2,10}H₂, J 16 Гц), 2,17 д (2H_{ax}, 2C^{2,10}H₂, J 17 Гц), 2,59 д (2H_{ax}, 2C^{4,12}H₂, J 11 Гц), 2,65 д (2H_{eq}, 2C^{4,12}H₂, J 15 Гц), 3,59 с (OCH₃), 5,09 с (2H, C^{8,16}H), 6,69 д (4H, C^{2',2''}H, C^{6',6''}H, J 10 Гц), 7,05 д (4H, C^{3',3''}H, C^{5',5''}H, J 10 Гц), 7,26 д (2H, C^{7,15}H, J 10 Гц), 7,95 д (2H, C^{6,14}H, J 10 Гц), 9,03 с (2H, 2NH). Найдено, %: С 78,99; Н 6,60; N 4,38; O 10,04. C₄₂H₄₂N₂O₄. Мг 638,31. Вычислено, %: С 78,97; Н 6,63; N 4,39; O 10,02.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди(4',4''-фторофенил)-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дион (Vв). Выход 44 %, бледно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3293, 2956, 2928, 2869, 1590, 1521, 1504, 1417, 1383, 1219, 1152. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,90 с (6H, 2CH₃), 1,02 с (6H, 2CH₃), 2,02 д (2H_{eq}, 2C^{2,10}H₂, J 18 Гц), 2,18 д (2H_{ax}, 2C^{2,10}H₂, J 15 Гц), 2,58 д (2H_{ax}, 2C^{4,12}H₂, J 19 Гц), 2,65 д (2H_{eq}, 2C^{4,12}H₂, J 15 Гц), 5,18 с (2H, C^{8,16}H), 6,95 д (4H, C^{2',2''}H, C^{6',6''}H, J 10 Гц), 7,15 д (4H, C^{3',3''}H, C^{5',5''}H, J 5 Гц), 7,29 д (2H,

$C^{7,15}H$, J 10 Гц), 7,98 д (2H, $C^{6,14}H$, J 10 Гц), 9,12 с (2H, 2NH). Найдено, %: C 78,14; H 5,92; F 6,17; N 4,55; O 5,22. $C_{40}H_{36}F_2N_2O_2$. Мг 614,27. Вычислено, %: C 78,15; H 5,90; F 6,18; N 4,56; O 5,21.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди(4',4''-хлорофенил)-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2H,5H)-дион (Vг). Выход 60 %, светло-коричневое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3287, 2953, 2927, 2887, 2867, 1592, 1520, 1494, 1417, 1382, 1257, 1150, 1087. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0,89 с (6H, $2CH_3$), 1,01 с (6H, $2CH_3$), 1,98 д ($2H_{eq}$, $2C^{2,10}H_2$, J 15 Гц), 2,18 д ($2H_{ax}$, $2C^{2,10}H_2$, J 15 Гц), 2,58 д ($2H_{ax}$, $2C^{4,12}H_2$, J 20 Гц), 2,65 д ($2H_{eq}$, $2C^{4,12}H_2$, J 15 Гц), 5,16 с (2H, $C^{8,16}H$), 7,14–7,20 м (8H, $C^{2',2''}H$, $C^{6',6''}H$, $C^{3',3''}H$, $C^{5',5''}H$), 7,27 д (2H, $C^{7,15}H$, J 10 Гц), 7,97 д (2H, $C^{6,14}H$, J 5 Гц), 9,16 с (2H, 2NH). Найдено, %: C 74,17; H 5,61; Cl 10,93; N 4,35; O 4,94. $C_{40}H_{38}Cl_2N_2O_2$. Мг 646,22. Вычислено, %: C 74,18; H 5,60; Cl 10,95; N 4,33; O 4,94.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди(4',4''-бромофенил)-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2H,5H)-дион (Vд). Выход 85 %, желтое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3287, 3096, 2952, 2927, 2866, 1592, 1521, 1495, 1382, 1149, 1069. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0,90 с (6H, $2CH_3$), 1,02 с (6H, $2CH_3$), 1,99 д ($2H_{eq}$, $2C^{2,10}H_2$, J 18 Гц), 2,18 д ($2H_{ax}$, $2C^{2,10}H_2$, J 15 Гц), 2,59 д ($2H_{ax}$, $2C^{4,12}H_2$, J 19 Гц), 2,66 д ($2H_{eq}$, $2C^{4,12}H_2$, J 15 Гц), 5,17 с (2H, $C^{8,16}H$), 7,10 д (4H, $C^{2',2''}H$, $C^{6',6''}H$, J 7 Гц), 7,28 д (4H, $C^{3',3''}H$, $C^{5',5''}H$, J 10 Гц), 7,30 д (2H, $C^{7,15}H$, J 15 Гц), 7,99 д (2H, $C^{6,14}H$, J 8 Гц), 9,14 с (2H, 2NH). Найдено, %: C 65,21; H 4,92; Br 21,72; N 3,82; O 4,33. $C_{40}H_{38}Br_2N_2O_2$. Мг 734,11. Вычислено, %: C 65,23; H 4,93; Br 21,70; N 3,80; O 4,34.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди(бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил)-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2H,5H)-дион (Ve). Выход 65 %, желто-коричневое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3311, 2954, 2927, 2890, 2869, 1589, 1519, 1484, 1383, 1253, 1229, 1037. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0,94 с (6H, $2CH_3$), 1,02 с (6H, $2CH_3$), 2,00 д ($2H_{eq}$, $2C^{2,10}H_2$, J 17 Гц), 2,18 д ($2H_{ax}$, $2C^{2,10}H_2$, J 14 Гц), 2,58 д ($2H_{ax}$, $2C^{4,12}H_2$, J 13 Гц), 2,67 д ($2H_{eq}$, $2C^{4,12}H_2$, J 14 Гц), 5,07 с (2H, $C^{8,16}H$), 5,81 с (2H, OCH_2O), 5,85 (2H, OCH_2O), 6,57 – 6,72 м (6H, $C^{2',2''}H$, $C^{5',5''}H$, $C^{6',6''}H$), 7,29 д (2H, $C^{7,15}H$, J 11 Гц), 7,95 д (2H, $C^{6,14}H$, J 6 Гц), 9,12 с (2H, 2NH). Найдено, %: C 75,65; H 5,76; N 4,18; O 14,41. $C_{42}H_{38}N_2O_6$. Мг 666,27. Вычислено, %: C 75,66; H 5,74; N 4,20; O 14,40.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди(4',4''-гидрокси-3',3''-метоксифенил)-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2H,5H)-дион (Vж). Выход 21 %, светло-коричневое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3518, 3411, 3296, 2955, 2928, 2868, 1601, 1519, 1480, 1383, 1261, 1152, 1125. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0,97 с (6H, $2CH_3$), 1,01 с (6H, $2CH_3$), 2,00 д ($2H_{eq}$, $2C^{2,10}H_2$, J 20 Гц), 2,18 д ($2H_{ax}$, $2C^{2,10}H_2$, J 15 Гц), 2,54 д ($2H_{ax}$, $2C^{4,12}H_2$, J 16 Гц), 2,65 д ($2H_{eq}$, $2C^{4,12}H_2$, J 17 Гц), 3,67 с (6H, OCH_3), 5,03 с (2H, $C^{8,16}H$), 6,45–6,51 м (4H, $C^{5',5''}H$, $C^{6',6''}H$), 6,80 с (2H, $C^{2',2''}H$), 7,32 д (2H, $C^{7,15}H$, J 8 Гц), 7,93 д (2H,

$C^{6,14}H$, J 7 Гц), 8,60 с (2H, OH), 9,03 с (2H, 2NH). Найдено, %: С 75,21; Н 6,33; N 4,16; O 14,30. $C_{42}H_{42}N_2O_6$. Мг 670,30. Вычислено, %: С 75,20; Н 6,31; N 4,18; O 14,31.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди(4',4''-гидрокси-3',3''-этоксифенил)-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2H,5H)-дион (Vз). Выход 39 %, темно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3513, 3426, 3359, 2953, 2925, 2867, 1594, 1519, 1490, 1386, 1275, 1261, 1147, 1129, 1049. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0,95 с (6H, $2CH_3$), 1,02 с (6H, $2CH_3$), 1,22 с (6H, OCH_2CH_3), 1,99 д ($2H_{eq}$, $2C^{2,10}H_2$, J 20 Гц), 2,18 д ($2H_{ax}$, $2C^{2,10}H_2$, J 15 Гц), 2,57 д ($2H_{ax}$, $2C^{4,12}H_2$, J 19 Гц), 2,65 д ($2H_{eq}$, $2C^{4,12}H_2$, J 17 Гц), 3,85 д (4H, OCH_2CH_3), 5,02 с (2H, $C^{8,16}H$), 6,45–6,50 м (4H, $C^{5',5''}H$, $C^{6',6''}H$), 6,78 с (2H, $C^{2',2''}H$), 7,30 д (2H, $C^{7,15}H$, J 10 Гц), 7,93 д (2H, $C^{6,14}H$, J 15 Гц), 8,50 с (2H, OH), 9,03 с (2H, 2NH). Найдено, %: С 75,60; Н 6,64; N 4,02; O 13,74. $C_{44}H_{46}N_2O_6$. Мг 698,34. Вычислено, %: С 75,62; Н 6,63; N 4,01; O 13,74.

3,3,11,11-тетраметил-8,16-ди(4',4''-ацетокси-3',3''-метоксифенил)-3,4,8,10,11,12,13,16-окта-гидроакридино[4,3-с]акридин-1,9(2H,5H)-дион (Vi). Выход 23 %, коричневое кристаллическое вещество, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3417, 2957, 2931, 2870, 1764, 1604, 1518, 1486, 1416, 1381, 1270, 1199, 1150, 1122, 1032. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0,97 с (6H, $2CH_3$), 1,02 с (6H, $2CH_3$), 2,04 д ($2H_{eq}$, $2C^{2,10}H_2$, J 15 Гц), 2,13 с (6H, OCH_3), 2,20 д ($2H_{ax}$, $2C^{2,10}H_2$, J 21 Гц), 2,61 д ($2H_{ax}$, $2C^{4,12}H_2$, J 19 Гц), 2,69 д ($2H_{eq}$, $2C^{4,12}H_2$, J 15 Гц), 3,65 с ($OC(O)CH_3$), 5,17 с (2H, $C^{8,16}H$), 6,64 д (2H, $C^{6',6''}H$, J 8 Гц), 6,79 д (2H, $C^{5',5''}H$, J 10 Гц), 7,03 с (2H, $C^{2',2''}H$), 7,40 д (2H, $C^{7,15}H$, J 13 Гц), 7,98 д (2H, $C^{6,14}H$, J 10 Гц), 9,10 с (1H, NH), 9,13 с (1H, NH). Найдено, %: С 73,17; Н 6,16; N 3,70; O 16,97. $C_{46}H_{46}N_2O_8$. Мг 754,33. Вычислено, %: С 73,19; Н 6,14; N 3,71; O 16,96.

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований (грант X11M-028).

Литература

1. Козлов Н. С. 5,6-Бензохинолины. Минск, 1970. – 136 с.
2. Кадуцкий А. П., Козлов Н. Г., Жихарко Ю. Д. // ЖОрХ. 2011. Т. 47, № 3. С. 419–423.
3. Болотин Б. М., Этинген Н. Б., Ластовский Р. П. и др. // ЖОрХ. 1977. Т. 13, № 2. С. 375–378.
4. Красовицкий Б. М., Смелякова В. Б., Нурмухаметов Р. Н. // Опт. и спектр. 1964. Т. 17, № 4. С. 558–561.
5. Roddar S., Sara N. // Indian J. Appl. Chem. 1970. Vol. 33, N 4. P. 242–246.
6. Feng Y. // Thermochim. Acta. 1996. Vol. 285, N 1. P. 181–189.
7. Машковский М. Д. Лекарственные средства. Харьков, 1998. Т. 2. – 320 с.
8. Husseini R., Stretton R. J. // Microbios. 1981. Vol. 30, N 119. P. 7–18.
9. Wang L. K., Johnson R. K., Hecht S. M. // Chem. Res. Toxicol. 1993. Vol. 6, N 6. P. 813–818.
10. Белан С. Р., Трапов А. Ф. Новые пестициды: Справ. М., 2001. – 196 с.
11. Козлов Н. Г., Бондарев С. Л., Кадуцкий А. П., Басалаева Л. И. // ЖОрХ. 2010. Т. 46, № 2. С. 209–215.
12. Скатецкий В. В., Козлов Н. Г., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 2007. Т. 46, N 2. С. 1488–1494.
13. Патент ЕАПО № 003996 (1999).

Yu. D. ZHIKHARKO

USING (*E,E*)- N^1,N^5 -DI-R-BENZYLIDENENAPHTHALENE-1,5-DIAMINES
IN FOR SYNTHESIZING
ACRIDINO[4,3-*C*]ACRIDIN-1,9(2*H*,5*H*)-DIONE DERIVATIVES

Summary

Heterocyclization of (N^1E,N^5E)- N^1,N^5 -di-R-benzylidenenaphthalene-1,5-diamines, derived through interaction between naphthalene-1,5-diamine, mono- and disubstituted benzaldehydes, and dimedone leads to formation of a series of new derivatives for 8,16-di-R-phenyl acridino[4,3-*c*]acridin-1,9-dione. The structure and the composition of the derived compounds are confirmed by the data of 1H NMR, IR-spectroscopy and elemental analysis.

Национальная академия наук Беларуси

УДК 532.135:537.226

Е. В. КОРОБКО, Н. А. БЕДИК, Н. А. ЖУРАВСКИЙ, З. А. НОВИКОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ
НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ***Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 23.05.2013)*

Сравнительное исследование реологических и электрофизических характеристик электрореологических жидкостей на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома показало, что жидкости, имеющие меньшие значения частоты диэлектрической релаксации, показывают большее увеличение напряжения сдвига в электрическом поле. Установлено, что активатором электрореологического эффекта в таких средах являются неструктурные молекулы воды, входящие в состав наполнителя. При воздействии электрического поля молекулы воды подвергаются протолитической диссоциации с образованием протонов и ОН-групп, что приводит к разделению зарядов, накоплению их на поверхности наполнителя и обуславливает протонный характер поверхностной проводимости частиц дисперсной фазы. Для жидкостей на основе гидратированного оксида алюминия с концентрацией дисперсной фазы 20 масс. % достигнуто увеличение напряжения сдвига почти в 350 раз при напряженности электрического поля 2,5 кВ/мм.

Введение. Слабопроводящие частицы в непроводящих жидкостях способны создавать в электрическом поле упорядоченные структуры, направленные вдоль силовых линий приложенного поля. Это связано с наличием локальных зарядов на поверхности частиц, а также присутствием активных структурных групп в молекулах частиц, что приводит к сильным поляризационным эффектам и росту сил максвелловского притяжения соседних частиц. Благодаря возникновению структур такие среды способны обратимо изменять свои физические свойства (реологические, тепловые и др.) при наложении электрического поля. Это явление называется электрореологическим (ЭР) эффектом, а среды, его проявляющие, – электрореологическими жидкостями (ЭРЖ).

В ряде работ была отмечена связь между электрофизическими свойствами жидкостей и их структурной активностью [1–5]. Основной электрофизической характеристикой материалов, определяющей способность к поляризации среды в электрических полях, является комплексная диэлектрическая проницаемость

$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ (i – мнимая единица). Считается, что более высокий ЭР-эффект проявляют ЭРЖ, содержащие полярные частицы [1]. В [2] утверждается, что для проявления ЭР-отклика очень важны скорость поляризации и ее амплитуда. Согласно предположению из [3], ЭР-эффект связан с диэлектрическими характеристиками жидкостей при низких напряженностях электрического поля. По мнению авторов [4; 5], для жидкостей с высоким ЭР-эффектом частота диэлектрической релаксации f_r (частота, на которой мнимая компонента комплексной диэлектрической проницаемости ε'' имеет максимальное значение) должна быть в интервале между 100 Гц и 100 кГц, при этом разность величин действительной компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ε' на границах данного диапазона должна быть как можно больше. Если f_r , определяющая скорость поляризации, находится в указанном диапазоне и диэлектрические потери достаточно высоки, то вклад межфазной поляризации (медленной) гораздо выше, чем ионной и электронной составляющих (быстрых) поляризаций, что является необходимым условием для проявления высокой ЭР-активности.

Цель работы – получение фактического экспериментального материала по установлению взаимосвязи между реологическими и электрофизическими параметрами ЭРЖ на основе гидратированных оксидов металлов, в частности, алюминия и хрома.

Материалы и методы исследования. Исследовались двухкомпонентные композиции (наполнитель в минеральном масле), приготовленные на основе образцов гидратированных оксидов алюминия и хрома, отличающихся содержанием структурной (входящей в состав кристаллической решетки оксидов) и неструктурной (не являющейся элементом кристаллической решетки) воды, структурной и дисперсным составом. Гидратированный оксид алюминия получали гетерогенным осаждением в непрерывном режиме при использовании растворов сульфата алюминия и гидроксида аммония. Часть осадка сушили при 80 °С до постоянной массы, а часть пептизировали. Пептизацию осуществляли путем введения в осадок кислоты (HCl или H₃PO₄) в количестве 0,1 моля на 1 моль Al₂O₃, после чего смесь гомогенизировали, выдерживали в течение 10–12 ч и сушили. После сушки образцы измельчали и просеивали. Некоторые образцы подвергали механической активации в планетарной мельнице марки Pulverisette 6 фирмы FRITSCH. Общее содержание всех типов H₂O, присутствующих в образцах, определяли их термообработкой при 800 °С. Гидратированный оксид хрома получали гетерогенным осаждением в непрерывном режиме и гомогенным осаждением, суть которого заключается в использовании карбамида, который при нагревании гидролизует с образованием водного раствора аммиака.

Идентификацию продуктов синтеза и определение их фазового состава проводили с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия), определение размеров и формы частиц осуществляли с помощью электронно-микроскопического анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM–5610LV. Инфракрасные спектры записывали на ИК фурье-спектрометре NEXUS компании Nicolet (США). Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

Концентрация наполнителя ЭРЖ в случае использования Al₂O₃ · nH₂O составляла 20 масс. %. В случае использования Cr₂O₃ · nH₂O концентрация напол-

нителя составляла 10 масс. % в связи с тем, что приготовить жидкость с концентрацией 20 масс. % было невозможно из-за большой маслосмеккости частиц. Для чистоты эксперимента в композиции не вводились добавки (поверхностно-активные вещества и активаторы).

Кривые течения электрореологических жидкостей, полученные без электрического воздействия $\tau_{E=0}(\dot{\gamma})$ и в постоянном электрическом поле различных напряженностей E (до 2,7 кВ/мм) $\tau_E(\dot{\gamma})$ определены на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1, модифицированном для подачи электрического поля (отношение радиусов внешнего и внутреннего цилиндров 1,04, зазор – 0,75 мм), в диапазоне скоростей сдвига 8–390 с⁻¹. Ток утечки измерялся миллиамперметром М1109 с ценой деления 1 мкА.

Определение электрофизических свойств жидкостей проводилось с помощью измерителя иммитанса Е7-20 и трехэлектродной ячейки, изготовленной согласно ГОСТ 22372–77 (напряжение измерительного сигнала – 1 В).

Результаты и их обсуждение. Характеристики наполнителей – гидратированных оксидов алюминия и хрома, использованных в качестве дисперсной фазы электрореологических жидкостей, и условия их получения представлены в табл. 1. Предыдущими исследованиями показано [6–10], что наличие в гидратированных оксидах металлов неструктурной воды в виде молекул H₂O, имеющих водородные связи, предопределяет возникновение носителей зарядов в электрическом поле вследствие протолитической диссоциации молекул H₂O, что приводит к появлению поверхностной проводимости и структурообразованию дисперсной фазы ЭРЖ. Место нахождения и количество молекул воды, энергия водородной связи, а также донорно-акцепторные свойства катиона влияют на число и подвижность носителей заряда и, как следствие, на характеристики структурообразования, определяющие интенсивность проявления электрореологического эффекта.

Согласно данным рентгенографического исследования, наполнители на основе гидратированных оксидов алюминия представляют собой псевдобемит – высокодисперсную слабоупорядоченную форму бемита $\gamma\text{-AlOOH}$ (Al₂O₃·H₂O). Псевдобемит состоит из слоистых кристаллов, имеющих размеры менее 100 Å, объединенных в более крупные пористые агрегаты. Слои образованы двойными полимерными молекулами, а взаимодействие слоев обеспечивается прочными водородными связями. На основании данных ИК спектров можно полагать, что сверхстехиометрическая вода в псевдобемите связана водородными мостиками в межслоевом пространстве решетки бемита, что отмечалось и ранее [6–10]. Термической дегидратацией псевдобемита получены образцы наполнителей, содержащие как только межслоевую и химически связанную воду (образцы № 2 и 5, табл. 1), так и дополнительно адсорбированную (образец № 1, табл. 1). Содержание H₂O в образцах пептизированного псевдобемита, термообработанных при одинаковых условиях, несколько отличается в зависимости от типа кислоты (табл. 1). Это может быть обусловлено тем, что фосфат-анионы, в отличие от хлорид-иона, обладают комплексообразующей способностью, в результате чего возможно формирование устойчивых акваалюмофосфатных комплексов.

Т а б л и ц а 1. Условия получения и состав водосодержащих наполнителей для ЭРЖ

№ образца	Условия получения			Характеристика образцов		
	Температура термообработки, °С	Продолжительность термообработки, мин	Особенности получения образцов	Химический состав	Содержание воды, масс. %	Дисперсный состав (средний размер частиц, мкм)
<i>Гидратированные оксиды алюминия</i>						
1	100	180		$Al_2O_3 \cdot 2,50H_2O$	30,61	1,70
2	150	15		$Al_2O_3 \cdot 1,55H_2O$	21,47	1,66
3	150	10	пептизирован H_3PO_4	$Al_2O_3 \cdot 1,78H_2O$	23,91	1,38
4	150	10	пептизирован HCl	$Al_2O_3 \cdot 1,51H_2O$	22,06	1,35
5	150	15	получен из разбавленного раствора	$Al_2O_3 \cdot 1,49H_2O$	20,89	1,49
6	150	10	получен из разбавленного раствора, подвергался механической активации	$Al_2O_3 \cdot 1,78H_2O$	23,91	1,60
<i>Гидратированные оксиды хрома</i>						
7	100		гетерогенное осаждение с использованием NH_2OH	$Cr_2O_3 \cdot 4,90H_2O$	34,6	3,70
8	100	до постоянной массы	гетерогенное осаждение с использованием NaOH	$Cr_2O_3 \cdot 4,60H_2O$	33,3	3,60
9	100		гомогенное осаждение с использованием карбамида	$Cr_2O_3 \cdot 4,40H_2O$	32,7	3,20
10	150		гетерогенное осаждение с использованием NaOH	$Cr_2O_3 \cdot 3,10H_2O$	25,4	3,00

Пептизированные образцы имеют дисперсный состав, близкий к монодисперсному: на долю частиц с диаметром, равным 1,4 мкм и менее, приходится около 90,0 %; преобладающий диаметр частиц непептизированных образцов составляет примерно 1,6 мкм (табл. 1).

Наполнители на основе гидратированного оксида хрома являются рентгеноаморфными и отличаются содержанием H_2O в зависимости от их термообработки при различных температурах (табл. 1). Как показали результаты исследования процесса и продуктов термообработки гидратированных оксидов хрома, неструктурная вода, входящая в их состав, энергетически неравноценна, молекулы H_2O могут иметь как сильные, так и слабые водородные связи. В наполнителях № 7–10, представленных в табл. 1 и имеющих состав $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, соответственно с уве-

личением номера образца уменьшается общее число молей H_2O , при этом с понижением гидратности наполнителя в его составе присутствуют только молекулы H_2O , имеющие прочные водородные связи.

Жидкости на основе гидратированных оксидов алюминия. Связь ЭР-активности $\tau_{отн}$ (под ЭР-активностью понимается отношение напряжения сдвига в поле к напряжению сдвига без воздействия электрическим полем) с плотностью тока j ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия представлена на рис. 1. При низких напряженностях электрического поля ($E \leq 1,5$ кВ/мм) чем больше плотность тока в жидкости, тем выше ЭР-активность, однако она остается слабой даже у жидкостей с высокими значениями плотности тока. При $E > 1,5$ кВ/мм наибольшую ЭР-активность проявляют жидкости с оптимальными значениями плотности тока (0,5–1,2 мкА/см²), у жидкостей с большими и меньшими значениями j ЭР-активность ($\tau_{отн}$) ниже (рис. 1, в). Это свидетельствует о том, что каждому значению напряженности электрического поля соответствует оптимальный диапазон значений плотности тока, при которых ЭР-активность образцов наибольшая. При выходе за границы данного диапазона в сторону большей или меньшей плотности тока значения $\tau_{отн}$ снижаются. Следует отметить, что при $E > 0,75$ кВ/мм значения плотности тока жидкости на основе образца № 1 очень высоки и измерения в электрическом поле становятся невозможными из-за большого тока утечки. Именно поэтому на рис. 1, в отсутствуют точки, иллюстрирующие поведение жидкости на основе образца № 1 при $E > 0,75$ кВ/мм. На каждой последующей кривой, снятой при более высоких значениях E , «выпадают» все новые точки. Напряженность электрического поля $E = 2,7$ кВ/мм выдерживают только ЭРЖ № 2 и № 5.

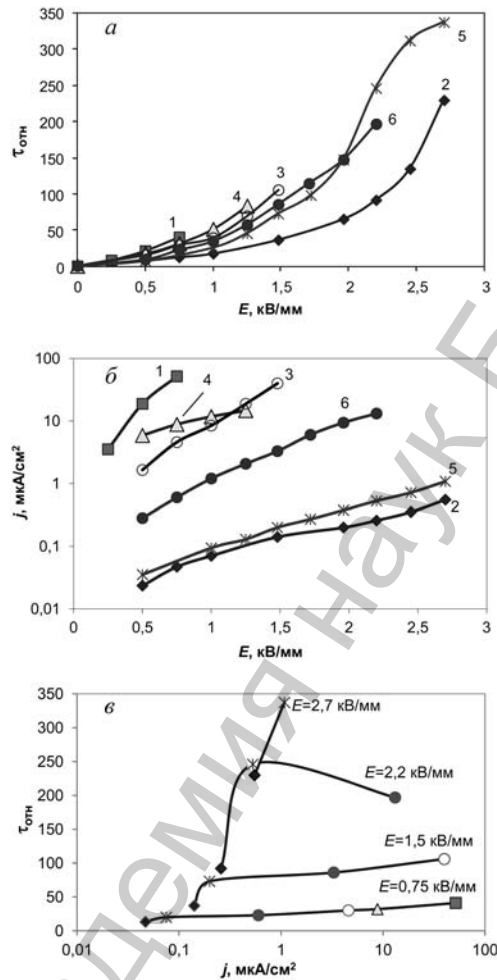


Рис. 1. Зависимость ЭР-активности $\tau_{отн}$ и плотности тока j ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия от напряженности электрического поля E : 1–6 – ЭРЖ на основе образцов № 1–6 соответственно; а – зависимость $\tau_{отн}$ от E ; б – зависимость j от E ; в – зависимость $\tau_{отн}$ от j

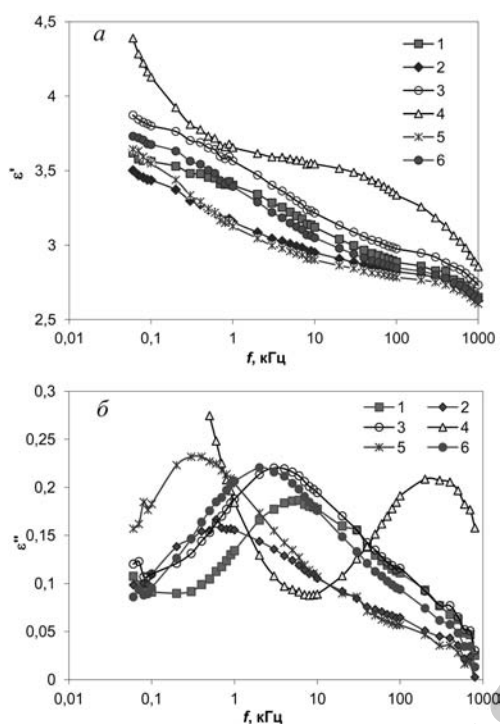


Рис. 2. Зависимость действительной (а) и мнимой (б) компоненты диэлектрической проницаемости жидкостей на основе гидратированных оксидов алюминия от частоты электрического поля: 1–6 – ЭРЖ на основе образцов № 1–6 соответственно

вероятности, ее наличие и является причиной высокой плотности тока даже при малых напряженностях электрического поля (рис. 1, б). Образец № 3 пептизирован фосфорной кислотой, образующей с ионами алюминия устойчивые комплексные соединения, в которых может участвовать и межслоевая вода, что существенно изменяет свойства поверхности наполнителя. Как следует из рис. 1, а, для жидкости, содержащей в качестве наполнителя образец № 6, характерен довольно высокий прирост τ , но при измерении режим течения был неустойчивым. Поскольку данный образец в ходе его приготовления подвергался механической активации, то энергетическое и геометрическое состояние молекул воды в составе псевдобемита могло измениться.

Зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' ЭРЖ от частоты имеют максимумы в области 0,1–10 кГц (рис. 2, б), кроме жидкости на основе образца № 4 (для нее максимум находится на частоте 200 кГц). Внешний вид кривой $\epsilon''(f)$ для жидкости на основе образца № 4 соответствует классическому поведению диэлектрика с высокими поляризационными потерями и по-

На рис. 2 представлены зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия от частоты низковольтного электрического поля. Как видно, действительная компонента диэлектрической проницаемости ϵ' снижается с ростом частоты электрического поля f для всех исследованных образцов. Следует отметить, что наибольшие абсолютные значения ϵ' в исследованном диапазоне частот наблюдаются у жидкостей на основе пептизированных образцов.

Вследствие пептизации HCl образца № 4, а также протолитической диссоциации молекул воды на его поверхности появляется избыточный положительный заряд, концентрация адсорбированных протонов H^+ может быть практически равна концентрации HCl [11]. Наличие избыточных протонов возможно и на поверхности образца № 1, содержащего 1,5 моля сверхстехиометрической воды, из которой около 1 моля приходится на долю адсорбированной H_2O . По всей

терями сквозной проводимости в области низких частот. Поэтому, согласно [4], эта жидкость не должна проявлять высокую ЭР-активность, что и подтверждается реологическими данными (рис. 1, а).

Мнимая компонента диэлектрической проницаемости пропорциональна проводимости среды согласно соотношению

$$\sigma = 2\pi\epsilon_0 f \epsilon'' \tag{1}$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. Хотя ϵ'' определено при низкой напряженности электрического поля (0,5 В/мм), можно ожидать, что и при высоких напряженностях (несколько кВ/мм) в жидкостях с более высокими значениями ϵ'' будут более высокие плотности тока.

В табл. 2 представлены частота релаксации, определенная по зависимости $\epsilon''(f)$, а также максимальное достигаемое относительное увеличение напряжений сдвига в электрическом поле.

Т а б л и ц а 2. Частота диэлектрической релаксации и максимальное относительное увеличение напряжений сдвига в электрическом поле ЭРЖ на основе гидратированного оксида алюминия

№	f_r , кГц	$\tau_{отн}$ (макс.)
5	0,4	337
2	0,6	225
6	2	197
3	3	81
1	6	40
4	200	33

Для всех ЭРЖ, кроме ЭРЖ на основе образца № 4, зависимость компонент диэлектрической проницаемости от частоты описывается уравнением

$$\epsilon = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{1 + i(f/f_r)^{1-\alpha}} \tag{2}$$

где ϵ_l – диэлектрическая проницаемость при $f \rightarrow 0$; ϵ_h – диэлектрическая проницаемость при высоких частотах; α – показатель, определяющий в случае наличия нескольких близко расположенных частот релаксации ширину их распределения. Для изученных ЭРЖ α находится в диапазоне 0,45–0,55, что свидетельствует о наличии целого набора частот релаксации в диэлектрическом спектре.

Из табл. 2 видно, что исследованные ЭРЖ условно можно разделить на две группы: I группа – ЭРЖ на основе образцов № 2 и № 5, II группа – жидкости на основе образцов № 1, 3, 6. ЭРЖ I группы отличаются низкими значениями частоты релаксации (0,4; 0,6 кГц). ЭРЖ II группы характеризуются более высокими значениями f_r (2–6 кГц). При низких напряженностях электрического поля ЭР-

активность ЭРЖ II группы выше, чем ЭРЖ I группы (рис. 1, а). При повышении напряженности электрического поля у ЭРЖ на основе образцов № 1, 3 и 6 наблюдается высокая плотность тока (порядка 40–50 мкА/см²), что приводит к пробое и невозможности их использования при высоких напряженностях электрического поля. При $E > 2$ кВ/мм наибольшую ЭР-активность проявляют ЭРЖ на основе образцов № 2 и 5 с меньшей f_p , при этом максимальное относительное увеличение

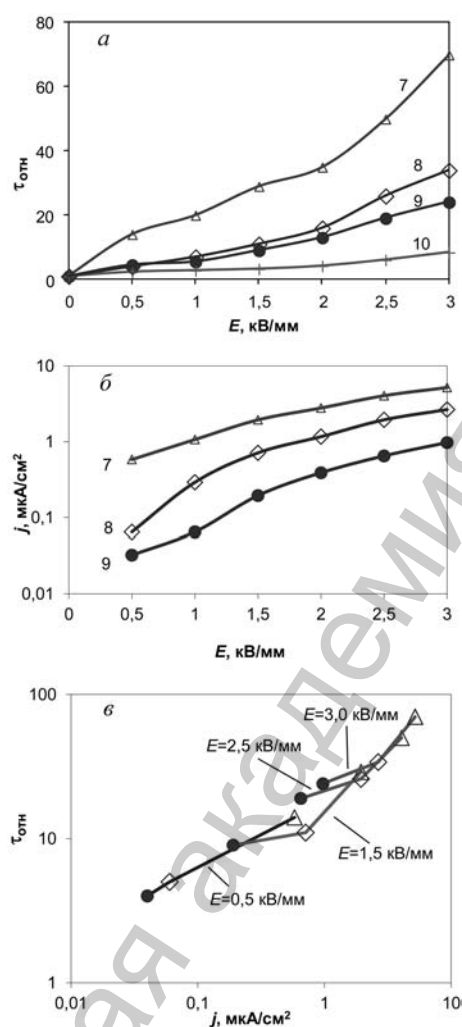


Рис. 3. Зависимость ЭР-активности $\tau_{отн}$ и плотности тока j ЭРЖ на основе гидратированных оксидов хрома от напряженности электрического поля E : 7–10 – ЭРЖ на основе образцов № 7–10 соответственно; а – зависимость $\tau_{отн}$ от E ; б – зависимость j от E ; в – зависимость $\tau_{отн}$ от j

напряжений сдвига достигает больших величин, чем у ЭРЖ II группы. Таким образом, чем ниже частота релаксации жидкости в пределах диапазона 100 Гц – 100 кГц, тем более высокую напряженность электрического поля она выдерживает и тем большего значения $\tau_{отн}$ она может достичь. Это может быть объяснено тем, что частицы наполнителя ЭРЖ I группы содержат химически связанную и межслоевую воду и практически не содержат адсорбированную. В то же время наполнители ЭРЖ II группы содержат дополнительно и адсорбированную воду. Наличие значительного количества адсорбированной воды в частицах приводит к повышению их поверхностной проводимости и, соответственно, повышению частоты релаксации. Кроме того, адсорбированная вода в наполнителях обеспечивает более высокую ЭР-активность жидкостей и плотность тока в них при низких напряженностях электрического поля по сравнению с наполнителями только с межслоевой водой. Однако при повышении E высокая плотность тока приводит к пробое.

Жидкости на основе гидратированных оксидов хрома. Зависимость ЭР-активности $\tau_{отн}$ и плотности тока j ЭРЖ на основе гидратированных оксидов хрома от напряженности электрического поля E представлена на рис. 3. У исследованных ЭРЖ наблюдается прямая зависимость ЭР-активности от плотности тока (в ЭРЖ на основе образца № 10 ток

утечки ниже предела чувствительности используемого в эксперименте миллиамперметра). ЭРЖ на основе образца № 7 проявляет наибольшую ЭР-активность ($\tau_{\text{отн}} > 70$) при $E = 3$ кВ/мм, при этом плотность тока самая высокая – около 5 мкА/см².

На рис. 4 представлены зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости ЭРЖ на основе гидратированных оксидов хрома от частоты электрического поля. Зависимости $\epsilon'(f)$ аналогичны зависимостям для ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия. Зависимость мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' от частоты электрического поля в диапазоне 100 Гц – 100 кГц не имеет максимума. Предполагаемый максимум, видимо, сдвинут в область частот ниже 0,1 кГц. Частотные зависимости компонент диэлектрической проницаемости ЭРЖ на основе гидратированных оксидов хрома также подчиняются уравнению (2). При этом значение f_r для них, согласно (2), должно находиться в пределах 50–80 Гц. Показатель α для ЭРЖ на основе оксидов хрома несколько ниже, чем для жидкостей на основе оксидов алюминия, он укладывается в диапазон 0,4–0,5, спектр частот релаксации чуть уже.

Результаты ИК спектроскопического исследования свидетельствуют о том, что во всех изученных наполнителях присутствует вода в виде молекул H₂O, образуя прочные водородные связи с ОН-группами.

Однако на примере образца № 10, где присутствует только такая вода, видно, что ее наличие не приводит к активации частиц наполнителя по аналогии с гидратированным оксидом алюминия в форме псевдобемита. Данный факт может быть связан с разной поляризуемостью водородной связи в молекулах неструктурной воды, влияющей на протонную проводимость под действием электрического поля. Это связано с различным электростатическим полем катионов, определяемым валентностью, ионным радиусом и электронной структурой. В гидратированных оксидах хрома, в отличие от гидратированных оксидов алюминия, активатором являются, по всей видимости, только адсорбированные молекулы H₂O, имеющие непрочные водородные связи, легко подвергающиеся диссоциации в электрическом поле. Такой тип воды в значительном количестве присутствует в образцах № 7, 8 и 9. С уменьшением ее содержания в наполнителях их ЭР-активность снижается.

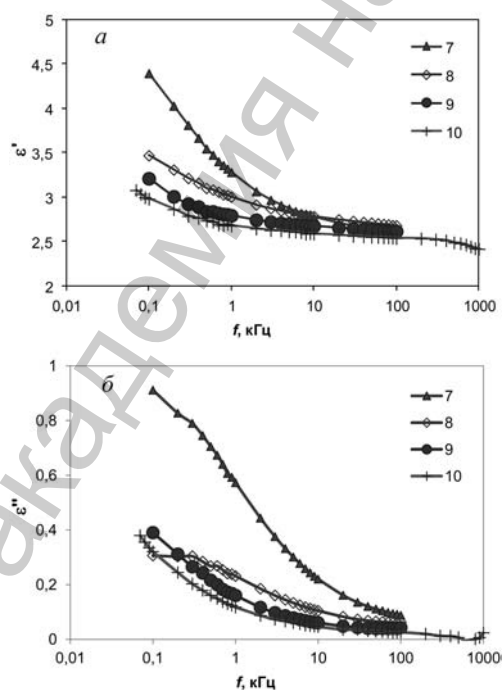


Рис. 4. Зависимость действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости жидкостей на основе гидратированных оксидов хрома от частоты электрического поля: 7–10 – ЭРЖ на основе образцов № 7–10 соответственно

Более прочная связь катионов хрома с молекулами воды по сравнению с катионами алюминия обуславливает также более низкую частоту релаксации ЭРЖ на основе гидратированных оксидов хрома и небольшую плотность тока даже при высокой напряженности электрического поля. Показано (рис. 5), что дополнительная активация путем нагревания жидкостей приводит к увеличению степени протолитической диссоциации молекул H_2O в электрическом поле и, соответственно, повышению ЭР-активности жидкостей на основе Cr_2O_3 .

На рис. 5 представлены зависимости относительного предельного напряжения сдвига $\tau_{0отн}$ и плотности тока j в ячейке от температуры для ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома при напряженности электрического поля 2,5 кВ/мм. Зависимости $\tau_{0отн}(t)$ для ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия (кривые 2, 5) имеют экстремальный характер. Наибольшие значения

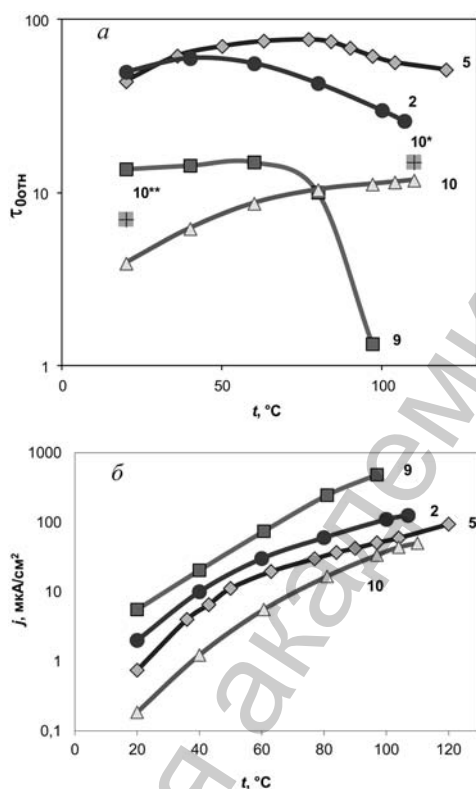


Рис. 5. ЭР-активность $\tau_{0отн}$ жидкостей на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома в диапазоне температур 20–120 °С; $E = 2,5$ кВ/мм: 2 – жидкость на основе образца № 2, 5 – № 5, 9 – № 9, 10 – № 10; а – зависимость относительного предельного напряжения сдвига от температуры; б – зависимость плотности тока от температуры

чтения $\tau_{0отн}$ проявила ЭРЖ на основе образца № 5, для нее наблюдается рост $\tau_{0отн}$ вплоть до 80 °С, затем значения $\tau_{0отн}$ снижаются, но и при максимальной температуре (120 °С) они остаются выше, чем при комнатной температуре. На зависимости $\tau_{0отн}(t)$ для ЭРЖ на основе образца № 2 максимум сдвинут в область более низких температур (40–50 °С), значения $\tau_{0отн}$ при 110 °С ниже, чем при комнатной температуре. Это связано с высокими значениями плотности тока (рис. 5, б, кривая 2) при повышенных температурах. При нагреве ЭРЖ на основе образца № 9 до 60 °С, значения $\tau_{0отн}$ начинают резко падать. Аналогичное поведение присуще ЭРЖ на основе большинства водосодержащих наполнителей, например, диатомита [10]. Интерес вызывает поведение ЭРЖ на основе образца № 10 при нагревании. При комнатной температуре ЭР-активность образца низкая, $\tau_{0отн} = 4$ (проводимость близка к нулю). Выдерживание ЭРЖ на основе образца № 10 при температуре 110 °С и напряженности 2,0 кВ/мм в течение 30–40 мин привело к еще большей активации наполнителя и увеличению значений $\tau_{0отн}$ в 1,3 раза (точка 10* на рис. 5). Повторное исследование ЭРЖ на основе образца № 13 при комнатной температуре (после охлаждения) показало увеличение значений $\tau_{0отн}$ в 1,7 раза (точка 10** на рис. 5).

Заключение. На основании исследования реологических и электрофизических характеристик ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома можно сделать следующие выводы.

1. Активатором ЭР-эффекта являются неструктурные молекулы воды, входящие в состав наполнителя. При воздействии электрического поля такие молекулы подвергаются протолитической диссоциации с образованием Н-протонов и ОН-групп, что приводит к разделению зарядов и накоплению их на поверхности наполнителя и обуславливает протонный характер поверхностной проводимости частиц дисперсной фазы.

2. Для каждого значения напряженности электрического поля существует диапазон плотности тока, за пределами которого значения $\tau_{\text{отн}}$ ЭРЖ снижаются. Для ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия при $E > 1,5$ кВ/мм оптимальный диапазон j 0,5–1,2 мкА/см².

3. При комнатной температуре наибольшие значения относительного напряжения сдвига $\tau_{\text{отн}}$ наблюдаются у жидкостей на основе гидратированного оксида алюминия в форме псевдобемита благодаря наличию в его составе неструктурных межслоевых молекул воды, имеющих прочные водородные связи. Экспериментально показано, что такие молекулы обладают термической устойчивостью, обеспечивая высокие показатели ЭР-активности наполнителя вплоть до 120 °С.

4. ЭРЖ на основе гидратированных оксидов алюминия, содержащие пептизированные образцы, отличаются высокими значениями плотности тока (более 5 мкА/см² даже при $E < 1$ кВ/мм) и диэлектрической проницаемости (3,7–4,4 в диапазоне частот 60–300 Гц), что является ограничивающим фактором для приложения напряженностей электрического поля свыше 1,5 кВ/мм.

5. При комнатной температуре активатором водосодержащих оксидов хрома является неструктурная вода в форме молекул H₂O, адсорбированных на поверхности частиц. Удаление данного типа воды приводит к снижению ЭР-активности наполнителей при комнатной температуре. Установлено, что одновременное воздействие температуры и электрического поля приводит к дополнительной активации наполнителей на основе гидратированных оксидов хрома за счет диссоциации неструктурных молекул воды, имеющих прочные водородные связи и образования дополнительных подвижных носителей заряда H⁺.

6. ЭРЖ, имеющие меньшие значения частоты диэлектрической релаксации, выдерживают большие напряженности электрического поля, что позволяет достичь больших значений $\tau_{\text{отн}}$. Так, если частота релаксации ЭРЖ ниже 3 кГц, то становится возможным приложение электрического поля напряженностью 1,7–2,3 кВ/мм, если она ниже 1 кГц, то ЭРЖ выдерживают напряженности 2,7–3 кВ/мм.

Результаты экспериментального исследования в широком температурном интервале (20–120 °С) реологических и электрофизических свойств ЭРЖ позволяют оптимизировать химический, фазовый, дисперсный состав наполнителей жидкостей для различных технологий и устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т10Р-045).

Литература

1. *Hao T.* // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 97. P. 1–35.
2. *Block H., Kelly J. P., Qin A., Watson T.* // *Langmuir*. 1990. Vol. 6. P. 6–14.
3. *Filisko F. E.* // *Electrorheological fluids: mechanics, properties, structure, technology and applications (Proceedings of the 3rd International Conference on Electro-Rheological Fluids, October 15–16, 1991, Carbondale, Illinois, USA)* / ed. by R. Tao. 1991. P. 116–128.
4. *Hao T., Kawai A., Ikazaki F.* // *Langmuir*. 1998. Vol. 14, N 5. P. 1256–1262.
5. *Ikazaki F., Kawai A., Uchida K.* et al. // *J. of Physics D: Applied Physics*. 1998. Vol. 31. P. 336–347.
6. *Коробко Е. В., Ещенко Л. С., Бедик Н. А., Жук Г. М.* // *Коллоидный журн.* 2007. Т. 69, № 2. С. 201–205.
7. Патент № 10460 ВУ / Е. В. Коробко, Л. С. Ещенко, Н. А. Бедик, Г. М. Жук, В. К. Глеб.
8. Патент № 11958 ВУ / Е. В. Коробко, Л. С. Ещенко, Н. А. Бедик.
9. *Ещенко Л. С., Коробко Е. В., Бедик Н. А.* // *Инженерно-физический журн.* 2009. Т. 82, № 4. С. 745–750.
10. *Korobko E. V., Eshenko L. S., Bedik N. A.* // *J. of Physics: Conference Series*. 2009. Vol. 149. 012018.
11. *Соколов Н. Д., Вайнштейн Б. К., Озеров Р. П.* *Водородная связь*. М., 1964.

E. V. KOROBKO, N. A. BEDZIK, M. A. ZHURAUSKI, Z. A. NOVIKOVA

INVESTIGATION OF ELECTORRHEOLOGICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF FLUIDS ON THE BASIS OF HYDRATED METAL OXIDES

Summary

A comparative investigation of rheological and electrophysical characteristics of electrorheological fluids on a basis of hydrated aluminium and chromium oxides has shown, that the fluids having smaller values of a dielectric relaxation frequency, show bigger increase of shear stress in the electric field. It is established, that non-structural molecules of water available in filler are the activator of electrorheological effect in such media. Under the electric field influence molecules of water are exposed to protolytic dissociation with formation of protons and OH-groups that results in separation of charges, their accumulation on filler surface and causes proton character of superficial conductivity of dispersed phase particles. For fluids on a basis of hydrated aluminium oxide with concentration of a dispersed phase 20 mas. % the increase of shear stress almost by 350 times is reached under electric field strength 2.5 kV/mm.

УДК 537.621.4:537.622.6

К. И. ЯНУШКЕВИЧ¹, В. Г. ГУРТОВОЙ¹, А. У. ШЕЛЕГ¹,
С. Н. МУСТАФАЕВА², Э. М. КЕРИМОВА²

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $TlFe_{1-x}Ga_xS_2$

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

²Институт физики Национальной академии наук Азербайджана

(Поступила в редакцию 13.02.2013)

Приведены результаты исследования магнитной восприимчивости и удельной намагниченности соединений $TlFeS_2$, $TlGaS_2$ и твердых растворов на их основе в зависимости от температуры и состава. Из характера температурной зависимости удельной магнитной восприимчивости и ее величины следует, что соединение $TlFeS_2$ находится в парамагнитном состоянии при комнатной температуре, в то время как $TlGaS_2$ проявляет типичное диамагнитное состояние. На кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости $TlFeS_2$ обнаружены аномалии, свидетельствующие о фазовых превращениях в этом соединении. Установлено, что увеличение содержания катионов галлия в твердых растворах $TlFe_{1-x}Ga_xS_2$ приводит к уменьшению удельной намагниченности и увеличению различия в температурах Кюри–Вейсса.

Введение. Известно, что тройные соединения $TlGaS_2$ и $TlFeS_2$ кристаллизуются в моноклинную кристаллическую структуру: пр. гр. $C2/m$ с параметрами элементарной ячейки $a = 11,636 \text{ \AA}$; $b = 5,304 \text{ \AA}$; $c = 6,799 \text{ \AA}$; $\beta = 116,7^\circ$ для $TlFeS_2$ [1] и $a = 10,299 \text{ \AA}$; $b = 10,284 \text{ \AA}$; $c = 15,175 \text{ \AA}$; $\beta = 99,603^\circ$ для $TlGaS_2$ [2]. Имеется несколько работ, посвященных исследованиям магнитных свойств соединения $TlFeS_2$ [3–6], однако их авторы не пришли к общему заключению о характере магнитного обменного взаимодействия в нем. В [3; 4] показано, что кристаллы $TlFeS_2$ при низких температурах могут обладать слабым магнитным упорядочением, близким к квазиодномерному вследствие наличия слоистой кристаллической структуры. Авторы этих работ пришли к выводу, что соединение $TlFeS_2$ является квазиодномерным антиферромагнетиком с двумя температурами Нееля, характеризующими соответственно дальний и ближний порядок. В [5] на кривой $\chi^{-1} = f(T)$ для $TlFeS_2$ обнаружена аномалия при $T \approx 8 \text{ K}$ и широкий минимум при $T = 196 \text{ K}$. В [6] температура Нееля получилась равной $\sim 10 \text{ K}$, ниже которой, как утверждают авторы, наблюдается трехмерное антиферромагнитное упорядочение,

а в парамагнитной области имеется широкий максимум при температуре ~ 200 К, выше которой, как интерпретирует этот результат автор работы [4], отсутствует квазиодномерное антиферромагнитное упорядочение.

Представляет значительный интерес уточнить влияние температуры на магнитное упорядочение в соединении TlFeS_2 , а также выяснить влияние состава на магнитные характеристики твердых растворов $\text{TlFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$. Поэтому цель данной работы – изучение температурных зависимостей удельной намагниченности и магнитной восприимчивости соединений TlGaS_2 и TlFeS_2 и твердых растворов на их основе.

Материалы и методы исследования. Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости (χ) и удельной намагниченности (σ) исследованы методом неразрушающего контроля на порошковых образцах [7; 8]. Использовано магнитное поле электромагнита с магнитной индукцией в пространстве расположения образца между полюсными наконечниками $B = 0,86$ Т. Чувствительность установки к определению величины магнитной восприимчивости составляет 10^{-11} м³/кг при массе образца $\sim 2-3$ г, а к измерению удельной намагниченности – $0,005$ А·м²/кг при массе ферромагнитного образца $\sim 0,003$ г. Термостат установки позволяет измерять зависимости $\chi = f(T)$ и $\sigma = f(T)$ в условиях непрерывного режима измерений в диапазоне температур 77–1400 К. Для сохранения исследуемых составов от разрушения при воздействии высоких температур измерения проведены в условиях вакуума в интервале температур 78–350 К.

Результаты и их обсуждение. Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной величины магнитной восприимчивости (вставка) соединения TlGaS_2 приведены на рис. 1. Температурные зависимости $\sigma = f(T)$ и $10^{-2}/\chi = f(T)$ указывают на наличие диамагнитного состояния у соединения TlGaS_2 : образец выталкивается из магнитного поля, величины удельной намагниченности

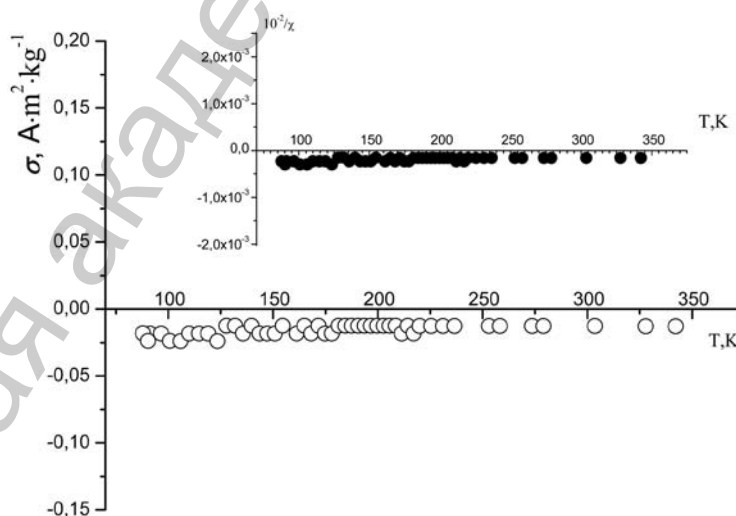


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости (вставка) соединения TlGaS_2

и магнитной восприимчивости обладают отрицательными значениями. В пределах ошибки измерений магнитная восприимчивость соединения TlGaS_2 заключена в интервале значений от $-2,27 \cdot 10^{-4}$ до $-1,60 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости соединения TlFeS_2 . Зависимости $\sigma = f(T)$ нагрева, охлаждения и повторного нагрева в интервале температур 78–350 К указывают на возможность существования магнитного фазового перехода «слабый магнитный порядок – магнитный беспорядок» при $T \approx 170$ К. Такие зависимости и величины удельной намагниченности характерны для суперпарамагнитного состояния. Это подтверждает и температурная зависимость $10^{-2}/\chi = f(T)$ экстраполяцией линейного участка $T_M \leq T \leq T_{St}$ удельной магнитной восприимчивости в нулевое положение осей координат и положительная температура Кюри–Вейсса порядка 100 К. При температурах выше температуры структурного фазового превращения $T_{St} > 247$ К магнитная восприимчивость неизменна, что свидетельствует о присутствии состояния парамагнетизма Паули.

В области температур $T < T_M = 170$ К зависимости $\sigma = f(T)$ и $10^{-2}/\chi = f(T)$ указывают на состояние слабого магнитного упорядочения соединения TlFeS_2 . При этом удельная намагниченность в диапазоне 78–170 К изменяется более чем в три раза, а экстраполяция обратной магнитной восприимчивости зависимости $10^{-2}/\chi = f(T)$ пересекает ось температур в положительной области её значений (~100 К). Этот экспериментальный факт согласуется с результатами работ [9; 10]. Ход зависимости $10^{-2}/\chi = f(T)$ указывает на высокую вероятность присутствия антиферромагнитной составляющей магнитного упорядочения в области 78–130 К с температурой Нееля $T_X = T_N \approx 130$ К. Изменение хода температурных за-

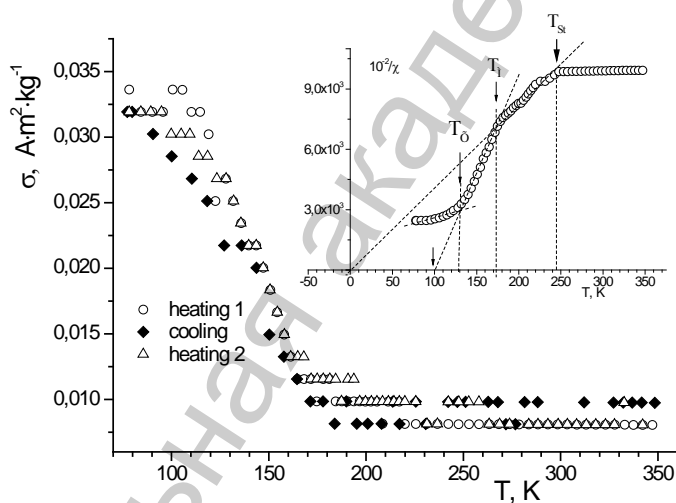


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости (вставка) соединения TlFeS_2

висимостей $\sigma = f(T)$ и $10^{-2}/\chi = f(T)$ соединения TlFeS_2 в области температур 78–130 К в магнитном поле 0,86 Тесла устойчиво повторяется при повторных измерениях в режиме «нагревание–охлаждение–нагревание». В целом, это характерно и для всего интервала температур 78–350 К исследования магнитных характеристик соединения TlFeS_2 и твердых растворов на его основе. При определении результирующего магнитного момента TlFeS_2 и твердых растворов по величине удельной намагниченности вблизи температур жидкого азота с использованием выражения

$$\mu_r = \frac{\sigma M}{(1-x)N_A \mu_B} \mu_B,$$

где μ_r – результирующий магнитный момент; σ – удельная намагниченность; M – молярная масса; N_A – число Авогадро; μ_B – величина магнетона Бора; x – концентрация галлия в твердом растворе. Для TlFeS_2 получено значение $\mu_B \approx 2 \cdot 10^{-3} \mu_B$. Величины результирующего магнитного момента такого порядка свойственны как для суперпарамагнитного, так и слабо раскомпенсированного антиферромагнитного состояния, когда сильно экранируются в парамагнитной, либо значительно удалены друг от друга в диамагнитной матрице небольшие объемы с магнитным упорядочением, так и для двухфазного магнитного состояния [9; 11; 12]. В твердых растворах величина результирующего магнитного момента уменьшается до значения $1 \cdot 10^{-3} \mu_B$ у состава $\text{TlFe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{S}_2$.

Результаты измерения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{TlFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ($x = 0,05$ и $x = 0,1$) представлены на рис. 3 и 4.

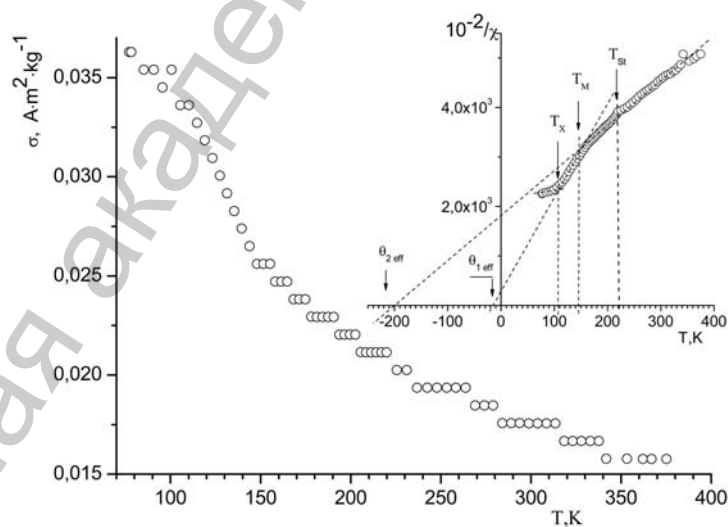


Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости (вставка) твердого раствора $\text{TlFe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{S}_2$

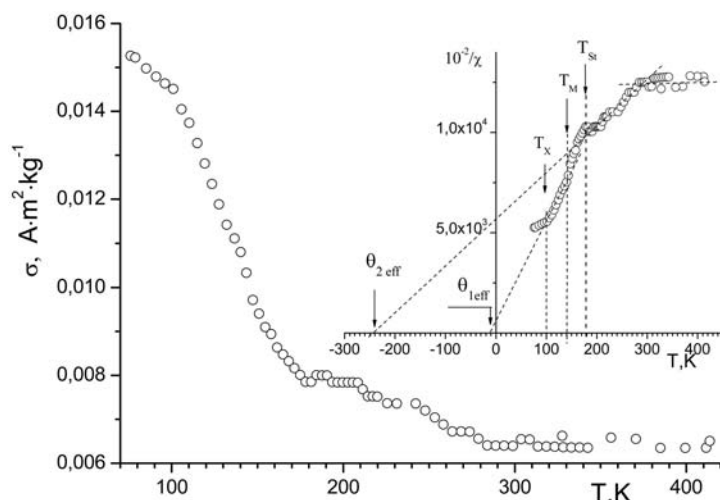


Рис. 4. Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости (вставка) твердого раствора $\text{TlFe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{S}_2$

Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(T)$ и обратной величины магнитной восприимчивости $10^{-2}/\chi = f(T)$ твердых растворов $\text{TlFe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{S}_2$, $\text{TlFe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{S}_2$ также убедительно демонстрируют немонотонное изменение этих величин в интервале температур 77–350 К. При этом особо выделяются две области с различным спиновым распределением электронов в твердом растворе $\text{TlFe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{S}_2$, указывающих на уменьшение намагниченности в магнитном поле с индукцией 0,86 Тесла от $\sigma \approx 0,035 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при температурах вблизи температуры жидкого азота до $\sigma \approx 0,025 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при $T \approx 115 \text{ K}$ и до $\sigma \approx 0,016 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при комнатных температурах (рис. 3).

Твердый раствор с концентрацией галлия $x = 0,05$ в области температур $T_1 \leq T \leq T_2$ ($T_1 \approx 108 \text{ K}$, $T_2 = 165 \text{ K}$) характеризуется температурой Кюри–Вейсса $\theta_{1\text{eff}} \approx |-45| \text{ K}$. Температурная область 200–350 К обладает более высокой по абсолютному значению парамагнитной температурой $\theta_{2\text{eff}} \approx |-220| \text{ K}$. Отрицательные значения температуры Кюри–Вейсса однозначно указывают на знак обменных взаимодействий и на возможность наличия антиферромагнитного упорядочения в твердых растворах при замещении ионов железа ионами галлия.

Увеличение содержания катионов галлия в твердых растворах системы $\text{TlFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ до 10 % приводит к уменьшению удельной намагниченности (рис. 4). На температурных зависимостях $\sigma = f(T)$ и $10^{-2}/\chi = f(T)$ твердого раствора $\text{TlFe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{S}_2$ нелинейные изменения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости проявляются в более широком интервале температур. Увеличивается также различие в температурах Кюри–Вейсса $\Delta\theta$, ответственных за энергетическое распределение электронов в конкретных температурных интервалах. Из зависимости $10^{-2}/\chi = f(T)$ твердого раствора $\text{TlFe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{S}_2$ следует, что, несмотря на уменьшение удельной намагниченности и ослабление высокотемпературной ($T \geq 200 \text{ K}$)

составляющей обменных магнитных взаимодействий (θ_{2eff} смещается в сторону больших отрицательных значений температур), низкотемпературная составляющая магнитного упорядочения в твердых растворах остается неизменной. На это указывает практически неизменная по абсолютному значению величина температуры Кюри–Вейсса в твердых растворах с концентрацией галлия $x = 0,05$ и $x = 0,1$ ($\theta_{1eff} \approx |-15|$ К). Зависимости $10^{-2}/\chi = f(T)$ позволяют сделать вывод, что высока вероятность проявления ферромагнитного состояния в твердых растворах $TiFe_{1-x}Ga_xS_2$.

Оценка величин эффективного магнитного момента на ионах железа в $TiFeS_2$, $TiFe_{0,95}Ga_{0,05}S_2$ и $TiFe_{0,9}Ga_{0,1}S_2$ по результатам изучения температурных зависимостей магнитной восприимчивости $10^{-2}/\chi = f(T)$ с использованием выражения $\mu_{eff} = 2,83\sqrt{CM}\mu_B$, где μ_{eff} – эффективный магнитный момент; C – постоянная Кюри; M – молярная масса; μ_B – величина магнетона Бора, дает значение $\mu_{eff} \approx 5,09 \mu_B$ только для Fe^{2+} в составе $TiFeS_2$. Для твердых растворов $TiFe_{0,95}Ga_{0,05}S_2$ и $TiFe_{0,9}Ga_{0,1}S_2$ величина μ_{eff} несколько выше. Этот факт, прежде всего, указывает на отклонение от закона Кюри–Вейсса и на необходимость проведения исследований кристаллической и магнитной анизотропии, как это сделано в [13] для халькогенидных твердых растворов $Fe_{0,5}TiS_{2-x}Se_x$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $10^{-2}/\chi = f(T)$ $TiFeS_2$ и твердых растворов $TiFe_{0,95}Ga_{0,05}S_2$, $TiFe_{0,9}Ga_{0,1}S_2$ наглядно демонстрируют, что замещение ионов железа на ионы галлия приводит не только к уменьшению удельной намагниченности, а также к уменьшению температур магнитных (T_X , T_M) от ~ 130 до 100 К и от ~ 175 до 140 К соответственно, и структурного (T_{st}) от ~ 220 до 180 К фазовых превращений.

Заключение. Изучены температурные зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости сульфидов $TiGaS_2$, $TiFeS_2$, а также твердых растворов $TiFe_{0,95}Ga_{0,05}S_2$, $TiFe_{0,9}Ga_{0,1}S_2$. Установлено, что соединение $TiGaS_2$ в диапазоне температур 78 – 350 К обладает диамагнитными свойствами с удельной магнитной восприимчивостью в интервале значений $-2,27 \cdot 10^{-4} \leq \chi \leq -1,60 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$.

Показано, что $TiFeS_2$ и твердые растворы $TiFe_{0,95}Ga_{0,05}S_2$, $TiFe_{0,9}Ga_{0,1}S_2$ при низких температурах обладают магнитным моментом малой величины $10^{-3} \leq \mu_r \leq 2 \cdot 10^{-3} \mu_B$, вероятнее всего, по причине ферромагнитной природы наличия намагниченности. В исследуемых составах выявлены фазовые превращения, приводящие к изменению величины удельной намагниченности вследствие перераспределения обменных магнитных взаимодействий в интервале температур 78 – 350 К при катионном замещении.

Установлено, что замещение ионов железа на ионы галлия приводит к уменьшению удельной намагниченности, а также к уменьшению температур магнитных (T_X , T_M) и структурного (T_{st}) фазовых превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф11-031).

Литература

1. Klepp K., Boller H. // Monatshefte für Chemie. 1979. Vol. 110. P. 1045.
2. Delgado G. E., Mora A. J., Perez F. V., Gonzalez J. // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2007. Vol. 391. P. 385.
3. Керимова Э. М., Валиев Р. Г., Сеидов Мир-Гасан Ю. и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. междунар. науч. конф. ФТТ-2009. Минск, 2009. Т. 2. С. 130.
4. Валиев Р. Г. // ФТП. 2011. Т. 45, № 2. С. 162.
5. Seidov Z., Krug von Nidda H. A., Hemberger J. et al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 65, N 1. P. 014433.
6. Aldzhanov M. A., Guseinov N. G., Sultanov G. D., Nadzafzade M. D. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. Vol. 159. K107.
7. Чечерников В. И. Магнитные измерения. М., 1969. – 387 с.
8. Янушкевич К. И. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. МВИ. МИ 3128-2009, НИИ ТЗИ, БелГИМ. Минск, 2009. – 19 с.
9. Янушкевич К. И., Викторов И. А., Боднаръ И. В. // ФТТ. 2009. Т. 51, № 1. С. 104.
10. Мустафаева С. Н. // Тр. Междунар. конф. «Fizika-2005». Баку, 2005. С. 384–387.
11. Борухович А. С. Физика материалов и структур сверхпроводящей и полупроводниковой спиновой электроники. Екатеринбург, 2004. – 175 с.
12. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения / пер. с японского А. И. Леонова. М., 1987. – 419 с.
13. Баранов Н. В., Плещев В. Г., Шерокалова Е. М. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53, № 4. С. 654.

*K. I. YANUSHKEVICH, V. G. HURTAVY, A. U. SHELEG, S. N. MUSTAFAEVA,
E. M. KERIMOVA*

MAGNETIC INTERACTION PARTICULARITIES OF $\text{TlFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ SOLID SOLUTIONS

Summary

The results of the magnetic susceptibility and magnetization study of the compounds TlFeS_2 and Tl-GaS_2 and based on them solid solutions, depending on the temperature and composition, are given. From the magnetic susceptibility temperature dependence and its value is succeeded, that TlFeS_2 is in the paramagnetic state, while TlGaS_2 shows typical diamagnetic properties. The anomalies on magnetic susceptibility temperature dependence detect that TlFeS_2 compound show a phase transitions. An increase in gallium cation content in $\text{TlFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ solid solutions reduces the specific magnetization and increases the difference in the Curie-Weiss effective temperatures.

УДК 544.77

*Н. В. ЯКОВЕЦ, Н. П. КРУТЬКО, О. Н. ОПАНАСЕНКО***ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА АГРЕГАТИВНУЮ И КИНЕТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ
НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 24.04.2013)*

Изучено влияние азотсодержащих и оксиэтилированных поверхностно-активных веществ разного химического строения на агрегативную и кинетическую устойчивость нефтяных дисперсных систем. Установлено, что наиболее эффективным диспергирующим агентом и ингибитором флокуляции является поверхностно-активное вещество, которое способно проявлять синергетический эффект за счет высокой молекулярной массы, разветвленного химического строения и наличия в его структуре одновременно реакционноспособных амино- и оксиэтилированных групп.

При эксплуатации нефтяного оборудования на рабочих поверхностях появляются отложения твердых высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), которые обладают высокой склонностью к межмолекулярным взаимодействиям и ассоциации. В результате протекания процессов флокуляции и седиментации они часто осаждаются из тяжелых нефтяных фракций, что приводит к негативным последствиям и нерациональному их использованию.

В связи с этим устойчивость нефтяных дисперсных систем (НДС) имеет большое практическое значение и зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются концентрация и химическая природа дисперсной фазы, количественное соотношение смол и углеводородов различных групп в дисперсионной среде. Потеря агрегативной устойчивости приводит к потере кинетической устойчивости. На практике, в одних случаях, требуется повышать кинетическую устойчивость НДС, т. е. их однородность и неизменность во времени (хранение сырья и нефтепродуктов, снижение коксоотложений при нагреве сырья и др.), в других случаях, необходимо выделить одну фазу и создать плоскую поверхность раздела фаз, чтобы понизить кинетическую устойчивость (процессы обезвоживания нефти, деасфальтизации, селективной очистки, получения кокса как целевого продукта, отделение шлама и др.) [1].

В настоящее время в нефтяной отрасли очень актуальным является поиск способов, которые помогли бы сократить накопление отложений САВ на стенках технологического оборудования. В этом направлении наиболее эффективно хи-

мическое модифицирование НДС, которое заключается в использовании диспергирующих агентов и/или ингибиторов флокуляции в среде ароматических растворителей (бензола, толуола, о-, м-, п-ксилола, дизельного топлива). Диспергирующие агенты окружают соседние асфальтеновые молекулы, образуя стерические коллоиды, подобно природным смолам, которые действуют в нефти как пептизаторы для асфальтеновых частиц и могут быть использованы для того, чтобы контролировать осаждение асфальтенов на разных стадиях [2; 3].

Так, в работе [4] изучено влияние нефтяных смол на устойчивость дисперсий асфальтенов гудрона арланской нефти в н-гептане и установлено, что смолы повышают удерживающую способность н-гептана, сужают спектр размера частиц и сдвигают его в область тонкодисперсных систем. С целью повышения устойчивости НДС в ряде работ предпринимались попытки использовать такие реагенты, как алкилбензолсульфоновые кислоты, блок-сополимер акриламида и акриловой кислоты, смесь фенольных смол, производное полиоксиалкиламина [5], амиды и эфиры длинноцепочечных жирных кислот [6], холановые и нафтенновые кислоты, спирты различного строения (2-этил-1-гексанол, 1-октанол, бензиловый спирт), гексиламин [7], ПАВ на основе этоксилированных алкилфенолов [8] и др. Но по сей день проблема регулирования устойчивости НДС и выбора эффективных ингибиторов асфальтенового осаждения остается нерешенной и малоизученной.

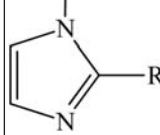
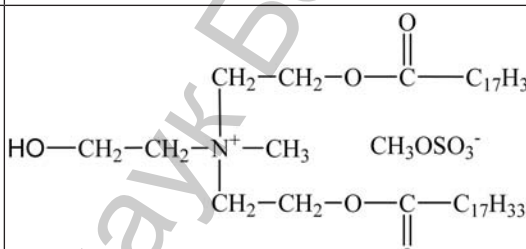
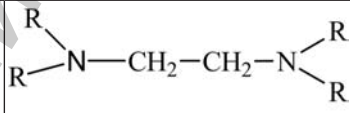
Цель работы – определить влияние азотсодержащих и оксиэтилированных ПАВ разного химического строения на процессы флокуляции и седиментации модельных нефтяных дисперсных систем.

Экспериментальная часть.

Объекты исследования. В данной работе использовались порошкообразные САВ, выделенные по методу Гольде из нефтяного битума марки БНК-90/30 геля-типа. Групповой химический состав САВ составил 65,2 масс. % асфальтенов и 34,8 масс. % смол. Элементный анализ показал наличие в составе САВ следующих атомов (масс. %): 71,33 С; 7,00 Н; 2,68 N; 2,77 S; 16,22 O + металлы. Методом ИК спектроскопии установлено, что для САВ наблюдаются характеристические полосы поглощения с волновыми числами 803, 877 и 3042 см^{-1} , которые характеризуют деформационные внеплоскостные колебания группы =С–Н, характерные для колец в ароматических соединениях. Доказательством наличия поликонденсированного ядра в молекулах асфальтенов служит полоса 1596 см^{-1} , которая представляет валентные колебания, отвечающие за –С=C– связи в ароматическом кольце. Присутствие алифатических цепочек фиксируется по деформационным (728, 1374 и 1454 см^{-1}) и валентным (2850 и 2921 см^{-1}) колебаниям групп –CH₃ и –CH₂–. О наличии гетероатомов S и O свидетельствуют полосы поглощения с волновыми числами 1027 и 1699 см^{-1} , характеризующие валентные колебания сульфоксидной группы –S=O и карбонильной группы –C=O соответственно [9].

Для модифицирования САВ применяли азотсодержащие и оксиэтилированные ПАВ разного химического строения (табл. 1). Три исследуемых ПАВ (ОПДА, АИПА, ЭЧАС) являются катионными по химической природе, а остальные – неионогенными, с разным содержанием оксиэтилированных (ОЭ) групп.

Т а б л и ц а 1. Используемые для исследований коммерческие ПАВ

Химическое название и сокращенные обозначения ПАВ	Формула ПАВ
Октадецилпропилендиамин (ОПДА)	$C_{18}H_{37}-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
Алкиламидаимидазополиамин (АИПА)	$\left[(CH_2)_2-NH \right]_n \left[(CH_2)_3-NH \right]_m -H$ 
Метил-бис-(олеилэтил)-2-гидроксиэтиламмоний метосульфат (ЭЧАС)	
Оксиэтилированный алкилдиамин (ОЭ)-АДА	$R-NH-C_3H_6-NH-(C_2H_4O)_n-H$ $R = C_{12}H_{25}-C_{18}H_{37}, n = 3-6 \text{ моль}$
Оксиэтилированный бутиловый эфир кокосового жирного спирта (ОЭ)-БЭКС	$R-O-(C_2H_4O)_n-C_4H_9$ $R = C_{12}H_{25}-C_{18}H_{37}, n = 10 \text{ моль}$
Этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол (ОЭ-ОП)-ЭДА	 $R = (C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_mH$ $n = 16 \text{ моль}, m = 19 \text{ моль}$

В качестве объектов исследования при определении точки онсет (точки начала флокуляции асфальтенов) использовали истинные растворы САВ в толуоле (ч. д. а.) с концентрацией 0,2 масс. %, а содержание ПАВ – 0,002 масс. %. Для оценки кинетической устойчивости НДС применяли разбавленные суспензии САВ ($c_{\text{мас}} = 0,5 \%$) в смеси н-гексан/толуол с соотношением 10 : 1, в которые был добавлен 1 масс. % исследуемого ПАВ, так как концентрационная область частиц дисперсной фазы до 1 масс. % соответствует зоне свободного (нестесненного) осаждения.

Методы исследования. Для определения влияния ПАВ на агрегативную устойчивость НДС изучали процесс агрегации частиц асфальтенов с образованием флокул из двух и более частиц. В современной лабораторной практике все большее распространение получает моделирование характерных для нефтяного пласта ситуаций путем варьирования свойств растворителя асфальтенов: постепенное увеличение количества н-алкана-осадителя в бинарном модельном растворителе толуол/н-алкан позволяет успешно воспроизводить экспериментальные наблю-

дения потери агрегативной устойчивости нефти. Для этого определяют точку онсет – минимальное количество компонента-осадителя, соответствующее началу осаждения асфальтенов из раствора n-алканом при 20 °С, что отмечается на основании отклонения изменений значений оптической плотности от линейного поведения [10].

Для определения точки онсет использовали метод, который заключается в регистрации изменений оптических плотностей растворов САВ на фиксированной длине волны видимой области спектра (750 нм) по мере увеличения количества осадителя (n-гексана, х. ч.) в системе при титровании. Оптические плотности растворов измеряли с использованием колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2МП (предел допускаемого значения основной абсолютной погрешности 1 %, спектральный рабочий диапазон 315–980 нм, пределы измерения оптической плотности от 0 до 2). Для работы использовали прямоугольные кюветы с рабочей длиной 5 мм и объемом 2,3 мл. Исходный объем титруемых растворов САВ в колбе составлял 10 мл.

Седиментационные исследования были проведены при 20 ± 1 °С на приборе «Процессор-тензиометр K100 МК 2» фирмы Kruss (Германия) с использованием программного обеспечения LabDesk™. По полученным экспериментальным данным были построены интегральные и дифференциальные кривые распределения ассоциатов частиц САВ по размерам, определены скорости и константы седиментации, значения эквивалентных минимальных и максимальных радиусов ассоциатов САВ [11–13].

Результаты и их обсуждение. Как видно из графиков, приведенных на рис. 1, по мере добавления n-гексана оптическая плотность исходной системы, в которой дисперсную фазу составляли коллоидные частицы асфальтенов, падает вследствие флуктуации концентрации и разбавления системы, а при достижении точки онсет оптическая плотность начинает расти благодаря более интенсивному рассеянию света на вновь образованных из частиц асфальтенов ассоциатах (агрегатах, флокулах), которые характеризуются большим размером.

Согласно сведениям, приведенным в работе [14], при разбавлении дисперсионной среды парафиновыми углеводородами сольватная оболочка сжимается, что приводит к снижению толщины адсорбированного слоя вокруг частиц асфальтенов и при их столкновении – к коагуляции [15]. Асфальтены лиофильны по отношению к ароматическим углеводородам, а введение в систему ПАВ, растворимых в ароматических углеводородах и склонных к адсорбции на поверхности асфальтенов, способствует повышению толщины сольватных оболочек, что приводит к возрастанию расклинивающего давления, которое в совокупности с внешним давлением действует на частицы асфальтенов, стремясь их раздвинуть, оттолкнуть друг от друга, и, таким образом, предохраняет частицы от слипания [15–17].

Из рис. 1 и данных табл. 2 видно, что введение всех исследуемых ПАВ приводит к снижению оптической плотности НДС в точке онсет, а увеличение количе-

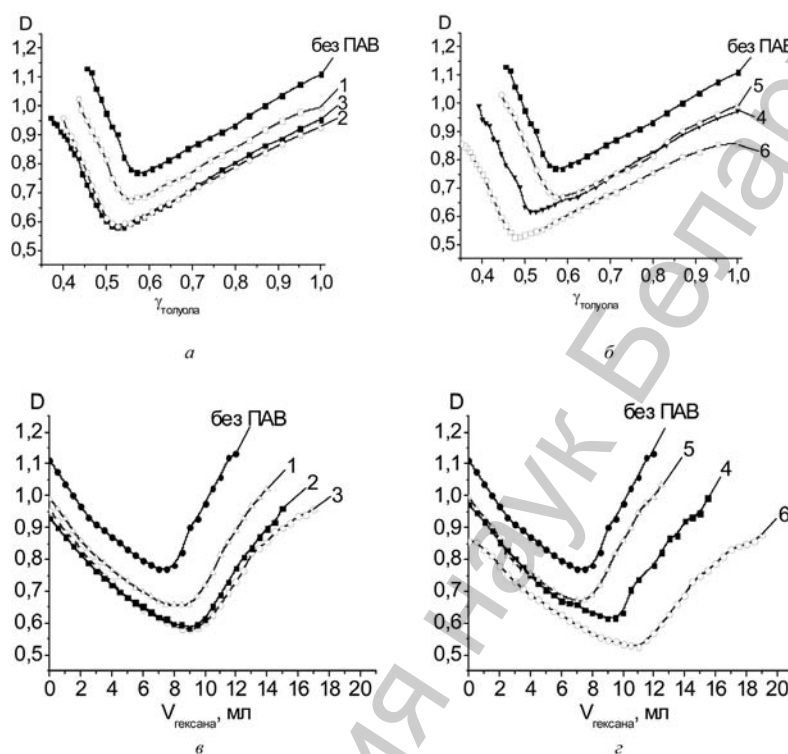


Рис. 1. Определение точки онсет по кривым оптической плотности растворов САВ – от мольной доли толуола (*а, б*); от объема н-гексана (*в, г*) в смесях растворителей толуол/н-гексан: 1 – САВ + ОПДА; 2 – САВ + АИПА; 3 – САВ + ЭЧАС; 4 – САВ + (ОЭ)-АДА; 5 – САВ + (ОЭ)-БЭКС; 6 – САВ + (ОЭ-ОП)-ЭДА

ства н-гексана свидетельствует о том, что все ПАВ, за исключением (ОЭ)-БЭКС, эффективно модифицируют поверхность дисперсных частиц, препятствуют их агрегированию и флокуляции. Более прочное закрепление на поверхности частиц САВ и создание более плотных защитных слоев характерно для ПАВ, которые содержат в составе молекул функциональные ОЭ и аминогруппы. Это подтверждается тем, что максимальная агрегативная устойчивость характерна для НДС, содержащей (ОЭ-ОП)-ЭДА, введение которого в 1,6 раза повышает объем осадителя, необходимого для достижения точки онсет, что обусловлено высокомолекулярной химической природой и разветвленной пространственной структурой этого ПАВ, гидрофильная часть которого представлена 2 аминогруппами и 64 ОЭ-группами, а гидрофобная часть – этиленовым фрагментом и группами окиси пропилена в цепи. В отличие от (ОЭ-ОП)-ЭДА, химическое строение (ОЭ)-БЭКС связано с наличием только полярных гидрофильных групп окиси этилена в цепи, что, по-видимому, приводит к более слабой адсорбции ПАВ на поверхности частиц асфальтенов, и поэтому (ОЭ)-БЭКС оказывается не достаточно эффективным для повышения агрегативной устойчивости НДС.

Т а б л и ц а 2. Влияние ПАВ на процесс флокуляции растворов САВ

Объект исследования	Оптическая плотность в точке онсет	Мольная доля растворителя в смеси в точке онсет		Объем осадителя в точке онсет, мл
		толуол	н-гексан	
САВ (без ПАВ)	0,77	0,59	0,41	7,03
САВ + ОПДА	0,66	0,57	0,43	8,63
САВ + АИПА	0,59	0,54	0,46	8,98
САВ + ЭЧАС	0,58	0,52	0,48	9,00
САВ + (ОЭ)-АДА	0,62	0,53	0,47	8,98
САВ + (ОЭ)-БЭКС	0,67	0,59	0,41	7,03
САВ + (ОЭ-ОП)-ЭДА	0,53	0,48	0,52	11,04

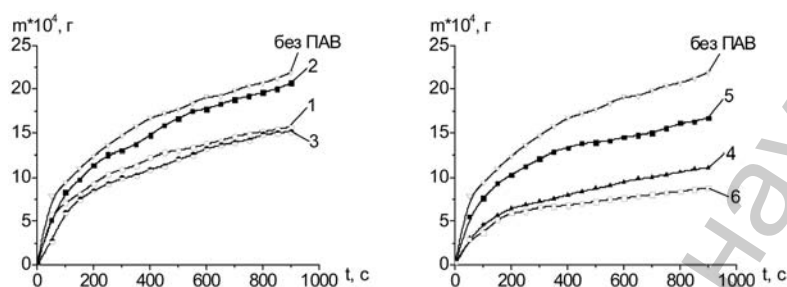


Рис. 2. Кинетические кривые седиментации суспензий САВ в смеси н-гексан/толуол с соотношением 10 : 1 в присутствии ПАВ: 1 – ОПДА; 2 – АИПА; 3 – ЭЧАС; 4 – (ОЭ)-АДА; 5 – (ОЭ)-БЭКС; 6 – (ОЭ-ОП)-ЭДА

Экспериментальные седиментационные кривые (рис. 2), которые иллюстрируют влияние исследуемых ПАВ на кинетическую устойчивость модельных НДС, имеют плавный ход, характерный для полидисперсных систем. ПАВ снижают скорость накопления осадка ассоциатов асфальтовых частиц на зонде, помещенном в суспензию, за счет образования адсорбционно-сольватного слоя у частиц дисперсной фазы НДС. Это приводит к формированию структурно-механического барьера, препятствующего ассоциации асфальтовых надмолекулярных структур, что подтверждается уменьшением значений эквивалентных r_{max} и r_{min} радиусов ассоциатов квазисферических частиц САВ, скорости $U_{сед}$ и констант седиментации $S_{сед}$ (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Седиментационные и дисперсионные характеристики модельных НДС в присутствии ПАВ

Объект исследования	$U_{сед} \cdot 10^6$, м/с	$S_{сед} \cdot 10^7$, с	$r_{max} \cdot 10^6$, м	$r_{min} \cdot 10^6$, м
САВ (без ПАВ)	13,80	14,00	2,63	1,10
САВ + ОПДА	9,66	9,86	2,20	0,94
САВ + АИПА	10,40	10,60	2,28	1,07
САВ + ЭЧАС	5,69	5,80	1,69	0,92
САВ + (ОЭ)-АДА	5,12	5,23	1,60	0,79
САВ + (ОЭ)-БЭКС	9,52	9,72	2,18	0,97
САВ + (ОЭ-ОП)-ЭДА	4,89	4,99	1,57	0,70

Катионные ПАВ снижают седиментационные характеристики в 1,3–2,4 раза, по сравнению с неионогенными ПАВ (за исключением (ОЭ)-БЭКС), применение которых позволило уменьшить показатели $U_{\text{сед}}$ и $S_{\text{сед}}$ вплоть до 2,8 раз.

Анализ интегрального $Q(r)$ и дифференциального $F(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$ распределения частиц ассоциатов САВ, приведенного на рис. 3, показал, что для НДС, не модифицированной ПАВ (рис. 3, *a*), характерна наиболее широкая полидисперсность по размерам, радиус ассоциатов САВ лежит в диапазоне $1,1\text{--}2,63 \cdot 10^{-6}$ м. Из ка-

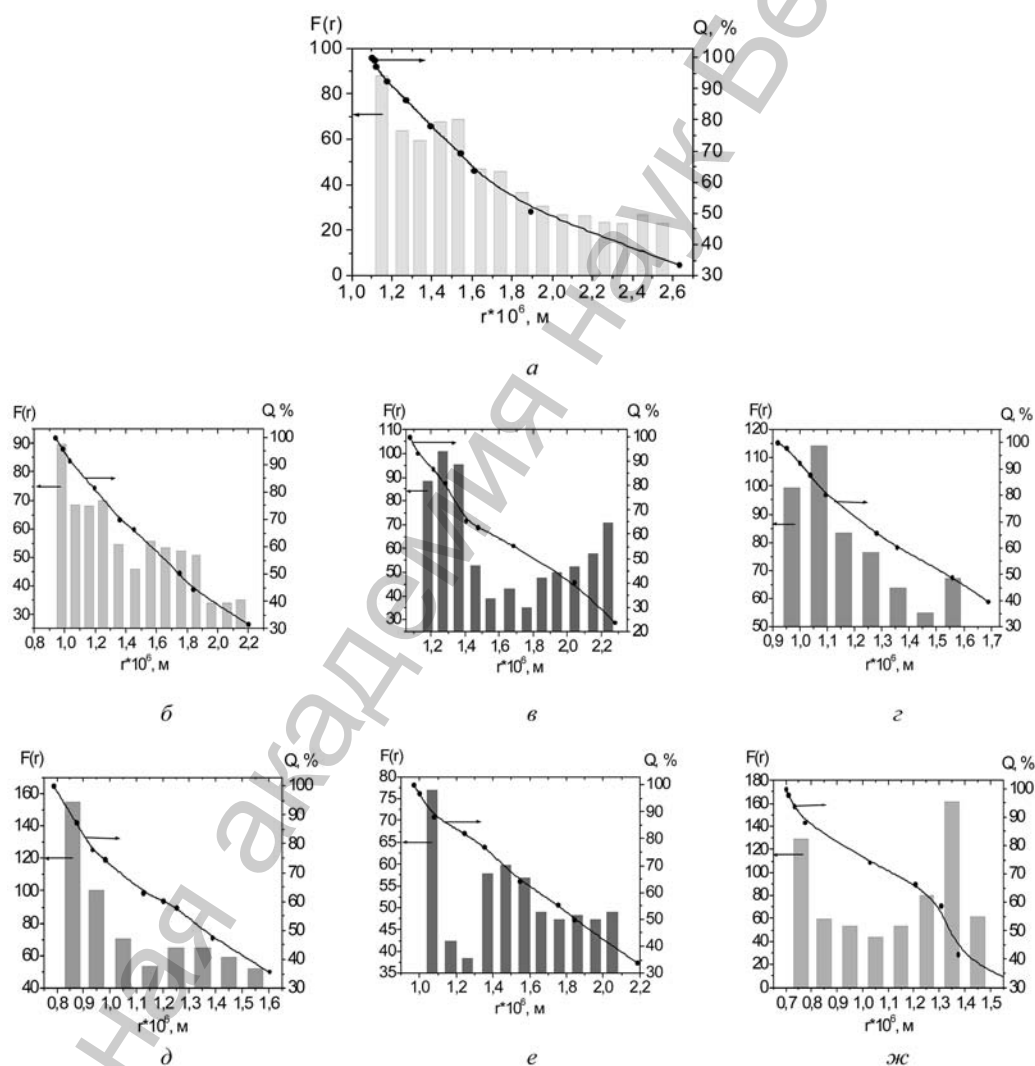


Рис. 3. Интегральное и дифференциальное распределение ассоциатов частиц САВ в суспензиях в присутствии ПАВ: *a* – без ПАВ; *б* – ОПДА; *в* – АИПА; *г* – ЭЧАС; *д* – (ОЭ)-АДА; *е* – (ОЭ)-БЭКС; *ж* – (ОЭ-ОП)-ЭДА

тионных ПАВ более эффективным является ЭЧАС (рис. 3, з), применение которого привело к пептизации частиц и образованию более устойчивой структурированной дисперсной системы, в состав которой входят частицы, характеризующиеся $r \approx 0,92-1,69 \cdot 10^{-6}$ м. Анализируя полученные результаты, установлено, что использование для повышения устойчивости НДС неионогенного ПАВ-(ОЭ-ОП)-ЭДА является самым действенным, что подтверждается смещением распределения ассоциатов САВ в область частиц меньшего размера или единичных макромолекул ($r \approx 0,7-1,57 \cdot 10^{-6}$ м), кроме того, их массовое содержание в системе увеличивается в 2,2 раза (рис. 3, ж).

Дисперсии в неполярной среде, как и в водной, стабилизируются благодаря электростатическому и стерическому механизмам стабилизации. Полученные экспериментальные результаты показывают, что природа, строение и полярность функциональных групп ПАВ играют определяющую роль в стабилизации асфальтеновых мицелл, ядро которых состоит из высокомолекулярных полициклических конденсированных соединений ароматического характера, а остатки смол и добавленные ПАВ вместе с алифатическими компонентами образуют защитную адсорбционно-сольватную оболочку.

Результаты ИК спектроскопии и элементного анализа САВ свидетельствуют о мозаичной поверхности САВ, характеризующейся наличием полярных функциональных групп кислотного и основного характера, к которым будут прикрепляться, используя хемосорбционные взаимодействия, лиофобные амино- и ОЭ группы ПАВ. При этом лиофильные участки молекул ПАВ, располагаясь в дисперсионной среде, будут сохранять способность к тепловому движению, что позволит уменьшить молекулярную подвижность групповых компонентов НДС, повысить вязкость системы и приведет к гидродинамическому эффекту стабилизации НДС. При сближении асфальтеновых частиц происходит перекрытие лиофильных частей адсорбированных слоев ПАВ, что вызывает появление сил отталкивания энтропийной природы, которые свидетельствуют о стерическом факторе стабилизации системы. Результаты данной работы показали, что повышение устойчивости системы за счет стерической стабилизации особенно эффективно в случае применения оксиэтилированных неионогенных ПАВ (ОЭ)-АДА и (ОЭ-ОП)-ЭДА.

В свою очередь, ионогенные ПАВ, такие как используемые нами ОПДА, АИПА и ЭЧАС, характеризующиеся меньшим количеством сольватированных углеводородных радикалов, вероятно, стабилизируют систему по электростатическому механизму. Это связано с наличием у нефтяных асфальтенов поверхностного заряда, который является результатом диссоциации кислотных и протонизации основных функциональных групп [18]. Ионогенные ПАВ образуют обратные мицеллы в неполярной углеводородной среде, становятся заряженными вследствие диспропорционирования и способны за счет лиофобных групп ПАВ специфически адсорбироваться на асфальтенах, изменять знак поверхностного заряда и оказывать стабилизирующее действие в НДС за счет электростатического отталкивания [19].

Ярким подтверждением этого механизма стабилизации являются результаты работы [20], где установлено, что дисперсии угля в бензоле проявляют агрегативную устойчивость в присутствии алкилсалицилата кальция, применение которого приводит к положительному электрокинетическому ζ -потенциалу, а использование четвертичной аммониевой соли на основе пикрата – к отрицательному ζ -потенциалу на поверхности частиц угля. В случае смешения этих двух суспензий, они становятся нестабильными. Этот взаимный антагонизм, по мнению авторов, является следствием потери агрегативной устойчивости, которая была обусловлена электростатическим механизмом стабилизации.

Таким образом, в результате проведенных нами исследований установлено, что использование азотсодержащих и оксиэтилированных ПАВ позволяет повысить агрегативную и кинетическую устойчивость НДС за счет увеличения электростатического отталкивания и стерической стабилизации. Наиболее эффективным диспергирующим агентом и ингибитором флокуляции из исследуемых ПАВ является (ОЭ-ОП)-ЭДА, модифицирующее действие которого обусловлено разветвленным химическим строением и наличием большого количества реакционноспособных полярных групп разной химической природы. Более высокая адсорбирующая способность на полярных участках ассоциатов САВ, замедление процесса флокуляции НДС (подтверждаемое увеличением в 1,6 раза объема осадителя, требуемого для достижения точки онсет), уменьшение в 2,8 раза показателей скорости и константы седиментации и увеличение в 2,2 раза содержания в системе ассоциатов САВ меньшего размера в итоге приводит к повышению агрегативной и кинетической устойчивости НДС, что может быть связано с синергетическим эффектом, обусловленным использованием (ОЭ-ОП)-ЭДА.

Часть результатов данной работы получена благодаря финансовой поддержке БРФФИ, проект X09CO-002.

Литература

1. Технология переработки нефти / Под ред. О. Ф. Глаголевой и В. М. Капустина. М., 2006. Ч. 1. С. 180–181.
2. Mansoori G. A. // Socar proceedings. 2010. N 4. P. 12–23.
3. Акбарзаде К., Хамами А., Харрат А. и др. // Нефтегазовое обозрение. 2007. Т. 19, № 2. С. 28–53.
4. Мухамедзянова А. А. // Вестн. Башкирского ун-та. 2010. Т. 15, № 2. С. 312–314.
5. Lorek A., Paczusi M. // Chemistry & chemical technology. 2007. Vol. 1, N 3. P. 165–173.
6. Abdel-Moghny Th., Desouky S. M., Ramzi M. // J. of dispersion science and technology. 2008. Vol. 29. P. 397–405.
7. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics / Ed. by O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall. New York, 2007. P. 559–562.
8. Zaki N., Butz T., Kessel D. // Petroleum science and technology. 2001. Vol. 19, N 3–4. P. 425–435.
9. Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 3. С. 30–33.
10. Сафиева Д. О. Адсорбция асфальтенов на твердых поверхностях и их агрегация в нефтяных дисперсных системах: дис. канд. ... хим. наук: 02.00.04, 05.17.07. М., 2011. С. 38–43.

11. *Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Л., 1988. С. 188–190.
12. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. М., 1988. С. 194–201, 231–239.
13. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. М., 1986. С. 81–92.
14. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. М., 1985. С. 259–272.
15. *Сюняев З. И.* Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М., 1973. С. 56–57.
16. *Мягченков В. А.* Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 2007. С. 155–156.
17. *Рогачев М. К., Кондрашева Н. К.* Реология нефти и нефтепродуктов. Уфа, 2000. С. 20–21.
18. *Parra-Barraza H., Hernandez-Montiel D., Lizardi J.* // Fuel. 2003. Vol. 82, N 8. P. 869–874.
19. *Poovarodom S., Berg J. C.* // J. of Colloid and Interface Science. 2010. N 346. P. 370–377.
20. *Morrison I. D., Ross S.* Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams. New York, 2002. P. 282–283.

N. V. YAKAVETS, N. P. KRUT'KO, O. N. OPANASENKO

SURFACTANT INFLUENCE ON AGGREGATIVE AND KINETIC STABILITY OF OIL DISPERSIONS

Summary

The influence of nitrogen-comprising and ethoxylate surfactants of different chemical structure on aggregative and kinetic stability of oil dispersions was studied. It was established that the most effective dispersant and flocculation inhibitor was the surfactant that able to show a synergetic effect due to the high molecular weight, divaricated chemical structure and presence of reactive amine and ethoxylate groups in their structure at the same time.

УДК 582.71:581.19:633.884

А. В. БАШИЛОВ

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ
ПОЛИФЕНОЛЬНОГО КОМПЛЕКСА *POTENTILLA ALBA* L.
ИЗ КОЛЛЕКЦИИ ЦЕНТРАЛЬНОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА
НАН БЕЛАРУСИ**

Центральный ботанический сад НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 15.03.2013)

*Используя высокоэффективную жидкостную хроматографию в полифенольном комплексе *Potentilla alba* L., идентифицировано 7 веществ. Максимальное содержание среди которых установлено для кверцетин-3-рутинозида.*

Введение. Развитие фармакогнозии как одного из направлений современной фармации невозможно без совершенствования существующих и разработки новых критериев оценки подлинности и методов контроля качества лекарственных средств растительного происхождения. К настоящему времени накоплен значительный объем знаний по химическому составу и фармакологическим свойствам лекарственных растений, который позволяет оценить перспективы новых растительных таксонов в качестве источников лекарственного сырья и биологически активных веществ.

Изучение доступных литературных источников о химическом составе и фармакологической активности препаратов на основе надземной части *Potentilla alba* L. (лапчатка белая) показало, что фармакологическое действие вида в значительной степени обусловлено наличием комплекса полифенолов. В связи с этим актуальной является аналитическая оценка качества сырья *Potentilla alba* L., культивируемого в условиях Республики Беларусь, по содержанию данной группы действующих веществ.

Цель работы – аналитическая оценка качества надземной части *Potentilla alba* L. с использованием тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Материалы и методы исследования. *Объект исследования.* Воздушно-сухое сырье надземной части *Potentilla alba* L. Растение культивировалось в коллекционном питомнике Центрального ботанического сада НАН Беларуси, 2010 г.

Тонкослойная хроматография. В качестве стандарта использовали раствор рутина в 40 %-ном этаноле с концентрацией 0,5 мг/мл. К 1 г измельченного рас-

тительного сырья прибавляли 30 мл 40 %-ного раствора этилового спирта, нагревали с дефлегматором на водяной бане в течение 45 мин, охлаждали и фильтровали. В качестве раствора сравнения использовали 5 мг рутина в 10 мл 96 %-ного этилового спирта.

В качестве неподвижной фазы использовали силикагель. Подвижная фаза состояла из смеси: бутанол – ледяная уксусная кислота – вода, в соотношении 4 : 1 : 2. Наносили пробы объемом по 10 мкл в виде полос. Фронт подвижной фазы был не менее 10 см. Высушивали на воздухе в течение 10–15 мин. Для проявления пластинки ее опрыскивали раствором хлорида алюминия (30 г/л) в 95 %-ном растворе этилового спирта и просматривали при длине волны 365 нм [1].

Количественный анализ флавоноидов. Анализ проводили спектрофотометрически в пересчете на рутин, используя реакцию комплексообразования с раствором хлорида алюминия (30 г/л). Условия экстракции были следующими: экстрагент – 40 %-ный раствор этилового спирта, измельченность растительного сырья 100–250 мкм, соотношение сырье : экстрагент 1 : 30, время экстракции 45 мин, температура экстракции 85–90 °С.

1 г растительного сырья помещали в колбу со шлифом объемом 50 мл и прибавляли 30 мл 40 %-ного этилового спирта. Колбу закрывали, кипятили с дефлегматором на водяной бане в течение 45 мин. Охлаждали, доводили объем до первоначального значения 40 %-ным раствором этилового спирта и фильтровали (раствор А).

К 1 мл раствора А прибавляли 2 мл раствора хлорида алюминия (30 г/л) в 96 %-ном растворе этилового спирта и доводили объем до 25 мл. В качестве раствора сравнения использовали 0,05 г рутина растворенного при нагревании на водяной бане в 50 мл 40 %-ного раствора этанола. Охлаждали и доводили 40 %-ным раствором этилового спирта до 100 мл (раствор В). К 1 мл раствора В прибавляли 2 мл раствора хлорида алюминия (30 г/л) в 96 %-ном растворе этанола и доводили до 25 мл.

Компенсационный раствор (а) состоял из 1 мл раствора А с добавлением 2–3 капель раствора уксусной кислоты и доведенный 95 %-ным этиловым спиртом до 25 мл. Компенсационный раствор (б) состоял из 1 мл раствора В с добавлением 2–3 капель раствора уксусной кислоты и доведенный 95 %-ным этиловым спиртом до 25 мл.

Оптическую плотность испытуемого раствора и раствора сравнения измеряли при 412 нм через 30 мин, используя компенсационный раствор (а) и компенсационный раствор (б) соответственно. Содержание флавоноидов в пересчете на рутин, в %, рассчитывали по уравнению в пересчете на абсолютно сухое сырье (X):

$$X = Am_030/A_0m,$$

где А – оптическая плотность испытуемого раствора; А₀ – оптическая плотность раствора рутина; m – масса навески испытуемого сырья, г; m₀ – масса навески рутина, г [1].

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Проводили на хроматографе Agilent Technologies 1100 (США) с масс-спектрометрическим детектором

LCMS-QP8000a (Япония). Идентификация индивидуальных компонентов велась путем сравнения их времени удерживания и данных ультрафиолетового спектра со стандартами. В качестве неподвижной фазы использована металлическая колонка размером $4,6 \times 250$ мм, размер частиц 5 мкм, в качестве подвижной – метанол–вода–фосфорная кислота в соотношении 40 : 60 : 5. Анализ проводили при комнатной температуре. Скорость подачи элюента 0,7 мл/мин. Продолжительность анализа 110 мин.

Статистическая обработка экспериментальных данных. Все анализы проводили в четырехкратной повторности, полученные результаты обрабатывали с использованием компьютерной программы Statistica (данные считали достоверными при $P < 0,05$).

Результаты и их обсуждение. При анализе лекарственного растительного сырья возникает ряд трудностей, одной из которых является сложный химический состав. В отличие от синтетических лекарственных препаратов, где идентификации подлежат одно или несколько индивидуальных веществ, в материале растительного происхождения таких соединений значительно больше, и необходимо выбирать, по какому из них проводить идентификацию. При этом необходимо отчетливо представлять, в какой мере вещество, выбранное в качестве критерия оценки подлинности сырья, характерно именно для данного растения, не встречается ли оно среди других видов, а если встречается, то как их отличить.

Одним из эффективных способов химико-аналитического анализа растительного материала является хроматография, а именно тонкослойная и высокоэффективная жидкостная, с помощью которых можно с высокой вероятностью судить о наличии того или иного компонента в растительном препарате.

Тонкослойная хроматография является планарной разновидностью жидкостной хроматографии, в которой подвижная фаза движется в пористой среде слоя адсорбента, в нашем случае – силикогеле. С помощью данного вида хроматографии в надземной части *Potentilla alba* L. идентифицированы флавоноиды, а именно: на всех хроматограммах наблюдали полосу, значение R_f которой аналогично R_f рутина, что подтверждено совпадением спектра флуоресценции рутина и опытного образца. В обоих случаях флуоресцирующая зона имела желто-зеленое окрашивание.

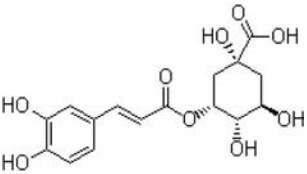
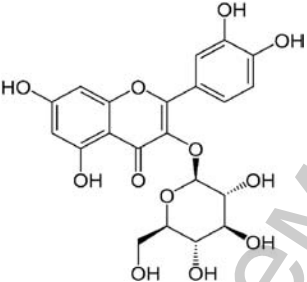
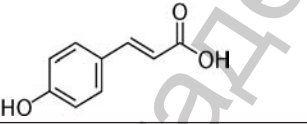
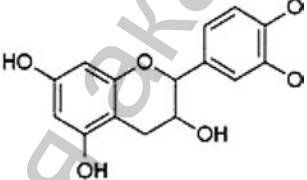
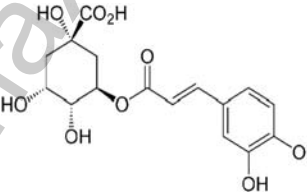
Результаты количественного анализа общей суммы флавоноидов в надземной части *Potentilla alba* L. в пересчете на гликозид кверцетина – рутин показали, что содержание веществ составило 3,2 % в пересчете на воздушно-сухое растительное сырье.

Высокоэффективная жидкостная хроматография, как и тонкослойная, является одной из разновидностей жидкостной хроматографии, отличительная особенность которой – использование высокого давления и мелкозернистых сорбентов, что позволяет быстро и эффективно разделять сложные смеси. Сопоставление времени удерживания сигналов веществ на хроматограммах анализируемых образцов со временем удержания сигналов стандартов веществ и анализ ультра-

фиолетовых спектров позволили достоверно идентифицировать кислоты цинамовой природы: п-кумаровая, хлорогеновая и неохлорогеновая кислоты, среди которых наибольшее содержание установлено для неохлорогеновой кислоты – 284,95 мг/100 г (таблица).

Дальнейшее исследование компонентного состава полифенольного комплекса *Potentilla alba* L. показало следующее – идентифицированы эпикатехин и производные кверцетина: кверцетин-3-рутинозид, кверцетин-3-глюкозид, кверцетин-3-арабинозид.

Данные высокоэффективной жидкостной хроматографии надземной части *Potentilla alba* L.

Вещество	Химическая структура	Содержание, мг/100 г сухой массы
Неохлорогеновая кислота		284,95
Хлорогеновая кислота		186,64
п-Кумаровая кислота		87,52
Эпикатехин		274,15
Кверцетин-3-рутинозид		1569,75
Кверцетин-3-глюкозид		136,69
Кверцетин-3-арабинозид		56,23
Общая сумма фенольных соединений	–	10589,36

Заключение. С помощью тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии в надземной части *Potentilla alba* L., культивируемой в коллекционном питомнике Центрального ботанического сада НАН Беларуси, идентифицировано семь индивидуальных компонентов полифенольного комплекса: кислоты цинамовой природы (п-кумаровая, хлорогеновая и неохлорогеновая), эпикатехин и производные кверцетина: кверцетин-3-рутинозид, кверцетин-3-глюкозид и кверцетин-3-арабинозид. Среди всех компонентов максимальное содержание установлено для кверцетин-3-рутинозида.

Дальнейшее изучение минерального состава, физиологически активных веществ и фармакологической активности препаратов на основе *Potentilla alba* L. позволит оценить перспективы использования растения в качестве нового вида отечественного лекарственного сырья как одного из источников получения лечебных и профилактических средств современной медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Б10В-002).

Литература

1. Шимко О. М., Хишова О. М. // Вест. фармации. 2010. № 1(47). С. 17–23.

A. V. BASHYLAU

DETECTION OF SOME COMPONENTS OF POLYPHENOL COMPLEX *POTENTILLA ALBA* L. BELONGING THE COLLECTION OF CENTRAL BOTANICAL GARDEN OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

Summary

By the method HPLC, it has identified 7 substances of polyphenolic complex *Potentilla alba* L. among which the substance called quercetin-3-Rut has maximum concentration.

УДК 539.3:534.1

Л. Г. ГУЛГАЗАРЯН

**СОБСТВЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ
ОРТОТРОПНЫХ ОБОЛОЧЕК ПРИ НЕПОЛНОМ
КОНТАКТЕ МЕЖДУ СЛОЯМИ***Институт механики НАН Армении**Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна**(Поступила в редакцию 28.03.2013)*

Рассматриваются собственные колебания ортотропных оболочек при неполном контакте между слоями, когда верхняя лицевая поверхность оболочки свободна, а нижняя – жестко закреплена. Асимптотическим методом получено решение соответствующих динамических уравнений трехмерной задачи теории упругости. Установлено, что в оболочке возникают три вида собственных колебаний – два сдвиговых и продольные, определены частоты собственных колебаний. Выведены характеристические уравнения для определения скорости затухания колебаний в зоне пограничного слоя.

Тонкие тела типа балок, стержней, пластин и оболочек являются составными элементами почти всех современных конструкций и сооружений. До последних десятилетий определение их напряженно-деформированных состояний было основано на гипотезах. Классическая теория балок и стержней была построена на основе гипотезы плоских сечений, а теория пластин и оболочек – на основе гипотез Кирхгофа–Лява. Классические теории балок и стержней, пластин и оболочек рассматривают лишь один класс краевых задач – считается, что на их лицевых поверхностях заданы значения соответствующих компонент тензора напряжений (условия первой краевой задачи математической теории упругости). Этому же случаю посвящены уточненные теории пластин и оболочек. Тонкие тела характерны тем, что один из их геометрических размеров резко отличается от остальных. Поэтому в уравнениях и соотношениях трехмерной задачи, при переходе в них к безразмерным координатам и перемещениям, появляется малый геометрический параметр ε . Для решения этой системы, казалось, можно использовать обычный прием разложения всех искомых величин в ряды по малому параметру. Однако вновь полученная система оказалась сингулярно возмущенной этим малым параметром. Для решения подобных систем эффективным является асимптотический метод [1; 2].

В работе рассмотрена динамическая задача для двухслойных оболочек, когда на одной из лицевых поверхностей заданы компоненты вектора перемещения,

а на другой – компоненты тензора напряжений (неклассические, в смысле классической теории оболочек, условия). Гипотезы классической теории балок, пластин и оболочек и существующих уточненных теорий неприменимы для решения таких классов задач. Они названы неклассическими с целью отличить этот класс задач от смешанных задач классической теории пластин и оболочек (вектор перемещения или смешанные условия задаются на боковой поверхности). С позиций теории упругости, несомненно, они также являются классическими. В динамических задачах, когда на лицевых поверхностях оболочки заданы значения соответствующих компонент тензора напряжений, гипотезы классической теории в общем случае не применимы.

Асимптотическим методом решены отдельные классы статических и динамических задач для полос [3], пластин [2; 5–7] и оболочек, в том числе анизотропных и слоистых [2; 5; 8–15]. Для отдельных классов задач при полиномиальных внешних воздействиях получены математически точные решения внутренней задачи [2; 5], подтверждающие эффективность примененного асимптотического метода. Обзор методов решения краевых задач для тонких тел содержится в [2; 5], а по применению асимптотического метода в [4; 16].

1. Основные уравнения и постановка задачи. Рассмотрим собственные колебания двухслойной ортотропной оболочки, $\Omega = \{\alpha, \beta, \gamma; \alpha, \beta \in \Omega_0, -h_2 \leq \gamma \leq h_1\}$, где Ω_0 – поверхность контакта слоев; α – длина образующей; β – длина дуги направляющей оболочки; γ – прямолинейная ось, направленная перпендикулярно к поверхности контакта слоев. Требуется найти ненулевые решения динамических уравнений теории упругости в выбранной триортогональной системе координат при однородных смешанных условиях на лицевых поверхностях. Для упрощения выкладок будем пользоваться компонентами несимметричного тензора напряжений τ_{ij} [1; 2].

Имеем:

уравнения движения

$$\frac{1}{AB} \frac{\partial}{\partial \alpha} (B \tau_{\alpha\alpha}^{(j)}) - k_{\beta} \tau_{\beta\beta}^{(j)} + \frac{1}{AB} \frac{\partial}{\partial \beta} (A \tau_{\beta\alpha}^{(j)}) + k_{\alpha} \tau_{\alpha\beta}^{(j)} + \left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) \frac{\partial \tau_{\alpha\gamma}^{(j)}}{\partial \gamma} +$$

$$\frac{2\tau_{\alpha\gamma}^{(j)}}{R_1} = \rho^{(j)} \left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) \left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) \frac{\partial^2 U^{(j)}}{\partial t^2},$$

$$(A \leftrightarrow B; \alpha \leftrightarrow \beta; R_1, R_2; U, V), j = I, II,$$

$$\frac{\partial \tau_{\gamma\gamma}^{(j)}}{\partial \gamma} - \left(\frac{\tau_{\alpha\alpha}^{(j)}}{R_1} + \frac{\tau_{\beta\beta}^{(j)}}{R_2}\right) + \frac{1}{A} \frac{\partial \tau_{\alpha\gamma}^{(j)}}{\partial \alpha} + \frac{1}{B} \frac{\partial \tau_{\beta\gamma}^{(j)}}{\partial \beta} + k_{\beta} \tau_{\alpha\gamma}^{(j)} + k_{\alpha} \tau_{\beta\gamma}^{(j)} =$$

$$\rho^{(j)} \left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) \left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) \frac{\partial^2 W^{(j)}}{\partial t^2},$$

(1.1)

$$\left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) \tau_{\alpha\beta}^{(j)} = \left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) \tau_{\beta\alpha}^{(j)} \quad (\text{условие симметрии});$$

уравнения состояния (соотношения упругости)

$$\left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) \left(\frac{1}{A} \frac{\partial U^{(j)}}{\partial \alpha} + k_\alpha V^{(j)} + \frac{W^{(j)}}{R_1} \right) = \left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) a_{11}^{(j)} \tau_{\alpha\alpha}^{(j)} + \left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) a_{12}^{(j)} \tau_{\beta\beta}^{(j)} + a_{13}^{(j)} \tau_{\gamma\gamma}^{(j)}$$

(A, B ; $\alpha \leftrightarrow \beta$; $R_1 \leftrightarrow R_2$; $U \leftrightarrow V$; a_{11}, a_{22} ; a_{13}, a_{23}),

$$\left[1 + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{\gamma^2}{R_1 R_2}\right] \frac{\partial W^{(j)}}{\partial \gamma} = \left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) a_{13}^{(j)} \tau_{\alpha\alpha}^{(j)} + \left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) a_{23}^{(j)} \tau_{\beta\beta}^{(j)} + a_{33}^{(j)} \tau_{\gamma\gamma}^{(j)}, \quad (1.2)$$

$$\left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) \left(\frac{1}{B} \frac{\partial U^{(j)}}{\partial \beta} - k_\beta V^{(j)} \right) + \left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) \left(\frac{1}{A} \frac{\partial V^{(j)}}{\partial \alpha} - k_\alpha U^{(j)} \right) = \left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) a_{66}^{(j)} \tau_{\alpha\beta}^{(j)},$$

$$\left[1 + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{\gamma^2}{R_1 R_2}\right] \frac{\partial U^{(j)}}{\partial \gamma} - \left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) \frac{U^{(j)}}{R_1} + \frac{1}{A} \left(1 + \frac{\gamma}{R_2}\right) \frac{\partial W^{(j)}}{\partial \alpha} = \left(1 + \frac{\gamma}{R_1}\right) a_{55}^{(j)} \tau_{\alpha\gamma}^{(j)}, \quad (A, B, \alpha, \beta; R_1 \leftrightarrow R_2; U, V; a_{55}, a_{44}),$$

где k_α, k_β – геодезические кривизны; A, B – коэффициенты первой квадратичной формы; R_1, R_2 – главные радиусы кривизны поверхности контакта; $\rho^{(j)}$ – плотности слоев; $a_{ik}^{(j)}$ – постоянные упругости ($a_{ik}^{(j)} = a_{ki}^{(j)}$); j – номер слоя.

На лицевой поверхности $\gamma = h_1$ заданы условия

$$\tau_{\alpha\gamma}^I(h_1) = 0, \quad \tau_{\beta\gamma}^I(h_1) = 0, \quad \tau_{\gamma\gamma}^I(h_1) = 0, \quad (1.3)$$

а на поверхности $\gamma = -h_2$ – условия

$$U^II(-h_2) = 0, \quad V^II(-h_2) = 0, \quad W^II(-h_2) = 0. \quad (1.4)$$

На поверхности контакта слоев заданы условия неполного контакта

$$\begin{aligned} \tau_{\alpha\gamma}^I(\gamma = 0) = \tau_{\alpha\gamma}^{II}(\gamma = 0) = 0, \quad \tau_{\beta\gamma}^I(\gamma = 0) = \tau_{\beta\gamma}^{II}(\gamma = 0) = 0, \\ \tau_{\gamma\gamma}^I(\gamma = 0) = \tau_{\gamma\gamma}^{II}(\gamma = 0), \quad W^I(\gamma = 0) = W^{II}(\gamma = 0). \end{aligned} \quad (1.5)$$

2. Решение внутренней задачи. В уравнениях (1.1), (1.2) перейдем к безразмерным координатам и перемещениям по формулам $\alpha = R\xi$, $\beta = R\eta$, $\gamma = \varepsilon R\zeta = h\zeta$, $U = Ru$, $V = Rv$, $W = Rw$, $h = \max\{h_1, h_2\}$, $\omega_*^2 = h^2 \omega^2$, R – характерный размер оболочки (наименьший из радиусов кривизны и линейных размеров поверхности контакта), $\varepsilon = h / R$ – малый параметр.

Решение преобразованных уравнений будем искать в виде

$$Q_{\alpha\beta}^{(j)} = Q_{mk}^{(j)}(\xi, \eta, \zeta)e^{i\omega t} \quad (\alpha, \beta, \gamma); m, k = 1, 2, 3; j = I, II, \quad (2.1)$$

где $Q_{\alpha\beta}^{(j)}$ – любая из величин напряжений и перемещений; ω – частота собственных колебаний. В результате получается сингулярно возмущенная малым параметром ε система относительно $Q_{mk}^{(j)}$, решение которой представляется в виде суммы решений внутренней задачи и пограничного слоя. Эти решения определяются отдельно, затем они сращиваются (сопрягаются), используя граничные условия на боковой поверхности.

Условия на боковой поверхности конкретизировать не будем. Они влияют на значения амплитуд колебаний в зоне погранслоя.

Решение внутренней задачи будем искать в виде асимптотического представления

$$\begin{aligned} \tau_{mk}^{(j)}(\xi, \eta, \zeta) &= \varepsilon^{-1+s} \tau_{mk}^{(j,s)}(\xi, \eta, \zeta), \quad m, k = 1, 2, 3; \quad s = \overline{0, N}, \quad j = I, II, \\ (u^{(j)}(\xi, \eta, \zeta), v^{(j)}(\xi, \eta, \zeta), w^{(j)}(\xi, \eta, \zeta)) &= \\ \varepsilon^s (u^{(j,s)}(\xi, \eta, \zeta), v^{(j,s)}(\xi, \eta, \zeta), w^{(j,s)}(\xi, \eta, \zeta)), \quad \omega_*^2 &= \varepsilon^s \omega_{*s}^2. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Обозначение $s = \overline{0, N}$ здесь и далее означает, что по нему (повторяющемуся) индексу s происходит суммирование в пределах $0, N$.

Из асимптотики (2.2) следует, что в отличие от классической теории [1; 2] для данного класса задач все компоненты тензора напряжений асимптотически равноправны, равноправны также перемещения, и допущения классической теории пластин и оболочек здесь не применимы.

После подстановки (2.2) и применяя правило Коши умножения рядов, для определения неизвестных коэффициентов разложения $Q_{mk}^{(j,s)}$ получаем непротиворечивую систему, которая преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \tau_{12}^{(j,s)} &= P_{1\tau}^{(j,s-1)}, \tau_{21}^{(j,s)} = P_{1\tau}^{(j,s-1)} - r_2 \zeta \tau_{21}^{(j,s-1)} + r_1 \zeta \tau_{12}^{(j,s-1)}, \\ \sum_1^{(j,s)} &= P_{2\tau}^{(j,s-1)}, \sum_2^{(j,s)} = P_{3\tau}^{(j,s-1)}, \\ \frac{\partial \tau_{13}^{(j,s)}}{\partial \zeta} &+ \omega_{*m}^2 \rho^{(j)} u^{(j,s-m)} = P_{6\tau}^{(j,s-1)}, \quad m = \overline{0, s}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$(13, 23, 33; \quad u, v, w; \quad 6\tau, 5\tau, 4\tau)$$

$$\frac{\partial u^{(j,s)}}{\partial \zeta} - a_{55}^{(j)} \tau_{13}^{(j,s)} = P_u^{(j,s-1)}, \quad \frac{\partial v^{(j,s)}}{\partial \zeta} - a_{44}^{(j)} \tau_{23}^{(j,s)} = P_v^{(j,s-1)},$$

$$\frac{\partial w^{(j,s)}}{\partial \zeta} - \sum_3^{(j,s)} = P_w^{(j,s-1)}, \quad j = I, II,$$

где

$$P_{1\tau}^{(j,s-1)} = \frac{1}{a_{66}} \left[\frac{1}{B} \frac{\partial u^{(j,s-1)}}{\partial \eta} - k_\beta Rv^{(j,s-1)} + r_1 \zeta \left(\frac{1}{B} \frac{\partial u^{(j,s-2)}}{\partial \eta} - k_\beta Rv^{(j,s-2)} \right) + \frac{1}{A} \frac{\partial v^{(j,s-1)}}{\partial \xi} - k_\alpha Ru^{(j,s-1)} + r_2 \zeta \left(\frac{1}{A} \frac{\partial v^{(j,s-2)}}{\partial \xi} - k_\alpha Ru^{(j,s-2)} \right) - r_1 \zeta a_{66}^{(j)} \tau_{12}^{(j,s-1)} \right],$$

$$P_{2\tau}^{(j,s-1)} = \frac{1}{A} \frac{\partial u^{(j,s-1)}}{\partial \xi} + k_\alpha Rv^{(j,s-1)} + r_1 w^{(j,s-1)} - r_1 \zeta a_{11}^{(j)} \tau_{11}^{(j,s-1)} + r_2 \zeta \left(\frac{1}{A} \frac{\partial u^{(j,s-2)}}{\partial \xi} + k_\alpha Rv^{(j,s-2)} + r_1 w^{(j,s-2)} \right) - r_2 \zeta a_{12}^{(j)} \tau_{22}^{(j,s-1)}, \quad (2.4)$$

$$(2\tau, 3\tau; A, B; \alpha, \beta; r_1 \leftrightarrow r_2; \xi, \eta; u \leftrightarrow v; \tau_{11} \leftrightarrow \tau_{22}; a_{11}, a_{22})$$

$$P_{4\tau}^{(j,s-1)} = r_1 \tau_{11}^{(j,s-1)} + r_2 \tau_{22}^{(j,s-1)} - \frac{1}{A} \frac{\partial \tau_{13}^{(j,s-1)}}{\partial \xi} - \frac{1}{B} \frac{\partial \tau_{23}^{(j,s-1)}}{\partial \eta} - k_\beta R\tau_{13}^{(j,s-1)} - k_\alpha R\tau_{23}^{(j,s-1)} - \rho^{(j)} (r_1 + r_2) \zeta \omega_{*n}^2 w^{(j,s-1-n)} - \rho^{(j)} r_1 r_2 \zeta^2 \omega_{*q}^2 w^{(j,s-2-q)},$$

$$P_{5\tau}^{(j,s-1)} = -\frac{1}{AB} \frac{\partial}{\partial \eta} (A\tau_{22}^{(j,s-1)}) + k_\alpha R\tau_{11}^{(j,s-1)} - \frac{1}{AB} \frac{\partial}{\partial \xi} (B\tau_{12}^{(j,s-1)}) - k_\beta R\tau_{21}^{(j,s-1)} - r_2 \zeta \frac{\partial \tau_{23}^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} - 2r_2 \tau_{23}^{(j,s-1)} - (r_1 + r_2) \zeta \rho^{(j)} \omega_{*n}^2 v^{(j,s-1-n)} - \rho^{(j)} r_1 r_2 \zeta^2 \omega_{*q}^2 v^{(j,s-2-q)},$$

$$(5\tau, 6\tau; A \leftrightarrow B; \alpha \leftrightarrow \beta; r_2, r_1; v, u; \xi \leftrightarrow \eta; \tau_{11} \leftrightarrow \tau_{22}; \tau_{12} \leftrightarrow \tau_{21}; \tau_{23}, \tau_{13})$$

$$P_u^{(j,s-1)} = -\zeta (r_1 + r_2) \frac{\partial u^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} - \zeta^2 r_1 r_2 \frac{\partial u^{(j,s-2)}}{\partial \zeta} + r_1 u^{(j,s-1)} + \zeta r_1 r_2 u^{(j,s-2)} - \frac{1}{A} \frac{\partial w^{(j,s-1)}}{\partial \xi} - \frac{r_2 \zeta}{A} \frac{\partial w^{(j,s-2)}}{\partial \xi} + r_1 \zeta a_{55}^{(j)} \tau_{13}^{(j,s-1)},$$

$$(u, v; A, B; r_1 \leftrightarrow r_2; \xi, \eta; \tau_{13}, \tau_{23}; a_{55}, a_{44})$$

$$P_w^{(j,s-1)} = -\zeta (r_1 + r_2) \frac{\partial w^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} - \zeta^2 r_1 r_2 \frac{\partial w^{(j,s-2)}}{\partial \zeta} + r_1 \zeta a_{13}^{(j)} \tau_{11}^{(j,s-1)} + r_2 \zeta a_{23}^{(j)} \tau_{22}^{(j,s-1)}, \quad n = \overline{0, s-1}; q = \overline{0, s-2}$$

$$r_1 = \frac{R}{R_1}, r_2 = \frac{R}{R_2}, \sum_i^{(j,s)} = a_{i1}^{(j)} \tau_{11}^{(j,s)} + a_{i2}^{(j)} \tau_{22}^{(j,s)} + a_{i3}^{(j)} \tau_{33}^{(j,s)}, \quad j = I, II.$$

Используя соотношения (2.3), компоненты тензора напряжений выражаем через $u^{(j,s)}$, $v^{(j,s)}$, $w^{(j,s)}$:

$$\tau_{13}^{(j,s)} = \frac{1}{a_{55}^{(j)}} \left[\frac{\partial u^{(j,s)}}{\partial \zeta} - P_u^{(j,s-1)} \right], \quad \tau_{23}^{(j,s)} = \frac{1}{a_{44}^{(j)}} \left[\frac{\partial v^{(j,s)}}{\partial \zeta} - P_v^{(j,s-1)} \right],$$

$$\tau_{12}^{(j,s)} = P_{1\tau}^{(j,s-1)}, \quad \tau_{21}^{(j,s)} = P_{1\tau}^{(j,s-1)} - r_2 \zeta \tau_{21}^{(j,s-1)} + r_1 \zeta \tau_{12}^{(j,s-1)}, \quad (2.5)$$

$$\tau_{11}^{(j,s)} = \frac{1}{\Delta^{(j)}} \left[\Delta_2^{(j)} \frac{\partial w^{(j,s)}}{\partial \zeta} + \Delta_{23}^{(j)} P_{2\tau}^{(j,s-1)} + \Delta_1^{(j)} P_{3\tau}^{(j,s-1)} - \Delta_2^{(j)} P_w^{(j,s-1)} \right],$$

$$(11, 22, 33; \Delta_2, \Delta_3, \Delta_{12}; \Delta_{23}, \Delta_1, \Delta_2; \Delta_1, \Delta_{13}, \Delta_3),$$

где

$$\Delta_1^{(j)} = a_{13}^{(j)} a_{23}^{(j)} - a_{33}^{(j)} a_{12}^{(j)}, \quad \Delta_2^{(j)} = a_{12}^{(j)} a_{23}^{(j)} - a_{22}^{(j)} a_{13}^{(j)},$$

$$\Delta_3^{(j)} = a_{13}^{(j)} a_{12}^{(j)} - a_{11}^{(j)} a_{23}^{(j)}, \quad \Delta^{(j)} = a_{11}^{(j)} \Delta_{23}^{(j)} + a_{13}^{(j)} \Delta_2^{(j)} + a_{12}^{(j)} \Delta_1^{(j)}, \quad (2.6)$$

$$\Delta_{ik}^{(j)} = a_{ii}^{(j)} a_{kk}^{(j)} - (a_{ik}^{(j)})^2, \quad i, k = 1, 2, 3, \quad j = I, II,$$

а для определения компонент вектора перемещения получаются уравнения

$$\frac{\partial^2 u^{(j,s)}}{\partial \zeta^2} + a_{55}^{(j)} \omega_{*m}^2 \rho^{(j)} u^{(j,s-m)} = a_{55}^{(j)} P_{6\tau}^{(j,s-1)} + \frac{\partial P_u^{(j,s-1)}}{\partial \zeta},$$

$$n = \overline{0, s}, \quad (u, v; a_{55}, a_{44}; 6\tau, 5\tau),$$

$$\frac{\partial^2 w^{(j,s)}}{\partial \zeta^2} + \frac{\Delta^{(j)}}{\Delta_{12}^{(j)}} \omega_{*m}^2 \rho^{(j)} w^{(j,s-m)} = F_w^{(j,s-1)}, \quad (2.7)$$

$$F_w^{(j,s-1)} = \frac{1}{\Delta_{12}^{(j)}} \left[\Delta^{(j)} P_{4\tau}^{(j,s-1)} - \Delta_2^{(j)} \frac{\partial P_{2\tau}^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} - \Delta_3^{(j)} \frac{\partial P_{3\tau}^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} + \Delta_{12}^{(j)} \frac{\partial P_w^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} \right], \quad j = I, II.$$

Решение задачи должно удовлетворять условиям (1.3)–(1.5). Поэтому, учитывая структуру общего решения, для определения величин $\tau_{mk}^{(j,s)}$, $u^{(j,s)}$, (u, v, w) внутренней задачи из условий (1.3), (1.4) соответственно, будут использованы следующие граничные условия при $\zeta = \zeta_1$ ($\zeta_1 = h_1 / h$):

$$\tau_{13}^{(I,s)}(\zeta = \zeta_1) = -\bar{\tau}_{13b}^{(I,s)}(\zeta = \zeta_1) \quad (13,23,33) \quad (2.8)$$

и условия при $\zeta = -\zeta_2$ ($\zeta_2 = h_2 / h$):

$$u^{(II,s)}(\zeta = -\zeta_2) = -\bar{u}_b^{(II,s)}(\zeta = -\zeta_2) \quad (u, v, w), \quad (2.9)$$

где $\bar{\tau}_{13b}^{(I,0)} = 0$, (13,23,33), $\bar{u}_b^{(II,0)} = 0$, (u, v, w) .

После построения пограничного слоя определяются величины $\bar{\tau}_{mkb}^{(I,s)}$, $\bar{u}_b^{(II,s)}$ (u, v, w) . Они являются известными функциями.

При $s = 0$ система (2.7) превращается в систему из независимых уравнений

$$\frac{\partial^2 u^{(j,0)}}{\partial \zeta^2} + a_{55}^{(j)} \omega_{*0}^2 \rho^{(j)} u^{(j,0)} = 0 \quad (u, v, w; a_{55}, a_{44}, \Delta / \Delta_{12}), \quad j = I, II, \quad (2.10)$$

решениями которых являются

$$u^{(j,0)}(\xi, \eta, \zeta) = C_1^{(j,0)}(\xi, \eta) \sin \sqrt{a_{55}^{(j)} \rho^{(j)}} \omega_{*0} \zeta + C_2^{(j,0)}(\xi, \eta) \cos \sqrt{a_{55}^{(j)} \rho^{(j)}} \omega_{*0} \zeta, \quad j = I, II$$

$$(u, v, w; 1, 3, 5; 2, 4, 6; a_{55}, a_{44}, \Delta / \Delta_{12}). \quad (2.11)$$

Подставив (2.11) в (2.5) и удовлетворив граничным условиям (1.5), (2.8) и (2.9), получаем независимые однородные алгебраические системы относительно неизвестных $C_i^{(j,0)}$. Из условия существования ненулевых решений этих систем вытекают следующие характеристические уравнения и значения частот:

$$\sin \sqrt{a_{55}^I \rho^I} \omega_{*0} \zeta_1 = 0 \Rightarrow \omega_{*0n}^{(1,u)} = \frac{\pi n}{\sqrt{a_{55}^I \rho^I} \zeta_1} \quad (u, v; a_{55}, a_{44}), \quad (2.12)$$

$$\cos \sqrt{a_{55}^{II} \rho^{II}} \omega_{*0} \zeta_2 = 0 \Rightarrow \omega_{*0n}^{(2,u)} = \frac{\pi(2n+1)}{2\sqrt{a_{55}^{II} \rho^{II}} \zeta_2} \quad (u, v; a_{55}, a_{44}), \quad (2.12a)$$

$$D_w(\omega_{*0}) = A_w^- \cos(\omega_{*0} B_w^-) - A_w^+ \cos(\omega_{*0} B_w^+) = 0, \quad (2.13)$$

где

$$A_w^\pm = \sqrt{\frac{\rho^I \Delta^{II} \Delta_{12}^I}{\rho^{II} \Delta^I \Delta_{12}^{II}}} \pm 1, \quad B_w^\pm = \sqrt{\Delta^{II} / \Delta_{12}^{II} \rho^{II}} \zeta_2 \pm \sqrt{\Delta^I / \Delta_{12}^I \rho^I} \zeta_1. \quad (2.14)$$

Таким образом, в оболочке возникают три вида собственных колебаний – два сдвиговых и продольные. Частотам $\omega_{*0n}^{(i,u)}$ и $\omega_{*0n}^{(i,v)}$ соответствуют сдвиговые собственные колебания оболочки, а частотам ω_{*0n}^w – продольные колебания. Заметим, что, как и следовало ожидать, характеристическое уравнение для определения

частот продольных колебаний совпадает со случаем полного контакта между слоями [12].

3. О вкладе приближений $s \geq 1$. Решение при $s \geq 1$ будет зависеть от того, какое из значений частот $\omega_{*0n}^{(i,u)}$, $\omega_{*0n}^{(i,v)}$, ω_{*0n}^w взять за основу вычислений, в частности, при решении уравнений (2.7). Необходимо рассмотреть все случаи. При $s \geq 1$ уравнения (2.7) становятся неоднородными.

Рассмотрим приближение $s = 1$. Если $\omega_{*0} = \omega_{*0n}^{(1,u)}$, то из соотношений (2.5), (2.11) и граничных условий (1.5), (2.8), (2.9) относительно $\tau_{\beta\gamma}$, $\tau_{\gamma\gamma}$, V , W следуют равенства

$$\begin{aligned} v_{nu}^{(j,0)} = w_{nu}^{(j,0)} = 0, \tau_{23u}^{(j,0)} = \tau_{33u}^{(j,0)} = \tau_{12u}^{(j,0)} = \tau_{21u}^{(j,0)} = \tau_{11u}^{(j,0)} = \tau_{22u}^{(j,0)} = 0, \quad j = I, II, \\ u_{nu}^{(II,0)} = 0, \tau_{13u}^{(II,0)} = 0, \end{aligned} \quad (3.1)$$

так как после удовлетворения указанным граничным условиям, полученные алгебраические системы однородных уравнений будут иметь отличные от нуля определители, в силу того, что $\omega_{*0} = \omega_{*0n}^{(1,u)}$ не является решением характеристических уравнений (2.12) для случая v , (2.12a) и (2.13).

$$\frac{\partial^2 u_{nu}^{(I,1)}}{\partial \zeta^2} + a_{55}^I (\omega_{*0n}^{(1,u)})^2 \rho^I u_{nu}^{(I,1)} + a_{55}^I (\omega_{*1n}^{(1,u)})^2 \rho^I u_{nu}^{(I,0)} = F_{uu}^{(I,0)}, \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial^2 u_{nu}^{(II,1)}}{\partial \zeta^2} + a_{55}^{II} (\omega_{*0n}^{(1,u)})^2 \rho^{II} u_{nu}^{(II,1)} = 0, \quad (3.2a)$$

$$\frac{\partial^2 v_{nu}^{(j,1)}}{\partial \zeta^2} + a_{44}^{(j)} (\omega_{*0n}^{(1,u)})^2 \rho^{(j)} v_{nu}^{(j,1)} = 0, \quad j = I, II, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial^2 w_{nu}^{(I,1)}}{\partial \zeta^2} + \frac{\Delta^I}{\Delta_{12}^I} (\omega_{*0n}^{(1,u)})^2 \rho^I w_{nu}^{(I,1)} = F_{wu}^{(I,0)}, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial^2 w_{nu}^{(II,1)}}{\partial \zeta^2} + \frac{\Delta^{II}}{\Delta_{12}^{II}} (\omega_{*0n}^{(1,u)})^2 \rho^{II} w_{nu}^{(II,1)} = 0, \quad (3.4a)$$

где

$$\begin{aligned} F_{uu}^{(I,0)} &= -(r_1 + r_2) \frac{\partial u_{nu}^{(I,0)}}{\partial \zeta}, \\ F_{wu}^{(I,0)} &= \frac{1}{\Delta_{12}^I} \left[\Delta^I P_{4\tau u}^{(I,0)} - \Delta_2^I \frac{\partial P_{2\tau u}^{(I,0)}}{\partial \zeta} - \Delta_3^I \frac{\partial P_{3\tau u}^{(I,0)}}{\partial \zeta} + \Delta_{12}^I \frac{\partial P_{wu}^{(I,0)}}{\partial \zeta} \right]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Из уравнений (3.2a), (3.3), соотношений (2.5) и граничных условий (1.5), (2.8), (2.9) следует

$$u_{nu}^{(II,1)} = \sqrt{\frac{a_{55}^{II}}{\rho^{II}}} \frac{\bar{u}_b^{(II,1)}(\zeta = -\zeta_2)}{\cos\sqrt{a_{55}^{II}\rho^{II}}\omega_{*0n}^{(1,u)}\zeta_2} \cos\sqrt{a_{55}^{II}\rho^{II}}\omega_{*0n}^{(1,u)}\zeta, \quad (3.6)$$

$$v_{nu}^{(I,1)} = \sqrt{\frac{a_{44}^I}{\rho^I}} \frac{\bar{\tau}_{23b}^{(I,1)}(\zeta = \zeta_1)}{\omega_{*0n}^{(1,u)} \sin\sqrt{a_{44}^I\rho^I}\omega_{*0n}^{(1,u)}\zeta_1} \cos\sqrt{a_{44}^I\rho^I}\omega_{*0n}^{(1,u)}\zeta, \quad (3.7)$$

$$v_{nu}^{(II,1)} = \sqrt{\frac{a_{44}^{II}}{\rho^{II}}} \frac{\bar{v}_b^{(II,1)}(\zeta = -\zeta_2)}{\cos\sqrt{a_{44}^{II}\rho^{II}}\omega_{*0n}^{(1,u)}\zeta_2} \cos\sqrt{a_{44}^{II}\rho^{II}}\omega_{*0n}^{(1,u)}\zeta.$$

Решения уравнений (3.4) и (3.4a) имеют вид

$$w_{nu}^{(I,1)} = C_{5nu}^{(I,1)} \sin\sqrt{\frac{\Delta^I \rho^I}{\Delta_{12}^I}} \omega_{*0n}^{(1,u)} \zeta + C_{6nu}^{(I,1)} \cos\sqrt{\frac{\Delta^I \rho^I}{\Delta_{12}^I}} \omega_{*0n}^{(1,u)} \zeta + w_{0u}^{(I,1)}, \quad (3.8)$$

$$w_{nu}^{(II,1)} = C_{5nu}^{(II,1)} \sin\sqrt{\frac{\Delta^{II} \rho^{II}}{\Delta_{12}^{II}}} \omega_{*0n}^{(1,u)} \zeta + C_{6nu}^{(II,1)} \cos\sqrt{\frac{\Delta^{II} \rho^{II}}{\Delta_{12}^{II}}} \omega_{*0n}^{(1,u)} \zeta,$$

где $w_{0u}^{(I,1)}$ – частное решение уравнения (3.4). Удовлетворив граничным условиям (1.5), (2.8), (2.9) относительно W , τ_{33} и учитывая, что определитель полученной системы отличен от нуля, однозначно определяем неизвестные коэффициенты $C_{5nu}^{(j,1)}$ и $C_{6nu}^{(j,1)}$.

Заметим, что собственные функции $u_{nu}^{(I,0)} = C_2^{(I,0)}(\xi, \eta) \cos\frac{\pi n}{\zeta_1} \zeta$, соответствующие различным собственным значениям частот, ортогональны на интервале $[0, \zeta_1]$.

Функции $u_{nu}^{(I,1)}$ будем искать в виде

$$u_{nu}^{(I,1)}(\xi, \eta, \zeta) = \sum b_{nm}^{(I)}(\xi, \eta) u_{nu}^{(I,0)}(\zeta) + u^{1*}(\zeta), \quad j = I, II, \quad (3.9)$$

$$u^{1*}(\zeta) = \frac{-a_{55}^I \bar{\tau}_{13b}^{(I,1)}(\zeta = \zeta_1)}{2\zeta_1} \zeta^2.$$

Здесь и далее знак суммы означает суммирование от 0 до ∞ .

Граничные условия (1.5), (2.8) будут удовлетворены тождественно.

Подставим разложение (3.9) в уравнение (3.2), умножаем на $u_{ku}^{(I,0)}$ и интегрируем по ζ на интервале $[0, \zeta_1]$. Получим

$$\begin{aligned}
 & b_{nk} ((\omega_{*0n}^{(1,u)})^2 - (\omega_{*0k}^{(1,u)})^2) \int_0^{\zeta_1} u_{ku}^{(I,0)} u_{ku}^{(I,0)} d\zeta + \\
 & (\omega_{*1n}^{(1,u)})^2 \int_0^{\zeta_1} u_{nu}^{(I,0)} u_{ku}^{(I,0)} d\zeta = \frac{1}{a_{55}^I} \int_0^{\zeta_1} Q_1 u_{ku}^{(I,0)} d\zeta,
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

где

$$Q_1 = F_{uu}^{(I,0)} - \frac{\partial^2 u^{1*}}{\partial \zeta^2} - a_{55}^I (\omega_{*0n}^{(1,u)})^2 \rho^I u^{1*}. \tag{3.11}$$

Если $k \neq n$, из соотношения (3.10) однозначно определяются b_{nk} :

$$b_{nk} = \frac{\frac{1}{a_{55}^I} \int_0^{\zeta_1} Q_1 u_{ku}^{(I,0)} d\zeta}{((\omega_{*0n}^{(1,u)})^2 - (\omega_{*0k}^{(1,u)})^2) \|u_{ku}^{(I,0)}\|}. \tag{3.12}$$

При $k = n$ находим

$$(\omega_{*1n}^{(1,u)})^2 = \frac{1}{a_{55}^I \|u_{nu}^{(I,0)}\|} \int_0^{\zeta_1} Q_1 u_{nu}^{(I,0)} d\zeta. \tag{3.13}$$

Для определения b_{nn} нормируем функцию $\Phi_n = u_{nu}^{(I,0)} + \varepsilon u_{nu}^{(I,1)} + \dots$ и ограничиваясь первым приближением, получим [17; 18]

$$\|u_{nu}^{(I,0)}\|^{-1} \int_0^{\zeta_1} (u_{nu}^{(I,0)} + \varepsilon u_{nu}^{(I,1)})^2 d\zeta = 1, \tag{3.14}$$

откуда следует

$$b_{nn} = -\frac{\int_0^{\zeta_1} u^{1*} u_{nu}^{(I,0)} d\zeta}{\|u_{nu}^{(I,0)}\|}. \tag{3.15}$$

Случаи $\omega_{*n} = \omega_{*n}^{(2,u)}$, $\omega_{*n} = \omega_{*n}^{(i,v)}$ и $\omega_{*n} = \omega_{*n}^w$ рассматриваются аналогично предыдущему.

Сравнивая с аналогичной задачей для пластин заметим, что эффект оболочки, т. е. влияние кривизны поверхности оболочки, проявляется начиная с приближения $s = 1$. Отметим, что для ортотропных пластин влияние последующих приближений на значения частот будет порядка ε^2 .

Аналогичным образом рассматриваются приближения $s \geq 2$. Однако для приложений они вряд ли будут представлять интерес.

4. Решение в зоне пограничного слоя. В уравнениях (1.1), (1.2) перейдем к безразмерным компонентам вектора перемещения $U = Ru$, $V = Rv$, $W = Rw$ и вве-

дем новые независимые переменные по формулам $\alpha - \alpha_0 = h\xi$, $\beta = R\eta$, $\gamma = h\zeta$, $h = \max\{h_1, h_2\}$. Разложим величины

$$\frac{1}{A}, \frac{1}{B}, k_\alpha = \frac{1}{AB} \frac{\partial A}{\partial \beta}, k_\beta = \frac{1}{AB} \frac{\partial B}{\partial \alpha}, \frac{1}{R_1}, \frac{1}{R_2}, 2H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, K = \frac{1}{R_1 R_2} \quad (4.1)$$

в ряд Тейлора вблизи $\alpha = \alpha_0$, предполагая, что они удовлетворяют условиям разложения. Если Q любое из этих величин, то

$$Q = Q_n(\alpha - \alpha_0)^n = Q_n R^n \varepsilon^n \xi^n, \quad (4.2)$$

где Q_n – коэффициент тейлоровского разложения, по немому индексу n происходит суммирование в пределах $[0, +\infty)$. Примем также обозначения: $R^n (1/R_1)_n \xi^n = R_{1n}$, $R^n (1/R_2)_n \xi^n = R_{2n}$. Имеют место представления

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial \alpha} &= \frac{\varepsilon^{n-1}}{R} \xi^n d_{1n}, \quad n = \overline{0, +\infty}, \quad d_{1n} = \left(\frac{1}{A}\right)_n R^n \frac{\partial}{\partial \xi}, \\ \frac{1}{B} \frac{\partial}{\partial \beta} &= \frac{\varepsilon^n}{R} \xi^n d_{2n}, \quad n = \overline{0, +\infty}, \quad d_{2n} = \left(\frac{1}{B}\right)_n R^n \frac{\partial}{\partial \eta}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Решение преобразованной системы уравнений будем искать в виде

$$Q_{\alpha\beta}^{(j)} = Q_{pk}^{(j)}(\xi, \eta, \zeta) \exp(i\omega t) \quad (\alpha, \beta, \gamma); \quad p, k = 1, 2, 3; \quad j = I, II. \quad (4.4)$$

В результате получим сингулярно возмущенную малым параметром ε систему относительно $Q_{pk}^{(j)}$, решение которой ищем в виде асимптотического представления [2; 9]

$$\begin{aligned} \tau_{pk}^{(j)}(\xi, \eta, \zeta) &= \varepsilon^{-1+s} \tau_{pk}^{(j,s)}(\xi, \eta, \zeta), \quad p, k = 1, 2, 3; \quad s = \overline{0, N}, \\ \left(u^{(j)}(\xi, \eta, \zeta), v^{(j)}(\xi, \eta, \zeta), w^{(j)}(\xi, \eta, \zeta)\right) &= \\ \varepsilon^s \left(u^{(j,s)}(\xi, \eta, \zeta), v^{(j,s)}(\xi, \eta, \zeta), w^{(j,s)}(\xi, \eta, \zeta)\right), \end{aligned} \quad (4.5)$$

и припишем всем искомым величинам индекс b (от слова boundary).

Для определения компонент вектора перемещения получаются уравнения

$$\frac{1}{a_{66}^{(j)}} A_0^2 \frac{\partial^2 v_b^{(j,s)}}{\partial \xi^2} + \frac{1}{a_{44}^{(j)}} \frac{\partial^2 v_b^{(j,s)}}{\partial \zeta^2} + \omega_{*p}^2 \rho^{(j)} v_b^{(j,s-p)} = T_v^{(j,s-1)}, \quad p = \overline{0, s}, \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{23}^{(j)}}{\Delta^{(j)}} A_0^2 \frac{\partial^2 u_b^{(j,s)}}{\partial \xi^2} + A_0 \left(\frac{\Delta_{12}^{(j)}}{\Delta^{(j)}} + \delta^{(j)} \right) \frac{\partial^2 w_b^{(j,s)}}{\partial \xi \partial \zeta} + \frac{1}{a_{55}^{(j)}} \frac{\partial^2 u_b^{(j,s)}}{\partial \zeta^2} + \\ \omega_{*p}^2 \rho^{(j)} u_b^{(j,s-p)} = T_u^{(j,s-1)}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$(u, w; \Delta / \Delta_{23}, a_{55}; a_{55}, \Delta / \Delta_{12}), \delta^{(j)} = \frac{1}{a_{55}^{(j)}}, \omega_*^2 = h^2 \omega^2,$$

а компоненты тензора напряжений выражаются через $u_b^{(j,s)}, v_b^{(j,s)}, w_b^{(j,s)}$:

$$\tau_{23b}^{(j,s)} = \frac{1}{a_{44}^{(j)}} \left[\frac{\partial v_b^{(j,s)}}{\partial \zeta} - R_{4\tau}^{(j,s-1)} \right], \tau_{12b}^{(j,s)} = \frac{1}{a_{66}^{(j)}} \left[A_0 \frac{\partial v_b^{(j,s)}}{\partial \xi} - R_{6\tau}^{(j,s-1)} \right],$$

$$\tau_{12b}^{(j,s)} - \tau_{21b}^{(j,s)} = R_{7\tau}^{(j,s-1)}, \quad (4.8)$$

$$\tau_{13b}^{(j,s)} = \frac{1}{a_{55}^{(j)}} \left[A_0 \frac{\partial w_b^{(j,s)}}{\partial \xi} + \frac{\partial u_b^{(j,s)}}{\partial \zeta} - R_{5\tau}^{(j,s-1)} \right], \quad (4.9)$$

$$\tau_{11b}^{(j,s)} = \frac{1}{\Delta^{(j)}} \left[\left(A_0 \frac{\partial u_b^{(j,s)}}{\partial \xi} - R_u^{(j,s-1)} \right) \Delta_{23}^{(j)} + R_v^{(j,s-1)} \Delta_1^{(j)} + \left(\frac{\partial w_b^{(j,s)}}{\partial \zeta} - R_w^{(j,s-1)} \right) \Delta_2^{(j)} \right],$$

$$(11b, 22b, 33b; \Delta_{23}, \Delta_1, \Delta_2; \Delta_1, \Delta_{13}, \Delta_3; \Delta_2, \Delta_3, \Delta_{12}),$$

где

$$T_v^{(j,s-1)} = R_{2\tau}^{(j,s-1)} + \frac{1}{a_{66}^{(j)}} A_0 \frac{\partial R_{6\tau}^{(j,s-1)}}{\partial \xi} + \frac{1}{a_{44}^{(j)}} \frac{\partial R_{4\tau}^{(j,s-1)}}{\partial \zeta},$$

$$T_u^{(j,s-1)} = R_{1\tau}^{(j,s-1)} + \frac{\Delta_{23}^{(j)}}{\Delta^{(j)}} A_0 \frac{\partial R_u^{(j,s-1)}}{\partial \xi} + \frac{\Delta_2^{(j)}}{\Delta^{(j)}} A_0 \frac{\partial R_w^{(j,s-1)}}{\partial \xi} +$$

$$\frac{1}{a_{55}^{(j)}} \frac{\partial R_{5\tau}^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} - \frac{\Delta_1^{(j)}}{\Delta^{(j)}} A_0 \frac{\partial R_v^{(j,s-1)}}{\partial \xi},$$

$$T_w^{(j,s-1)} = R_{3\tau}^{(j,s-1)} + \frac{\Delta_2^{(j)}}{\Delta^{(j)}} \frac{\partial R_u^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} + \frac{\Delta_{12}^{(j)}}{\Delta^{(j)}} \frac{\partial R_w^{(j,s-1)}}{\partial \zeta} + \frac{1}{a_{55}^{(j)}} A_0 \frac{\partial R_{5\tau}^{(j,s-1)}}{\partial \xi} - \frac{\Delta_3^{(j)}}{\Delta^{(j)}} \frac{\partial R_v^{(j,s-1)}}{\partial \zeta},$$

$$R_{1\tau}^{(j,s-1)} = -\xi^n d_{1n} \tau_{11b}^{(j,s-n)} - \xi^m d_{2m} \tau_{21b}^{(j,s-m-1)} - k_{\beta m} R^{m+1} \xi^m (\tau_{11b} - \tau_{22b})^{(j,s-m-1)} -$$

$$k_{\alpha m} R^{m+1} \xi^m (\tau_{21b} + \tau_{12b})^{(j,s-m-1)} - RR_{1m} \zeta \frac{\partial \tau_{13b}^{(j,s-m-1)}}{\partial \zeta} - 2RR_{1m} \tau_{13b}^{(j,s-m-1)} -$$

$$R\zeta 2H_m R^m \xi^m \omega_{*ku}^2 (j,s-1-k-m) - R^2 \zeta^2 K_m \xi^m \omega_{*qu}^2 (j,s-2-q-m),$$

$$R_{2\tau}^{(j,s-1)} = -\xi^n d_{1n} \tau_{12b}^{(j,s-n)} - \xi^m d_{2m} \tau_{22b}^{(j,s-m-1)} - k_{\beta m} R^{m+1} \xi^m (\tau_{12b} + \tau_{21b})^{(j,s-m-1)} -$$

$$k_{\alpha m} R^{m+1} \xi^m (\tau_{22b} - \tau_{11b})^{(j,s-m-1)} - RR_{2m} \zeta \frac{\partial \tau_{23b}^{(j,s-m-1)}}{\partial \zeta} - 2RR_{2m} \tau_{23b}^{(j,s-m-1)} -$$

$$R\zeta 2H_m R^m \xi^m \omega_{*k}^2 v^{(j,s-1-k-m)} - R^2 \zeta^2 K_m \xi^m \omega_{*q}^2 v^{(j,s-2-q-m)},$$

$$R_{3\tau}^{(j,s-1)} = -\xi^n d_{1n} \tau_{13b}^{(j,s-n)} - \xi^m d_{2m} \tau_{23b}^{(j,s-m-1)} - R^{m+1} \xi^m (k_{\beta m} \tau_{13b}^{(j,s-m-1)} +$$

$$k_{\alpha m} \tau_{23b}^{(j,s-m-1)}) + RR_{1m} \tau_{11b}^{(j,s-m-1)} + RR_{2m} \tau_{22b}^{(j,s-m-1)} -$$

$$R\zeta 2H_m R^m \xi^m \omega_{*k}^2 w^{(j,s-1-k-m)} - R^2 \zeta^2 K_m \xi^m \omega_{*q}^2 w^{(j,s-2-q-m)},$$

$$R_u^{(j,s-1)} = a_{11} RR_{1m} \zeta \tau_{11b}^{(j,s-m-1)} + a_{12} RR_{2m} \zeta \tau_{22b}^{(j,s-m-1)} - \xi^n d_{1n} u_b^{(j,s-n)} -$$

$$RR_{2m} \zeta \xi^i d_{1i} u_b^{(j,s-m-i-1)} - k_{\alpha m} R^{m+1} \xi^m v_b^{(j,s-m-1)} - RR_{1m} w_b^{(j,s-m-1)} -$$

$$R_{2m} \zeta R^{i+2} k_{\alpha i} \xi^i v_b^{(j,s-m-i-2)} - R^2 R_{2m} \zeta R_{1i} w_b^{(j,s-m-i-2)},$$

$$R_v^{(j,s-1)} = -a_{12} RR_{1m} \zeta \tau_{11b}^{(j,s-m-1)} - a_{22} RR_{2m} \zeta \tau_{22b}^{(j,s-m-1)} + \xi^m d_{2m} v_b^{(j,s-m-1)} +$$

$$RR_{2m} w_b^{(j,s-m-1)} + k_{\beta m} R^{m+1} \xi^m u_b^{(j,s-m-1)} + R_{1m} \zeta R^{i+2} k_{\beta i} \xi^i u_b^{(j,s-m-i-2)} +$$

$$RR_{1m} \zeta \xi^i d_{2i} v_b^{(j,s-m-i-2)} + R^2 R_{1m} \zeta R_{2i} w_b^{(j,s-m-i-2)},$$

$$R_w^{(j,s-1)} = a_{13} RR_{1m} \zeta \tau_{11b}^{(j,s-m-1)} + a_{23}^{(j)} RR_{2m} \zeta \tau_{22b}^{(j,s-m-1)} -$$

$$2H_m R^{m+1} \zeta \xi^m \frac{\partial w_b^{(j,s-m-1)}}{\partial \zeta} - K_m R^{m+2} \xi^m \zeta^2 \frac{\partial w_b^{(j,s-m-1)}}{\partial \zeta},$$

$$R_{4\tau}^{(j,s-1)} = -2H_m R^{m+1} \zeta \xi^m \frac{\partial v_b^{(j,s-m-1)}}{\partial \zeta} - K_m R^{m+2} \xi^m \zeta^2 \frac{\partial v_b^{(j,s-m-2)}}{\partial \zeta} +$$

$$RR_{2m} v_b^{(j,s-m-1)} + R^2 R_{1m} \zeta R_{2i} v_b^{(j,s-m-i-2)} - \xi^m d_{2m} w_b^{(j,s-m-1)} -$$

$$RR_{1m} \zeta \xi^i d_{2i} w_b^{(j,s-m-i-2)} + a_{44}^{(j)} RR_{2m} \zeta \tau_{23b}^{(j,s-m-1)},$$

$$R_{5\tau}^{(j,s-1)} = -2H_m R^{m+1} \zeta \xi^m \frac{\partial u_b^{(j,s-m-1)}}{\partial \zeta} - K_m R^{m+2} \xi^m \zeta^2 \frac{\partial u_b^{(j,s-m-2)}}{\partial \zeta} +$$

$$RR_{1m} u_b^{(j,s-m-1)} + R^2 R_{2m} \zeta R_{1i} u_b^{(j,s-m-i-2)} - \xi^n d_{1n} w_b^{(j,s-n)} -$$

$$RR_{2m} \zeta \xi^i d_{1i} w_b^{(j,s-m-i-1)} + a_{55}^{(j)} RR_{1m} \zeta \tau_{13b}^{(j,s-m-1)},$$

Національна акадэмія Наук Беларусі

$$\begin{aligned}
R_{6\tau}^{(j,s-1)} &= -\xi^n d_{1n} v_b^{(j,s-n)} - \xi^m d_{2m} u_b^{(j,s-m-1)} - RR_{1m} \zeta \xi^i d_{2i} u_b^{(j,s-m-i-2)} + \\
&R^{m+1} \xi^m (k_{\beta m} v_b^{(j,s-m-1)} + k_{\alpha m} u_b^{(j,s-m-1)}) + \zeta R_{1m} R^{i+2} k_{\beta i} \xi^i v_b^{(j,s-m-i-2)} - \\
RR_{2m} \zeta \xi^i d_{1i} v_b^{(j,s-m-i-1)} &+ R_{2m} \zeta \xi^i R^{i+2} k_{\alpha i} u_b^{(j,s-m-i-2)} + a_{66} RR_{1m} \zeta \tau_{12b}^{(j,s-m-1)}, \\
R_{7\tau}^{(j,s-1)} &= \zeta RR_{2m} \tau_{21b}^{(j,s-m-1)} - \zeta RR_{1m} \tau_{12b}^{(j,s-m-1)},
\end{aligned}$$

$n \in [1, s]$, $m, i \in [0, s]$, $k = \overline{0, s-1}$, $q = \overline{0, s-2}$, $j = I, II$.

Уравнение (4.6) и соотношения (4.8) описывают антиплоский, а (4.7) и (4.9) – плоский пограничные слои. Особый интерес представляет исходное приближение. При $s = 0$ правые части уравнений (4.6) и (4.7) обращаются в нуль.

Решение уравнения (4.6) при $s = 0$ будем искать в виде

$$v_b^{(j,0)}(\xi, \eta, \zeta) = \exp(-\lambda_a \xi) C^{(j,0)}(\eta) v_{1b}^{(j,0)}(\zeta), \quad j = I, II. \quad (4.10)$$

После подстановки выражения (4.10) в уравнение (4.6) получим однородное обыкновенное дифференциальное уравнение, общее решение которого имеет вид

$$\begin{aligned}
v_{1b}^{(j,0)}(\zeta) &= C_1^{(j,0)} \sin \alpha_a^{(j)} \zeta + C_2^{(j,0)} \cos \alpha_a^{(j)} \zeta, \\
\alpha_a^{(j)} &= \sqrt{a_{44}^{(j)} (\omega_{*0}^2 \rho^{(j)} + \lambda_a^2 A_0^2 / a_{66}^{(j)})}, \quad j = I, II.
\end{aligned} \quad (4.11)$$

Индекс a означает, что λ_a относится к антиплоскому пограничному слою.

Удовлетворив соответствующим граничным условиям (1.5), (2.8), (2.9) получим

$$\begin{aligned}
\lambda_{an}^I &= \sqrt{\frac{a_{66}^I}{A_0^2 a_{44}^I \zeta_1^2} (\pi^2 n^2 - \omega_{*0}^2 \rho^I a_{44}^I \zeta_1^2)}, \\
\lambda_{an}^{II} &= \sqrt{\frac{a_{66}^{II}}{4 A_0^2 a_{44}^{II} \zeta_2^2} (\pi^2 (2n+1)^2 - 4 \omega_{*0}^2 \rho^{II} a_{44}^{II} \zeta_2^2)}.
\end{aligned} \quad (4.12)$$

В силу свойства пограничного слоя необходимо ограничиться значениями $\lambda_{an}^{(j)}$ с $\text{Re} \lambda_{an}^{(j)} > 0$.

Преобразовывая уравнения (4.7), получим следующее уравнение для определения $u^{(j,0)}$:

$$\begin{aligned}
B_1^{(j)} \frac{\partial^4 u_b^{(j,0)}}{\partial \xi^4} + B_2^{(j)} \frac{\partial^4 u_b^{(j,0)}}{\partial \zeta^4} + B_3^{(j)} \frac{\partial^4 u_b^{(j,0)}}{\partial \xi^2 \partial \zeta^2} + B_4^{(j)} \frac{\partial^2 u_b^{(j,0)}}{\partial \xi^2} + \\
B_5^{(j)} \frac{\partial^2 u_b^{(j,0)}}{\partial \zeta^2} + \omega_{*0}^4 \rho^{(j)} u_b^{(j,0)} = 0,
\end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned}
 B_1^{(j)} &= A_0^4 \Delta_{23}^{(j)} / (\Delta^{(j)} a_{55}^{(j)}), \quad B_2^{(j)} = \Delta_{12}^{(j)} / (\Delta^{(j)} a_{55}^{(j)}), \\
 B_3^{(j)} &= \left((\Delta_{23}^{(j)} \Delta_{12}^{(j)} - (\Delta_2^{(j)})^2) / (\Delta^{(j)})^2 - 2\Delta_2^{(j)} / (\Delta^{(j)} a_{55}^{(j)}) \right) A_0^2, \\
 B_4^{(j)} &= (\Delta_{23}^{(j)} / \Delta^{(j)} + \delta^{(j)}) A_0^2 \omega_{*0}^2 \rho^{(j)}, \quad B_5^{(j)} = (\Delta_{12}^{(j)} / \Delta^{(j)} + \delta^{(j)}) \omega_{*0}^2 \rho^{(j)},
 \end{aligned}$$

решение которого будем искать в виде

$$\begin{aligned}
 u_b^{(j,0)}(\xi, \eta, \zeta) &= K_b^{(j,0)}(\eta) \exp(-\lambda_p \xi + k^{(j)} \zeta), \\
 w_b^{(j,0)}(\xi, \eta, \zeta) &= L^{(j)} K_b^{(j,0)}(\eta) \exp(-\lambda_p \xi + k^{(j)} \zeta),
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

где $L^{(j)}$ – неопределенный пока множитель; $k^{(j)}$ – корень характеристического уравнения

$$B_2^{(j)} k^4 + (\lambda_p^2 B_3^{(j)} + B_5^{(j)}) k^2 + \lambda_p^4 B_1^{(j)} + \lambda_p^2 B_4^{(j)} + \omega_{*0}^4 \rho^{(j)2} = 0. \tag{4.15}$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned}
 k_{1,2}^{(j)2} &= (-\lambda_p^2 B_3^{(j)} - B_5^{(j)} \pm \sqrt{D^{(j)}}) / (2B_2^{(j)}), \\
 D^{(j)} &= \lambda_p^4 (B_3^{(j)2} - 4B_2^{(j)} B_1^{(j)}) + 2\lambda_p^2 (B_3^{(j)} B_5^{(j)} - \\
 &\quad 2B_2^{(j)} B_4^{(j)}) + B_5^{(j)2} - 4B_2^{(j)} \omega_{*0}^4 \rho^{(j)2}.
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

Каждому k_i соответствует свой множитель L_i :

$$L_i^{(j)} = \frac{(\Delta_{23}^{(j)} a_{55}^{(j)} \lambda_p^2 A_0^2 + \Delta^{(j)} k_i^{(j)2} + \Delta^{(j)} a_{55}^{(j)} \omega_{*0}^2 \rho^{(j)})}{(A_0 (\Delta^{(j)} + \Delta_2^{(j)} a_{55}^{(j)}) \lambda_p k_i^{(j)})}. \tag{4.17}$$

В результате решение уравнения (4.13) примет вид

$$\begin{aligned}
 u_b^{(j,0)}(\xi, \eta, \zeta) &= \sum_{i=1}^4 K_{ib}^{(j,0)}(\eta) \exp(-\lambda_p \xi + k_i^{(j)} \zeta), \\
 w_b^{(j,0)}(\xi, \eta, \zeta) &= \sum_{i=1}^4 L_i^{(j)} K_{ib}^{(j,0)}(\eta) \exp(-\lambda_p \xi + k_i^{(j)} \zeta).
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Удовлетворив граничным условиям (1.3)–(1.5), получим систему из восьми линейных однородных уравнений относительно $K_{ib}^{(j,0)}$, $j = I, II; i = \overline{1, 4}$, для существования ненулевых решений которой необходимо и достаточно, чтобы определитель этой системы был равен нулю:

$$\begin{vmatrix}
 S_1^I & S_2^I & S_3^I & S_4^I & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 P_1^I & P_2^I & P_3^I & P_4^I & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 N_1^I & N_2^I & N_3^I & N_4^I & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & R_1^{II} & R_2^{II} & R_3^{II} & R_4^{II} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & P_1^{II} & P_2^{II} & P_3^{II} & P_4^{II} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & M_1^{II} & M_2^{II} & M_3^{II} & M_4^{II} \\
 T_1^I & T_2^I & T_3^I & T_4^I & -T_1^{II} & -T_2^{II} & -T_3^{II} & -T_4^{II} \\
 L_1^I & L_2^I & L_3^I & L_4^I & -L_1^{II} & -L_2^{II} & -L_3^{II} & -L_4^{II}
 \end{vmatrix} = 0, \quad (4.19)$$

где

$$\begin{aligned}
 S_i^I &= \exp(k_i^I \zeta_1) P_i^I, \quad i = \overline{1,4}, \quad P_i^{(j)} = k_i^{(j)} - A_0 \lambda_p L_i^{(j)}, \quad i = \overline{1,4}, \quad j = I, II, \\
 N_i^I &= \exp(k_i^I \zeta_1) T_i^I, \quad i = \overline{1,4}, \quad T_i^{(j)} = \\
 &(\Delta_{12}^{(j)} k_i^{(j)} L_i^{(j)} - A_0 \lambda_p \Delta_2^{(j)}) / \Delta^{(j)}, \quad i = \overline{1,4}, \quad j = I, II, \\
 R_i^{II} &= \exp(-k_i^{II} \zeta_2), \quad i = \overline{1,4}, \quad M_i^{II} = L_i^{II} R_i^{II}, \quad i = \overline{1,4}.
 \end{aligned} \quad (4.20)$$

Уравнение (4.19) является характеристическим уравнением для определения λ_p .

Каждому собственному значению ω_{*0} будет соответствовать счетное множество λ_a и λ_p . Таким образом, каждому собственному значению ω_{*0} соответствует свое семейство пограничных функций. При этом собственные колебания одного типа порождают в пограничном слое колебания и другого типа. В зоне пограничного слоя имеется достаточно пестрая картина колебательного процесса и практически нет чисто сдвиговых и продольных колебаний.

При $s > 0$ компоненты вектора перемещения в зоне пограничного слоя имеют вид

$$\begin{aligned}
 v_{bn}^{(s)}(\xi, \eta, \zeta) &= \exp(-\lambda_a \xi) C_{1n}^{(s)}(\eta) v_{b0n}^{(0)}(\zeta) + \bar{v}_{bn}^{(s)}(\xi, \eta, \zeta), \quad n = \overline{0, N}, \\
 u_b^{(s)}(\xi, \eta, \zeta) &= \exp(-\lambda_{pn} \xi) \sum_{i=1}^4 K_{ibn}^{(s)}(\eta) \exp(k_{in} \zeta) + \bar{u}_{bn}^{(s)}(\xi, \eta, \zeta), \quad n = \overline{0, N}, \\
 w_b^{(s)}(\xi, \eta, \zeta) &= \exp(-\lambda_{pn} \xi) \sum_{i=1}^4 L_{in} K_{ibn}^{(s)}(\eta) \exp(k_{in} \zeta) + \bar{w}_{bn}^{(s)}(\xi, \eta, \zeta), \quad n = \overline{0, N},
 \end{aligned} \quad (4.21)$$

где $\bar{v}_{bn}^{(s)}(\xi, \eta, \zeta)$, $\bar{u}_{bn}^{(s)}(\xi, \eta, \zeta)$, $\bar{w}_{bn}^{(s)}(\xi, \eta, \zeta)$ – частные решения уравнений (4.6) и (4.7), которые входят в граничные условия (2.8), (2.9).

В практических расчетах обычно можно ограничиться первыми пятью-шестью пограничными функциями, так как функции с большими номерами убывают очень быстро и их вкладом можно пренебречь. Данные для пограничного слоя, соответствующего противоположному краю $\alpha = \alpha_1$, можно получить от вышеприведенных формул формальной заменой в них ξ на $\xi_1 = \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{h} - \xi = \frac{\alpha_1 - \alpha}{h}$, $\alpha \in [\alpha_0, \alpha_1]$. Аналогичным образом рассматривается пограничный слой вблизи боковых поверхностей $\beta = \beta_0, \beta = \beta_1$.

В таблице приведены некоторые значения скорости затухания пограничных слоев оболочки:

λ_p (плоский пограничный слой)				
n	$\omega_{*0n}^{(1,u)} = \pi n / (\zeta_1 \sqrt{a_{55}^I \rho^I})$	$\omega_{*0n}^v = \pi n / (\zeta_1 \sqrt{a_{44}^I \rho^I})$	n	$\omega_{*0n}^{(2,u)} = \pi(2n+1) / (2\zeta_2 \sqrt{a_{55}^{II} \rho^{II}})$
1	0,40735 + 0,82296 1,05711 + 0,97062 5,00207 + 0,926377	0,43489 + 0,842446 1,00791 + 0,925451	0	0,06368 + 2,37012 0,342771 + 1,29636 2,17238 + 0,864892
2	0,13445 + 1,04832 0,44037 + 3,18922 2,11422 + 1,94124	0,184086 + 4,26358 0,261385 + 0,97629 0,334826 + 2,75853	1	0,030468 + 4,88082 0,13747 + 4,66854 0,515476 + 3,92412
3	0,35142 + 1,74458 1,79803 + 0,39222 3,17133 + 2,91186	0,339101 + 3,1777 0,3554 + 1,64291 1,69712 + 0,659668	$\omega_{*0}^w = 6364,47$ 0,105058 + 1,1298 1,33116 + 1,22225 4,41448 + 1,15895	
λ_a (антиплоский пограничный слой)				
$\lambda_{an}^I = \sqrt{\frac{a_{66}^I}{A_0^2 a_{44}^I \zeta_1^2} (\pi^2 n^2 - \omega_{*0}^2 \rho^I a_{44}^I \zeta_1^2)}$				
n	$\omega_{*0n}^{(1,u)} = \pi n / (\zeta_1 \sqrt{a_{55}^I \rho^I})$	$\omega_{*0n}^v = \pi n / (\zeta_1 \sqrt{a_{44}^I \rho^I})$	n	$\omega_{*0n}^{(2,u)} = \pi(2n+1) / (2\zeta_2 \sqrt{a_{55}^{II} \rho^{II}})$
1	4,83371 7,97802 10,9566	4,91635 8,02836 10,9933	0	4,28538 8,64651 12,1356
			1	5,3211 12,8561 17,8426
2	6,08781 9,66743 12,883	6,34698 9,83269 13,0074	$\omega_{*0}^w = 6364,47$ 4,2631 7,64579 10,7171	
$\lambda_{an}^{II} = \sqrt{\frac{a_{66}^{II}}{4A_0^2 a_{44}^{II} \zeta_2^2} (\pi^2 (2n+1)^2 - 4\omega_{*0}^2 \rho^{II} a_{44}^{II} \zeta_2^2)}$				

Продолжение табл.

n	$\omega_{*0n}^{(1,u)} = \pi n / (\zeta_1 \sqrt{a_{55}^I \rho^I})$	$\omega_{*0n}^v = \pi n / (\zeta_1 \sqrt{a_{44}^I \rho^I})$	$\omega_{*0n}^{(2,u)} = \pi(2n+1) / (2\zeta_2 \sqrt{a_{55}^{II} \rho^{II}})$	
			n	
1	8,95819	9,03753	0	1
	29,1185	29,143	27,7062	39,1825
	48,8176	48,8322	47,9886	61,953
2	5,75613	6,2325	$\omega_{*0}^w = 6364,47$	
	28,2979	28,3986	8,42915	
	48,3326	48,3917	28,9601	
			48,7233	

Первый слой оболочки состоит из стеклопластика 2 : 1 с характеристиками $\nu_{12}^I = 0,105$, $\nu_{23}^I = 0,431$, $\nu_{31}^I = 0,405$, $E_1^I = 36 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $E_2^I = 26,3 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $E_3^I = 10,8 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $G_{12}^I = 4,9 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $G_{23}^I = 4 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $G_{13}^I = 4,4 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $\rho^I = 1700$, а второй слой – из графито-эпоксидного материала с упругими характеристиками $\nu_{12}^{II} = 0,323$, $\nu_{23}^{II} = 0,026$, $\nu_{31}^{II} = 0,3$, $E_1^{II} = 7,3 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $E_2^{II} = 7,3 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $E_3^{II} = 84,7 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $G_{12}^{II} = 2,7 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $G_{23}^{II} = 4,2 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $G_{13}^{II} = 4,2 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $\rho^{II} = 1660$. Из таблицы видно, что затухание в антиплоском погранслое происходит быстрее, чем в плоском.

Сопряжение решений внутренней задачи и пограничного слоя проводится по той же схеме как и в [9; 10].

Работа выполнена при поддержке гранта «БРФФИ–ГКНАрм-2011» Ф11АРМ-010/11РБ-007.

Литература

1. Гольденвейзер А. Л. Теория упругих тонких оболочек. М., 1976. – 512 с.
2. Агаловян Л. А. Асимптотическая теория анизотропных пластин и оболочек. М., 1997. – 414 с.
3. Агаловян Л. А. // Механика. 1982. Вып. 2. С. 7–12.
4. Агаловян Л. А. // Прикл. механика. 2002. Т. 38, № 7. С. 3–24.
5. Агаловян Л. А., Геворкян Р. С. Неклассические краевые задачи анизотропных слоистых балок, пластин и оболочек. Ереван, 2005. – 468 с.
6. Агаловян Л. А. // Проблемы механики тонких деформируемых тел. Ереван, 2002. С. 9–19.
7. Агаловян Л. А., Гулгазарян Л. Г. // Изв. НАН Респ. Армении. Механика. 2001. Т. 54, № 2. С. 32–41.
8. Агаловян Л. А., Геворкян Р. С. // Изв. АН АрмССР. Механика. 1989. Т. 42, № 3. С. 28–36.
9. Агаловян Л. А., Гулгазарян Л. Г. // ПММ. 2006. Т. 70, вып. 1. С. 111–125.
10. Агаловян Л. А., Гулгазарян Л. Г. // Прикл. механика. 2009. Т. 45, № 8. С. 105–122.
11. Aghalovyan L. A., Gevorgyan R. S., Ghulghazaryan L. G. // Proceedings of National Academy of Sciences. Mechanics. 2010. Т. 63, N 1. P. 6–22.
12. Гулгазарян Л. Г. // Динамика и прочность механических систем, Горис, 21–26 сент. 2008. Ереван, 2008. С. 202–211.

13. Гулгазарян Л. Г. // Механика-2009. Ереван, 2009. С. 190–194.
14. Гулгазарян Л. Г. // Актуальные проблемы механики сплошной среды. Ереван, 2010. Т. 1. С. 224–228.
15. Агаловян Л. А., Гулгазарян Л. Г. // Ученые записки АГПУ им. Х. Абовяна. 2012. № 2(17). С. 29–42.
16. Агаловян Л. А. // Латвийская Академия Наук. Механика композитных материалов. 2011. Т. 47, № 1. С. 85–102.
17. Nayfeh A. Perturbation Methods. N. Y., 1973; Найфе А. Х. Методы возмущений. М., 1976. – 455 с.
18. Ломов С. А. Введение в общую теорию сингулярных возмущений. М., 1981. – 398 с.

L. G. GHULGAZARYAN

**THE NATURAL VIBRATIONS OF TWO-LAYERED ORTHOTROPIC SHELLS
WITH INCOMPLETE CONTACT BETWEEN LAYERS**

Summary

The natural vibrations of orthotropic shells with incomplete contact between the layers when the upper front surface of the shell is free, and the lower one is rigidly fixed are considered. The solution of the corresponding dynamic equations of three-dimensional elasticity theory is found using the asymptotic method. It is shown that three types of natural vibrations - two shear and a longitudinal vibrations exist in the shell, and the frequencies of the corresponding vibrations are obtained. The characteristic equations for determining the rate of damping of vibrations at the boundary layer are derived.

УДК 621.793

К. Е. БЕЛЯВИН¹, И. А. СОСНОВСКИЙ², А. Л. ХУДОЛЕЙ²**ИНДУКЦИОННЫЙ НАГРЕВ В ПРОЦЕССАХ
ЦЕНТРОБЕЖНОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**¹Белорусский национальный технический университет²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 22.04.2013)

Получена расчетная зависимость для определения температуры по толщине порошкового слоя при индукционном нагреве. Предложено использовать отношение глубины проникновения токов к толщине стенки цилиндрической заготовки в качестве критерия физической активности индукционной системы в теплофизических моделях. Рассмотрены параметры выбора частоты токов в зависимости от толщин заготовок и требуемого уровня физической активности индукционной системы.

Введение. Процессы нанесения покрытий с применением электрофизического нагрева широко используются в технике для восстановления, упрочнения и изготовления деталей различного назначения [1–2]. Индукционный нагрев является одним из видов электротермического нагрева, который сочетает в себе такие достоинства, как бесконтактная передача энергии от индуктора к детали, высокий к. п. д. использования электроэнергии, возможность поверхностного и локального нагревания [3–4].

Центробежный метод нанесения покрытий предусматривает обязательное вращение детали (стальной заготовки) для обеспечения формования наносимого материала. Покрытия могут быть образованы на внутренних, наружных, торцевых поверхностях цилиндрических и плоских деталей методами одиночной или групповой обработки. Технология позволяет наносить покрытия в режимах припекания и наплавки, сочетать одновременно процессы сварки и наплавки [5–7].

В связи с этим расчет параметров индукционного нагрева при центробежном нанесении покрытий в отличие от традиционного индукционного нагрева неподвижной детали имеет ряд особенностей, связанных с учетом теплофизических особенностей наносимого слоя, потерь тепла при вращении заготовки, нагревании выше точки Кюри (температуры перехода от ферромагнитного к парамагнитному состоянию нагреваемого материала), а также изменяющейся величины зазора между деталью и индуктором [8; 9].

Определение температуры наносимого слоя на основе уравнения теплового баланса с учетом лучистого и конвективного теплообмена.

Решение тепловой задачи для двухслойного конечного цилиндра с объемными источниками тепла и теплоизолированными торцами рассматривалось в работе [10]. В постановочном варианте задачи уравнение теплопроводности записывалось отдельно для внутреннего и внешнего полых цилиндров. При этом учитывались краевые условия и задавались соответствующие условия сопряжений на границе контактов цилиндров. Учитывая, что слой значительно тоньше основы и нелинейные граничные условия заменялись линейными, принималось во внимание различие коэффициентов теплопроводности (λ_1 и λ) температуропроводности (a_1 и a_2), теплообмена (α_1 и α_2), функций распределения мощности (v_1 и v_2) тепловых источников и изменения температуры в каждом из цилиндров. Задача решалась с использованием интегральных преобразований Ханкеля, Фурье–Бесселя [11]. Однако в решенной задаче [10] не учитывался конвективный теплообмен и излучение на внешней поверхности цилиндрической основы.

В двухслойном цилиндре подвод тепла при нагреве внешним индуктором осуществляется за счет токов высокой частоты, возникающих в основе, а отвод – за счет конвекции и излучения с внешней поверхности детали и конвекции на внутренней поверхности порошкового слоя. Конвекция на внутренней поверхности сводится к нулю в виду переизлучения. Для расчета температурных полей используется условие равенства температур и тепловых потоков между основой и порошковым слоем [11].

Решение такой задачи в общем виде сложно и громоздко для вычислений в виду наличия нелинейностей на границах. Более простой, и вследствие этого предпочтительной, является оценка температурного поля второго (а при необходимости третьего и т. д.) слоя, выполненная на основе составления уравнения теплового баланса. Однако, чтобы использовать для расчетов этот частный метод решения задачи, необходима линеаризация граничных условий. Согласно [12], температурное поле можно считать линейной функцией радиуса для тонких покрытий из плохопроводящих материалов, которыми являются порошковые покрытия на стадии припекания, так как коэффициент теплопроводности основы $\lambda_2 \gg \lambda_1$.

Из теплового баланса элемента покрытия (рис. 1) получаем температуру на элементарной контактной поверхности (или внутренней поверхности основы):

$$\frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r_c} = \frac{1}{2} \frac{\rho_1 C_1}{\lambda_2} \left[\frac{\partial T_2(r_c, t)}{\partial t} + \frac{\partial T_1(r_0, t)}{\partial t} \right] \frac{d}{1 + \frac{d}{r_0}} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} [T_2(r_c, t) - T_1(r_0, t)] \left[d \left(1 + \frac{d}{r_0} \right) \right]^{-1}, \tag{1}$$

где ρ_1 – плотность порошкового слоя; C_1 – постоянная величина.

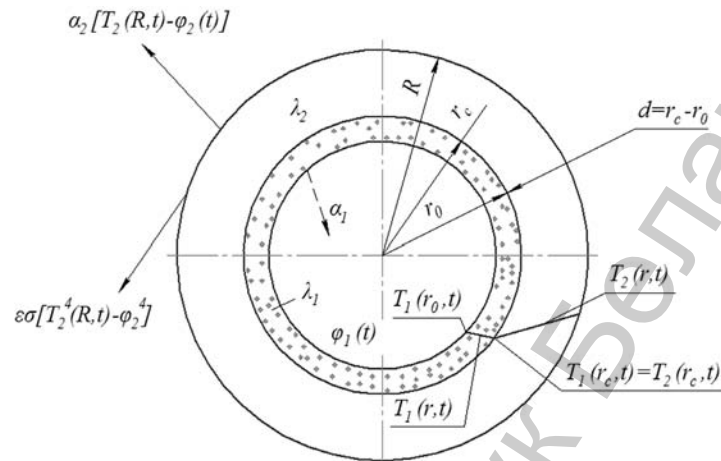


Рис. 1. Схема к определению температур в наносимом слое

Входящую в уравнение температуру $T_1(r_0, t)$ на внутренней свободной поверхности порошкового слоя в условиях центробежного припекания замерить и задать сложно. Поэтому вместо нее измеряем температуру среды во внутренней полости детали $\varphi_1(t)$ и определяем температуру поверхности $r = r_0$ из следующего выражения:

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r_0} = \alpha_1 [T_1(r_0, t) - \varphi_1(t)], \quad (2)$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи слоя.

С учетом (2) выражение для $T_1(r_0, t)$ будет иметь вид

$$T_1(r_0, t) = \frac{1}{1 + \frac{\alpha_1}{\lambda_1} d} \left[T_2(r_c, t) + \frac{\alpha_1}{\lambda_1} d \varphi(t) \right], \quad (3)$$

а с учетом (3) и тонкости покрытия, для которого поглощение тепла можно не учитывать, вместо (1) окончательно получаем для температуры на элементарной контактной поверхности

$$\frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r_c} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \left(1 + \frac{d}{r_0} \right) \left(1 + \frac{\alpha_1 d}{\lambda_1} \right)} [T_2(r_c, t) - \varphi_1(t)]. \quad (4)$$

Температуру на любой глубине порошкового слоя можно определить согласно формуле

$$T_1(r_0, t) = \left[\frac{r - r_0}{r_c - r_0} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\alpha_1 \alpha}{\lambda_1}} \right) + \frac{1}{1 + \frac{\alpha_1 \alpha}{\lambda_1}} \right] T_2(r_c, t) + \left(1 - \frac{r - r_0}{r_c - r_0} \right) \frac{\alpha_1 d / \lambda_1}{1 + \frac{\alpha_1 d}{\lambda_1}} \varphi_1(t). \quad (5)$$

В процессах центробежного нанесения покрытий лучистый и конвективный теплообмен с наружной поверхности реализуется в условиях теплоизолированной внутренней поверхности и торцов. Соответствующее нелинейное граничное условие

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\alpha_z^0(t) [T_2 - \varphi_2^0(t)]_{r=R} - \varepsilon \sigma (T + 273)^4 \Big|_{r=R} \quad (6)$$

заменяется линейным

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\alpha_2 (T_2 - \varphi_2) \Big|_{r=R}, \quad (7)$$

где λ_2 – коэффициент теплопроводности материала основы; $\alpha_2^0(t)$ – коэффициент теплоотдачи с наружной поверхности вращающегося цилиндра в среду с температурой $\varphi^0(t)$; ε – степень черноты поверхности; σ – постоянная Стефана–Больцмана.

При этом функцию, описывающую изменение температуры внешней среды φ_2 , определяют из выражения

$$\varphi_2 = \frac{\alpha_2^0}{\alpha_2} \varphi_2^0 + \left(1 - \frac{\alpha_2^0}{\alpha_2} \right) T_2(R) - \frac{\varepsilon \sigma}{\alpha_2} [T_2(R) + 273]^4, \quad (8)$$

где α_2 – постоянный коэффициент теплоотдачи, который целесообразно выбирать в интервале изменения коэффициента $\alpha_2^0(t)$.

Расчетный метод вычисления функции φ_2 [13] сводится к следующему. Сначала вычисляют температуру T_2 на внешней поверхности при условии, когда задан только конвективный теплообмен (второе слагаемое в (8), учитывающее излучение, равно нулю). Полученный результат подставляется в (8) для получения более точного второго, третьего и т. д. результатов. Расчетно-экспериментальный метод определения функции φ_2 основан на предварительном проведении нескольких пробных нагревов с целью отработки заданных температурных режимов процесса припекания. Полученные при этом экспериментальные значения температур в детали и на ее поверхности позволяют оценить эффективный коэф-

коэффициент теплоотдачи, учитывающий конвекцию и излучение, и рассматривать при расчетах только конвективный теплообмен на внешней поверхности. Измеренную при пробном нагреве температуру задают как функцию времени, подставляя ее в (8). Решение тепловой задачи с полученным граничным условием позволяет повысить точность расчета температуры на внутренней поверхности заготовки, на которую наносится порошковый слой.

Потери на конвекцию рассчитываются следующим образом. Зная угловую скорость вращения детали n (об/мин), определяют угловую скорость ω (рад/с) по формуле $\omega = \frac{\pi n}{30}$. Затем определяют вращательное число Рейнольдса $R_c = (\omega R) D / \nu_k$, используя при этом значения кинематической вязкости среды ν_k газа при комнатной температуре, наружного радиуса R и диаметра D детали. Далее рассчитывается среднее значение критерия Нуссельта $\overline{Nu} = C_1 Pr^{0,35} Re^m$, используя число Прандтля Pr , вращательное число Рейнольдса Re . C_1 и m – постоянные величины (при $T = 20$ °С $C_1 \approx 0,22$, $m = 0,35$) [14]. Коэффициент теплоотдачи α_2 с наружной поверхностью цилиндрической детали, имеющей температуру T_2 , в среду с температурой $\varphi_2^0(t)$ определяют по формуле $\alpha_2 = \overline{Nu} \lambda_2 / D$, предварительно рассчитав среднее значение критерия Нуссельта \overline{Nu} .

Выбор параметров индукционного нагрева.

Основная технологическая особенность индукционного нагрева состоит в том, что выделение тепла происходит бесконтактным методом за счет внутренних источников, выделяемых непосредственно в теле объекта, под влиянием которых оно нагревается тогда, когда температура окружающей среды ниже его температуры. Этот метод нагрева по классификации видов нагрева, предложенной в [15; 16], относится к прямому нагреву и по физической сущности в корне отличается от противоположного ему косвенного вида нагрева, когда теплота передается нагреваемому объекту путем соприкосновения его поверхности с какой-либо внешней средой (газообразной, жидкой или твердой), имеющей более высокую температуру.

Возникновение внутренних источников тепла (см. рис. 2, *а* и *б*) происходит тогда, когда электропроводящий объект, которым в нашем случае является полая стальная заготовка с распределенным по внутренней поверхности порошковым слоем, помещается в цилиндрический индуктирующий провод из медных трубок, по которому пропускается ток промышленной или повышенной частоты. Цилиндрическая форма спиралей в случае необходимости может быть заменена на любую другую форму. Образованная таким образом система индуктор–заготовка называется нагрузкой, так как она является объектом потребления мощности генератором переменных токов. Систему индуктор–заготовка называют также электромагнитной системой (или устройством), поскольку она является объектом, в котором образуется переменное электромагнитное поле и происходят процессы, приводящие к индукционному нагреву.

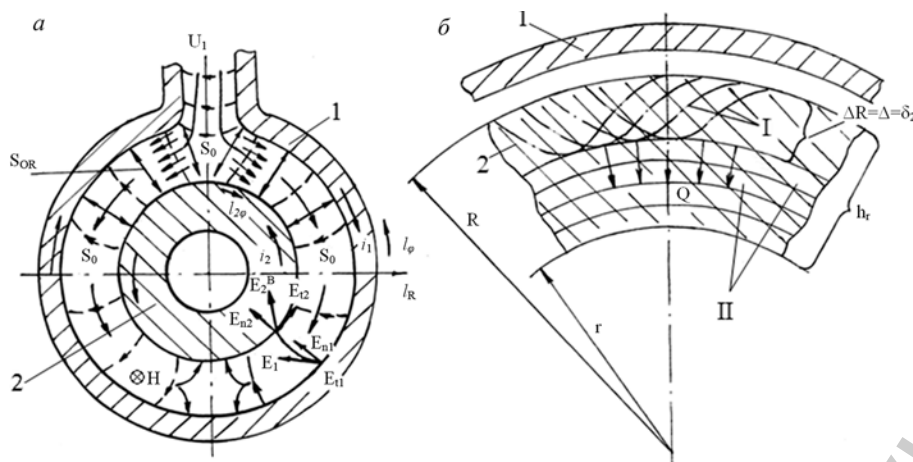


Рис. 2. Схема трансформации электромагнитной энергии от магнитопровода индуктора к вращающейся цилиндрической заготовке (а) и тепловой энергии от заготовки к порошковому слою (б): 1 – индуктор; 2 – заготовка с наносимым слоем

На рис. 2 показано: $\Delta R = \Delta = \delta_2$ – глубина цилиндрической заготовки радиуса R , равная первичной глубине горячего проникновения электромагнитного поля Δ и токов δ в заготовку и нагреваемая за счет внутренних источников тепла; I – первичные тепловые волны, возбуждаемые внутренними источниками тепла, II – вторичные тепловые волны, возбуждаемые внутренними источниками тепла и за счет теплопередачи от более нагретого слоя ΔR ; r – радиус свободной поверхности слоя; - - - - линии напряженности двумерного электромагнитного поля в зазоре, создаваемом электрическими зарядами на поверхностях индуктора E_{n1} и заготовки E_{n2} ; плотность потока мощности в зазоре: $S_0 = E \times H$; $E = E^B + E^n$ – вихревая (E^B) и потенциальная (E^n) составляющие напряженности магнитного H и электрического E полей ($E^n = e_\phi U_1 / 2\pi R$); удельная поверхностная мощность, поглощаемая магнитопроводом: $S_1 = E_{t1} H_j E_{t1}$ – тангенциальная напряженность, обуславливающая радиальный компонент S_{0R} ; $E_n^{\text{II}} = E_n$ – нормальная составляющая напряженности, обуславливающая азимутальный компонент $S_{0\phi}$; удельная поверхностная мощность, поглощаемая заготовкой: $S_2 = E_2^B H$.

При прохождении подведенного от генератора переменного тока i_1 по проводнику в результате самоиндукции в заготовке наводится ток i_2 , частота которого совпадает с частотой первичного тока. От подведенного i_1 и наведенных вихревых токов i_2 возникают магнитные H и электрические E поля. Параметры (напряженность и индукция) этих полей зависят от физических свойств помещенного в индуктор материала заготовки.

Плотность потока мощности в зазоре (см. рис. 2, а) определяется вектором Пойтинга S_0 [17]. Мощность эта убывает по мере удаления вдоль зазора в обе стороны от места подвода шин за счет ее поглощения нагреваемым телом S_2 и индуктором S_1 . Причем тангенциальная напряженность E_t обуславливает радиальный

компонент S_{0R} , а нормальная составляющая потенциальной (безвихревой) напряженности $E_n^{\text{П}} = E_n$ – азимутальный компонент $S_0\varphi$. Поле E в зазоре носит двухмерный характер (на рис. 2, а показано штриховыми линиями). Причем его нормальная составляющая E_n создается зарядами на поверхностях индуктора и нагрузки. Трансформация энергии от индуктора к нагрузке через воздушный зазор обеспечивается нормальной $E^{\text{П}}$ и вихревой $E^{\text{В}}$ напряженностями. Напряженность $E^{\text{В}}$ при необходимости можно рассчитать из уравнений Максвелла для электромагнитных полей [18].

Количество тепла Q (кал), выделяемое в деталь за счет внутренних источников, можно определить через электрические параметры, используя закон Джоуля–Ленца:

$$Q = 0,24i_2^2 R t_{\text{H}}, \quad (9)$$

где $i_2 = e_{2\varphi} / Z$ – сила тока в нагреваемой детали, а; $e_{2\varphi}$ – Э.Д.С., наведенная в теле детали, в; $Z = \sqrt{R^2 + X^2}$ – полное активное (R) и индуктивное X (реактивное) сопротивление контура тока, Ом; t_{H} – время нагрева, с; 0,24 – эмпирический коэффициент перевода электрической энергии в тепловую.

Расчет электрических параметров индукторных систем приводится в [19].

С другой стороны, величина индуцированной Э.Д.С. $e_{2\varphi}$ равна скорости убывания магнитного потока

$$e_{2\varphi} = \frac{dH}{d\tau}. \quad (10)$$

Учитывая, что в переменном поле рассматриваемого электромагнитного устройства нагрева зависимость изменения потока H от времени τ близка к синусоидальной, действующее значение электродвижущей силы (10) можно определить из выражения [3; 4]:

$$e_{2\varphi} \approx 4,44\nu n H \approx 4,44BS\nu n \cdot 10^{-8}, \text{ в}, \quad (11)$$

где ν – частота тока, Гц; B – максимальное значение магнитной индукции в зоне нагрева в гауссах (Гс); n – число витков; S – площадь поперечного сечения детали, которая пронизывается магнитным потоком, см².

Если подставить (11) в (9), выделяемое количество тепла определится через электромагнитные параметры поля.

Из выражения (11) следует, что Э.Д.С. $e_{2\varphi}$, а следовательно, и выделяемая в объекте энергия пропорциональна частоте ν и магнитному потоку $H = BS$. Однако если частоту токов ν практически можно увеличивать беспрестанно, то величина магнитного потока ограничивается величиной тока i_1 , проходящего по индуктору, числом его витков, средой, в которой образуется магнитное поле, предельным значением магнитной индукции B , обусловленным максимально возможным магнитным насыщением стали (14000–15000 Гс) и площадью поперечного сечения детали S .

Следующей физической особенностью индукционного нагрева, способного существенно повлиять на выбор частотного диапазона при осуществлении процессов нанесения покрытий, обусловлено явлением поверхностного эффекта. Суть его состоит в том, что плотность тока в индуктирующем проводе и в нагреваемом объекте не одинакова по сечению. Наибольшее значение она имеет на поверхностях, обращенных друг к другу (если индуктирующий провод охватывает нагреваемую заготовку снаружи), и постепенно уменьшается по мере удаления от этих поверхностей. Вызвано это тем, что при протекании по электропроводящей заготовке переменного тока электродвижущая сила (она также называется противоэлектродвижущей, так как наведенный ею ток i_2 препятствует прохождению тока i_1) наибольшей величины индуктируется в центре проводника, в котором концентрируется наиболее плотный магнитный поток. Ближе к поверхности противоэлектродвижущая сила ослабевает, так как в этом направлении ослабевает и магнитное поле. Встречая в центре проводника наибольшее индуктивное сопротивление, ток будет стремиться пройти в направлении наименьшего сопротивления, т. е. вытеснится на поверхность проводника. Чем выше частота ν тока, тем больше в центре проводника индуктивное сопротивление и меньше плотность тока. В этом случае ток может быть вытеснен на достаточно тонкий поверхностный слой.

На основании описанной физической особенности индукционного нагрева можно ожидать, что при высокой частоте индуктируемый в теле (заготовке) внутренний источник тепла будет вытеснен в настолько тонкий поверхностный слой, при котором различия между прямым и косвенным нагревом могут либо совсем исчезнуть, либо не будут настолько существенны, чтобы этот внутренний источник тепла специально учитывать в принятой тепловой модели нагрева.

Таким образом, вследствие наблюдаемого явления поверхностного эффекта, плотность тока непрерывно возрастает по направлению от центра проводника к его поверхности, и наоборот, уменьшается в обратном направлении. Такое неравномерное распределение токов приводит к неравномерному нагреву заготовок: поверхностные слои нагреваются быстро до высоких температур, а сердцевина нагревается постепенно. Принято условно (по предложению Штеймеца) глубину проникновения электромагнитной волны (см. рис. 2, б) или глубину проникновения токов $\Delta = \delta$ считать равной такому расстоянию от поверхности (ΔR), на котором амплитуда напряженности электрического и магнитного полей уменьшается в $e = 2,718$ раз, а фаза волны изменяется на 1 рад (57°), т. е. определяется по формуле [20]

$$\delta = 5,03 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{\rho}{\mu \nu}}, \text{ см}, \quad (12)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление среды, Ом \cdot мм²/м; μ – относительная магнитная проницаемость, гс/э; ν – частота токов, Гц.

Удельное электрическое сопротивление ρ зависит от температуры и для стали возрастает в 10 раз, достигая своего максимального значения с ростом температуры от 20 до 1000 °С. Магнитная проницаемость μ для ферромагнитных материалов (углеродистая сталь, железо, чугун, никель и др.) в интервале 600–700 °С почти не зависит от температуры, но при дальнейшем ее повышении резко падает (в 16 раз для стали 45) и достигает минимального значения, равного магнитной проницаемости вакуума ($\mu = 1$). Магнитная проницаемость цветных металлов (медь, алюминий и др.) почти не зависит от температуры тела и практически равна магнитной проницаемости вакуума, т. е. $\mu = 1$.

Ввиду неоднозначной зависимости ρ и μ от температуры для определения глубины проникновения токов в материалы пользуются приближенной эмпирической зависимостью вида

$$\delta = \frac{k}{\sqrt{\nu}}, \text{ мм}, \quad (13)$$

где k – коэффициент, зависящий от температуры нагрева материала.

Глубина проникновения тока в сталь при различных частотах, рассчитанная на основании данных табл. 1, сведена в табл. 2.

Т а б л и ц а 1. Значения коэффициента k для некоторых материалов, согласно литературным источникам

Материал	Температура, °С	k
Сталь [4]	15–20	20–30
	300	550
	765–1300	575–600
Медь [4]	15–20	67
	100	77
	1000	155
Алюминий [21]	20	85
	500	155
Сплав сормайт [3]	20	50
	1300	540

Т а б л и ц а 2. Ориентировочная глубина проникновения тока в сталь при различных частотах и температурах нагрева

Частота тока, Гц	Глубина проникновения тока, см		
	15 °С	800 °С	1000–1300 °С
50	0,5	7,0	8,1
500	0,15	2,2	2,56
2500	0,067	1,0	1,15
8000	–	–	0,64
10000	0,34	0,5	0,8
70000	–	–	0,215
100000	0,011	0,16	–
1000000	0,0034	0,05	–

Из данных табл. 2 видно, что с повышением температуры нагрева стали глубина проникновения тока растет и достигает наибольшего значения при температуре потери магнитных свойств (точки Кюри). После достижения этого состояния дальнейшее повышение температуры не вызывает существенного повышения глубины проникновения токов.

Необходимый частотный диапазон и соответствующие ему глубины проникновения токов обеспечиваются преобразованиями переменного тока промышленной частоты (50 Гц) в среднюю, равную 2,4 кГц, звуковую – 8–10 кГц, повышенную – до 70 кГц, высокую – до 440 кГц, радиочастотную – от 440 кГц и более высокую частоту. В различных видах технологических производств используются установки ТВЧ (тиристорные, ламповые или машинные), выпускаемые предприятиями электротехнической промышленности в странах СНГ (Россия и Украина) и странах дальнего зарубежья (Германия, Италия, Швеция, Китай и др.). Они имеют многоцелевое назначение, так как конструируются для нагрева широкого круга объектов, отличающихся друг от друга размерами, формой, электропроводностью, магнитными и теплофизическими свойствами, и могут быть использованы в процессах центробежного индукционного припекания порошковых материалов. Для удобства в эксплуатации, надежности работы, обеспечения качества продукции и технико-экономической целесообразности реализуемых процессов в них предусматривается возможность осуществлять регулировку мощности, передаваемой в нагреваемое изделие, настраивать и получать при этом согласованные параметры генератора (частота вынужденных колебаний $\nu_{\text{вын}}$, напряжение U_T , ток I_T) с параметрами нагруженного колебательного контура (частотой собственных колебаний $\nu_{\text{соб.к}}$, индуктивностью X_L , емкостью C и током $I_{\text{и}}$).

Перейдем теперь к обоснованию выбора частоты, т. е. к определению наибольшей пригодности того или иного оборудования для осуществления процессов центробежного индукционного нанесения покрытий. При этом будем иметь в виду, что в отличие от закалки и наплавки, для которых наиболее благоприятными режимами являются те, что обеспечивают выделение тепла непосредственно в рабочем слое (закаливаемом или наплавляемом), при припекании максимальное тепловыделение наиболее целесообразно производить на некотором расстоянии от границы слоя, в самой основе, для того чтобы создать благоприятные условия для протекания диффузионной ползучести и исключить объемное расплавление порошкового слоя. В этом состоит принципиальная особенность процессов припекания, требующая хотя бы некоторую часть общего времени нагрева слоя осуществлять за счет теплопроводности, смягчая тем самым тепловые воздействия на наносимый порошковый слой, которые могут возникать при сквозном нагреве.

Для определения вида нагрева (сквозной, глубинный или поверхностный) введем новый параметр относительной (к толщине стенки X_k) глубины расположения тепловыделяющего слоя.

При индукционном нагреве ориентируются на так называемую горячую глубину проникновения переменного тока – наибольшее значение $\delta_{\text{гор}}$ в стальном

теле бесконечных размеров. В [20] ее рекомендуют приближенно определять по формуле

$$\delta_r \approx \frac{600}{\sqrt{v}}, \text{ мм.} \quad (14)$$

При этом размеры тела (диаметр, толщина стенки и т. д.) принимаются настолько большими, что закон распределения плотности тока по глубине будет несущественно отличаться от экспоненциального. Расстояние (глубину проникновения токов) отсчитывают перпендикулярно поверхности или по радиусу к центру для цилиндрического тела. Конечная длина отсчета глубины, как уже говорилось, соответствует падению плотности токов в e раз, а магнитная проницаемость считается равной единице. В пределах этой глубины выделяется 86 % всей тепловой энергии, сообщаемой телу. Нагрев более отдаленных глубин от периферийного нагретого слоя происходит, в основном, только за счет теплопроводности внутрь к холодным слоям.

Если глубина проникновения токов δ превышает толщину стенки заготовки (т. е. $\delta_1 > X_k$ или $\frac{\delta}{X_k} > 1$), то реализуется сквозной нагрев, который для большинства процессов центробежного припекания нежелателен.

Предположим, что некоторой толщины порошковый слой, полученный путем предварительного формования в холодном состоянии вращением вместе с заготовкой, удерживается на ее внутренней поверхности и при этом его толщина и толщина стенки заготовки насквозь пронизываются токами. Сначала, ввиду отсутствия хорошего контакта частиц между собой и поверхностью основы, слой имеет низкую электро- и теплопроводность. В связи с этим его нагрев на этом этапе осуществляется, в основном, за счет теплового излучения и конвекции. Выделение тепла за счет внутренних источников в нем ничтожно мало. Порошковый слой в этом состоянии является практически прозрачным для проникающего электромагнитного поля. Однако затем, при уплотнении и росте контакта между частицами и поверхностью основы, электропроводность быстро растет, растет и выделение в слое энергии электромагнитного происхождения, одновременно улучшается теплопроводность. В этот момент реализуется двухсторонний нагрев – со стороны основы и слоя. Ввиду этого наблюдается высокоскоростное скачкообразное выделение энергии в слое и процесс нанесения покрытия становится плохо управляемым (материал слоя расплавляется, перегревается, перемешивается с материалом основы и т. д.). Поэтому максимально допустимая горячая глубина проникновения токов для реализации процессов припекания не должна превышать толщины стенки заготовки X_k , что соответствует условию

$$\delta_r \leq X_k \text{ или } \frac{\delta_r}{X_k} \leq 1.$$

Для реализации процессов припекания особых требований к предельно допустимым минимальным соотношениям δ_r / X_k можно было бы и не предъявлять. Однако следует учитывать, что при нагреве заготовок с бесконечно большой толщиной стенки токами весьма высокой радиочастоты ν имеют место соотношения: если $\nu \rightarrow \infty$, то $\frac{\delta_r}{X_k} \rightarrow 0$. При этом внутренние источники тепла располагаются

в настолько тонком поверхностном слое, что нивелируются различия между прямым и косвенным нагревом, существенно увеличивается время нагрева толстых по отношению к глубине проникновения токов заготовок, растут потери энергии и уменьшается термический к. п. д. нагрева. Для устранения этих недостатков практическими соображениями диктуется еще одно ограничительное соотношение:

нагрев: $\frac{\delta_r}{X_k} \geq 0,2 - 0,5$. Причем, $\frac{\delta_r}{X_k} = 0,2$ следует расценивать как минимальное

предельно-допустимое, а $\frac{\delta_r}{X_k} \geq 0,5$ – как предпочтительное значение. Нагрев деталей,

осуществляемый в интервале соотношений $0,5 \leq \frac{\delta_r}{X_k} \leq 1,0$, можно отнести к на-

греву с преобладающим влиянием глубинных внутренних источников тепла. В дальнейшем он условно называется «глубинным» нагревом. При нагреве деталей

в интервале соотношений $0,2 \leq \frac{\delta_r}{X_k} < 0,5$ степень влияния глубинных внутренних

источников тепла уменьшается и возрастает роль теплопередачи от нагретого поверхностного слоя к более холодным внутренним слоям. Преимущественное распространение тепла в данном случае может происходить так же, как и при нагреве внешним источником тепла (в нагреваемой печи, соляной ванне, кислородно-ацетиленовом пламени, электролите). Поэтому в отличие от глубинного этот тип нагрева условно называется «поверхностным».

Таким образом, в зависимости от применяемой частоты токов возможен нагрев заготовки одной и той же толщины отличающимися по физической сущности методами. В связи с этим логично предположить, что между этими типами

нагрева существует условная граница раздела $\frac{\delta_r}{X_k} = 0,5$, за пределами которой

или, по крайней мере, на некотором расстоянии от нее, ввиду существенного уменьшения или увеличения влияния внутренних источников тепла и соответствующего обратного увеличения или уменьшения роли теплопередачи, а также ввиду происходящего вследствие этого перерождения поверхностного вида нагрева в глубинный и наоборот, закономерности распределения температурного поля, а следовательно, и параметры, определяющие его, будут описываться в различной постановке тепловых задач.

Термины «поверхностный» и «глубинный» нагрев для процессов припекания введены по аналогии с терминами, применяемыми в процессах индукционной

закалки [20], однако, неравенство, определяющее интервал соотношения глубины горячего проникновения токов в процессах закалки, соизмеряется не с толщиной стенки, а с глубиной прогреваемого слоя и в отличие от приведенных выше соотношений, рекомендуемых для процессов припекания, четко разграничивает эти два типа нагрева в зависимости от применяемой частоты. Например, согласно рекомендациям работы [20], глубинный нагрев при закалке реализуется тогда, когда $\delta \geq X_k$ (здесь X_k – глубина прогретого или закаленного слоя), что возможно при применении повышенной или так называемой относительно низкой частоты. В этом случае повышение температуры и выделение тепла происходит почти равномерно по всему слою, подлежащему закалке. Поверхностный нагрев реализуется, когда $\delta \leq 0,25-0,29X_k$, что возможно при применении радиочастот. Выделение тепла происходит в тонком поверхностном слое, который значительно меньше глубины закалки.

В отличие от закалки в процессах припекания применение высокой и низкой частоты не ассоциируется с поверхностным или глубинным нагревом настолько однозначно. Так как при припекании эти понятия соотносятся с толщиной стенки заготовки, то и применение относительно низкой частоты при значительной ее толщине, а также – высокой частоты при относительно небольшой толщине, может обеспечить поверхностный тип нагрева.

Установим необходимую для выбора нагревательного оборудования взаимосвязь частоты токов с толщиной стенки заготовки.

Запишем обоснованные выше неравенства для отношения горячей глубины проникновения тока данной частоты в сталь к требуемой толщине заготовки:

$$0,2 \div 0,5 \leq \frac{\delta_r}{X_k} \leq 1. \quad (15)$$

С учетом приведенного выше выражения (14) для δ_r неравенство (15) перепишется в виде

$$0,2 \div 0,5 \leq \frac{600}{\sqrt{\nu} X_k} \leq 1.$$

После выполнения преобразований запишем неравенство относительно частоты

$$\frac{360}{X_k^2} \leq \nu \leq \frac{1440 \div 9000}{X_k^2}, \quad (16)$$

где частота ν выбирается в кГц, а толщина стенки X_k – в мм.

Частота, определяемая выражением $\nu_{\min} = \frac{360}{X_k^2}$, относится к такому минимальному предельно допустимому ее значению, при котором припекание реализуется при глубинном нагреве заготовки с наибольшим влиянием внутренних источников

тепла. Диапазон частот, определяемый выражением $\nu_n = \frac{1440 \div 9000}{X_k^2}$, ограничивается максимально допустимым значением частоты $\nu_{n.\max} = \frac{9000}{X_k^2}$ и минимальным $\nu_{n.\min} = \frac{1440}{X_k^2}$, обеспечивающим поверхностный нагрев заготовки с меньшей долей внутренних источников тепла. Причем, частота $\nu_{n.\min} = \frac{1440}{X_k^2}$ является наиболее предпочтительной в отношении эффективности и обеспечения качества припекания, так как при выборе ее реализуется пограничный, соседствующий друг с другом, поверхностно-глубинный нагрев.

Введенным выше значениям частот соответствуют определенные значения толщин стенок.

Например, толщина стенки заготовки, определяемая из выражения $X_{k.\min} = 6\sqrt{\frac{10}{\nu}}$, соответствует минимальной толщине, которую целесообразно выбирать, чтобы обеспечить допустимый для припекания нагрев на заданной частоте с максимальным влиянием внутренних источников тепла. Изменение толщин по этой формуле в зависимости от частоты определяет нижнюю предельно допустимую границу, целесообразную для осуществления процессов припекания.

Толщина стенки заготовки, определяемая из выражения $X_{k.\max} = 30\sqrt{\frac{1}{\nu}}$, соответствует максимальной толщине, которую целесообразно выбирать, чтобы обеспечить допустимый для припекания нагрев на заданной частоте с минимальным влиянием внутренних источников тепла. Изменение толщин по этой формуле в зависимости от частоты очертит верхнюю предельно допустимую границу, целесообразную для осуществления процессов припекания.

Толщина стенки заготовки, определяемая из выражения $X_{k.n} = 10\sqrt{\frac{14,4}{\nu}}$, соответствует промежуточной толщине, которая при заданной частоте обеспечит предпочтительный для припекания на заданной частоте пограничный нагрев. Изменение толщины по этой формуле в зависимости от частоты очертит нижнюю границу раздела ослабевающего влияния роли поверхностного и возрастающего влияния глубинного нагрева.

Расчетные значения толщин стенок цилиндрических заготовок (табл. 3), полученные на основании приведенных формул, позволяют установить взаимосвязь толщины стенок с используемой частотой токов. Данными таблицы целесообразно руководствоваться при выборе оборудования для припекания.

Т а б л и ц а 3. Взаимосвязь между выбором толщины стенок цилиндрических заготовок и используемой частотой индукционных токов

Толщина стенки X_k , мм	Частота, кГц							Расчетная формула
	440	70	25	10	8	4	2,5	
Допускаемая минимальная	0,9	2,3	3,8	6,0	6,7	9,5	12,0	$X_{k, \min} = 6\sqrt{\frac{10}{\nu}}$
Предпочтительная	1,9	4,5	7,6	12,0	13,4	19,0	24,9	$X_{k, n} = 10\sqrt{\frac{14,4}{\nu}}$
Допускаемая максимальная	4,5	11,4	19,0	30,0	33,6	47,5	60,0	$X_{k, \max} = 30\sqrt{\frac{1}{\nu}}$

На рис. 3 приняты следующие обозначения: 1 – граница максимально допускаемых толщин, соответствующих поверхностному нагреву; 2 – граница предпочтительных переходных толщин, соответствующих промежуточному состоянию между поверхностным и глубинным нагревом; 3 – граница предельно допустимых минимальных толщин, соответствующих глубинному нагреву; область (ограничена кривыми 1 и 2), обеспечивающая заготовкам разных толщин поверхностный нагрев и условия малой физической активности индукционной системы; область (ограничена кривыми 2 и 3), обеспечивающая заготовкам разных толщин глубинный нагрев и условия средней физической активности индукционной системы.

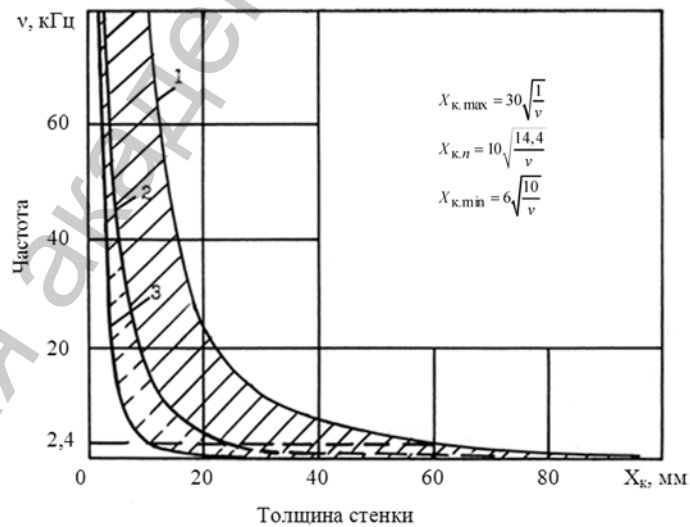


Рис. 3. График выбора частоты токов в зависимости от толщин заготовок и требуемого уровня обеспечения физической активности индукционной системы

Как следует из рис. 3, чтобы осуществить процесс нанесения с поверхностным нагревом, близким к идеальному (без влияния внутренних источников тепла и только за счет теплопроводности), необходимо использовать максимального размера толщину стенки, определяемую в зависимости от частоты токов кривой 1. Размеры допустимых значений толщин, соответствующих поверхностному нагреву, при ослабленном влиянии внутренних источников тепла, ограничиваются кривой 2. Между кривыми 1 и 2 находится область, обеспечивающая выбор толщины, соответствующей поверхностному нагреву. Минимальная толщина стенки, обозначенной кривой 3, соответствует реализации глубинного нагрева при припекании. Указанные кривые 1, 2 и 3 асимптотически сближаются с осями координат, что указывает на явление стабилизации выбора толщин стенок по частоте. Например, (см. табл. 3) размеры между максимальной и минимальной толщинами стенки колеблются в пределах 0,9–4,5 мм (отличие по толщине 3,6 мм) при радиочастоте 440 кГц и в пределах 18,9–96 мм (отличие по толщине 77,1 мм) при частоте 1 кГц. Соответствующие допускаемые минимальные размеры толщин с предпочтительными при использовании радиочастот и частоты 1 кГц находятся в интервале 0,9–1,9 мм (отличие по толщине 1 мм). Припекание на радиочастотах приводит, таким образом, к сближению границы, определяющей предпочтительный выбор толщины заготовки, с границей выбора допускаемой минимальной толщины заготовки, при которой реализуется глубинный нагрев, а вследствие этого затрудняет практическую реализацию разграничения типов нагрева и обеспечения в дальнейшем оптимальных режимов для осуществления процессов нанесения покрытий. В связи со сказанным, для нагрева в процессах припекания широкой номенклатуры заготовок целесообразнее всего ограничиться использованием частот, не превышающих 70 кГц, обеспечивающих выбор минимальной, предпочтительной и максимальной толщины стенок заготовок соответственно 2,3; 4,5; 11,4 мм (минимальное и максимальное отличие толщин 2,2 и 9,1 мм), и частот не ниже 2,4 кГц, обеспечивающих выбор стенок толщиной в 12,25 и 60 мм (минимальное и максимальное отличие – 13 и 48 мм).

Выводы.

1. Произведена оценка температурного поля двухслойного цилиндра на основе уравнения теплового баланса с учетом лучистого и конвективного теплообмена. Получена зависимость для определения температуры на любой глубине порошкового слоя.

2. В результате анализа физико-технологических особенностей трансформации электромагнитной энергии от магнитопровода к заготовке и тепловой энергии в заготовке при индукционном нагреве установлено, что одним из основных технологических показателей, характеризующих различную степень обеспечения физической активности индукционной системы в теплофизических моделях и процессах центробежного припекания, является отношение горячей глубины проникновения токов δ_r к толщине стенки цилиндрической заготовки X_k . Пока-

зано, что наименьшей активностью обладают системы с поверхностным нагревом, имеющим соотношение в пределах $0,2 \leq \delta_r / X_k < 0,5$; средней – системы с глубинным нагревом, в которых указанное соотношение находится в пределах $0,5 \leq \delta_r / X_k < 1$, и с высокой активностью – индукционные системы со сквозным нагревом заготовки, для которых соотношение $\delta_r / X_k > 1$. Применительно к указанным соотношениям определены расчетные зависимости, устанавливающие взаимосвязь между толщиной стенки и частотой источника тепла.

Статья подготовлена при финансовой поддержке БРФФИ (грант T06M-020).

Литература

1. Витязь П. А., Ивашко А. С., Ильющенко А. Ф. и др. Теория и практика нанесения защитных покрытий. Минск, 1998. – 583 с.
2. Белявин К. Е., Мазюк В. В., Минько Д. В., Шелег В. К. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов. Минск, 1997. – 180 с.
3. Ткачев В. Н., Фиштейн Б. М., Казинцев Н. В., Алдырев Д. А. Индукционная наплавка твердых сплавов. М., 1970. – 184 с.
4. Слухоцкий А. Е., Рыскин С. Е. Индукторы для индукционного нагрева. – Л., 1974. – 70 с.
5. Дорожкин Н. Н., Кашицин Л. П., Абрамович Т. М., Кирпиченко И. А. Центробежное припекание порошковых покрытий при переменных силовых воздействиях. Минск, 1993. – 160 с.
6. Кашицин Л. П., Сосновский И. А., Худoley А. Л., Гафо Ю. Н. // Наука – производству. 1999. № 6. С. 18–20.
7. Сосновский И. А., Гафо Ю. Н. // Инженерно-физический журн. 2011. Т. 84, № 6. С. 1135–1142.
8. Кашицин Л. П., Жорник А. И., Кирпиченко И. А. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1995. № 1. С. 19–26.
9. Дорожкин Н. Н., Кашицын Л. П., Абрамович Т. М., Худoley А. Л. // Докл. НАН Беларусі. 2002. Т. 46, № 2. С. 115–118.
10. Чепурко М. И., Остренко В. Я., Козадеев А. А. и др. Производство биметаллических труб и прутков. М., 1986. – 240 с.
11. Карташов Э. М. Аналитические методы теплопроводности твердых тел / 2-е изд. доп. М., 1985. – 480 с.
12. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., 1963. – 488 с.
13. Кихтенко С. Н., Жорник А. И., Дорожкин Н. Н., Кашицин Л. П. // Математические модели физических процессов и их свойства. Таганрог, 2001. С. 74–77.
14. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сухомел А. С. Теплопередача / 4-е изд., перераб. и доп. М., 1981. – 416 с.
15. Безручко И. И. Индукционный нагрев для объемной штамповки. Л., 1987. – 128 с.
16. Бодажков В. А. Индукционный нагрев труб. Л., 1969. – 151 с.
17. Немков В. С., Демидович В. Б. Теория и расчет устройств индукционного нагрева. Л., 1988. – 280 с.
18. Демирчян К. С., Чечурин В. Л. Машинные расчеты электромагнитных полей. М., 1986. – 210 с.
19. Слухоцкий А. Е., Немков В. С., Павлов Н. А., Бамунэр А. В. Установки индукционного нагрева: учеб. пособие для вузов / под ред. А. Е. Слухоцкого. Л., 1981. – 328 с.
20. Николаев Е. Н., Коротин И. С. Термическая обработка токами высокой частоты. М., 1970. – 327 с.
21. Высокочастотная электротермия: справ. / под ред. А. В. Донского. М.; Л., 1965. – 564 с.

K. E. BELYAVIN, I. A. SOSNOVSKY, A. L. KHUDOLEY

**INDUCTION HEATING IN THE PROCESS OF CENTRIFUGAL
COATING DEPOSITION**

Summary

Dependence for determination of temperature in the powder layer under induction heating is introduced. It is proposed to use a ratio of penetration currents and wall thickness of cylindrical workpiece as the criterion of physical activity of the induction system in thermalphysic models. Parameters of choosing the frequency currents depending on the thickness of workpiece and the required level of physical activity of the induction system are described.

Национальная академия наук Беларуси

УДК 621.382; 539.12.04

С. Б. ЛАСТОВСКИЙ, Л. И. МУРИН, Ю. В. БОГАТЫРЕВ,
Ф. П. КОРШУНОВ, В. А. ГУРИНОВИЧ

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 670–720 К НА ПАРАМЕТРЫ КРЕМНИЕВЫХ n^+ – p -СТРУКТУР

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

(Поступила в редакцию 14.02.2013)

Исследовано влияние глубоких радиационно-индуцированных центров (РИЦ), вводимых электронным облучением при 670–720 К, на параметры кремниевых диодных n^+ – p -структур. Установлено, что в результате облучения электронами с $E = 6$ МэВ флюенсами $\Phi \geq 1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ при $T_{\text{обл}} = 670$ К время жизни неосновных носителей заряда в p -базе уменьшается в 5–6 раз при одновременном уменьшении величины прямого падения напряжения на 0,08–0,1 В при токе $I_{\text{пр}} = 5$ –15 А. Показано, что при $T_{\text{обл}} = 720$ К влияние электронного облучения на динамические параметры диодных n^+ – p -структур снижается, что обусловлено соответствующим уменьшением эффективности введения РИЦ при более высоких температурах.

Введение. Облучение кремния быстрыми частицами при повышенных температурах приводит к формированию в матрице кристалла Si различного рода примесно-дефектных комплексов, обладающих высокой термической стабильностью [1–4]. Некоторые из таких комплексов вносят в запрещенную зону Si глубокие уровни и, вследствие этого, могут служить эффективными центрами рекомбинации неосновных носителей заряда (ННЗ) в кремниевых приборах. Их использование в радиационной технологии позволит получать мощные быстродействующие приборы с высокой термической стабильностью параметров.

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния радиационно-индуцированных центров, вводимых электронным облучением при $T_{\text{обл}} = 670$ –720 К, на параметры кремниевых диодных n^+ – p -структур.

Методика эксперимента. В качестве экспериментальных образцов использовались диодные n^+ – p -структуры, изготовленные на эпитаксиальном кремнии p -типа (КДБ-18, $N_B = 5 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, подложка КДБ-0,005). Толщина эпитаксиального слоя не превышала 33 мкм. P – n -переход формировался имплантацией фосфора в p -базу с последующим отжигом при 1420 К в атмосфере азота и кислорода.

Глубина залегания p - n -перехода составляла 8–9 мкм, площадь – $9 \times 10^{-2} \text{ см}^2$ ($2,8 \times 3,2 \text{ мм}^2$). В качестве омических контактов напылялся слой алюминия толщиной 4,5 мкм.

Готовые диодные n^+ - p -структуры имели в области комнатных температур обратные токи не более 100 мкА при $U_{\text{обр}} = 200 \text{ В}$, прямое падение напряжения $U_{\text{пр}0} = 0,96\text{--}1,04 \text{ В}$ при прямом токе $I_{\text{пр}} = 5 \text{ А}$ и время жизни ННЗ в базовой p -области $\tau_0 = 2,6\text{--}2,8 \text{ мкс}$.

Облучение n^+ - p -структур осуществлялось электронами с энергией $E = 6 \text{ МэВ}$ разными флюенсами Φ при плотности потока электронов $\phi = 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Необходимая температура в процессе облучения поддерживалась в специальной термостатирующей ячейке. Для контроля температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара. После набора необходимого флюенса электронного облучения ($\Phi = 1 \cdot 10^{13} \dots 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) образцы сразу же извлекались из термостата на воздух ($T \sim 290 \text{ К}$).

Время жизни ННЗ и прямое падение напряжения диодных n^+ - p -структур измерялись по стандартным методикам при комнатной температуре. Барьерная емкость измерялась с помощью цифрового измерителя LCR E7-12 на частоте $\nu = 1 \text{ МГц}$. Из полученных CV -зависимостей определялся профиль распределения концентрации свободных носителей заряда по глубине базовой p -области диодных n^+ - p -структур [5].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *a* представлено изменение времени жизни неосновных носителей заряда и падения прямого напряжения при разных значениях прямого тока диодных n^+ - p -структур в зависимости от флюенса электронного облучения при $T_{\text{обл}} = 670 \text{ К}$. Как видно из зависимости $\tau(\Phi)$, во всем исследуемом диапазоне флюенсов электронов наблюдается уменьшение значения τ . Наиболее существенно это уменьшение происходит при $\Phi > 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Если на начальном этапе облучения при $\Phi = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ время жизни ННЗ практически не изменяется, то уже при $\Phi \geq 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ величина τ уменьшается в несколько раз.

В отличие от облучения при комнатной температуре [6], в результате «горячего» облучения имеет место некоторое уменьшение величины прямого падения напряжения (на 0,07–0,1 В) по сравнению с исходным значением (рис. 1, *a*). Если до облучения при $I_{\text{пр}} = 10 \text{ А}$ значение $U_{\text{пр}} = 1,0 \text{ В}$, то после облучения быстрыми электронами флюенсом $\Phi = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ $U_{\text{пр}} = 0,91 \text{ В}$.

На рис. 1, *b* представлено изменение τ и $U_{\text{пр}}$ при разных значениях прямого тока диодных n^+ - p -структур после облучения разными флюенсами электронов при $T_{\text{обл}} = 720 \text{ К}$. Поведение исследуемых величин здесь во многом такое же, как и при $T_{\text{обл}} = 670 \text{ К}$. С ростом Φ значение τ монотонно уменьшается. Величина прямого падения напряжения с ростом флюенса электронов до $\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ также незначительно (0,09–0,1 В) уменьшается по сравнению с исходным значением. Однако с повышением температуры облучения эффективность влияния электронного облучения на изменение времени жизни неосновных носителей заряда снижается. В частности, если для $T_{\text{обл}} = 670 \text{ К}$ при $\Phi = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ достигается

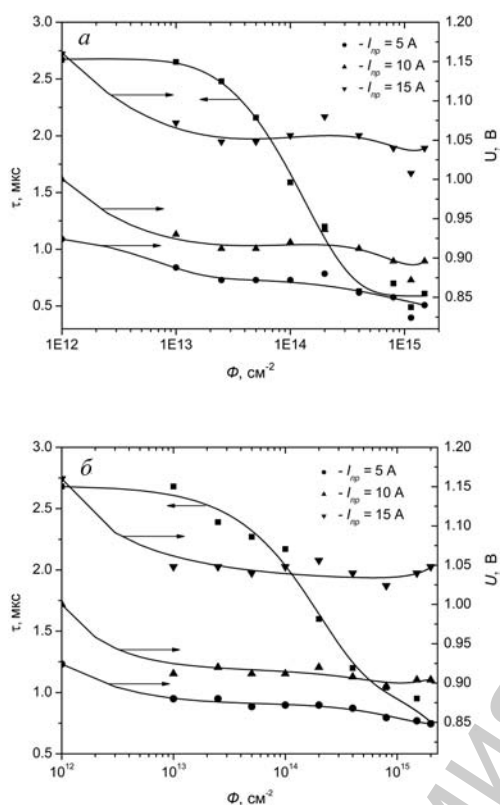


Рис. 1. Зависимости значений времени жизни НЗ и прямого падения напряжения при разных значениях $I_{пр}$ диодных n^+p -структур от флюенса электронного облучения при $T_{обл} = 670$ К (а) и 720 К (б)

значение $\tau < 0,6$ мкс, то для $T_{обл} = 720$ К при том же значении флюенса электронов $\tau = 0,95$ мкс.

Для выяснения причин наблюдаемого поведения $U_{пр}(\Phi)$ исследовались профили распределения концентрации свободных носителей заряда по глубине базовой p -области диодных n^+p -структур, облученных электронами при $T_{обл} = 670$ и 720 К (рис. 2). Данные профили определялись из вольтфарадных зависимостей [5]. При малых флюенсах облучения концентрация свободных носителей заряда меняется с расстоянием L аналогично тому, как это имеет место в исходных образцах. Наиболее сильно эти изменения выражены на двух участках: при L меньше 4 и больше 14 мкм. Вблизи границы p - n -перехода ($L \leq 4$ мкм) на профиль концентрации свободных носителей влияет неоднородное распределение атомов фосфора – донорной примеси сильнолегированной n^+ -области. Резкое увеличение концентрации дырок при $L \geq 14$ мкм обусловлено наличием сильнолегированной p^+ -подложки, на которой выращивалась эпитаксиальная пленка кремния p -типа.

С ростом флюенса облучения при $T_{обл} = 670$ К концентрация свободных носителей заряда увеличивается при $L \geq 5$ мкм (рис. 2, а). При этом наблюдается некоторое смещение границы сильнолегированной p^+ -подложки в область эпитаксиального p -слоя.

При $T_{обл} = 720$ К с ростом Φ наблюдается по глубине базовой p -области как уменьшение концентрации дырок, так и резкое увеличение за счет смещения границы p^+ -подложки.

При облучении исследуемых диодных n^+p -структур электронами в их объеме генерируются первичные радиационные дефекты: вакансии (V) и междоузельные атомы кремния (I_{Si}). Как V , так и I_{Si} обладают высокой подвижностью в исследуемом интервале температур облучения, что приводит к их миграции по кристаллу, взаимодействиям с различного рода структурными нарушениями решетки и примесями и образованию вторичных радиационных дефектов, обладающих высокой рекомбинационной способностью. Увеличение концентрации ре-

комбинационных центров ведет к снижению времени жизни неосновных носителей заряда в p -базе n^+ - p -структур и, как правило, к увеличению падения прямого напряжения [6]. При этом определяющую роль играют процессы радиационного дефектообразования в менее легированной p -базе.

Радиационные дефекты с глубокими уровнями, которые вводятся в p -Si в результате электронного облучения при повышенных температурах, изучались методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) в работе [7]. В этой работе показано, что основным типом дефекта, вводимого электронным облучением в p -базу диодных n^+ - p -структур при $T_{\text{обл}} = 670$ К, является комплекс углерод внедрения – кислород внедрения C_iO_i (уровень у $E_v+0,36$ эВ). При $T_{\text{обл}} > 670$ К скорость его введения резко снижается и вводятся в небольших концентрациях другие более термостабильные дефекты с глубокими уровнями $E_v+0,16$ эВ, $E_v+0,21$ эВ, $E_v+0,27$ эВ и $E_v+0,31$ эВ, определить природу которых однозначно не удалось. Следовательно, уменьшение при $T_{\text{обл}} = 720$ К скорости введения радиационных дефектов в p -Si объясняет экспериментально наблюдаемое снижение эффективности влияния электронного облучения на изменение величины времени жизни неосновных носителей заряда кремниевых n^+ - p -структур (рис. 1). Следует однако отметить, что наряду с C_iO_i при $T_{\text{обл}} > 670$ К резко падает и эффективность образования комплекса вакансии – кислород (уровень у $E_c-0,17$ эВ) [2], который в спектрах DLTS кремния p -типа не проявляется [8].

Наблюдаемое при «горячем» облучении диодных n^+ - p -структур уменьшение прямого падения напряжения при высоком уровне инжекции ННЗ может быть вызвано радиационно-стимулированной диффузией в p -базу атомов бора из сильнолегированной подложки [9]. Это вполне подтверждается экспериментальными результатами (рис. 2), а именно, «размытием» профиля распределения концентрации дырок на границе эпитаксиального p -слоя и подложки. Уменьшение эффективной толщины высокоомного базового p -слоя ведет к соответствующему уменьшению прямого падения напряжения диодных n^+ - p -структур [10].

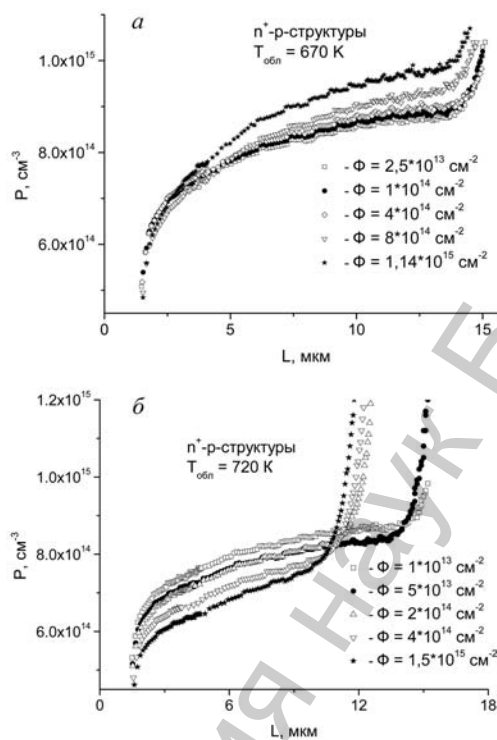


Рис. 2. Профили распределения концентрации свободных носителей заряда по глубине базовой p -области диодных n^+ - p -структур, облученных разными флюенсами электронов при $T_{\text{обл}} = 670$ К (а) и 720 К (б)

Заключение. Исследовано влияние радиационных дефектов, вводимых электронным облучением при 670–720 К, на параметры кремниевых диодных n^+p -структур.

Установлено, что в результате облучения электронами с $E = 6$ МэВ флюенсами $\Phi = 1,5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ при $T_{\text{обл}} = 670$ К мощных диодных n^+p -структур, изготовленных на пластинах с эпитаксиальным слоем кремния КДБ-18, значение времени жизни неосновных носителей заряда в p -базе уменьшается в 5–6 раз при одновременном уменьшении величины прямого падения напряжения на 0,08–0,1 В при токе $I_{\text{пр}} = 5$ –15 А.

Обнаружено, что в результате «горячего» облучения мощных диодных n^+p -структур происходит увеличение концентрации дырок в базовой области. Сделано заключение, что это обусловлено дополнительным легированием p -области в результате радиационно-стимулированной диффузии атомов бора из сильнолегированной подложки. При $T_{\text{обл}} = 720$ К влияние электронного облучения на профиль распределения концентрации свободных носителей заряда по глубине базовой p -области диодных n^+p -структур сказывается сильнее, чем при $T_{\text{обл}} = 670$ К, что обусловлено соответствующим усилением радиационно-стимулированной диффузии атомов бора из подложки с ростом температуры облучения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф12МС-009).

Литература

1. Lindström J. L., Murin L. I., Hallberg T. et al. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. 2002. Vol. 186. P. 121–125.
2. Кориунов Ф. П., Богатырев Ю. В., Ластовский С. Б. и др. // Тр. 18 Междунар. совещания «РФТТ» (Севастополь, 2008) / под ред. Г. Г. Бондаренко. М., 2008. С. 136–142.
3. Lastovskii S. B., Bogatyrev Yu. V., Markevich V. P. et al. // Proc. Intern. Conf. Nanomeeting-2009 “Physics, chemistry and application of nanostructures” / ed. by V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko and V. S. Gurin. Singapore, 2009. P. 632–635.
4. Markevich V. P., Peaker A. R., Lastovskii S. B. et al. // Solid State Phenomena. 2010. Vol. 156–158. P. 299–304.
5. Батавин В. В., Концевой Ю. А., Федорович Ю. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М., 1985. – 264 с.
6. Кориунов Ф. П., Богатырев Ю. В., Ластовский С. Б. и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. статей к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя академика Н. Н. Сироты. Минск, 2003. С. 245–267.
7. Кориунов Ф. П., Богатырев Ю. В., Ластовский С. Б. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2008. Т. 52, № 5. С. 40–43.
8. Markevich V. P., Murin L. I., Lastovskii S. B. et al. // J. Phys.: Condensed Matter. 2005. Vol. 17, N 22. P. S2331–S2340.
9. Вавилов В. С. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М., 1981. – 368 с.
10. Гаман В. И. Физика полупроводниковых приборов. Томск, 1989. – 336 с.

*S. B. LASTOVSKII, L. I. MURIN, Yu. V. BOGATYREV,
F. P. KORSHUNOV, V. A. GURINOVICH*

**EFFECT OF FAST ELECTRON IRRADIATION AT TEMPERATURES 670–720 K
ON THE PARAMETERS OF SILICON-BASED $n^+ - p$ -STRUCTURES**

Summary

Effect of deep centers induced by electron irradiation at 670–720 K on the parameters of silicon-based $p^+ - n$ -junctions has been investigated. It is found that the electron irradiation ($E = 6$ MeV) with a fluence of $\Phi \geq 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at $T_{\text{irr}} = 670$ K results in an essential decrease (in 5–6 times) of the life time of minority carriers in the p-base with a simultaneous decrease by 0.08–0.1 eV in the value of forward voltage for the currents in the range of 5–15 A. It is shown that at $T_{\text{irr}} = 720$ K the effect of electron irradiation on dynamical parameters of the $p^+ - n$ -structures decreases due to a decrease in the production rate of radiation-induced defects at higher irradiation temperatures.

Национальная академия наук Беларуси

УДК 004.021

М. М. ЛУКАШЕВИЧ

**АНАЛИЗ ИЗОБРАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛОГРАММ
БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ***Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники**(Поступила в редакцию 05.04.2013)*

В работе рассматривается вопрос анализа изображений кристаллограмм биологических жидкостей. Установлено, что одним из возможных подходов при обработке данного класса изображений являются методы и алгоритмы текстурного анализа. Приведена уточненная схема процесса анализа данного класса изображений, в рамках которой детально рассматривается этап предварительной обработки и этап вычисления текстурных признаков. Автором предложен новый алгоритм вычисления текстурных признаков, отличающийся своей эффективностью и вычислительной простотой.

Введение. В настоящее время диагностика на основе анализа медицинских изображений получила широкое распространение во врачебной практике. Визуальный анализ подобных изображений не дает приемлемых результатов. Решение задач медицины с использованием информационных и компьютерных технологий может существенно повысить результативность данного анализа.

Цифровая обработка изображений является приоритетным направлением науки и техники. Это объясняется тем, что изображения используются в качестве средства получения визуальной информации в системах технического зрения, интеллектуальных системах, телемедицине, наблюдениях и т. д. Поэтому методы обработки визуальной информации, обеспечивающие повышение визуального качества информации, анализ, распознавание, интерпретацию зрительных образов, для принятия решения играют все более значимую роль [1–4].

В последние годы все шире в различных областях медицины внедряется новая диагностическая технология – кристаллографическое исследование биологических жидкостей [5]. Биологическая жидкость (сыворотка крови, слезная жидкость, ротовая жидкость, желчь, моча и т. д.) является индикатором обменных процессов, происходящих в организме. Биохимические исследования позволяют оценить только некоторые ее показатели и требуют значительного количества жидкости, дорогостоящего оборудования, реактивов.

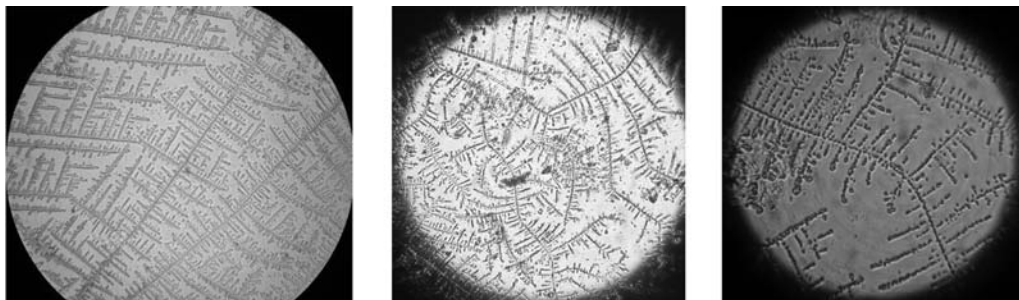


Рис. 1. Изображения кристаллограмм

В связи с этим медиками применяется неинвазивный метод кристаллографического исследования биологических жидкостей, в котором исследуются кристаллограммы жидкости, представляющие собой высушенную при определенной температуре каплю. Преобразование жидкости в зависимости от условий среды является отображением ее химического состава и физических свойств, которые обусловлены состоянием (метаболизмом) живого организма. Простота и высокая чувствительность данного метода позволили ему занять определенное место в диагностике ряда заболеваний [6–8]. Это, в свою очередь, вызвало необходимость разработки методов и алгоритмов анализа изображений кристаллограмм, создания для здравоохранения интеллектуальной системы поддержки принятия решений при диагностике заболеваний.

На рис. 1 приведены примеры изображений кристаллограмм биологической жидкости (ротовая жидкость).

Современное состояние проблемы. В настоящее время большинство этапов кристаллографического исследования осуществляется человеком. До недавнего времени основным методом обработки изображений кристаллограмм был исключительно визуальный метод – метод Автондилова, в соответствии с которым на изображения накладывается сетка и подсчитывается количество пересечений кристалла с сеткой (рис. 2).

Изначально метод диагностики заболеваний на основе классификации кристаллограмм был предложен в [9] как выделение визуальных различий между различными типами кристаллов.

Однако автоматизированный анализ является более объективным и дает возможность получать не только качественные, но и количественные оценки структурных изменений кристалла. Наиболее известен метод ана-

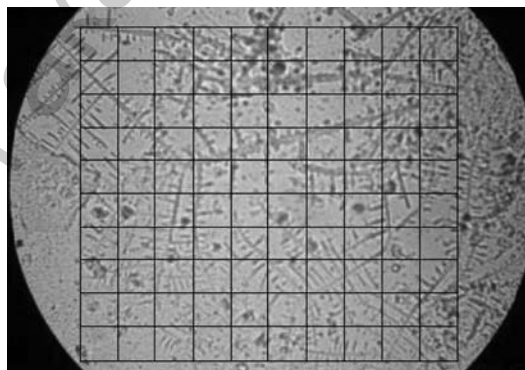


Рис. 2. Метод Автондилова

лиза кристаллограмм слезной жидкости, основанный на построении поля частот и поля направлений, предложенный в [10]. В последние несколько лет появились работы, в которых используются методы текстурного анализа изображений кристаллограмм [11].

Специфика изображений кристаллограмм как объекта диагностической информации связана, в первую очередь, со способом их получения. На качество данного класса изображений большое влияние оказывает оптическая система фокусировки и освещения микроскопа, для подобных изображений характерны высокая вариабельность и низкая контрастность большинства областей (структур) интереса. Другой особенностью кристаллографических исследований на основе изображений кристалла, в отличие от иных систем технического зрения, является обязательный визуальный контроль изображения со стороны специалиста – аналитика, принимающего окончательное решение на основе представленных данных.

На рис. 3 представлена схема процесса анализа изображений кристаллограмм.

Основной задачей, возникающей при анализе таких изображений, является задача сегментации (кластеризация) изображения кристалла с целью определения степени кристаллизации. При решении задачи сегментации изображения используют различные подходы, в том числе и методы текстурного анализа. Текстура изображений весьма полезна в различных приложениях и является предметом серьезных исследований многих ученых. На многих изображениях можно выделить области, относящиеся к текстурным, а большинство естественных поверхностей представлены текстурами (рис. 4).

Текстура может рассматриваться как результат зрительного восприятия поверхности или материала. Текстуру можно определить на множестве объектов и в окружающей среде, причем она может состоять из очень разных элементов. Текстурный анализ – основной вопрос в обработке изображений и компьютерном зрении. Это ключевая задача во многих прикладных областях, таких как распознавание образов, дистанционное зондирование, контекстно-ориентированный поиск изображений и т. д. Человек может охарактеризовать текстурную поверхность как зернистую, грубую, гладкую или повторяющуюся. Однако поставить в соответствие этим прилагательным математические признаки очень сложно. Человек зрительно может определить наличие текстуры в том или ином объекте, однако очень сложно дать определение понятию «текстура» [12–15].

Биокристаллы – это разветвляющиеся структуры, которые однородны на всей области, занимаемой объектом кристаллизации [16]. Анализ такого рода кри-

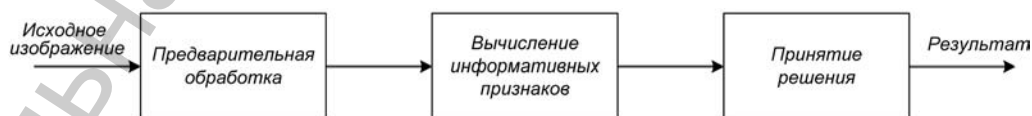


Рис. 3. Обобщенная схема процесса анализа изображений кристаллограмм

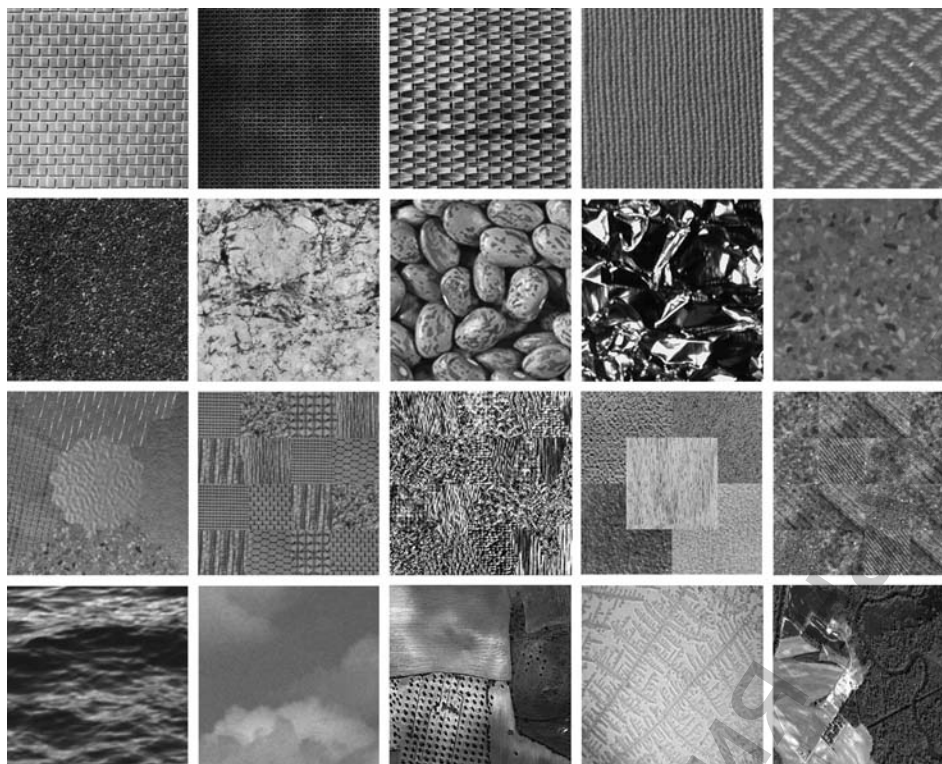


Рис. 4. Изображения, содержащие текстурные области

сталлических образований требует извлечения большого количества текстурной информации [17]. В [18] авторами одними из первых был проведен текстурный анализ изображений биокристаллов. Дальнейшее развитие данные исследования получили в работах [19; 20] и в настоящее время приобретают все большее распространение. Поэтому при разработке алгоритмов обработки изображений биокристаллов за основу были взяты методы текстурного анализа.

Обзор основных методов и алгоритмов текстурного анализа. Наиболее ранние результаты исследований, лежащих в основе механизмов компьютерного зрения, были приведены в [21; 22]. Тогда было сделано предположение о том, что текстура может быть распознана и дифференцирована только через статистические данные первого и второго порядка. Позже в [23] была доказана ошибочность этого предположения, что способствовало дальнейшим успехам в текстурном анализе – фактически развитию отдельной области анализа изображений и компьютерного зрения. В итоге в [24] сформулирована теория текстонов, в которой текстура представлена композицией текстонов, которые являются визуальными элементами изображения (пересечения, границы и т. д.).

Подход, аналогичный тому, что был предложен в [22] был представлен в [25]. В его основу легли матрицы совместной встречаемости, которые отражают частоту

встречаемости пар пикселей. Похожий способ вычисления текстурных признаков на основе the gray value difference histogram был предложен в [26]. Эти работы являются пионерскими в области текстурного анализа, они заложили основу для дальнейших исследований.

Существуют различные варианты классификации методов текстурного анализа изображений. Однако нет одного универсального метода для всех типов текстур. Несмотря на то что существуют достаточно точные техники в текстурном анализе, результаты моделирования, сегментации и классификации очень сильно зависят от изменений интенсивности пикселей, что требует разработки алгоритмов, дающих более достоверные результаты. Один из подходов – комбинация нескольких алгоритмов – позволяет несколько улучшить достоверность получаемых результатов.

Большинство исследователей выделяют следующие подходы в текстурном анализе:

1. Статистический подход;
2. Структурный подход;
3. Методы моделирования;
4. Методы обработки сигналов.

Учитывая, что данная область знаний весьма разнообразна и на данном этапе предложено большое число методов и алгоритмов, в рамках каждого подхода приведем лишь наиболее широко используемые алгоритмы вычисления текстурных признаков (таблица).

Классификация методов и алгоритмов текстурного анализа изображений

Статистические методы	Свойства гистограммы яркости Полутоновые матрицы смежности Автокорреляционная функция Локальные бинарные шаблоны
Структурные методы	Текстоны Диаграммы Вороного
Методы моделирования	Авторегрессионные модели Фрактальные модели Модели Марковского случайного поля
Методы обработки сигналов	Градиенты Собеля, Робертса, операторы Лапласа, Лавса Фильтры Габора Преобразование Фурье Вейвлет-преобразование

Множество методов и алгоритмов текстурного анализа представлено в открытой литературе. Обзор существующих подходов можно найти в [13–15].

В результате анализа основных теоретических положений и научных подходов нужно отметить, что существующие методы и алгоритмы текстурного анализа

обладают существенной теоретической и вычислительной сложностью. Это накладывает определенные ограничения на их использование. В связи с этим в процессе дальнейших исследований решалась задача разработки алгоритма вычисления набора текстурных признаков, отличающегося вычислительной простотой и не уступающего по эффективности существующим алгоритмам.

Алгоритм вычисления текстурных признаков для анализа изображений кристаллограмм. Было установлено, что признаки, которые в дальнейшем могут быть использованы для сегментации либо классификации изображений кристаллограмм, оптимально рассчитывать на основе методов и алгоритмов текстурного анализа.

Разработанный алгоритм предполагает вычисление текстурных признаков с помощью локальных бинарных масок (ЛБМ, local binary masks, LBM). Для вычисления текстурных признаков используются маски размером 3×3 , 5×5 и 7×7 – всего $N = 11$ масок. Рассматриваются лишь те пиксели, которые находятся под серыми клетками маски («значащие пиксели»). На рис. 5 приведена графическая форма представления локальных масок.

Приведем аналитическую форму записи локальных бинарных масок F_1 – F_{11} .

$$F_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad F_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad F_3 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

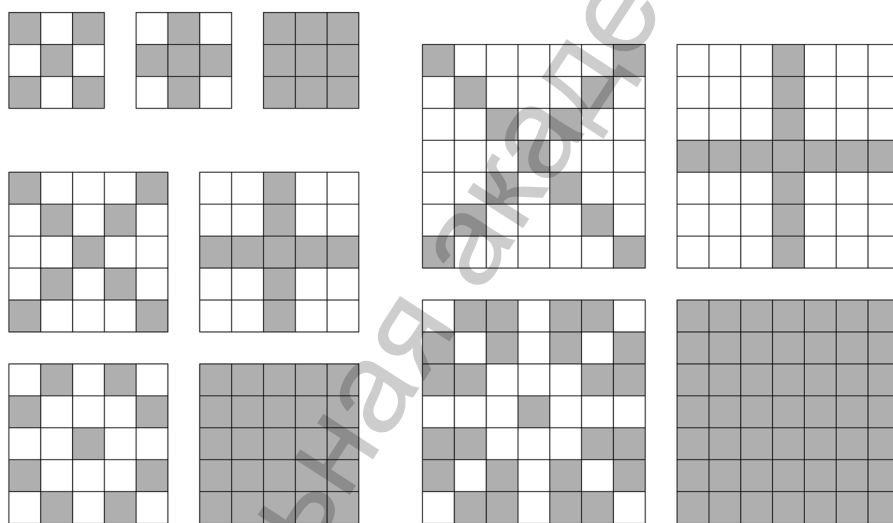


Рис. 5. Графическая форма представления локальных масок

$$\begin{aligned}
 F_4 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, & F_5 &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\
 F_6 &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, & F_7 &= \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \\
 F_8 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, & F_9 &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\
 F_{10} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, & F_{11} &= \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}.
 \end{aligned}$$

Еще раз обозначим, что только «значащие пиксели» (при наложении маски на изображение значение элемента маски равно 1) берутся в расчет для последующего вычисления текстурных признаков, соответствующих пикселю под центром маски.

Функцию обработки изображения локальными бинарными масками в пространственной области можно записать в виде

$$G(x, y) = \overline{k=1, N} F_k[I(x, y)],$$

где $I(x, y)$ – входное изображение; k – число локальных бинарных масок; $G(x, y)$ – массив текстурных признаков; $N = 11$ – число локальных бинарных масок.

Текстурные признаки рассчитываются по соответствующим формулам:

$$G^{\min}(x, y) = \min_{k=1, N} F_k[I(x, y)],$$

$$G^{\max}(x, y) = \max_{k=1, N} F_k[I(x, y)],$$

$$G^{\text{median}}(x, y) = \text{median}_{k=1, N} F_k[I(x, y)],$$

где \min – минимальное значение среди «значащих пикселей»; \max – максимальное значение среди «значащих пикселей»; median – медианное значение среди «значащих пикселей».

Формализуем вышесказанное и приведем пошаговый алгоритм вычисления текстурных признаков.

Шаг 1. Загрузить полутоновое изображение $I(x, y)$ размером $M \times N$ пикселей.

Шаг 2. Для каждой локальной бинарной маски F_N , где $N = 11$ выполнить следующее:

Шаг 2.1. Для каждого пикселя изображения $I(x, y)$ получить множество «значащих пикселей».

Шаг 2.1.1. Вычислить минимальное значение среди «значащих пикселей» $G^{\min}(x, y)$.

Шаг 2.1.2. Вычислить максимальное значение среди «значащих пикселей» $G^{\max}(x, y)$.

Шаг 2.1.3. Вычислить медианное значение среди «значащих пикселей» $G^{\text{median}}(x, y)$.

Шаг 3. Сформировать массив текстурных признаков $G(x, y, 33)$ для изображения $I(x, y)$.

При проведении экспериментов по оценке эффективности предложенного алгоритма использовались изображения, синтезированные на основе изображений базы текстур Brodatz [27]. Проводилась кластеризация изображений. В качестве метода кластеризации применялся алгоритм k -средних. Эксперименты показали точность кластеризации при использовании предложенных текстурных признаков порядка 88 %. Эффективность предложенных признаков сравнивалась с признаками Sum of differences [13]. Разработанные признаки имеют ту же точность, но приведенный в данной работе алгоритм имеет простую и быструю схему вычислений. В результате внедрения указанного алгоритмического аппарата была повышена точность (достоверность) принятия решений на 15 % при анализе изображений кристаллограмм биологической жидкости по сравнению с традиционными подходами и сокращено время анализа данного класса изображений по сравнению с неавтоматизированными аналогами на 60 %.

Уточненная схема процесса анализа изображений кристаллограмм. На рис. 6 приведена уточненная схема процесса анализа изображений кристаллограмм.

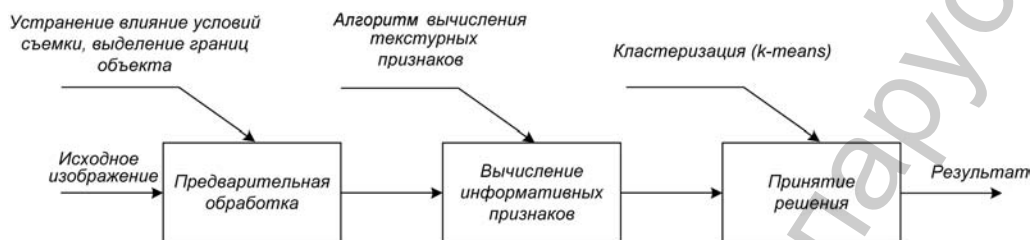


Рис. 6. Уточненная схема процесса анализа изображений кристаллограмм

На этапе предварительной обработки будет решаться задача устранения влияния условий съемки, подложки на получаемое изображение, так как для анализа важно качество картинка, снимаемой с объектива. Резкое изображение обеспечивается точной наводкой фокуса в начале сканирования и настройкой освещения предметного столика. По периметру картинка наблюдается затемнение изображения, в целом освещение поля неравномерное.

Предлагается внести изменения в методику получения изображения. Для этого перед съемкой предмета исследования (высушенной капли жидкости) провести съемку фона ($I_{\text{background}}$), который характеризует освещение по площади. А затем проводить съемку объекта (I_{object}).

Эмпирически было установлено, что оптимально выполнить преобразование исходного изображения в соответствии с формулой

$$I_{\text{result}} = I_{\text{object}} - (255 - I_{\text{background}}).$$

Данное преобразование позволит провести коррекцию яркости изображения (осветлить темные участки и затемнить темные, выровнять уровень освещенности), рис. 7.

Кроме того, существенным недостатком изображений кристалла является размытие границ объекта кристаллизации. Данный недостаток был устранен путем

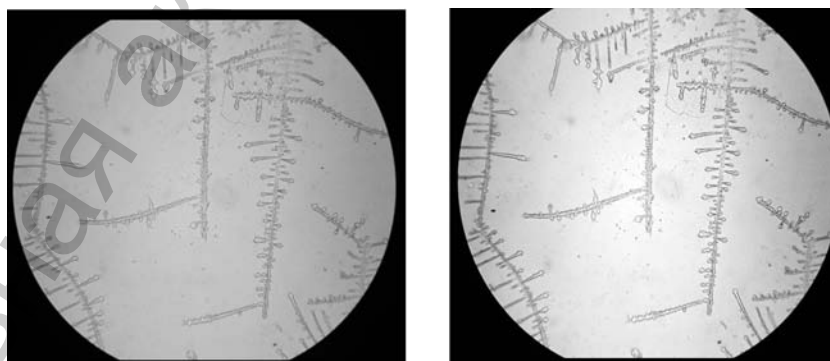


Рис. 7. Устранение влияния условий съемки

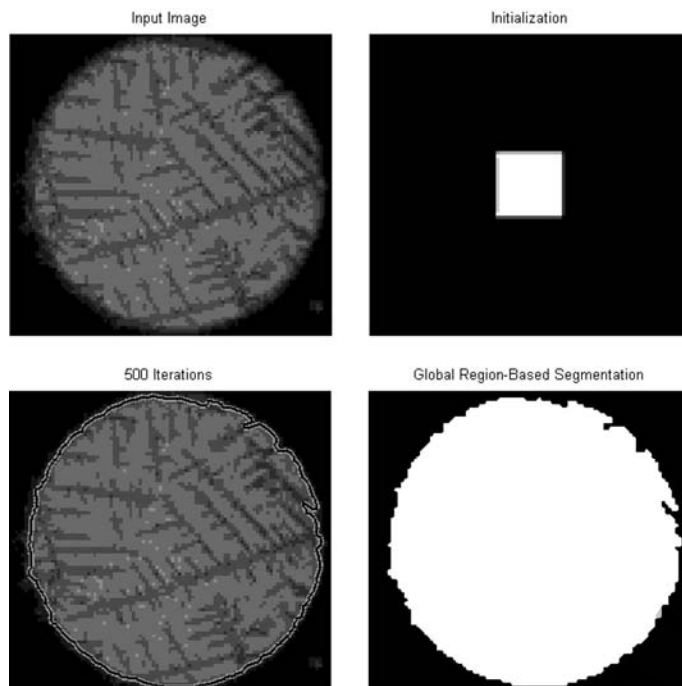


Рис. 8. Выделение границ объекта кристаллизации

реализации метода активных контуров. Помимо объекта кристаллизации данный алгоритм позволяет выделить на кристалле «инородные объекты» (рис. 8).

На этапе вычисления текстурных признаков применяется предложенный выше алгоритм формирования текстурных признаков для анализа изображений кристаллограмм, что является «интеллектуальной основой» процесса анализа данного класса изображений.

Этап принятия решения предполагает кластеризацию изображения с использованием алгоритма k -средних. Это позволит выделить участки на изображении с различной степенью кристаллизации (тело кристалла, граница кристалла, отсутствие четких кристаллических структур – число кластеров зависит от решаемой задачи), что, в свою очередь, будет свидетельствовать об определенном состоянии организма человека.

Изображения кристаллограмм, полученные результаты. База содержит 79 изображений биокристаллов, которые были получены с помощью светового микроскопа БЕЛОМО при увеличении $\times 80$ и $\times 400$ (рис. 9).

На рис. 10 приведен пример результатов кластеризации изображения (алгоритм k -means, 5 кластеров), где в качестве информативных признаков для кластеризации использовались признаки, вычисленные представленным выше алгоритмом.

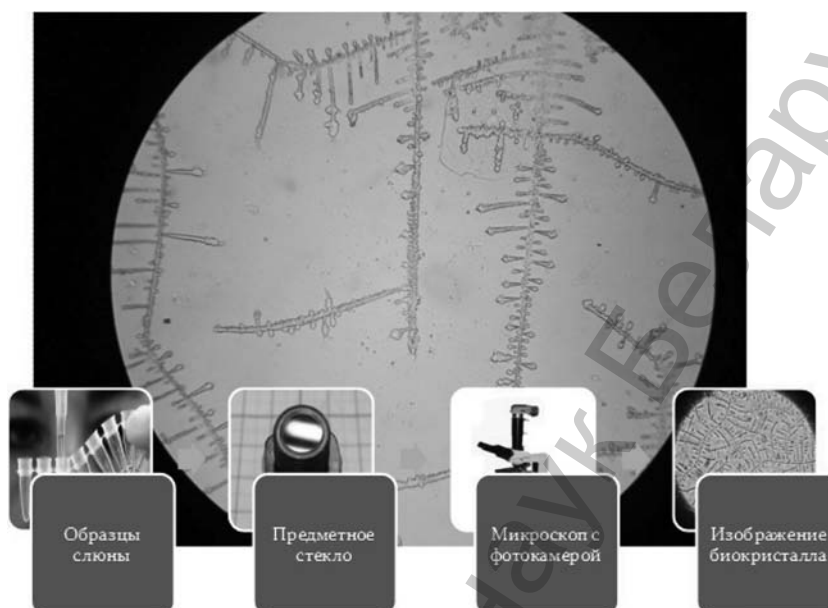
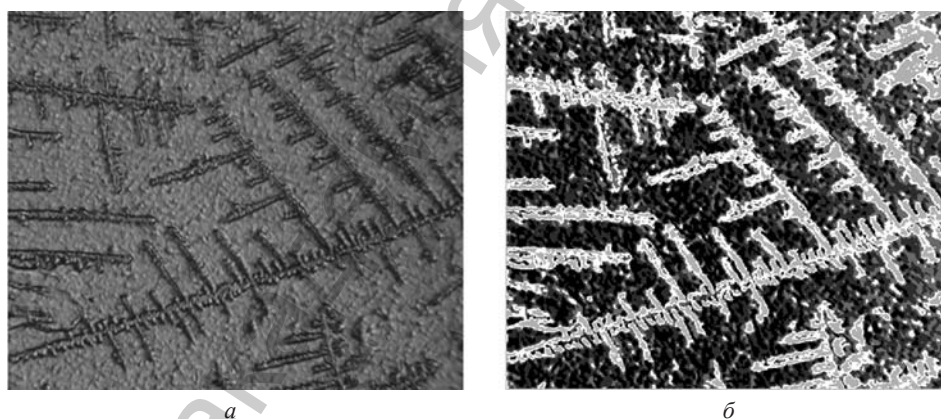


Рис. 9. Технология забора ротовой жидкости

Рис. 10. Кластеризация изображения: *а* – исходное изображение; *б* – результаты кластеризации

Результатом исследований стал прототип системы анализа изображений кристаллограмм, который может быть использован при решении широко круга прикладных задач в области кристаллографических исследований.

Заключение. Разработанные алгоритмы позволяют получить достоверные результаты анализа и кластеризации исследуемого класса изображений кристаллограмм биологических жидкостей, расширяет алгоритмический аппарат в области цифровой обработки изображений и теории распознавания образов, что будет способствовать дальнейшим исследованиям.

Разработанный прототип программной системы анализа и кластеризации изображений кристаллограмм может быть использован как самостоятельное программное средство, а также может войти в состав программного комплекса для решения широкого круга прикладных задач не только в области медицинской диагностики, но и в других областях народного хозяйства, где применяются кристаллографические исследования. Отличительными особенностями системы являются возможность предварительной обработки и эффективный алгоритм вычисления текстурных признаков.

Дальнейшие исследования целесообразно продолжить в направлении разработки алгоритмов вычисления текстурных признаков, инвариантных к изменению масштаба, а также быстрых алгоритмов для приведенной схемы вычисления текстурных признаков.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор Ф11М-130).

Литература

1. Шапиро Л., Стокман Дж. Компьютерное зрение / пер. с англ. М., 2006. – 752 с.
2. Янс Б. Цифровая обработка изображений. М., 2007.
3. Gonzalez R. C., Woods R. C. Digital Image Processing. Massachusetts, 2008. – 954 p.
4. Pratt W. K. Digital Image Processing: PIKS Scientific Inside / 4th ed. New York, 2007. – 812 p.
5. Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Морфология биологических жидкостей человека. М., 2001. – 303 с.
6. Шатохина С. Н., Разумова С. Н., Шабалин В. Н. // Стоматология. 2006. № 4. С. 14–17.
7. Денисов А. Б. // Стоматология. 2007. № 5. С. 20–23.
8. Мартусевич А. К., Камакин Н. Ф. // Клиническая лабораторная диагностика. 2007. № 6. С. 21–24.
9. Чухман Т. П. Кристаллографическое исследование слезной жидкости при воспалительных заболеваниях глаза: Дис. ... канд. мед. наук. Волгоград, 1999.
10. Ильясова Н. Ю., Устинов А. В., Храмов А. Г. // Компьютерная оптика. 1998. Вып. 18. С. 150–165.
11. Куприянов В. // Вестник СГАУ. 2008. № 2(15).
12. Petrou M., Sevilla P. Image Processing: Dealing with Texture. John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
13. Mirmehdi M., Xie X., Suri J. (eds). Handbook of Texture Analysis. London, 2008.
14. Materka A., Strzelecki M. Texture Analysis Methods – A Review. Brussels, 1998.
15. Tuceryan M., Jain A. K. // The Handbook of Pattern Recognition and Computer Vision / C. H. Chen, L. F. Pau, P. S. P Wang (eds); 2nd ed. 1999.
16. Engelsman M., Ersboel B. K. Structure in biocrystallograms – A computer vision pilot study Lyngby. Technical University of Denmark, 2004.
17. Teisseron G., Newmann R. // Crystallisation workshop Paris Proceedings. 1998. P. 17–19.
18. Le Gia, Teisseron V. G., Michel M. C., Cauffet G. // Proceeding from the third European research symposium: image analysis for pulp and paper research and production. Stockholm, 1995. P. 1–9.
19. Kahl J., Busscher N., Mergardt G. et al. // Abstracts, the 2nd European conference – New approaches in food analysis. Karlsruhe, 2001. P. 10.
20. Andersen J.-O., Henriksen C. B., Laursen J. // PhD. Thesis. Department of Agriculture Science / Section for Organic Farming. The Royal Veterinary and Agricultural University. Copenhagen, 2001. P. 107–115.
21. Julesz B. // Visual pattern discrimination. IRE Transactions on Information Theory. 1962. Vol. 8(2). P. 84–92.
22. Julesz B., Gilbert E. N., Shepp L. A., Frisch H. L. // Inability of humans to discriminate between visual textures that agree in second-order statistics. Revisited. Perception. 1973. Vol. 2(4). P. 391–405.

23. *Caelli T., Julesz B.* On perceptual analyzers underlying visual texture discrimination: Part I. Biological Cybernetics. 1978. Vol. 28. P. 167–176.
24. *Julesz B., Bergen R.* // Nature. 1981. Vol. 290. P. 91–97.
25. *Haralick R., Shanmugan K., Dinstein I.* Textural features for image classification, IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics. 1973. Vol. 3(6). P. 610–621.
26. *Weszka J., Dyer C., Rosenfeld A.* A comparative study of texture measures for terrain classification. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics. 1976. Vol. 6(4). P. 269–286.
27. Brodatz Texture Images [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.ux.uis.no/~tranden/brodatz.html>.

M. M. LUKASHEVICH

CRYSTALLOGRAM IMAGE ANALYSIS OF BIOLOGICAL LIQUIDS

Summary

The problem of image analysis of biological liquids is presented in this paper. One of the possible approach in crystal image processing is methods and algorithms of texture analysis. Improved scheme of analysis process is presented. The scheme includes the pre-processing stage and the stage of informative feature calculation. A novel scheme for computation of informative textural features has been proposed. The distinguishing features of this scheme are simplicity and computational efficiency.

ВЕСТНИК ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, № 3, 2013

На русском и белорусском языках

Редактор Т. П. Петрович

Компьютерная верстка Ю. А. Агейчик

Подписано в печать 18.09.2013. Выход в свет 25.09.2013. Формат 70 × 100¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 8,78. Уч.-изд. л. 7,2. Тираж 130 экз. Заказ 173.

Цена номера: индивидуальная подписка – 32 050 руб.; ведомственная подписка – 32 706 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, Минск.