

Содержание

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель:

Голенков В.А. д.т.н., проф.

Зам. председателя

Степанов Ю.С. д.т.н., проф.

Светкин В.В. к.т.н., доцент;

Колчунов В.И. д.т.н., проф.;

Гордон В.А. д.т.н., проф.;

Константинов И.С. д.т.н., проф.;

Садков В.Г. д.э.н., проф.;

Кулаков А.Ф. к.т.н., доцент;

Фролова Н.А. к.социол.н., доцент;

Соков О.А. к.т.н., доцент;

Борзенков М.И. к.т.н., доцент;

Поландова Л.И.

Одолеева М.В.

РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ

Главный редактор:

Гордон В.А. д.т.н., проф.

Зам. главного редактора:

Шоркин В.С. д.ф.-м.н., проф.

Технический редактор:

Разина Е.В.

Ушаков Л.С. д.т.н., проф.;

Харламов В.Ф. д.ф.-м.н., проф.;

Куценко С.А. д.т.н., проф.;

Казанцев Э.Ф. д.ф.-м.н., проф.;

Фроленков К.Ю. к.т.н., доцент

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ СЕРИИ

302020, Россия, г. Орел,

Наугорское шоссе, 29

Кафедра «Высшая математика»

Редколлегия журнала Известия ОрелГТУ

Серия «Естественные науки»

тел.: (0862) 419848

факс: (0862) 416684

e-mail: Gordon@ostu.ru

Зарегистрировано в Министерстве РФ

по делам печати, телерадиовещания и

средств массовой информации

Свидетельство: ПИ № 77-15469

от 20 мая 2003 г.

Формат 69x90/8

Печать ризография. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. – 13.0

Тираж 500 экз.

© ОрелГТУ 2003

• МАТЕМАТИКА

- Шоркин В.С.** Теорема Стокса для тензорных полей второго ранга..... 2
Поландов Ю.Х., Власенко С.А. Третья формула для расчета дисперсии и корреляционного момента..... 8

• МЕХАНИКА СПЛОШНОЙ СРЕДЫ

- Пеньков В.Б., Сергунин О.Е.** Квазистатическое развитие вязкопластического пятна вблизи границы..... 9
Ворогилин М.С., Сазонов Д.Ю., Сладков В.Ю., Чуков А.Н. Взаимодействие твердого ударника со взрывчатым веществом при раснаряжении боеприпасов..... 12
Горбунов В.В., Лобанов И.В. Газодинамическая модель внутренней баллистики ствольных систем и ее численная реализация..... 16
Лавит И.М. Метод решения плоских задач линейной механики разрушения..... 19

- Лавит И.М., Карнеев С.В., Зайцева Е.В.** Решение интегрального уравнения плоской задачи линейной механики разрушения..... 22

- Поландов Ю.Х., Власенко С.А., Иванов С.В.** Математическая модель выброса воды из парового котла при срабатывании предохранительного клапана..... 28

• ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ МЕХАНИКА

- Кобцев Б.Г., Корнеев Ю.С., Корнеева Е.Н.** Исследование динамики приводов напольно-завалочных машин..... 34

- Корнеев Ю.С., Корнеева Е.Н., Кобцев Б.Г.** Кинематический расчет фрикционной муфты с центробежным механизмом включения..... 39

- Наседкин М.Н.** Исследование движения неосесимметричного компактного элемента в воздухе..... 42

- Пугачев А.О.** Определение траектории движения жесткого ротора на подшипниках скольжения при пуске..... 45

- Смирнов Ю.П.** Ствольная зенитная установка с механизмами разворота оси вращения..... 48

- Никольский В.В.** Упрощенный алгоритм оценки расстояний между телами сложной формы..... 52

- Никольский В.В., Смирнов Ю.П.** Об оптимальном взаимном размещении цапф и подвижного короба оружия..... 54

- Горбунов В.В.** Методика оценки величины пулевывлекающего усилия..... 56

• ФИЗИКА

- Матюхин С.И.** Ионная имплантация: новые возможности известного метода..... 59

- Матюхин С.И., Гришина С.Ю.** Особенности ориентированного движения ускоренных частиц в углеродных нанотрубках..... 63

- Матюхин С.И., Фроленков К.Ю.** Участие молекул буферного газа в процессе образования фуллеренов..... 68

• ХИМИЯ

- Куценко С.А., Цымай Д.В.** Моделирование и расчет химических равновесий методом минимизации изобарно-изотермического потенциала системы..... 70

- Куценко С.А., Цымай Д.В.** Расчет равновесного состава систем с конденсированными химическими веществами..... 75

- Сычев С.Н., Гаврилина В.А.** Определение фальсифицированных образцов растворимого кофе на рынке г. Иваново..... 81

- Сычев С.Н., Гаврилина В.А., Юрова С.А., Бутырин А.Н.** Разработка экспресс-метода определения фальсификации бензинов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на микроколоночных хроматографах серии «Миллихром»..... 84

- Гаврилина В.А., Корячкина С.Я., Сатцаева И.К., Сычев С.Н.** Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для исследования хмельевых заквасок, используемых для изготовления хлеба..... 89

- Гаврилина В.А., Загурский И.Н., Сычев С.Н., Сычев К.С., Селов Ю.А., Юрова С.А.** Обнаружение присадок в отработанных и свежих моторных маслах..... 93

- Сычев С.Н., Гаврилина В.А.** Универсальные элюенты в нормальной и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии..... 98

МАТЕМАТИКА

УДК 517.951

Шоркин В.С., докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры «Высшая математика»
(Орловский государственный технический университет)
г. Орел, тел. (0862) 419848; e-mail: gordon@ostu.ru

ТЕОРЕМА СТОКСА ДЛЯ ТЕНЗОРНЫХ ПОЛЕЙ ВТОРОГО РАНГА

Работа посвящена изучению возможности повторного использования теоремы Остроградского при интегрировании по трехмерной области выражений, содержащих двойную операцию дивергенции от тензорных функций, а также рассмотрению тех следствий этого, которые возникают в случае, когда поверхность, ограничивающая область интегрирования является не гладкой, а кусочно гладкой, так что граница области является объединением совокупностей гладких одномерных и двумерных областей. Результатом работы является обращение внимания на существование такого класса краевых задач, которые предусматривают наряду с заданием краевых условий на гладких участках границы задание условий на ее ребрах. Эта особенность требует формулировки и доказательства теорем существования и единственности решения.

Теорема Остроградского устанавливает связь между потоком поля через замкнутую $(n-1)$ -границу n -мерной области, по которой распределены источники этого поля. В данной работе обращено внимание на то, что для определенного типа полей после перехода от интегрирования по n -мерной области к интегрированию по $(n-1)$ -мерному объединению гладких участков границы появляется возможность дальнейшего перехода от интегрирования по $(n-1)$ -мерной области к интегрированию по $(n-2)$ -мерной области, являющейся объединением ребер границы. Анализ законности этой операции, ее влиянию на характер постановки краевых задач посвящена данная работа.

Предлагаемый к обсуждению формализм в неявной форме уже использовался при постановке некоторых краевых задач механики деформируемого твердого тела [1], [2], [3].

В двух первых разделах приводится краткое изложение рассуждений, лежащих в основе двух классических результатов. Их методика и сами результаты используются в данной работе.

1. Предполагается, что трехмерная область B , являющаяся частью трехмерного евклидова пространства E^3 , ограниченная замкнутой поверхностью S , может быть разбита на конечное или счетное число областей I^3 , представляющих собой криволинейные шестигранники, ограниченные гладкими гранями $I_{i,\alpha}^3$ ($i=1,2,3; \alpha=0,1$). На каждом из шестигранников введена местная координатная система (u^j) , $j=1,2,3$, такая, что для него и его боковых граней справедливы записи:

$$I^3: \quad \alpha^j \leq u^j \leq \beta^j. \quad (1)$$

$$I_{i,0}^3: \quad u^j = \alpha^j; \quad I_{i,1}^3: \quad u^j = \beta^j. \quad (2)$$

В пространстве E^3 имеется начальная точка O и ортонормированный базис (\vec{e}_k) такой, что радиус-вектор произвольной точки $M \in E^3$ относительно O определяется равенством

$$\vec{R} = \vec{e}_k x^k \quad (3)$$

преобразование координат (u^j) в (x^k) – известно, имеет положительный якобиан. Наряду с базисом (e_k) для точек $N \in I^3$ используется базис (\vec{R}_j) , определяемый равенствами

$$\vec{R}_j = \frac{\partial \vec{R}}{\partial u^j} = \vec{e}_k \frac{\partial x^k}{\partial u^j}. \quad (4)$$

Для шестигранника I^3 строится цепь [4]:

$$\partial I^3 = \sum_{i=1}^3 [(-1)^i I_{i,0}^3 + (-1)^{i+1} I_{i,1}^3] = \sum_{i=1}^3 \sum_{\alpha=0}^1 I_{i,\alpha}^3. \quad (5)$$

– множество, составленное из гладких участков границы элемента I^3 , взятых с определенным знаком. Элемент объема dl^3 определяется как смешанное произведение векторов $\vec{R}_j du^j$:

$$dl^3 = \vec{R}_1 \cdot \vec{R}_2 \cdot \vec{R}_3 du^1 du^2 du^3 = \sqrt{G} du^1 du^2 du^3; \quad (6)$$

$$G = |\det(G_{ij})|; \quad G_{ij} = \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j.$$

Если использовать внешнее умножение дифференциалов [5]

$$du^{i_1} \wedge du^{i_2} \wedge du^{i_3} = \varepsilon^{i_1 i_2 i_3} du^{i_1} du^{i_2} du^{i_3}, \quad (7)$$

где $\varepsilon^{i_1 i_2 i_3}$ – трех индексный символ Леви – Чивитта, $i_k = 1, 2, 3$; $k = 1, 2, 3$, то справедлива запись:

$$dl^3 = \sqrt{G} du^1 \wedge du^2 \wedge du^3 = dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 = \sqrt{G} du^1 du^2 du^3. \quad (8)$$

Учтено, что $c_{i_1 i_2 i_3} du^{i_1} \wedge du^{i_2} \wedge du^{i_3} = 6 c_{123} du^1 \wedge du^2 \wedge du^3$, $c_{i_1 i_2 i_3} = \sqrt{G} \varepsilon_{i_1 i_2 i_3}$, дифференциальная антисимметричная 3 – форма в E^3 [4], где любая 3 – форма пропорциональна базисной форме (8). Поэтому выражение

$$\Omega = f(\vec{R}) dl^3 = f(\vec{R}) dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \quad (9)$$

также является 3 – формой, определенной в окрестности точки $\vec{R} \in E^3$. Используя правило [6]

$$(*A)_{i_1 \dots i_n} = \Gamma_{i_1 \dots i_n} = \frac{1}{k!} \sqrt{G} \varepsilon_{i_1 \dots i_n} A^{i_1 \dots i_k}, \quad (10)$$

где $A^{i_1 \dots i_k}$ – какой-то тензор ранга k , определенный в E^n ; $(*A)_{i_1 \dots i_n} = \Gamma_{i_1 \dots i_n}$ – его дополнение ранга $(n - k)$ в E^n , форме (9), а значит и скаляру $f(\vec{R})$, можно поставить во взаимно однозначное соответствие форму

$$\omega = T_{ijk} dx^i \wedge dx^j \wedge dx^k = 6T_{123} dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \quad (11)$$

и соответственно тензор T с компонентами

$$T_{ijk} = T_{123} \varepsilon_{ijk}. \quad (12)$$

Внешний дифференциал формы ω

$$\partial \omega = \frac{\partial(6T_{123})}{\partial x^j} dx^j \wedge dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 = 0, \quad (13)$$

так как индекс j обязательно совпадает с одним из трех чисел 1, 2, 3, а $dx^j \wedge dx^j = 0$ – по определению дифференциальной формы [4]. Отсюда (теорема Пуанкаре [4]) следует, что существует окрестность произвольной точки $\vec{R} \in I^3$, в которой определена некоторая 2 – форма γ , которая удовлетворяет равенству

$$\partial \gamma = \omega. \quad (14)$$

В E^3 форму γ можно записать в виде

$$\gamma = 6t_{12} dx^1 \wedge dx^2 + 6t_{13} dx^1 \wedge dx^3 + 6t_{23} dx^2 \wedge dx^3 \quad (15)$$

где t – некоторый антисимметричный тензор второго ранга.

Тогда

$$\partial \gamma = 6 \left(\frac{\partial t_{12}}{\partial x^3} + \frac{\partial t_{23}}{\partial x^1} - \frac{\partial t_{13}}{\partial x^2} \right) dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3. \quad (16)$$

В соответствии с (10) компонентам t_{ij} тензора t можно поставить в соответствие компоненты a^k вектора \vec{a} . В результате окажется, что

$$f(\vec{R}) dl^3 = \left(\frac{\partial a^j}{\partial x^j} \right) dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3. \quad (17)$$

То есть, $f(\vec{R})$ является дивергенцией некоторого вектора \vec{a} .

2. Шестигранник I^3 является 3 – цепью, определенной в E^3 . Из гладких элементов его границы составлена 2 – цепь ∂I^3 . Теорема Стокса [4] для формы (15) в случае имеет вид:

$$\int_{I^3} \partial \gamma = \int_{\partial I^3} \gamma. \quad (18)$$

Учтем равенство (6), а также то, что

$$\frac{1}{\sqrt{G}}(a^i \sqrt{G})_{,i} = \nabla \cdot \vec{a} = \text{div} \vec{a} . \quad (19)$$

Кроме того, например, на грани $I_{1,\alpha}^3$ (на других гранях аналогично) справедливы преобразования:

$$t_{23} du^2 \wedge du^3 = (a^1 \sqrt{G}) \vec{R}_1 \cdot \vec{R} du^2 du^3 = (a^1 \vec{R}_1) \left| \frac{\vec{R}_2 \times \vec{R}_3}{|\vec{R}_2 \times \vec{R}_3|} \right| |\vec{R}_2 \times \vec{R}_3| du^2 du^3 = (-1)^{1+\alpha} \vec{a} \cdot \vec{n}_{(1,\alpha)} dl_{1,\alpha}^3, \quad (20)$$

где $dl_{1,\alpha}^3$ – элемент площади грани $I_{1,\alpha}^3$, а $\vec{n}_{(1,\alpha)}$ – внешняя единичная нормаль к нему. Результатом является преобразование равенства (18) в формулу Остроградского, записанную для шестигранника I^3 :

$$\int_{\cup I_{i,\alpha}^3} \vec{a} \cdot \vec{n}_{(i,\alpha)} dl_{i,\alpha}^3 = \int_{I^3} \text{div} \vec{a} dl^3 . \quad (21)$$

3. Выражение под знаком интеграла левой части равенства (21) по своему виду похоже на 2 – форму, определенную на двухмерном многообразии, вложенном в пространство E^3 , что дает основание для предположения о возможности повторения предыдущих рассуждений для выражения в левой части равенства (21). Естественно при этом принять в качестве упомянутого двухмерного многообразия область интегрирования $\cup I_{i,\alpha}^3$. Однако выполнить такой шаг нельзя по двум причинам. Во-первых, в процессе рассуждений возникнет необходимость введения цепи $\partial(\partial I^3) = \partial^2 I^3$, которая является пустым множеством, а не линейной комбинацией ребер рассматриваемого шестигранника, отвечающей определению 1 – цепи. Во-вторых, выполнение указанного шага будет означать поиск такой 1 – формы χ , что $\partial\chi = \gamma$. Но тогда $\partial\gamma = \partial^2\chi = 0$, что делает невозможным использование теоремы Стокса.

В данной работе предлагается каждое множество $I_{i,\alpha}^3$ рассматривать не как составляющее цепи ∂I^3 , а как независимое двухмерное многообразие. Пусть, например, $i = 1, \alpha = 1$. Для элемента площади можно записать

$$dl_{1,1}^3 = |\vec{R}_2 \times \vec{R}_3| du^2 du^3 = \left| \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x^i}{\partial u^j} \end{pmatrix} \right| du^2 du^3 = \sqrt{g_{(1)}} du^2 \wedge du^3 ; \quad (22)$$

Здесь $g_{(1)} = \det(\vec{R}_i \cdot \vec{R}_j)$; $\left(\frac{\partial x^i}{\partial u^j} \right)$ – матрица преобразования ортогональной системы координат dx^i , определенной в касательном $dl_{1,1}^3$ линейном пространстве, в систему du^j ; $i, j = 2, 3$. Очевидно, что запись (22) инвариантна по отношению к преобразованию системы du^j ; $i, j = 2, 3$ в какую-либо другую. В любой точке грани $I_{1,1}^3$ выражение $\vec{a} \cdot \vec{n}_{(1,1)}$ является скаляром, независимым от выбора системы координат на $dl_{1,1}^3$. Очевидно, что для других граней шестигранника I^3 можно провести аналогичные рассуждения.

Таким образом, подынтегральное выражение в левой части (21) является для каждой пары фиксированных значений i, α является 2 – формой на многообразии $I_{i,\alpha}^3$, имеющем два измерения, независимой от аналогичных форм или их элементов, определенных на других гранях, может рассматриваться независимо от них.

4. Далее предполагается, что вектор \vec{a} является дивергенцией некоторого тензора второго ранга A :

$$\vec{a} = \nabla \cdot A . \quad (23)$$

Учет этого предположения осуществляется с использованием следующих преобразований. Во-первых, на каждой из граней производится смена координатной системы так, что поверхностные координаты остаются неизменными, а третья координата отсчитывается вдоль нормали к грани, при этом система остается правой. Например, для грани $I_{3,1}^3$ это означает:

$$u^j = v^j, j = 1, 2; \quad \vec{R}_3^{(v)} = \frac{\partial \vec{R}}{\partial v^3} = \vec{n}_{(3,1)} = \vec{e}_3, \quad (24)$$

где \vec{e}_3 – третий орт ортогональной системы координат x^j , связанной с окрестностью $d I_{3,1}^3$ точки определения \vec{a} . В этом случае

$$\sqrt{G} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x^1}{\partial v^1} & \frac{\partial x^2}{\partial v^1} & 0 \\ \frac{\partial x^1}{\partial v^2} & \frac{\partial x^2}{\partial v^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \sqrt{g_{(3,1)}^{(v)}}. \quad (25)$$

С учетом этого, например, для грани $I_{(3,1)}^3$ далее можно осуществить следующие преобразования.

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{n}_{(3,1)} dl_{(3,1)}^3 &= \vec{a} \cdot \vec{n} dl_{(3,1)}^3 = (a^3 \vec{e}) \cdot \vec{n}_{(3,1)} dl_{(3,1)}^3 = a^3 n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}} dv^1 dv^2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{G}} \nabla_k (A^{k3}) n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}} dv^1 dv^2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{G}} \nabla_\alpha (A^{\alpha 3} \sqrt{G}) n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}} dv^1 dv^2 + \frac{1}{\sqrt{G}} \nabla_3 (A^{33} \sqrt{G}) n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}} dv^1 dv^2. \end{aligned} \quad (26)$$

В первом слагаемом производится суммирование по $\alpha = 1, 2$; знак ∇_m означает полную производную по координате с номером m . Учтено также, что оператор Гамильтона, действующий по трем измерениям, можно представить в виде суммы оператора, действующего по поверхности, и оператора, действующего по нормали к ней. Дальнейшим преобразованиям подвергается первое слагаемое последнего выражения. Его можно переписать в виде

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{g_{(3,1)}}} \nabla_\alpha (A^{\alpha 3} \sqrt{g_{(3,1)}}) n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}} dv^1 dv^2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{g_{(3,1)}}} \nabla_\alpha (A^{\alpha 3} \sqrt{g_{(3,1)}} n_{(3,1)\beta}) dl_{3,1}^3 - A^{\alpha 3} \frac{1}{\sqrt{g_{(3,1)}}} \nabla_\alpha (n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}}) dl_{3,1}^3. \end{aligned} \quad (27)$$

моей правой части этого равенства является 2-формой на двухмерном многообразии $I_{3,1}^3$.

$$\omega_3 = \frac{1}{\sqrt{g_{(3,1)}}} \nabla_\alpha (A^{\alpha 3} \sqrt{g_{(3,1)}} n_{(3,1)\beta}) dl_{3,1}^3 = \nabla_\alpha (A^{\alpha 3} \sqrt{g_{(3,1)}} n_{(3,1)\beta}) dv^1 \wedge dv^2. \quad (28)$$

Ее дифференциал $\partial \omega_3 = 0$, поэтому существует такая 1-форма γ_3 , которая удовлетворяет равенству $\omega_3 = \partial \gamma_3$. Эта форма имеет вид

$$\gamma_3 = -A^{23} n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}} dv^1 + A^{13} n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}} dv^2. \quad (29)$$

Из элементов границы области $I_{3,1}^3$ можно построить цепь

$$\partial I_{3,1}^3 = \sum_{\alpha=0}^1 \sum_{\Delta=0}^1 (-1)^{\alpha+\Delta+1} I_{3,1(\alpha,\Delta)}^3. \quad (30)$$

После этого для области $I_{3,1}^3$ и формы γ_3 можно воспользоваться теоремой Стокса

$$\int_{\partial I_{3,1}^3} \gamma_3 = \int_{I_{3,1}^3} \partial \gamma_3. \quad (31)$$

Для преобразования (31) в формулу Остроградского учтем, что, например, на участке $I_{3,1(0,0)}^3$, имеем в качестве внешней по отношению к $I_{3,1}^3$ единичной нормали $\vec{N}_{(3,1)(0,0)}$, расположенной в касательной к $I_{3,1}^3$ в точке определения этого вектора, справедливо равенство

$$\begin{aligned} A^{23} n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}} dv^1 &= (A^{23} n_{(3,1)\beta}) \vec{R}_2 \cdot \vec{R}^2 \sqrt{g_{(3,1)}} dv^1 = \\ &= \left[(A^{23} n_{(3,1)\beta}) \vec{R}_2 \right] \cdot \frac{\left(\vec{R}^2 \sqrt{g_{(3,1)}} \right)}{\left| \vec{R}^2 \sqrt{g_{(3,1)}} \right|} \left(\left| \vec{R}^2 \sqrt{g_{(3,1)}} \right| \right) dv^1 = -A^{23} n_{(3,1)\beta} N_{(3,1)(0,0)\beta} dl_{3,1(0,0)}^3. \end{aligned} \quad (32)$$

Аналогичные соотношения можно построить для других гладких участков $I_{3,1(\alpha,\Delta)}^3$ грани $I_{3,1}^3$. В результате формула Остроградского для этой грани получает вид

$$\int_{I_{3,1}^3} \frac{1}{\sqrt{g_{(3,1)}}} \nabla_\alpha (A^{\alpha 3} n_{(3,1)\beta} \sqrt{g_{(3,1)}}) dl_{3,1}^3 = \int_{\cup I_{3,1(\alpha,\Delta)}^3} A^{\alpha 3} n_{(3,1)\beta} N_{(3,1)(\beta,\Delta)\alpha} dl_{3,1(\beta,\Delta)}^3. \quad (33)$$

Точно такие же результаты можно получить для всех граней рассматриваемого шестигранника.

Суммируя все изложенные выше результаты можно получить следующую формулировку следствия теоремы Остроградского для тензора A , определенного на области B , которая может быть разбита на конечное или счетное число шестигранников, рассмотренного выше типа, ограниченного поверхностью S , образованной множеством гладких участков S_m , граничащих между собой по совокупности гладких линий L_p

$$\int_B (\nabla \nabla) \cdot A dB = \int_L \left[\left(\vec{n} \vec{n} \right)_+ + \left(\vec{n} \vec{n} \right)_- \right] \cdot A dL - \int_S (\nabla_S \vec{n}) \cdot A dS + \int_S (\vec{n} \nabla_S) \cdot A dS. \quad (34)$$

Используя тождественные преобразования первого и третьего слагаемых правой части (учитывая правила дифференцирования произведения, а также равенство (33)) равенство (34) можно заменить другим:

$$\int_B (\nabla \nabla) \cdot A dB = \int_S \vec{n} \cdot (\nabla \cdot A) dS + \int_S \nabla_S \cdot (\vec{n} \cdot A) dS - \int_L \left[\left(\vec{n} \vec{n} \right)_+ + \left(\vec{n} \vec{n} \right)_- \right] \cdot A dL. \quad (35)$$

В выражениях (34), (35) использованы следующие обозначения: $\nabla, \nabla_S, \nabla_n$ – операторы Гамильтона, определенные соответственно на трехмерной области, ее двухмерной границе и нормали к ней; нижние индексы + и – означают правый и левый гладкие участки границы, соединяющиеся вдоль соответствующего ребра; точка между тензорами означает их однократную свертку, ее отсутствие – их диадное произведение; $S = \cup S_m$, $L = \cup L_p$ – объединение соответственно двухмерных и одномерных гладких участков границы.

Таким образом, построенные выражения следствия теоремы Остроградского, основанного на применении ее классической формулировки к двойной дивергенции тензора, ранга не ниже второго, связывают между собой не только объемный и поверхностный интегралы, но и линейный интеграл от соответственно распределенных полей, образованных объектами, полученных путем различных операций с исходным тензором.

Проведенный выше анализ показал, что повторное использование теоремы Остроградского при интегрировании сначала по трехмерной области, а затем по двухмерных гладких участкам ее границы не противоречит теореме Стокса, следствием которой она является. Очевидно, что этот вывод справедлив как для интегралов, совпадающих с правой частью выражения (35), так и в том случае, когда приходится вычислять интегралы вида $\int_V A \dots (\nabla \nabla C) dV$ (в этом случае перед повторным использованием теоремы Остроградского применяется интегрирование по частям).

В классической формулировке Теоремы Остроградского поверхностный интеграл имеет смысл потока соответствующего тензора через поверхность интегрирования. Приведенная выше ее формулировка дает основание для рассмотрения в приложениях, во-первых, более сложных, чем классические, потоков тензорных полей, во-вторых, потоков не только через гладкие участки границы соответствующей области, но и через ребра этой границы. Это могут быть, например, потоки электричества, стекающие с заострений заряженной поверхности, или линейно распределенные силы. В механике абсолютно твердого тела эти силы рассматриваются без использования гипотезы об их «размывании» по поверхности, в то время как механика деформируемого тела без этой гипотезы обойтись нельзя.

5. Рассмотрим теперь, каким образом полученный результат влияет на постановку краевых задач в теории поля.

Для описания ряда эффектов, проявление которых связано с учетом влияния микроструктуры материала на его механические свойства, в частности поверхностных явлений (адгезия, поверхностные натяжение и энергия) используются модели упругих сред, предполагающие зависимость плотности изменения потенциала внутренних сил не только от первого, но и второго градиентов деформации [2], [3]:

$$w = w(F, F); \quad F = \nabla \vec{u}; \quad F = \nabla \nabla \vec{u}; \quad \vec{u} = \vec{R} - \vec{r}; \quad \vec{r} \in V. \quad (36)$$

В этой записи: V – объем изучаемого тела, ограниченного кусочно гладкой поверхностью S с системой ребер L ; $\vec{R}, \vec{r}, \vec{u}$ – соответственно радиус – вектор точки в текущей и начальной конфигурациях, вектор ее перемещения, который вместе со своими градиентами считается бесконечно малой величиной. Последнее дает основание считать первую из зависимостей (36) квадратичной формой, а внешние силы – мертвыми.

Пусть $W = \int_V w dV$ – суммарное изменение потенциала внутренних сил, произошедшее в результате действия внешних, совершивших работу A . Предполагается, что в положении равновесия функционал $I = A - W$ имеет стационарное значение, следовательно, его вариация

$$\delta I = \delta A - \delta W = 0. \quad (37)$$

Здесь

$$\delta W = \int_V \delta w dV = \int_V \left[P \cdot \delta(\nabla \vec{u}) + P \cdot \delta(\nabla \nabla \vec{u}) \right] dV; \quad P = \frac{\partial w}{\partial F}; \quad P = \frac{\partial w}{\partial F}. \quad (38)$$

Меняя местами знаки ∂, ∇ ; используя интегрирование по частям, применяя теорему Остроградского, при преобразовании объемного интеграла в поверхностный, а затем поверхностного интеграла в линейный, непротиворечивость чего с общей теоремой Стокса была проверена выше, выражение (38) можно преобразовать к виду:

$$\delta W = \int_V \nabla \cdot \left(\overset{1}{P} - \nabla \cdot \overset{2}{P} \right) \cdot \delta \vec{u} dV + \int_S \left[\vec{n} \cdot \left(\overset{1}{P} - \nabla \cdot \overset{2}{P} \right) - \nabla_S \cdot \left(\vec{n} \cdot \overset{2}{P} \right) \right] \cdot \delta \vec{u} dS + \int_S \left(\vec{nn} \right) \cdot \overset{2}{P} \cdot \delta \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial n} \right) dS + \int_L \left[\left(\vec{Nn} \right)_+ + \left(\vec{Nn} \right)_- \right] \cdot \overset{2}{P} \cdot \delta \vec{u} dL. \quad (39)$$

В данном выражении величины $\delta \vec{u}$, $\delta \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial n} \right)$, входящие в записанные интегралы, определены на различных множествах, следовательно, невыразимы друг через друга, поэтому независимы. Они являются теми обобщенными перемещениями, на которых совершают работу внутренние силы, плотности которых записаны в соответствующих подынтегральных выражениях. Учитывая равенство (38) и сказанное выше, для вариации работы внешних сил необходимо принять выражение, совпадающее по структуре с (39):

$$\delta A = \int_V \rho \vec{F} \cdot \delta \vec{u} dV + \int_S \vec{\sigma} \cdot \delta \vec{u} dS + \int_S \vec{m} \cdot \delta \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial n} \right) dS + \int_L \vec{\tau} \cdot \delta \vec{u} dL. \quad (40)$$

Видно, что учет не только первого, но и второго градиентов перемещений посредством рассмотренного выше применения теоремы Остроградского приводит к необходимости использования наряду с объемно и поверхностно распределенными силами и с так называемыми гиперсилами [2] еще и линейно распределенных внешних сил.

Равенство (37) справедливо для любого тела и любой его части. Гарантией выполнения этого условия является выполнение следующей системы равенств:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\overset{1}{P} - \nabla \cdot \overset{2}{P} \right) - \rho \vec{F} &= \vec{0}; & \vec{r} \in V, \\ \left[\vec{n} \cdot \left(\overset{1}{P} - \nabla \cdot \overset{2}{P} \right) - \nabla_S \cdot \left(\vec{n} \cdot \overset{2}{P} \right) \right] - \vec{\sigma} &= \vec{0} & \text{или } \vec{u} = \vec{u}_S; & \vec{r} \in S, \\ \left(\vec{nn} \right) \cdot \overset{2}{P} - \vec{m} &= \vec{0} & \text{или } \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial n} \right) &= \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial n} \right)_S; & \vec{r} \in S \\ \left[\left(\vec{Nn} \right)_+ + \left(\vec{Nn} \right)_- \right] \cdot \overset{2}{P} - \vec{\tau} &= \vec{0} & \text{или } \vec{u} = \vec{u}_L; & \vec{r} = L \end{aligned} \quad (41)$$

Конкретизация зависимости $w(F, \overset{1}{F}, \overset{2}{F})$, а также добавление к полученной системе уравнения моментов – условия инвариантности потенциала внутренних сил по отношению к жестким поворотам делают постановку задачи для общего случая законченной. Сопоставляя полученное с его классическим аналогом, можно отметить их существенное различие. В то время как классическая постановка предусматривает задание краевых условий лишь на гладких участках границы [7] (при этом в местах стыка этих участков – на ребрах, эти условия должны быть согласованы [7]), в рассматриваемом случае помимо гладких участков условия задаются еще и на ребрах. Подобная постановка краевых задач требует пересмотра классических результатов о существовании и единственности их решений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (РК 01.2.00306852).

Библиографический список

1. Бердичевский В.Л. Вариационные принципы механики сплошной среды. – М.: Наука, 1983. – 448 с.
2. Гупин Р.А. Теория упругости, учитывающая моментные напряжения // Сб. перевод. Механика. – 1965. – № 3. – С. 113-140.
3. Шоркин В.С. Напряженно-деформированное состояние в окрестности концентратора напряжений // Прикладные проблемы прочности и пластичности. – 1996. – Вып. 54. – С. 222-227.
4. Граурет Г., Либ И., Фишер В. Дифференциальное и интегральное исчисление. – М.: Мир, 1971. – 680 с.
5. Шилов Г.Е. Математический анализ (функции нескольких вещественных переменных). – Ч.1-2. – М.: Наука, 1972. – 624 с.
6. Дудровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т. Современная геометрия. – М.: Наука, 1979. – 760 с.
7. Годунов С.К. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1971. – 416 с.

Поландов Ю.Х., докт. техн. наук, профессор кафедры «Высшая математика»
Власенко С.А., ассистент кафедры «Высшая математика»
 (Орловский государственный технический университет)
 г.Орел, тел. (0862) 413295

ТРЕТЬЯ ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ДИСПЕРСИИ И КОРРЕЛЯЦИОННОГО МОМЕНТА

Статья посвящена выводу формул, упрощающих устный счет при нахождении дисперсии случайной дискретной величины и корреляционного момента случайных дискретных величин.

В теории вероятностей и математической статистике, а также их приложениях зачастую приходится рассчитывать значения дисперсии случайной дискретной величины X и корреляционного момента R случайных дискретных величин X и Y , когда отдельные их значения представляются целыми числами, а математическое ожидание или средние арифметические – дробным числом.

В этом случае при расчете дисперсии целесообразно использовать некоторое целое число, близкое к значению математического ожидания. Тогда обозначив его $M_0(X)$, можно написать следующее:

$$M_0(X) = M_T(X) \pm \delta, \quad (1)$$

где $M_T(X)$ – точное значение математического ожидания;

δ – значение вносимой ошибки.

Использование в расчетах $M_0(X)$ приводит к изменению дисперсии $D_0(X)$, что показано в формуле (2):

$$\begin{aligned} D_0(X) &= M[X - M_0(X)]^2 = M[X - [M_T(X) \pm \delta]]^2 = \\ &= M[X^2 - 2 \cdot X \cdot M_T(X) \mp 2 \cdot X \cdot \delta + (M_T(X))^2 \pm 2 \cdot M_T(X) \cdot \delta + \delta^2] = \\ &= M(X^2) - 2 \cdot M(X) \cdot M_T(X) \mp 2 \cdot \delta \cdot M(X) + (M_T(X))^2 \pm 2 \cdot \delta \cdot M_T(X) + \delta^2 = \\ &= [M(X^2) - (M_T(X))^2] + \delta^2. \end{aligned} \quad (2)$$

$$D_T(X) = D_0(X) - \delta^2. \quad (3)$$

Полученная в ходе преобразований формула (3) справедлива для любых знаков δ .

Подобные манипуляции можно произвести и при определении третьей формулы для расчета корреляционного момента.

Обозначим средние арифметические случайных величин, как \tilde{x} и \tilde{y} .

Тогда можно записать следующее:

$$\begin{aligned} \tilde{x} &= \bar{x} + \delta_1, \\ \tilde{y} &= \bar{y} + \delta_2. \end{aligned} \quad (4)$$

где δ_1, δ_2 – разность между реальными значениями \bar{x}, \bar{y} и используемыми в расчетах \tilde{x}, \tilde{y} .

Использование значений \tilde{x}, \tilde{y} приведет к следующим изменениям при определении R :

$$\begin{aligned} \bar{R} &= \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n [x_i - (\bar{x} + \delta_1)] \cdot [y_i - (\bar{y} + \delta_2)] \cdot n_i \right) = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n ([x_i - \bar{x}] - \delta_1) \cdot [(y_i - \bar{y}) - \delta_2] \cdot n_i \right) = \\ &= \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \cdot n_i - (x_i - \bar{x}) \cdot \delta_2 \cdot n_i - (y_i - \bar{y}) \cdot \delta_1 \cdot n_i + \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot n_i \right) = \\ &= \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \cdot n_i - \delta_2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot n_i - \delta_1 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}) \cdot n_i + \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot \sum_{i=1}^n n_i \right) = \\ &= \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \cdot n_i \right) + \delta_1 \cdot \delta_2 = R + \delta_1 \cdot \delta_2; \end{aligned} \quad (5)$$

$$R = \bar{R} - \delta_1 \cdot \delta_2. \quad (6)$$

В данном случае при расчете R обязателен учет знаков δ_1 и δ_2 .

Использование формул (3) и (6) весьма эффективно при устном счете.

МЕХАНИКА СПЛОШНОЙ СРЕДЫ

УДК 539.374

Пеньков В.Б., докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры «Теоретическая механика»
Сергутина О.Е., соискатель
(Липецкий государственный технический университет)
г.Липецк, тел. (0742) 719254, e-mail: mmatveev@aport2000.ru

КВАЗИСТАТИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКОГО ПЯТНА ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ

Рассматривается вязкопластическое течение материала в слое между гладкими плитами. Аналитически изучена начальная стадия движения от момента соприкосновения кругового пятна с границей до формирования малой контактной площадки, повлекшего искажение центральной симметрии. Построены поле напряжений и форма пятна.

Удобная для анализа плоских вязкопластических полей модель ньютоновой среды, движущейся в слое между гладкими плитами, была предложена в работах [1,2]. Она основана на решении Л. Прандтля [3], позволившем А.А. Ильюшину [4] сделать ряд выводов: о малости девиаторных компонент напряжений по сравнению с давлением, о слабой зависимости характеристик поля от поперечной координаты. Приняты уравнения медленных движений (И.А. Кийко показал [5], что до скоростей порядка 100 м/с силами инерции можно пренебречь) и гипотеза несжимаемости при пластическом течении, обоснованная экспериментально [5].

1. Физическая постановка задачи. Рассмотрим контактную задачу о вязкопластическом течении материала в слое с источником давления z_0 (Q – расход) и определим граничные условия: в зоне контакта перемещение вдоль оси x и касательное напряжение отсутствуют: $u = 0$; $\tau_n = 0$. На свободной границе равны нулю касательное и нормальные напряжения: $\tau_n = 0$; $\sigma_n = 0$. Механическое поле выражается через пару аналитических функций [1] переменного $z = x + iy$:

$$\Phi(z) = \Phi_0(z), \quad \Psi(z) = Jz^2 + \Psi_0(z). \quad (1.1)$$

Проведем декомпозицию поля:

$$\begin{aligned} \Phi(z) &= \Phi_*(z) + \Phi_0(z), \quad \Psi(z) = \Psi_*(z) + \Psi_0(z), \\ \Phi_*(z) &= 0, \quad \Psi_*(z) = J(z - z_0)^2, \quad J = -Q/(\mu\pi); \end{aligned} \quad (1.2)$$

потенциалы Φ_* , Ψ_* обусловлены наличием источника давления, а потенциалы Φ_0 , Ψ_0 являются аналитическими функциями.

Кусочно-аналитические функции $\Omega_{1,2}^{\pm}(\xi)$ определяются формулами:

$$\begin{aligned} \Omega_1^+(\xi) &= -Q^2(\xi)F_1(\xi), \quad \Omega_1^-(\xi) = -Q^2(\xi)\overline{F_2(\xi^{-1})}; \\ \Omega_2^+(\xi) &= -\xi^m \overline{Q^2(\xi)}F_2(\xi), \quad \Omega_2^-(\xi) = -\xi^m \overline{Q^2(\xi^{-1})}\overline{F_1(\xi^{-1})}; \\ F_1(\xi) &= \omega'(\xi)\Phi(\xi), \quad F_2(\xi) = \overline{\omega'(\xi^{-1})}\Phi(\xi) + \xi^2 \overline{\omega(\xi^{-1})}\Phi'(\xi) + \xi^2 \omega'(\xi)\Psi(\xi), \end{aligned} \quad (1.3)$$

где порядок m не допускает полюс функции $\Omega_2^+(\xi)$ при $\xi = 0$.

Формулы граничного представления для области, рационально отображаемой на круг ($z = \omega(\xi) = Q_0(\xi)/Q(\xi)$, $\omega'(\xi) = S(\xi)/Q^2(\xi)$), таковы [6]:

$$\begin{aligned} 2(\sigma_n - p_0) &= S_1\Omega_1^+ + S_2\Omega_2^+ + S_1\Omega_1^- + S_1\Omega_2^-; \\ 2i\tau_n &= S_1\Omega_1^+ - S_2\Omega_2^+ + S_1\Omega_1^- - S_2\Omega_2^-; \\ -4\mu i \frac{\partial u}{\partial \theta} &= -(C_1 + q_1)\Omega_1^+ + C_2\Omega_2^+ - C_1\Omega_1^- + (C_2 + q_2)\Omega_2^-, \\ S_1 &= \frac{1}{S}, \quad S_2 = \frac{\overline{\sigma}^m}{S}, \quad q_1 = 2\overline{\sigma}\omega'S_1, \quad q_2 = 2\sigma\omega'S_2, \quad C_1 = \sigma\omega'S_1, \quad C_2 = \overline{\sigma}\omega'S_2. \end{aligned} \quad (1.4)$$

С учетом (1.2) граничные условия приводятся в зоне контакта l_k к виду:

$$S_1\Omega_1^+ - S_2\Omega_2^+ + S_1^-\Omega_1^- - S_2^-\Omega_2^- = -2 i \operatorname{Im} \left\{ \frac{\sigma^2}{\bar{\omega}'} \omega' \frac{J}{(\omega - z_0)^2} \right\}, \quad (1.5)$$

$$-(C_1 + q_1)\Omega_1^+ + C_2\Omega_2^+ - C_1\Omega_1^- + (C_2 + q_2)\Omega_2^- = 2 i \operatorname{Re} \left\{ -\frac{J\omega'_*}{(\omega - z_0)^2} \right\},$$

на свободной границе l_c – к виду:

$$S_1\Omega_1^+ - S_2\Omega_2^+ + S_1^-\Omega_1^- - S_2^-\Omega_2^- = -2 i \operatorname{Im} \left\{ \frac{\sigma^2}{\bar{\omega}'} \omega' \frac{J}{(\omega - z_0)^2} \right\}, \quad (1.6)$$

$$S_1\Omega_1^+ + S_2\Omega_2^+ + S_1^-\Omega_1^- + S_2^-\Omega_2^- = 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sigma^2}{\bar{\omega}'} \omega' \frac{J}{(\omega - z_0)^2} \right\}.$$

В матричной форме получаем краевую задачу Римана с разрывным матричным коэффициентом:

$$\Omega^+ = G\Omega^- + g, \quad \sigma \in \partial D^+, \quad G = \begin{cases} G_k, \sigma \in l_k, \\ G_c, \sigma \in l_c, \end{cases} \quad g = \begin{cases} g_k, \sigma \in l_k, \\ g_c, \sigma \in l_c, \end{cases}$$

$$G_k = \frac{1}{\bar{\sigma}\bar{\omega}' + \sigma\omega'} \begin{pmatrix} \bar{\sigma}\bar{\omega}' - \sigma\omega' & \frac{2\bar{\sigma}^{m-1}(\omega')^2}{\bar{\omega}'} \\ \frac{2(\bar{\omega}')^2}{\omega'\bar{\sigma}^{m-1}} & \sigma\omega' - \bar{\sigma}\bar{\omega}' \end{pmatrix}, \quad G_c = -\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$g_k = \frac{2i}{\bar{\sigma}\bar{\omega}' + \sigma\omega'} \begin{pmatrix} \omega'\bar{\omega}'\bar{\sigma} \operatorname{Im}\{W\} - \omega'J_0 \\ \left[\omega'\bar{\omega}'\sigma^{m-1} + 2(\bar{\omega}')^2\sigma^{m-1} \right] \operatorname{Im}\{W\} - \sigma^m\bar{\omega}'J_0 \end{pmatrix}, \quad g_c = \begin{pmatrix} \frac{1}{\omega'} [W] \\ \frac{1}{\bar{\omega}'\sigma^m} [W] \end{pmatrix}, \quad W = \left\{ \frac{\sigma^2}{\omega'} \omega' \frac{J}{(\omega - z_0)^2} \right\},$$

$$J_0 = \operatorname{Re} \left\{ -\frac{J\omega'_*}{(\omega - z_0)^2} \right\}.$$

Таким образом, задача сведена к краевой задаче теории функций.

2. Решение задачи. Принципиальные трудности при построении общего решения краевой задачи Римана для вектора функций связаны с факторизацией матричного коэффициента $G(\xi) = X^+(\xi) \cdot [X^-(\xi)]^{-1}$, где матрицы решений $X^\pm(\xi)$ являются неособенными в конечной части плоскости, а на бесконечности является ограниченной функцией $\xi^2 \det X^-(\xi)$; χ – индекс краевой задачи [7,8]. На основе приема факторизации, описанного в работе [9], была построена каноническая система решений, которая для отображения вида $\omega = R\xi$ представляет собой пару матриц

$$X^+(\xi) = \begin{pmatrix} Rx_1^+(\xi) & N_1(\xi) - N_2(\xi)\xi^2 \\ Rx_1^+(\xi) & N_2(\xi) + N_1(\xi) \end{pmatrix}, \quad X^-(\xi) = \begin{pmatrix} Rx_1^-(\xi) & N_1^*(\xi) + N_2(\xi)\xi^2 \\ Rx_1^-(\xi) & N_1^*(\xi) - N_2(\xi) \end{pmatrix},$$

$$x_1^\pm(\xi) = \sqrt{(\xi - a)(\xi - b)}, \quad N_1(\sigma) = \frac{R^2 x_1^+(\sigma)}{\sigma + i} \left[x_1^+(i) - x_1^+(i) - \frac{2ix_1^+(-i)}{\sigma - i} \right],$$

$$N_2(\xi) = \frac{2iR^2 x_1^+(-i)x_1^+(i)}{(\xi + i)(\xi - i)}, \quad N_1^*(\xi) = \frac{N_1(\xi)}{x_1^+(\xi)} x_1^-(\xi). \quad (2.1)$$

Здесь для $x_1^\pm(\xi)$ используется лист комплексной плоскости, разрезанный по $[a, b]$. Общее решение имеет следующую структуру:

$$\begin{pmatrix} \Omega_1^\pm(\xi) \\ \Omega_2^\pm(\xi) \end{pmatrix} = X^\pm(\xi) \left\{ I^+(\xi) + \begin{pmatrix} P_1(\xi) \\ P_0(\xi) \end{pmatrix} \right\}. \quad (2.2)$$

где $P(\xi)$ – столбец многочленов с неопределенными коэффициентами:

$$P_1(\xi) = p_0 + p_1(\xi), \quad P_0(\xi) = q_0, \quad (2.3)$$

поскольку частные индексы задачи суть $\chi_1 = -1, \chi_2 = 0$.

Неопределенные коэффициенты p_0, p_1, q_0 устанавливаются из условий симметрии $\Omega_{1,2}^-(\xi) = \xi^m \overline{\Omega_{2,1}^+(\xi^{-1})}$ и аналитичности функций $\Phi_0(\xi), \Psi_0(\xi)$ в D^+ . После разложения вектора интегралов типа Коши

$$I^+(\xi) = \begin{pmatrix} I_1^+(\xi) \\ I_2^+(\xi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1^0 + I_1^1 \xi + \dots \\ I_2^0 + I_2^1 \xi + \dots \end{pmatrix}, \quad I^-(\xi) = \begin{pmatrix} I_1^-(\xi) \\ I_2^-(\xi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_1^1 \xi^{-1} + J_1^2 \xi^{-2} + \dots \\ J_2^1 \xi^{-1} + J_2^2 \xi^{-2} + \dots \end{pmatrix},$$

$$x_1^+(\xi) = x_1^0 + x_1^1 \xi + \dots, \quad x_1^-(\xi) = \chi_1^0 + \chi_1^1 \xi + \dots$$

находятся константы $q_0 = -I_2^0, p_0, p_1$ (не приводится из-за громоздкости выражений). Таким образом, общее решение матричной краевой задачи Римана вида (2.2) построено.

Проводим суперпозицию решений (1.2), где

$$\Omega_{1*}^+ = 0, \quad \Omega_{2*}^+ = -R\xi^2 \Psi_*(\xi),$$

$$\Omega_{1*}^-(\xi) = -R\xi^{-2} \overline{\Psi_*(\xi^{-1})}, \quad \Omega_{2*}^-(\xi) = 0.$$

Следовательно,

$$\Omega_1^+(\xi) = \Omega_{1*}^+(\xi), \quad \Omega_2^+(\xi) = \Omega_{2*}^+(\xi) - R\xi^2 \Psi_*(\xi),$$

$$\Omega_1^-(\xi) = \Omega_{1*}^-(\xi) - R\xi^{-2} \overline{\Psi_*(\xi^{-1})}, \quad \Omega_2^-(\xi) = \Omega_{2*}^-(\xi). \quad (2.4)$$

3. Интерпретация результатов решения. Располагая $\Omega_{1,2}^{\pm}(\xi)$, можно рассчитать любые механические характеристики поля через квадратурные представления общего решения. В частности, при отображении $\omega = R\xi$ соответствующие эпюры напряжений и форма пятна построены. На рис. 1 представлена начальная фаза формирования пятна.

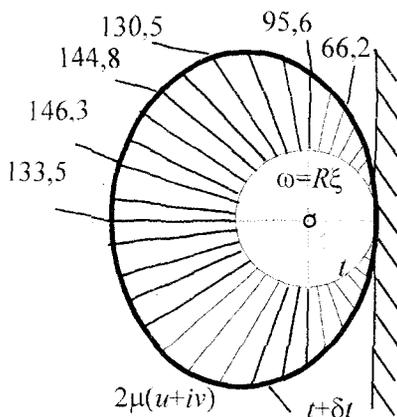


Рис.1. Начальное расползание пятна

Изучение дальнейшего развития пятна аналитическим способом связано с необходимостью определения коэффициентов конформного отображения плана пятна на круг. Эта процедура свелась к решению интегрального уравнения Фредгольма второго рода и последующей обработке расчетных данных. Процедура реализована. Корректирование коэффициентов конформного отображения на малом шаге развития пятна позволяет получить приращение перемещений и проследить за квазистатическим движением границ вязкопластического тела, ростом контактных напряжений, да и изменением всего механического поля в области, занятой планом тела.

Заключение. Основные результаты выполненной работы можно охарактеризовать следующими положениями.

1. Описан метод формальной постановки задач для вязкопластической среды, приводящий к краевой задаче теории функций и позволяющий учитывать сосредоточенные воздействия (например, источник).
2. Выполнена постановка, описан способ решения и проведено исследование задачи о квазистатическом развитии вязкопластического пятна вблизи границы.
3. Определен и разработан метод построения конформного отображения в случае перевода внутренности на внутренность, пригодный не только для рассмотренной выше задачи, но и для многих других задач механики.

Оценивая перспективы развития рассмотренной задачи, как и вообще метода граничных представлений, можно отметить такие направления исследования: 1) обобщение на нестационарные процессы; 2) построение решений в случае движения между шероховатыми плитами.

Библиографический список

1. Толоконников Л.А., Пеньков В.Б. Вязкое течение металла в слое // Исследования в области теории, технологии и оборудования штамповочного производства. – Сб. науч. трудов. – Тула: ТулПИ. – 1990. – С. 12-15.
2. Толоконников Л.А., Пеньков В.Б. Некоторые эффективные решения задачи о скольжении металла в слое // Прикладная механика. – 1990. – 26, № 9. – С. 75-82.
3. Прандтль Л. Примеры применения теоремы Генки к равновесию пластических тел // Теория пластич-

ности. – М.: Гос. изд. кн. лит., 1948.

4. Ильющин А.А. Вопросы течения пластического вещества по поверхностям // Прикл. математика и механика. – 1954. – № 18. – С. 265-288.

5. Кийко И.И. Теория пластического течения в тонком слое металла // Науч. тр. Института механики при МГУ. – 1971. – № 15. – С. 66.

6. Пеньков В.Б., Толоконников Л.А. Строгие решения двумерных задач механики деформированного твердого тела // Прикладная механика. – 1992. – Вып. 28. – № 10. – С. 3-21.

7. Векуа Н.П. Системы сингулярных интегральных уравнений и некоторые граничные задачи, 2-е изд. – М.: Наука, 1970. – 380 с.

8. Мухелишвили Н.И. Сингулярные интегральные уравнения. – М.: Наука, 1968. – 512 с.

9. Толоконников Л.А., Пеньков В.Б. Приложение краевой задачи Римана с разрывным матричным коэффициентом к механике // Изв. ВУЗов. Математика. – 1980. – № 12. – С. 55-59.

УДК 621.451

*Воротилин М.С., канд. техн. наук, доцент кафедры «Газовая динамика»
тел. (0872) 350550*

*Сазонов Д.Ю., канд. техн. наук, доцент, докторант кафедры «Газовая динамика»
тел. (0872) 350550*

*Сладков В.Ю., докт. техн. наук, профессор кафедры «Ракетостроение»
тел. (0872) 353387*

*Чуков А.Н., докт. техн. наук, проф., декан факультета «Механика и системы управления»
зав. кафедрой «Газовая динамика», тел. (0872) 350006
г. Тула (Тульский государственный университет)*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДОГО УДАРНИКА СО ВЗРЫВЧАТЫМ ВЕЩЕСТВОМ ПРИ РАССНАРЯЖЕНИИ БОЕПРИПАСОВ

В работе предпринята попытка расчета безопасной с точки зрения инициирования взрывчатого вещества зоны воздействия на последнее твердым ударником, представляющим собой частицу абразива.

Проблема утилизации морально и физически устаревших боеприпасов (БП) в настоящее время является одной из основных задач конверсии оборонного комплекса РФ. Для успешного решения задачи расснаряжения и утилизации БП необходимо обеспечить безопасные условия реализации разрабатываемых для этих целей технологий.

Одной из основных проблем, возникающих при утилизации БП, является обеспечение безопасности проведения работ, при этом наиболее опасной является операция расснаряжения БП, состоящая из вскрытия корпуса и извлечения взрывчатого снаряжения (ВС) из корпуса БП. При ее выполнении не должно возникать не только детонации, но и локальных очагов горения.

В настоящее время наиболее перспективным методом разделения БП считается метод гидроабразивного резания, который достаточно прост в реализации, обеспечивает высокую производительность и экологическую чистоту процесса. В качестве абразива может использоваться кварц, карбид бора. Сущность данного способа состоит в бомбардировке ВВ высокоскоростным направленным потоком твердых ударников, двигающихся в струе жидкости.

При воздействии высокоскоростной струи жидкости, содержащей твердые инденторы, на ВВ основным источником деформации, а, следовательно, и разогрева являются твердые фракции. Поэтому для решения вопроса о воспламенении ВВ гидроабразивными струями достаточно рассмотреть процесс теплового нагружения ВВ при внедрении в него единичного ударника. При этом полная энергия, генерируемая при ударном взаимодействии в замкнутой системе «индентор – ВВ», трансформируется в тепловой поток и работу разрушения.

В данной работе приводятся результаты теоретического и экспериментального определения безопасных режимов взаимодействия гидроабразивной струи с ВВ.

Анализ теплофизических характеристик ВВ показывает, что данные типы энергоносителей обладают низкой способностью к теплопереносу, следовательно, температурой, определяющей механические и теплофизические свойства материала ВС, будет являться температура контактной поверхности «индентор – ВВ». На рис. 1 представлена схема процесса взаимодействия ударника с ВВ.

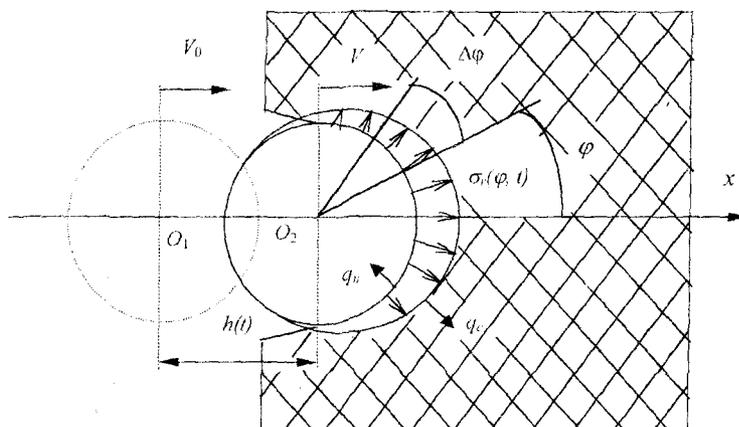


Рис. 1. Расчетная схема процесса внедрения индентора

Уравнение движения шарообразного индентора в преграде запишем в следующем виде:

$$m \cdot \frac{dV}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot C_x \cdot \rho_c \cdot S(h) \cdot V^2 - \sigma_c(T) \cdot S(h) - F_{TP}(T, V), \quad (1)$$

где m – масса индентора;
 V – текущее значение скорости проникания;
 C_x – коэффициент лобового сопротивления индентора;
 ρ_c – плотность жидкости струи;
 $\sigma_c(T)$ – предел прочности на сжатие ВВ;
 h – глубина внедрения индентора;
 $S(h)$ – текущее значение проекции площади сечения индентора, определяемое по зависимости.
 Сила трения определяется по формуле:

$$F_{TP}(t, \varphi) = f_T(T) \cdot \sigma_r(t, \varphi) \cdot S(h).$$

где $f_T(T)$ – коэффициент трения, зависящий от скорости;
 $\sigma_r(t, \varphi) = \frac{v}{1-v} \cdot \sigma_x(t, \varphi)$ – значение радиального напряжения на поверхности контакта;
 v – коэффициент Пуассона;
 $\sigma_x(t, \varphi) = \frac{1}{2} \rho_c V^2(t, \varphi)$ – значение осевого напряжения на поверхности контакта, равное скоростному напору.

Считая систему контактирующих тел «ударник – ВВ» консервативной, имеем уравнение процесса:

$$A(t, \varphi) = Q(t, \varphi),$$

где $Q(t)$ – тепловая энергия системы контактирующих тел.

Работа сил сопротивления, определяющая интенсивность разогрева контактной зоны, представляется следующей суммой:

$$A(t, \varphi) = A_1(t, \varphi) + A_2(t, \varphi) + A_3(t, \varphi),$$

где $A_1(t, \varphi)$, $A_2(t, \varphi)$, $A_3(t, \varphi)$ – работа инерционной составляющей силы сопротивления, работа силы трения и работа сил сопротивления пластическому деформированию ВВ соответственно.

В соответствии с условием переноса тепла через граничную поверхность двух контактирующих тел при идеальном тепловом контакте и законом сохранения энергии [3], количество тепла, перешедшее в твердофазный индентор, определяется:

$$dQ_1(t, \varphi) = \frac{\lambda_c}{\lambda_H} dA(t, \varphi), \quad (2)$$

где λ_c , λ_H – коэффициент теплопроводности материала ВВ и индентора соответственно.

Аналогично определяется количество тепла, перешедшее в контактный слой ВВ:

$$dQ_2(t, \varphi) = \left(1 - \frac{\lambda_U}{\lambda}\right) \cdot (dA_1(t, \varphi) + dA_2(t, \varphi)). \quad (3)$$

начения температур на контактном слое ударника и ВВ определяются по значениям $dQ_1(t, \varphi)$ и

$dQ_2(t, \varphi)$ на основании решения линейного уравнения [3] с учетом тепла, выделяющегося за счет пластических деформаций, скорость которых с учетом разогрева преграды определяется зависимостью [2]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \left[\frac{\sigma(t, T_n) \cdot G}{\mu_n} - \frac{d\sigma(t, T_n)}{dt} \right], \quad (4)$$

где ε – деформация преграды;
 G – модуль сдвига материала ВВ;
 μ_n – модуль динамической вязкости преграды.

Анализ механических свойств рассматриваемых энергетических материалов показал, что для описания закона их деформирования целесообразно использовать реологическое уравнение Бингама для упруговязкопластического тела:

$$\sigma(\varepsilon) = 2G\varepsilon \cdot H[\sigma_c - \sigma_X(t, \varphi)] + (\sigma_c - 2\mu\dot{\varepsilon}) \cdot H[\sigma_X(t, \varphi) - \sigma_c]. \quad (5)$$

Система уравнений (1-5) при соответствующих начальных условиях позволяет определить кинематические параметры движения ударника в преграде и тепловые потоки q_n и q_c , идущие в индентор и ВВ. При этом тепловой поток q_c приводит к разогреву контактного слоя ВВ, что может вызвать его инициирование.

Нагрев ВВ описывается уравнением теплопроводности в форме Д.А. Франк-Каменецкого, учитывающим кинетику прихода тепла от внутренних источников реакции химического разложения.

Ввиду того, что инициирование горения (вспышка) осуществляется в «тонком» слое ВВ [1], будем считать, что распространение тепла в последнем подчиняется одномерному уравнению теплопроводности, записанному для декартовой системы координат в виде:

$$\frac{\partial T_3(x, t)}{\partial t} = \nu_c \cdot \left(\frac{\partial^2 T_3(x, t)}{\partial x^2} \right) + (1 - \eta) \cdot \frac{Q_K Z_K}{C_K} \cdot \exp\left(-\frac{E_K}{R_0 T_3(x, t)}\right); \quad (6)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta) \cdot Z_K \cdot \exp\left(-\frac{E_K}{R T_3(x, t)}\right),$$

где $T_3(x, t)$ – текущее значение температуры в зоне прогрева;
 Q_K – тепловой эффект реакции в поверхностном слое ВВ;
 C_K – теплоемкость ВВ;
 Z_K, E_K – предэкспоненциальный множитель и энергия активации ВВ (индекс K – конденсированная фаза);
 R_0 – универсальная газовая постоянная;
 η – относительная часть прореагировавшего ВВ.

Начальные и граничные условия для интегрирования уравнения (6) имеют вид:

$$t = 0: \quad T_3(x, 0) = \vartheta(x) = T_{02};$$

$$x = 0: \quad T_3(0, t) = \psi(t); \quad x \rightarrow \infty; \quad \frac{\partial T_3(\infty, t)}{\partial x} = 0,$$

где $\psi(t)$ – функция изменения температуры на контактной поверхности ВВ;
 $\vartheta(x)$ – начальное распределение температуры ВВ.

В качестве условия воспламенения примем следующее неравенство:

$$T_3 \geq T_{всп}, \quad (7)$$

где $T_{всп}$ – температура вспышки ВВ.

На рис. 2 приведены зависимости изменения температуры поверхности ВВ во времени для одного из энергетических материалов при различных скоростях ударника.

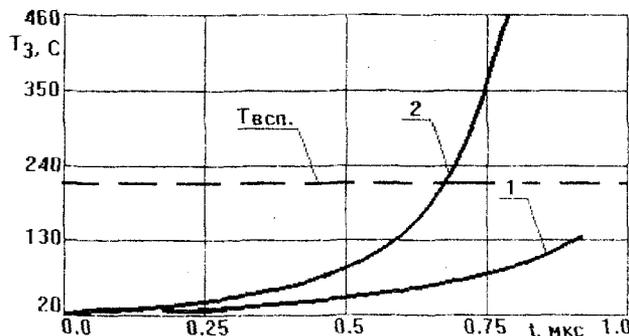
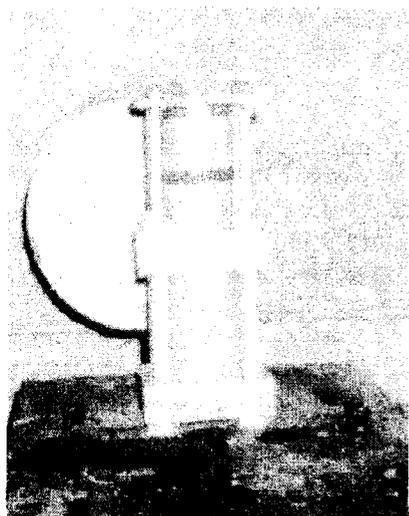


Рис. 2. Графические зависимости изменения температуры ВВ при $R_0 = 4 \cdot 10^4$ м:
 1: $V_0 = 700$ м/с; 2: $V_0 = 1000$ м/с

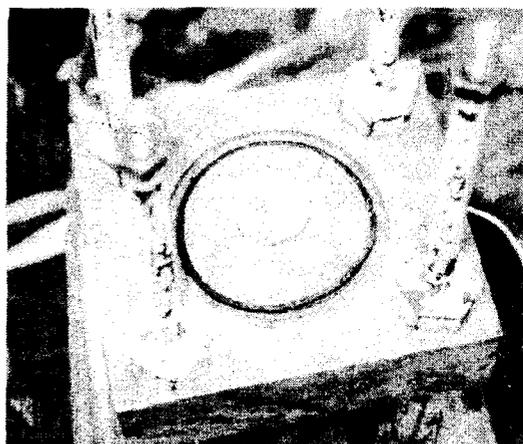
Из рисунка следует, что при малых скоростях взаимодействия температура в зоне контакта не достигает температуры вспышки, и воспламенение не происходит. При увеличении скорости взаимодействия T_3 растет и при определенных условиях превышает температуру вспышки, т.е. происходит инициирование ВВ.

Расчеты, проведенные для трех типов бризантных ВВ и трех типов баллистических порохов показали, что для абразивной частицы из карбида бора радиусом $0,4 \times 10^{-3}$ м скорости, при которых происходит инициирование, весьма значительны и составляют 800-1300 м/с. Сравнение этих значений со скоростями абразивных частиц, получаемых в гидромониторных струях, говорит о том, что гидроабразивная обработка ВВ обеспечивает значительный (двух - трехкратный) запас стойкости.

Для подтверждения полученных результатов был проведен ряд экспериментов по воздействию на образец ВВ абразивных частиц, разгоняемых потоком жидкости, который формируется в специальном устройстве, изображенном на рис. 3. Метание гидроабразивной струи осуществляется при помощи поршня, энергетика которого обеспечивается пороховой навеской определенного объема.



а)



б)

Рис. 3. Результаты экспериментов:

- а) общий вид устройства для метания гидроабразивной струи;
б) результаты воздействия гидроабразивной струи на образец взрывчатого вещества

При этом расчетная скорость частиц достигала 700 – 900 м/с. Отклик ВВ на воздействие гидроабразивной струи оценивался по измерению давления при помощи пьезодатчиков и визуальному осмотру экспериментального образца. Опыты, проведенные на трех типах ВВ, показали, что при данных скоростях частицы ни горение, ни детонации не вызывали.

Таким образом, на основе исследований взаимодействия абразивной частицы с ВВ определены допустимые скорости частиц, не приводящие к инициированию, что подтверждает высокую степень безопасности гидроабразивных технологий и возможность их применения при расснаряжении боеприпасов.

Библиографический список

1. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. – М.: Наука, 1968. – 176 с.
2. Ахмадеев Н.Х. Динамическое разрушение твердых тел в волнах напряжений. // Уфимское отделение АН СССР, 1988. – 54 с.
3. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 596 с.
4. Рахматулин Х.А., Сагомоян А.Я., Бунимович А.И., Зверев И.Н. Газовая динамика. – М.: Высшая школа, 1965. – 721 с.

Горбунов В.В., канд. техн. наук, доцент кафедры «Газовая динамика»,

зам. декана факультета «Механика и системы управления»

Лобанов И.В., аспирант кафедры «Газовая динамика»

(Тульский государственный университет)

г. Тула, тел. (0872) 353387, 350550; e-mail: gvv@uic.tula.ru

ГАЗОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВНУТРЕННЕЙ БАЛЛИСТИКИ СТВОЛЬНЫХ СИСТЕМ И ЕЕ ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Предложена газодинамическая модель расчета процессов, протекающих в канале ствола при выстреле и ее численная реализация методом крупных частиц. Модель позволяет учесть наличие нескольких воспламенителей, сложность конструкции метательного заряда, перемещение элементов заряда в процессе выстрела.

При решении задач внутриваллистического функционирования современных артиллерийских систем возникает целый ряд трудностей, связанных, в первую очередь, с все более усложняющейся конструкцией основного метательного заряда. Для примера, 125-мм выстрел с подкалиберным снарядом к системе Д-81 имеет метательный заряд, состоящий из двух частей. Каждая из этих частей заключена в сгораемую оболочку и представляет собой самостоятельный комбинированный заряд, в состав которого входят несколько разновидностей порохов, различных по своим физико-энергетическим свойствам. Кроме того, для более полного и надежного воспламенения в подобных конструкциях метательных зарядов предусмотрено наличие не одного, а нескольких воспламенителей.

Совершенно очевидно, что моделирование внутриваллистических процессов, происходящих при функционировании подобного типа зарядов, невозможно с использованием классических термодинамических моделей, предполагающих равновесное распределение параметров газа в заснарядном объеме. В последнее время для этих целей используются различные газодинамические методы [1, 2].

Несмотря на то, что газодинамические модели внутренней баллистики достаточно адекватно описывают процессы, происходящие в канале ствола при выстреле, всем им присущ один недостаток – громоздкость и достаточно большая сложность в численной реализации. В частности, модель, представленная в работе [1], позволяет смоделировать ряд задач внутренней баллистики с достаточно высокой точностью при учете большинства определяющих параметров, однако численная реализация подобной модели достаточно сложна и возможна только для отдельно взятых случаев. Именно по этим причинам на предприятиях ограссли до сих пор предпочитают использовать классические термодинамические методы расчета.

Рассмотрим вариант упрощенного подхода к построению газодинамической модели внутренней баллистики. Одним из основных допущений, принятых при построении данной модели, является допущение о том, что продукт горения порохового заряда есть гомогенный, невязкий и нетеплопроводный газ. Использование данного допущения позволяет применить к расчету внутриваллистического процесса систему уравнений, описывающую течение идеального газа (уравнения Эйлера), включив в нее дополнительные компоненты, учитывающие изменение газодинамических параметров за счет притока массы со стороны горящего порохового заряда:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \int_W \rho dW &= - \oint_S \rho \vec{V} \cdot \vec{n} dS + \Delta m; \\ \frac{\partial}{\partial t} \int_W \rho \vec{V} dW &= - \oint_S (\rho \vec{V}) \vec{V} \cdot \vec{n} dS - \int_W \text{grad } p dW + \Delta I; \\ \frac{\partial}{\partial t} \int_W \rho E dW &= - \oint_S [\rho E (\vec{V} \cdot \vec{n}) + p (\vec{V} \cdot \vec{n})] dS + \Delta E.\end{aligned}$$

В качестве замыкающих зависимостей можно использовать уравнения для удельной внутренней энергии

$$e = E - \vec{V}^2 / 2,$$

калорическое уравнение

$$T = \frac{e}{c_v}$$

и уравнение состояния для реального газа

$$p \left(\frac{1}{\rho} - \alpha \right) = RT.$$

В приведенных уравнениях приняты следующие обозначения: p, ρ, E – давление, плотность и полная энергия; $\Delta m, \Delta I, \Delta E$ – приращения массы, импульса и полной энергии газа, вызванные притоком газа со стороны горящего порохового заряда; \vec{V} – вектор скорости; γ – показатель адиабаты, α – коэфф. поправки к уравнению состояния, c_v – теплоемкость газа.

Приведенная система уравнений позволяет рассчитать распределение параметров газа по заснарядному объему в любой момент времени. Величины $\Delta m, \Delta I, \Delta E$ определяются по следующим зависимостям:

$$\Delta m = \omega \frac{d\Psi}{dt}; \quad \Delta E = \omega \frac{d\Psi}{dt} \frac{f}{\gamma - 1} + \frac{\vec{V}_{III}^2}{2};$$

$$\Delta I = \omega \frac{d\Psi}{dt} \vec{V}_{III},$$

где Ψ – относительная толщина горящего свода, определяемая из геометрического закона,
 ω – масса порохового заряда,
 f – сила пороха,
 \vec{V}_{III} – вектор скорости вновь образующегося порохового газа.

Параметры газа, образующегося после сгорания воспламенителя, можно определить, приняв допущение о мгновенности горения порохового заряда, входящего в его состав. В этом случае в объеме, занятом воспламенителем, образуется газ, давление которого рассчитывается по формуле Нобеля-Абеля [3]:

$$p_B = \frac{f_B \frac{m_B}{W_B}}{1 - \alpha \frac{m_B}{W_B}},$$

где f_B – «сила» воспламенителя;
 m_B – масса порохового заряда, входящего в состав воспламенителя,
 W_B – объем, занимаемый воспламенителем.

Остальные параметры газа находятся из уравнений состояния.

Наиболее сложный момент, с которым приходится сталкиваться при моделировании процесса выстрела газодинамическими методами, заключается в учете движения пороховых элементов. Для его описания в данной модели будем использовать допущение о том, что пороховые заряды представляют собой единые неразрушающиеся твердые пакеты, которые могут перемещаться вдоль оси канала ствола под действием сил давления. Совершенно очевидно, что подобное допущение справедливо лишь в том случае, когда метательный заряд состоит из пороховых элементов в виде длинной трубки. Уравнение движения отдельно взятого заряда запишем в виде:

$$m_z \frac{dV_z}{dt} = p_l S_l - p_n S_n,$$

где m_z – масса порохового заряда;
 V_z – скорость движения порохового заряда;
 p_l, p_n – давление на левый и правый торцы заряда соответственно;
 S_l, S_n – площади поперечного сечения левого и правого торцов порохового заряда.

Для определения момента воспламенения порохового заряда можно использовать два метода. Первый метод связан с непосредственным решением задачи теплопроводности для порохового элемента [1]. Использование подобного подхода позволяет с достаточно высокой точностью определить момент зажигания топлива, однако значительно усложняет численную реализацию модели. Второй метод предполагает введение искусственной задержки по времени между началом прогрета порохового элемента и моментом его воспламенения.

Представленные зависимости необходимо дополнить уравнением движения снаряда и геометрическим законом горения топлива.

Рассмотрим вариант численной реализации предложенной модели с использованием метода крупных частиц в одномерной постановке. Как известно, метод крупных частиц предполагает решение уравнений газовой динамики в три этапа.

На первом этапе (эйлеровом) газ считается мгновенно замороженным, в результате чего отсутствуют перемещения через границы сетки. Параметры газа в этот момент описываются упрощенной системой уравнений, которая позволяет получить промежуточные значения параметров газа.

Второй этап (лагранжев) предполагает расчет потоков массы, импульса энергии через границы эйлеровой сетки. Внутренние параметры считаются неизменными.

Третий этап – заключительный. На нем рассчитываются окончательные значения газодинамических параметров.

Применительно к решению задачи внутренней баллистики целесообразно дополнить данную схему еще одним этапом, на котором будет происходить учет изменения газодинамических параметров в ячейках, вызванного притоком газа со стороны горящих пороховых элементов.

Не останавливаясь подробно на рассмотрении основных этапов метода крупных частиц, рассмотрим зависимости, по которым происходит перерасчет газодинамических параметров на четвертом этапе.

Допустим, что в ячейке к концу третьего этапа установились следующие параметры – давление P_{3i} , плотность ρ_{3i} , скорость V_{3i} и энергия e_{3i} . За шаг по времени Δt со стороны горящих пороховых элементов, находящихся в ячейке, добавился газ массой m_i . Вследствие сгорания пороха объем ячейки увеличился на величину ΔW_i . В этом случае новые параметры газа в ячейке можно определить по следующим зависимостям.

Новое значение плотности определится из уравнения неразрывности, в которое необходимо включить составляющую, соответствующую притоку массы. При этом зависимость запишется в виде:

$$\rho_i = \frac{\rho_{3i}W_i + m_i}{W_i + \Delta W_i}.$$

Для определения скорости движения газа в ячейке, установившейся после прихода газа со стороны порохового заряда, воспользуемся законом сохранения импульса. При этом примем допущения о том, что импульс меняется только за счет притока массы газа. В этом случае можно записать зависимость следующего вида:

$$V_i \rho_i (W_i + \Delta W_i) - V_{3i} \rho_{3i} W_i = m_i V_{заряда},$$

из которой легко получается формула для определения нового значения скорости:

$$V_i = \frac{V_{3i} \rho_{3i} W_i + m_i V_{заряда}}{\rho_i (W_i + \Delta W_i)},$$

где $V_{заряда}$ – скорость движения порохового заряда в ячейке.

Следует заметить, что последняя зависимость справедлива только в случае одномерной постановки задачи, когда вектор скорости вновь образующегося газа направлен по нормали к оси канала ствола.

Полная энергия газа в ячейке изменится за счет притока энергии со стороны порохового газа, которую можно рассчитать через энергетические характеристики пороха, а также за счет изменения скорости движения газа в ячейке. В этом случае из закона сохранения энергии вытекает следующая зависимость

$$\rho_i E_i (W_i + \Delta W_i) - \rho_{3i} E_{3i} W_i = m_i \Pi_i + \frac{m_i V_i^2}{2}.$$

Из последней зависимости получаем формулу для определения нового значения полной удельной энергии газа в ячейке:

$$E_i = \frac{m_i \Pi_i + \frac{1}{2} m_i V_{заряда}^2 + \rho_{3i} E_{3i} W_i}{\rho_i (W_i + \Delta W_i)},$$

где Π_i – потенциал пороха в i -й ячейке.

Оставшиеся неизвестные параметры в ячейке – давление и внутреннюю энергию газа можно определить по известным зависимостям:

$$e_i = E_i - \frac{V_i^2}{2}; \quad p_i = \rho_i e_i (k_i - 1).$$

Учет газоприхода на отдельном этапе логически прост и легко реализуется. Кроме того, подобный подход позволяет не менять исходную газодинамическую систему уравнений в целом, а использовать ее в классическом виде.

Предложенная модель расчета внутриваллистических параметров, несмотря на свою простоту, позволяет решать целый класс задач, связанных с моделированием процесса выстрела современных артиллерийских систем, таких как:

- оценка влияния волновых процессов в канале ствола орудия на параметры движения снаряда;
- расчет внутриваллистических процессов выстрелов с различными конструкциями метательного заряда;
- моделирование подгона снаряда в канале ствола и многие другие.

Библиографический список

1. Хоменко А.П., Ищенко А.Н., Касимов В.З. Математическое моделирование внутрибаллистических процессов в ствольных системах. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 1999. – 256 с.
2. Горбунов В.В., Могильников С.Н. Применение программных комплексов для моделирования газодинамических процессов // Материалы 31-й межвузовской НТК «Пути повышения эффективности применения ракетно-артиллерийских комплексов». – Пенза, 2001. – С. 177-179.
3. Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика. – М: Оборонгиз, 1939. – 592 с.

УДК 539.375

*Лавит И.М., докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры «Математическое моделирование» (Тулский государственный университет)
г.Тула, тел. (0872) 332488, e-mail: lavit@uic.tula.ru*

МЕТОД РЕШЕНИЯ ПЛОСКИХ ЗАДАЧ ЛИНЕЙНОЙ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ

Решение плоской задачи теории упругости для нагруженной по граничному контуру односвязной области при известном конформном отображении единичного круга на эту область сводится к решению системы двух интегральных уравнений Фредгольма. В отличие от метода решения такой задачи, разработанного Мусхелишвили, предлагаемый метод допускает обращение в нуль производной отображающей функции в точках граничного контура, что позволяет применить этот метод к решению задач механики разрушения.

Рассматривается задача определения напряжений в нагруженной по граничному контуру конечной или бесконечной односвязной области. Предполагается известным конформное отображение круга единичного радиуса на рассматриваемую область. Решение такой задачи получено в общем виде Мусхелишвили [1], сведшего его к решению системы двух интегральных уравнений Фредгольма.

Метод Мусхелишвили предполагает отличие от нуля производной отображающей функции внутри и на границе круга, что исключает из рассмотрения задачи механики разрушения. Предлагаемый метод, близкий к методу Мусхелишвили, допускает обращение упомянутой производной в нуль на границе круга и, следовательно, позволяет решать задачи для областей с разрезами. Так же, как и при решении методом Мусхелишвили, задача приводится к системе двух уравнений Фредгольма, которая в частном случае, когда отображающая функция представляет собой рациональное выражение, имеет аналитическое решение.

Рассмотрим односвязную область D (конечную или бесконечную), ограниченную кусочно-гладким контуром Γ , к которому приложены распределенные и сосредоточенные нагрузки. Если область D конечна, то нагрузки должны быть самоуравновешены; в случае бесконечной области считаются заданными также нагрузки на бесконечности. Напряжения в области D выражаются через комплексные потенциалы $\Phi(z), \Psi(z)$, где $z = x + iy$ – комплексная координата точки области D , следующими формулами [1, 2] (оси декартовой системы координат xOy задаются таким образом, чтобы кончики трещины – точки возврата контура Γ – лежали бы на оси абсцисс)

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} + \sigma_{yy} &= 2 \left[\Phi(z) + \overline{\Phi(\bar{z})} \right] \\ \sigma_{yy} - \sigma_{xx} + 2i\sigma_{xy} &= 2 \left[(\bar{z} - z)\Phi'(z) + \Omega(z) \right] \\ \Phi(z) &= \varphi'(z); \quad \Omega(z) = z\varphi''(z) + \Psi'(z).\end{aligned}\tag{1.1}$$

Функции $\Phi(z), \Omega(z)$ голоморфны в области D . Их значения на контуре Γ удовлетворяют уравнению [2]

$$\begin{aligned}\left[\Phi(t) + \Phi(z) \right] n - \left[(t - \bar{t})\Phi'(t) + \overline{\Omega(t)} \right] \bar{n} &= p \\ p = p_x + ip_y = (p_n + ip_\tau)n; \quad n = -i \frac{dz}{dz}; \quad t \in \Gamma.\end{aligned}\tag{1.2}$$

Здесь n – единичная внешняя нормаль к контуру; Γ ; p_x, p_y – проекции вектора нагрузки на оси декартовой системы координат; p_n, p_τ – проекции вектора нагрузки на нормаль и касательную к контуру Γ .

Умножим уравнение (1.2) на n и перейдем к сопряженным величинам. Получим

$$\left[\Phi(t) + \overline{\Phi(t)} \right] \bar{n}^2 + (t - \bar{t}) \Phi'(t) - \Omega(t) = \bar{p} \bar{n}. \quad (1.3)$$

Считается известной функция $z = \omega(\zeta)$, осуществляющая конформное отображение единичного круга $|\zeta| < 1$ на область D . Ее производная $\omega'(\zeta)$ отлична от нуля внутри круга, но может обращаться в нуль в изолированных точках его границы – окружности γ . Уравнение (1.3) принимает вид

$$\left[\Phi(\tau) + \overline{\Phi(\tau)} \right] \bar{n}^2 + \frac{\omega(\tau) - \overline{\omega(\tau)}}{\omega'(\tau)} \Phi'(\tau) - \Omega(\tau) = \bar{p} \bar{n}$$

$$\bar{n} = \bar{\tau} \sqrt{\frac{\omega'(\tau)}{\omega'(\tau)}}; \tau \in \gamma. \quad (1.4)$$

Представим функции $\Phi(\zeta), \Omega(\zeta)$ в виде

$$\Phi(\zeta) = \Phi_0(\zeta) + S(\zeta)\Phi_*(\zeta); \quad \Omega(\zeta) = \Omega_0(\zeta) + S(\zeta)\Omega_*(\zeta), \quad (1.5)$$

где $\Phi_0(\zeta), \Omega_0(\zeta), S(\zeta)$ – заданные, а $\Phi_*(\zeta), \Omega_*(\zeta)$ – искомые функции. Подставим выражения (1.5) в уравнение (1.4), которое затем умножим на некоторую наперед заданную функцию $g(\tau)$. Приходим к уравнению

$$\bar{g}_1(\tau) \overline{\Phi_*(\tau)} + g_2(\tau) \Phi_*(\tau) + g_3(\tau) \Phi'_*(\tau) - \Xi(\tau) = F(\tau), \quad (1.6)$$

где обозначено

$$\bar{g}_1(\tau) = \bar{S}(\tau) g(\tau) \bar{n}^2$$

$$g_2(\tau) = \left[S(\tau) \bar{n}^2 + \frac{\omega(\tau) - \overline{\omega(\tau)}}{\omega'(\tau)} S'(\tau) \right] g(\tau)$$

$$g_3(\tau) = \frac{\omega(\tau) - \overline{\omega(\tau)}}{\omega'(\tau)} S(\tau) g(\tau) \quad (1.7)$$

$$\Xi(\tau) = \Omega_*(\tau) g(\tau)$$

$$F(\tau) = \left\{ \bar{p} \bar{n} - \left[\Phi_0(\tau) + \overline{\Phi_0(\tau)} \right] \bar{n}^2 - \frac{\omega(\tau) - \overline{\omega(\tau)}}{\omega'(\tau)} \Phi'_0(\tau) + \Omega_0(\tau) \right\} g(\tau).$$

Так как на единичной окружности справедливо соотношение $\tau \bar{\tau} = 1$, правые части выражений (1.7) всегда могут быть представлены как функции одного комплексного аргумента: либо τ , либо $\bar{\tau}$.

Функции $\Phi_0(\zeta), \Omega_0(\zeta), S(\zeta), g(\zeta)$ выбираются таким образом, чтобы, во-первых, функции $\Phi_*(\zeta), \Phi'_*(\zeta), \Omega_*(\zeta), \Xi(\zeta)$ были бы голоморфны в круге $|\zeta| < 1$, непрерывны на его границе и удовлетворяли на ней условию Липшица

$$|f(\tau_2) - f(\tau_1)| < M |\tau_2 - \tau_1|, \quad (1.8)$$

где τ_1, τ_2 – произвольные точки контура γ , M – некоторая константа; во-вторых, чтобы функция $F(\tau)$ была бы непрерывной на границе круга и удовлетворяла на ней условию Липшица. Дальнейший вывод основан на формуле Племелья [1, 3], справедливой для функции, подчиняющейся условиям, наложенным на функции $\Phi_*(\zeta), \Phi'_*(\zeta), \Omega_*(\zeta), \Xi(\zeta)$. Граничные значения такой функции удовлетворяют равенству

$$f(\tau) = \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{f(\xi) d\xi}{\xi - \tau}, \quad (1.9)$$

где интеграл в правой части – сингулярный. С помощью соотношения (1.9) исключим из уравнения (1.6) функцию $\Xi(\tau)$

$$\bar{g}_1(\tau) \overline{\Phi_*(\tau)} - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{\bar{g}_1(\xi) \overline{\Phi_*(\xi)} d\xi}{\xi - \tau} + g_2(\tau) \Phi_*(\tau) - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{g_2(\xi) \Phi_*(\xi) d\xi}{\xi - \tau} +$$

$$+ g_3(\tau)\Phi'_*(\tau) - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{g_3(\xi)\Phi'_*(\xi)d\xi}{\xi - \tau} = F(\tau) - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{F(\xi)d\xi}{\xi - \tau} \quad (1.10)$$

Преобразуем с помощью формулы (1.9) первое слагаемое

$$\overline{g_1(\tau)\Phi_*(\tau)} = 2g_1(\tau)\overline{\Phi_*(\tau)} + \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{g_1(\tau)\Phi_*(\xi)d\xi}{\overline{\xi} - \overline{\tau}} \quad (1.11)$$

Так как для единичного круга справедливо соотношение

$$\frac{d\xi}{\xi - \tau} = \frac{d(1/\overline{\xi})}{(1/\overline{\xi}) - (1/\overline{\tau})} = \frac{\overline{\tau}d\overline{\xi}}{\overline{\xi}(\overline{\xi} - \overline{\tau})} \quad (1.12)$$

первые два слагаемых уравнения (1.10) записываются в форме

$$\overline{g_1(\tau)\Phi_*(\tau)} - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{g_1(\xi)\Phi_*(\xi)d\xi}{\xi - \tau} = 2g_1(\tau)\overline{\Phi_*(\tau)} + \frac{\overline{\tau}}{\pi i} \int_{\gamma} \left[\frac{g_1(\tau)}{\overline{\tau}} - \frac{g_1(\xi)}{\overline{\xi}} \right] \frac{\Phi_*(\xi)d\overline{\xi}}{(\overline{\xi} - \overline{\tau})} \quad (1.13)$$

Аналогично преобразуется вторая пара слагаемых

$$g_2(\tau)\Phi_*(\tau) - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{g_2(\xi)\Phi_*(\xi)d\xi}{\xi - \tau} = \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} [g_2(\tau) - g_2(\xi)] \frac{\Phi_*(\xi)d\xi}{(\xi - \tau)} \quad (1.14)$$

и третья пара (дополнительно используется интегрирование по частям)

$$g_3(\tau)\Phi'_*(\tau) - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{g_3(\xi)\Phi'_*(\xi)d\xi}{\xi - \tau} = \frac{[g_3(\tau) - g_3(\xi)]\Phi_*(\xi)}{\xi - \tau} \Big|_{\gamma} - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \Phi_*(\xi) d \left[\frac{g_3(\tau) - g_3(\xi)}{\xi - \tau} \right] \quad (1.15)$$

В силу однозначности функции $\omega(\zeta)$ первое слагаемое в правой части равенства (1.15) равно нулю. Таким образом, уравнение (1.10) принимает вид

$$\begin{aligned} \overline{g_1(\tau)\Phi_*(\tau)} - \frac{\overline{\tau}}{2\pi i} \int_{\gamma} \left[\frac{g_1(\xi)}{\overline{\tau}} - \frac{g_1(\tau)}{\overline{\xi}} \right] \frac{\Phi_*(\xi)d\overline{\xi}}{(\overline{\xi} - \overline{\tau})} - \\ - \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} [g_2(\xi) - g_2(\tau)] \frac{\Phi_*(\xi)d\xi}{(\xi - \tau)} + \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \Phi_*(\xi) d \left[\frac{g_3(\tau) - g_3(\xi)}{\xi - \tau} \right] = \frac{F(\tau)}{2} - \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{F(\xi)d\xi}{\xi - \tau} \end{aligned} \quad (1.16)$$

При выполнении условий

$$\begin{aligned} \left| \frac{g_1(\xi)}{\xi} - \frac{g_1(\tau)}{\tau} \right| < M|\xi - \tau|; \quad |g_2(\xi) - g_2(\tau)| < M|\xi - \tau| \\ |g_3(\xi) - g_3(\tau)| < M|\xi - \tau| \end{aligned} \quad (1.17)$$

после разделения действительных и мнимых частей уравнение (1.16) трансформируется в систему двух уравнений Фредгольма.

В частном случае, когда $\omega(\zeta)$ – рациональная функция, в выражениях, стоящих в квадратных скобках в интегралах левой части уравнения (1.16), удается выделить множитель $(\xi - \tau)$, после чего эти интегралы вычисляются с помощью теоремы о вычетах и, таким образом, уравнение (1.16) решается аналитически.

Уравнение (1.16) при нулевой правой части имеет нетривиальное решение $\Phi(t) = iC$, где C – произвольная действительная постоянная, обусловленное постановкой задачи в напряжениях, приводящей к неопределенности величины жесткого поворота тела. При этом использование численных методов решения становится невозможным [4], так как матрица получающейся системы линейных алгебраических уравнений оказывается сингулярной. Однако для бесконечных областей, если известна асимптотика функций $\Phi(z), \Omega(z)$ при $|z| \rightarrow \infty$, возможно выбрать функцию $S(\zeta)$ таким образом, чтобы исключить упомянутое однородное решение.

Библиографический список

1. Мухелишвили Н.И. Некоторые основные задачи математической теории упругости. – М.: Наука, 1966. – 707 с.
2. Лурье А.И. Теория упругости. – М.: Наука, 1970. – 940 с.
3. Plemelj J. Ein Ergänzungssatz zur Cauchy'schen Integraldarstellung analytischer Functionen, Randwerte betreffend // Monatsh. Math. Phys. 1908. XIX Jahrgang. S. 205-210.
4. Партон В.З., Перлин П.И. Интегральные уравнения теории упругости. – М.: Наука, 1977. – 311 с.

Лавит И.М., докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры «Математическое моделирование»
Карнеев С.В., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Математическое моделирование»
Зайцева Е.В., аспирант кафедры «Математическое моделирование»
 (Тульский государственный университет)
 г.Тула, тел. (0872) 332488, e-mail: lavit@uic.tula.ru

РЕШЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ПЛОСКОЙ ЗАДАЧИ ЛИНЕЙНОЙ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ

Рассматривается решение ряда плоских задач теории упругости, в том числе задач механики разрушения, новым методом, позволяющим свести их решение к решению системы двух интегральных уравнений Фредгольма. В частном случае, когда функция, отображающая круг единичного радиуса на рассматриваемую область, представляет собой рациональное выражение, система имеет аналитическое решение. Решены задачи о нагружении диска распределенной нагрузкой, приложенной к контуру; о растяжении плоскости с эллиптическим отверстием; о растяжении плоскости с прямолинейной трещиной; о растяжении плоскости с круговой трещиной; о растяжении полуплоскости с прямолинейной краевой трещиной (задача Коитера). Приведенные примеры свидетельствуют об эффективности метода.

1. Рассматривается задача определения напряжений в нагруженной по граничному контуру конечной или бесконечной односвязной области. Предполагается известным конформное отображение $z = \omega(\zeta)$ круга единичного радиуса на рассматриваемую область. Метод решения задачи изложен в работе [1]. Напряжения определяются известными формулами

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} + \sigma_{yy} &= 2 \left[\Phi(z) + \overline{\Phi(\bar{z})} \right] \\ \sigma_{yy} - \sigma_{xx} + 2i\sigma_{xy} &= 2 \left[(\bar{z} - z)\Phi'(z) + \Omega(z) \right]. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Входящие в правую часть выражений (1.1) функции с учетом известного конформного отображения $z = \omega(\zeta)$ представляются в виде

$$\Phi(\zeta) = \Phi_0(\zeta) + S(\zeta)\Phi_*(\zeta), \quad \Omega(\zeta) = \Omega_0(\zeta) + S(\zeta)\Omega_*(\zeta), \quad (1.2)$$

где $\Phi_0(\zeta), \Omega_0(\zeta), S(\zeta)$ – заданные, а $\Phi_*(\zeta), \Omega_*(\zeta)$ – искомые функции, голоморфные в единичном круге. Граничные значения функции $\Phi_*(\zeta)$ находятся в результате решения интегрального уравнения

$$\begin{aligned} g_1(\tau)\overline{\Phi_*(\tau)} - \frac{\bar{\tau}}{2\pi i} \int_{\gamma} \left[\frac{g_1(\xi)}{\bar{\tau}} - \frac{g_1(\tau)}{\xi} \right] \frac{\Phi_*(\xi)d\xi}{(\xi - \tau)} - \\ - \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} [g_2(\xi) - g_2(\tau)] \frac{\Phi_*(\xi)d\xi}{(\xi - \tau)} + \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \Phi_*(\xi) d \left[\frac{g_3(\tau) - g_3(\xi)}{\xi - \tau} \right] = \\ = \frac{F(\tau)}{2} - \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{F(\xi)d\xi}{\xi - \tau}, \end{aligned} \quad (1.3)$$

где введены следующие обозначения

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \bar{S}(\tau)g(\tau)\bar{n}^2; \\ g_2(\tau) &= \left[S(\tau)\bar{n}^2 + \frac{\omega(\tau) - \overline{\omega(\tau)}}{\omega'(\tau)} S'(\tau) \right] g(\tau); \\ g_3(\tau) &= \frac{\omega(\tau) - \overline{\omega(\tau)}}{\omega'(\tau)} S(\tau)g(\tau). \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$F(\tau) = \left\{ \bar{p}\bar{n} - \left[\Phi_0(\tau) + \overline{\Phi_0(\tau)} \right] \bar{n}^2 - \frac{\omega(\tau) - \overline{\omega(\tau)}}{\omega'(\tau)} \Phi_0'(\tau) + \Omega_0(\tau) \right\} g(\tau)$$

$$p = p_x + ip_y = (p_n + ip_\tau)n; \quad \bar{n} = \bar{\tau} \sqrt{\frac{\omega'(\tau)}{\omega(\tau)}}, \quad \tau \in \gamma.$$

Здесь n – единичная внешняя нормаль к граничному контуру области; p_x, p_y – проекции вектора нагрузки на оси декартовой системы координат; p_n, p_τ – проекции вектора нагрузки на нормаль и касательную к граничному контуру; $g(\tau)$ – заданная функция; γ – окружность единичного радиуса.

Граничные значения функции $\Omega_*(\zeta)$ определяются формулой

$$\Omega_*(\tau) = \left[\overline{g_1(\tau)} \overline{\Phi_*(\tau)} + g_2(\tau) \Phi_*(\tau) \Phi_*(\tau) + g_3(\tau) \Phi_*'(\tau) - F(\tau) \right] / g(\tau). \quad (1.5)$$

Функции $\Phi_0(\zeta), \Omega_0(\zeta), S(\zeta), g(\zeta)$ выбираются таким образом, чтобы, во-первых, функции $\Phi_*(\zeta), \Phi_*'(\zeta), \Omega_*(\zeta)$ были бы голоморфны в круге $|\zeta| < 1$, непрерывны на его границе и удовлетворяли на ней условию Липшица

$$|f(\tau_2) - f(\tau_1)| < M |\tau_2 - \tau_1|, \quad (1.6)$$

где τ_1, τ_2 – произвольные точки контура γ ;

M – некоторая константа;

во-вторых, чтобы функция $F(\tau)$ также была бы непрерывной на границе круга и удовлетворяла на ней условию Липшица.

После того, как найдены граничные значения функций $\Phi_*(\zeta), \Omega_*(\zeta)$ их значения в любой точке рассматриваемой области определяются по формуле Коши. При выполнении условий

$$\begin{aligned} \left| \frac{g_1(\xi)}{\xi} - \frac{g_1(\tau)}{\tau} \right| < M |\xi - \tau|; \quad |g_2(\xi) - g_2(\tau)| < M |\xi - \tau| \\ |g_3(\xi) - g_3(\tau)| < M |\xi - \tau|. \end{aligned} \quad (1.7)$$

после разделения действительных и мнимых частей уравнение (1.3) сводится к системе двух уравнений Фредгольма.

2. Рассмотрим примеры решения задач с использованием уравнения (1.3). Пусть к контуру диска радиусом R приложена распределенная непрерывная нагрузка $q = p_n + ip_\tau$. Конформное отображение единичного круга на рассматриваемую область имеет вид $\omega(\zeta) = R\zeta$, откуда следует, что

$$\bar{n}^2 = \bar{\tau}^2 = 1/\tau^2; \quad \frac{\omega(\tau) - \bar{\omega}(\tau)}{\omega'(\tau)} = \frac{\tau^2 - 1}{\tau}; \quad \bar{p}\bar{n} = \bar{q}\bar{\tau}. \quad (2.1)$$

Искомые функции не имеют особенности на граничном контуре, поэтому следует положить $S(\zeta) = 1$.

Полагая

$$\Phi_0(\zeta) = \Omega_0(\zeta) = 0; \quad g(\zeta) = \zeta \quad (2.2)$$

получим

$$g_1(\tau) = \tau; \quad g_2(\tau) = 1/\tau; \quad g_3(\tau) = \tau^2 - 1; \quad \Xi(\tau) = \tau\Omega_*(\tau); \quad F = \bar{q}\bar{\tau}. \quad (2.3)$$

Так как выражения в квадратных скобках в первом и третьем интегралах левой части уравнения (1.3) не имеют особенностей внутри круга $|\zeta| < 1$, то по теореме Коши эти интегралы обращаются в нуль. Уравнение (1.3) принимает вид

$$\bar{\tau} \left[\overline{\Phi_*(\tau)} + \Phi_*(0) \right] = \frac{\tau q}{2} - \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{\bar{\xi} \bar{q} d\xi}{\xi - \tau}. \quad (2.4)$$

С использованием соотношения $\bar{\tau} = 1/\tau$ и переходя к сопряженным величинам, получим

$$\Phi_*(\tau) + \overline{\Phi_*(0)} = \frac{q(\tau)}{2} + \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{q(\xi) d\xi}{\xi - \tau}. \quad (2.5)$$

Так как в данном случае $\Phi_*(\tau) \equiv \Phi_{++}(\tau)$, то есть $\Phi_*(\tau)$ представляет собой предельное значение $\Phi_*(\zeta)$ при стремлении ζ к τ изнутри круга, по формулам Сохоцкого-Племеля [2] получим известное [3] решение

$$\Phi_*(\zeta) + \overline{\Phi_*(0)} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{q(\xi) d\xi}{\xi - \zeta}. \quad (2.6)$$

Следует отметить, что задачу можно решить и при другом выборе функции $g(\zeta)$, например, при $g(\zeta)=1$. Принятый выбор продиктован стремлением получить решение кратчайшим путем.

3. Пусть плоскость с эллиптическим отверстием растягивается приложенной на бесконечности постоянной нагрузкой интенсивностью q_0 (рис. 1). Конформное отображение единичного круга на внешность отверстия имеет вид [3]

$$\omega(\zeta) = \rho(1/\zeta + m\zeta), \quad (3.1)$$

где постоянные ρ, m связаны с a, b (рис. 1) формулами

$$a = \rho(1+m); \quad b = \rho(1-m). \quad (3.2)$$

Функции $\Phi_0(\zeta), \Omega_0(\zeta)$, выбираются так, чтобы в бесконечно-удаленной точке $|z| \rightarrow \infty$ функции $S(\zeta)\Phi_*(\zeta), S(\zeta)\Omega_*(\zeta)$ были бы равны нулю. Получим

$$\Phi_0 = q_0/4; \quad \Omega_0 = q_0/2. \quad (3.3)$$

Разложения оставшихся слагаемых в формулах для $\Phi(z), \Omega(z)$ в ряд Лорана содержат только отрицательные степени z , причем, разложения начинаются со степени z^{-2} [3]. Поэтому целесообразно выбрать функцию $S(\zeta)$ в виде $S(\zeta) = \zeta^2$. Далее найдем

$$\bar{n}^2 = \frac{m\bar{\tau}^2 - 1}{m - \bar{\tau}^2} = \frac{m - \tau^2}{m\tau^2 - 1}; \quad \frac{\omega(\tau) - \omega(\bar{\tau})}{\omega'(\tau)} = \frac{(1-m)\tau(1-\tau^2)}{m\tau^2 - 1}. \quad (3.4)$$

Функция $g(\tau)$ выбирается так же, как и в предыдущей задаче, из соображений удобства: чтобы как можно больше слагаемых в уравнении (1.3) обратилось в нуль. Задав $g(\tau)$ в виде

$$g(\tau) = (1 - m\tau^2)/\tau \quad (3.5)$$

получим

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \bar{\tau}(1 - m\bar{\tau}^2); \quad g_2(\tau) = \tau[(3 - 2m)\tau^2 - (2 - m)]; \\ g_3(\tau) &= -(1 - m)\tau^2(1 - \tau^2); \quad \Xi(\tau) = \tau(1 - m\tau^2)\Omega_*(\tau); \\ F(\tau) &= \frac{q_0(1+m)}{2\tau}(1 - \tau^2). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Так как выражения в квадратных скобках в интегралах левой части уравнения (1.3) не имеют особенностей внутри круга $|\zeta| < 1$, упомянутые интегралы исчезают и уравнение (1.3) записывается как

$$\bar{\tau}(1 - m\bar{\tau}^2)\Phi_*(\tau) = \frac{q_0(1+m)}{2} \left[\frac{1 - \tau^2}{2\tau} - \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{(1 - \xi^2)d\xi}{\xi(\xi - \tau)} \right]. \quad (3.7)$$

После выполнения интегрирования в правой части равенства (3.7), замены τ на $1/\bar{\tau}$ и перехода к сопряженным величинам получим

$$\Phi_*(\tau) = \frac{q_0(1+m)}{2(1 - m\tau^2)}. \quad (3.8)$$

Так как функция $\Phi_*(\zeta)$ непрерывно продолжима на граничный контур, зависимость Φ_* и от ζ определяется формулой (3.8), что подтверждается, конечно, применением формулы Коши. Полученное решение совпадает с известным [3].

4. Рассмотрим задачу о растяжении плоскости с прямолинейной трещиной (разрезом) длиной $2a$ (рис. 2). Конформное отображение единичного круга на внешность разреза дается формулой

$$\omega(\zeta) = \frac{a}{2} \left(\frac{1}{\zeta} + \zeta \right). \quad (4.1)$$

откуда следует

$$\bar{n}^2 = 1; \quad \frac{\omega(\tau) - \bar{\omega}(\bar{\tau})}{\omega'(\tau)} = 0. \quad (4.2)$$

Функции $\Phi_0(\zeta), \Omega_0(\zeta)$, так же, как в предыдущем случае, учитывают граничные условия на бесконеч-

ности, функция $S(\zeta)$ содержит в числителе множитель ζ^2 (см. предыдущий раздел). Однако теперь представление $S(\zeta) = \zeta^2$ недостаточно, так как функции $\Phi(Z), \Omega(Z)$ имеют на концах разреза корневую особенность [4]. Поэтому функция $S(\zeta)$ обязательно должна иметь в знаменателе множитель $(1 - \zeta^2)$. Функция $g(\tau)$ в данном случае, помимо доставления максимальной простоты решения, должна уничтожить особенности всех функций, входящих в уравнение (1.3), на контуре γ . Получим

$$S(\zeta) = \zeta^2 / (1 - \zeta^2); \quad g(\tau) = (1 - \tau^2) / \tau; \quad \Phi_0(\zeta) = q_0 / 4; \quad \Omega_0(\zeta) = q_0 / 2. \\ \bar{g}_1(\tau) = \bar{\tau}; \quad g_2(\tau) = -\tau; \quad g_3(\tau) = 0; \quad F(\tau) = \frac{q_0(1 - \tau^2)}{\tau} \quad (4.3)$$

откуда следует

$$\bar{\tau} \bar{\Phi}_*(\tau) = q_0 \left[\frac{1 - \tau^2}{2\tau} - \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{(1 - \xi^2) d\xi}{\xi(\xi - \tau)} \right]. \quad (4.4)$$

Выполнив интегрирование, заменив τ на $1/\bar{\tau}$ и перейдя к сопряженным величинам, получим

$$\Phi_*(\tau) = \Phi_*(\zeta) = q_0, \quad (4.5)$$

что согласуется с известным решением [4]. Коэффициенты интенсивности напряжений определяются формулой [5]

$$K_I - iK_{II} = 2\sqrt{2\pi} \lim_{z^* \rightarrow z_0^*} \left[(z^* - z_0^*)^{1/2} \Phi(z^*) \right], \quad (4.6)$$

где z_0^* — комплексная координата кончика трещины, а ось абсцисс системы координат, отмеченных звездочкой, направлена по касательной к линии трещины в ее кончике. Подставляя в формулу (4.6) найденное решение, получим известный результат [4]

$$K_I = q_0 \sqrt{\pi a}; \quad K_{II} = 0. \quad (4.7)$$

5. Рассмотрим всестороннее растяжение плоскости, разрезанной по полуокружности единичного радиуса (рис. 3). Конформное отображение единичного круга на внешность разреза имеет вид [6]

$$\omega(\zeta) = -i \frac{(c\zeta + 1)(\zeta + c)}{(c\zeta - 1)(\zeta - c)}, \quad (5.1)$$

где $c = i(\sqrt{2} - 1)$. Отметим, что $|c| < 1$. Найдем

$$\frac{\omega(\tau)\bar{\omega}(\bar{\tau})}{\omega'(\tau)} = \frac{i(1 - \tau^2)(c\tau - 1)(\tau - c)}{2(c\tau + 1)(\tau + c)} \\ \bar{n}^2 = \frac{(c\tau - 1)^2(\tau - c)^2}{(c\tau + 1)^2(\tau + c)^2} = \frac{(c\bar{\tau} - 1)^2(\bar{\tau} - c)^2}{(c\bar{\tau} + 1)^2(\bar{\tau} + c)^2}. \quad (5.2)$$

Здесь, как и в предыдущей задаче, функции $\Phi_0(\zeta), \Omega_0(\zeta)$ учитывают граничные условия на бесконечности, функция $S(\zeta)$ — поведение на бесконечности функций $S(\zeta)\Phi_*(\zeta), S(\zeta)\Omega_*(\zeta)$ и наличие особенностей у функций $\Phi(z), \Omega(z)$. Функция $g(\tau)$ уничтожает особенности на контуре γ у функций, входящих в уравнение (1.3), и, по возможности, упрощает решение. Таким образом,

$$\Phi_0(\zeta) = \frac{q_0}{2}; \quad \Omega_0(\zeta) = 0; \quad S(\zeta) = \frac{(\zeta - c)^2}{\zeta^2 - 1}; \quad g(\tau) = \frac{(1 - \tau^2)(\tau + c)^2}{(\tau - c)^2(c\tau - 1)^2} \\ \bar{g}_1(\tau) = -1; \quad g_2(\tau) = -\frac{i(1 - \tau^2)(\tau^2 - c^2)}{2(c^2\tau^2 - 1)}; \quad g_3(\tau) = \frac{(\tau - c)^2 + i(c\tau + 1)(\tau + c)}{(c\tau + 1)^2} \\ F(\tau) = q_0 \frac{1 - \tau^2}{(c\tau + 1)^2}. \quad (5.3)$$

Выражения в квадратных скобках во втором и третьем интегралах левой части уравнения (1.3) не имеют особенностей внутри круга $|\zeta| < 1$. Функция $F(\tau)$ представляет собой граничное значение функции, голоморфной в круге $|\zeta| < 1$. Поэтому уравнение (1.3) принимает вид

$$\bar{\Phi}_*(\tau) - \frac{\bar{\tau}}{2\pi i} \int_{\gamma} \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{\bar{\tau}} \right) \frac{\bar{\Phi}_*(\xi) d\bar{\xi}}{(\xi - \bar{\tau})} = 0 \quad (5.4)$$

или

$$\Phi_*(\tau) = \Phi_*(\zeta) = \Phi_*(0) = B. \quad (5.5)$$

Константа B определяется условием голоморфности в круге $|\zeta| < 1$ функции $\Omega_*(\zeta)$. Подстановка соотношений (5.3), (5.5) в уравнение (1.5) и использование равенства $\bar{\tau} = 1/\tau$ приводят к формуле

$$\Omega_*(\zeta) = -\frac{(c\zeta - 1)^2}{(c\zeta + 1)^2 (\zeta + c)^2} \left[q_0 (\zeta^2 - 1) + B(\zeta - c)^2 - \bar{B}(c\zeta + 1)^2 + iB(c\zeta + 1)(\zeta + c) \right]. \quad (5.6)$$

Функция $\Omega_*(\zeta)$ будет голоморфной в круге $|\zeta| < 1$, если выражение в квадратных скобках в формуле (5.6) и его производная по ζ будут равны нулю при $\zeta = -c$, что дает систему уравнений

$$\begin{cases} 4c^2 B - (1 - c^2)^2 \bar{B} = (1 - c^2) q_0, \\ [i(1 - c^2) - 4c] B - 2c(1 - c^2) \bar{B} = 2cq_0. \end{cases} \quad (5.7)$$

Одно из этих уравнений является следствием другого. Их корень равен $B = -q_0 / [3(2 - \sqrt{2})]$

Коэффициенты интенсивности напряжений определяются формулой (4.6). Необходимо учесть, что в данном случае система координат со звездочкой повернута относительно исходной системы координат на угол $(-\pi/2)$. Получим

$$K_I = \sqrt{2\pi q_0} / 3; \quad K_{II} = -\sqrt{2\pi q_0} / 3, \quad (5.8)$$

что согласуется с результатами, полученными другим методом [7].

6. Рассмотрим задачу Койтера – задачу о растяжении полуплоскости с прямолинейной краевой трещиной [8] (рис. 4). Отображающая функция $\omega(\zeta)$ в данном случае задается формулой [6]

$$\omega(\zeta) = \sqrt{2a} \frac{(1 + \zeta^2)^{1/2}}{1 + \zeta} \quad (6.1)$$

и, так как она не является рациональной функцией, задачу приходится решать численно. Найдем

$$n^2 = \bar{n}^2 = -\frac{1}{\tau} \frac{(1 + \tau^2)^{1/2}}{(1 + \tau^2)^{1/2}} = \begin{cases} -1; & \tau \in DB \\ 1; & \tau \in BD \end{cases} \quad (6.2)$$

$$\frac{\omega(\tau) - \bar{\omega}(\bar{\tau})}{\omega'(\tau)} = -\frac{(1 + \tau)(1 + \tau^2)}{(1 - \tau)} (1 + n^2).$$

Функции $\Phi_0(\zeta), \Omega_0(\zeta), S(\zeta), g(\tau)$ выбираются исходя из тех же требований, что и в двух предыдущих задачах. В выражение для $\Phi_0(\zeta)$ дополнительно включено слагаемое, обеспечивающее непрерывность функции $F(\tau)$ в точках $\tau = \pm i$.

$$\Phi_0(\zeta) = q_0 / 4 + q_0 (1 + \zeta)^4 / 16; \quad \Omega_0(\zeta) = q_0 / 2; \quad S(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^2}{1 - \zeta}.$$

$$g(\tau) = \frac{1 - \tau}{(1 + \tau)^2}; \quad \bar{g}_1(\bar{\tau}) = -\bar{\tau} n^2; \quad g_2(\tau) = n^2 - \frac{(1 + \tau^2)(3 - \tau)}{(1 - \tau)^2} (1 + n^2)$$

$$g_3(\tau) = -\frac{(1 + \tau)(1 + \tau^2)}{(1 - \tau)} (1 + n^2); \quad \Xi(\tau) = \Omega_*(\tau)$$

$$F(\tau) = q_0 \left[\frac{(1 - \tau)}{2(1 + \tau)^2} (1 - n^2) - \frac{(1 - \tau)(1 + \tau)^2 (1 + \tau^4)}{16\tau^4} n^2 + \frac{1}{4} (1 + \tau)^2 (1 + \tau^2) (1 + n^2) \right]. \quad (6.3)$$

Численное решение строится методом граничных элементов (см. рис. 4): окружность γ разбивается на $4m$ одинаковых дуг (элементов); в пределах каждого элемента функция $\Phi_*(\tau)$ считается постоянной и равной

своему значению в точке коллокации – середине элемента. Выполняя интегрирование в пределах элементов, приходим к системе комплексных линейных алгебраических уравнений

$$\overline{g_1(\tau_j)} \Phi_*(\tau_j) + \sum_{k=1}^{4m} \left[a_{jk} \overline{\Phi_*(\tau_k)} + (b_{jk} + c_{jk}) \Phi_*(\tau_k) \right] = \frac{F(\tau_j)}{2} - \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{F(\xi) d\xi}{\xi - \tau_j}, \quad (6.4)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} a_{jk} &= -\frac{\bar{\tau}_j}{2\pi i} \int_{\gamma_k} \left[\frac{\overline{g_1(\xi)} \cdot g_1(\tau_j)}{\xi \bar{\tau}_j} \right] \frac{d\bar{\xi}}{(\bar{\xi} - \bar{\tau}_j)}, \\ b_{jk} &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma_k} \left[\frac{g_2(\xi) - g_2(\tau_j)}{\xi - \tau_j} \right] d\xi, \\ c_{jk} &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma_k} \left[\frac{g_3(\xi) - g_3(\tau_j)}{\xi - \tau_j} \right] d\xi. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Здесь γ_k – контур элемента с номером k . Отметим, что интегралы (6.5) не являются сингулярными: при $j = k$ числители выражений, стоящих в квадратных скобках, содержат множитель $(\xi - \tau_j)$.

Разделяя в системе уравнений (6.4) действительные и мнимые части, получим разрешающую систему $8m$ линейных алгебраических уравнений. Для коэффициентов интенсивности напряжений из выражения (4.6) получаются формулы

$$K_I = 4\sqrt{\pi a} \Phi_*(1); \quad K_{II} = 0. \quad (6.6)$$

При численном решении $\Phi_*(1)$ можно определить как

$$\Phi_*(1) \approx [\Phi_*(\tau_{2m}) + \Phi_*(\tau_{2m+1})] / 2. \quad (6.7)$$

В таблице приведены результаты вычисления величины $f = K_I / [q_0 \sqrt{\pi a}]$ в зависимости от m – количества элементов на четверти окружности. С увеличением m решение сходится к величине $f = 1,1215$, полученной другим методом Койтером [8].

m	2	5	10	20	50	100	150	200	250
f	0.8651	1.0696	1.1037	1.1144	1.1192	1.1205	1.1209	1.1211	1.1212

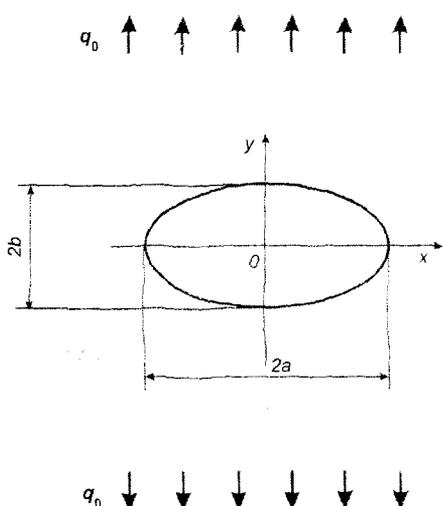


Рис. 1.

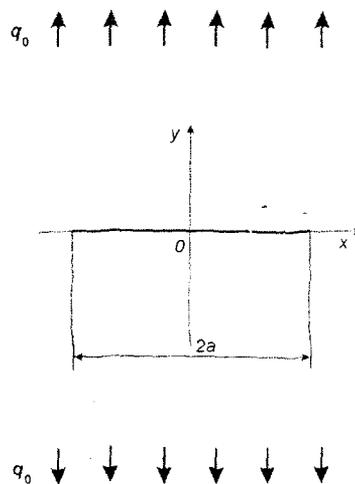


Рис. 2.

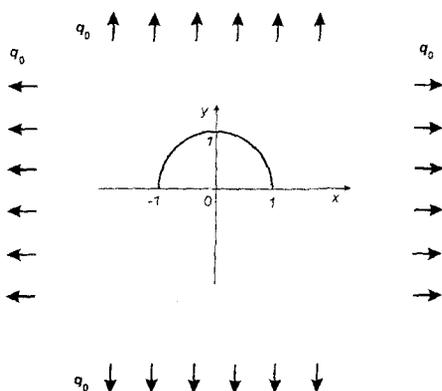


Рис. 3.

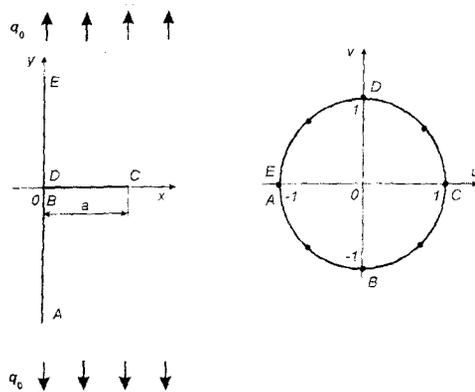


Рис. 4.

Библиографический список

1. Лавит И.М. Метод решения плоских задач линейной механики разрушения // Известия ОрелГТУ. Серия «Естественные науки». – 2003. – №1-2. – С. 19-21.
2. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. – М.: Наука, 1973. – 736 с.
3. Лурье А.И. Теория упругости. М.: Наука, 1970. – 940 с.
4. Райс Дж. Математические методы в механике разрушения // Разрушение. Т.2. Математические основы теории разрушения. – М.: Мир, 1975. – С. 204-335.
5. Си Г., Либовиц Г. Математическая теория хрупкого разрушения // Разрушение. Т.2. Математические основы теории разрушения. – М.: Мир, 1975. – С. 83-203.
6. Лаврик В.И., Савенков В.Н. Справочник по конформным отображениям. Киев: Наукова думка, 1970. – 252 с.
7. Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений. Т. 1. / Под ред. Ю. Мураками. – М.: Мир, 1990. – 448 с.
8. Benthem J.P., Koiter W.T. Asymptotic approximations to crack problems // Mechanics of fracture. V.1. – Methods of analysis and solutions of crack problems. Leyden: Noordhoff, 1973. – P. 131-178.

УДК 621.18–182.2.001.8

Поландов Ю.Х., докт. техн. наук, профессор кафедры «Высшая математика»

Власенко С.А., ассистент кафедры «Высшая математика»

Иванов С.В., аспирант

(Орловский государственный технический университет)

г.Орел, тел. (0862) 413295

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЫБРОСА ВОДЫ ИЗ ПАРОВОГО КОТЛА ПРИ СРАБАТЫВАНИИ ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНОГО КЛАПАНА

Предложенная модель с достаточной точностью для практических целей позволяет рассчитать количество выбрасываемой воды из парового котла при срабатывании предохранительного клапана в зависимости от пропускной способности клапана и размеров парового пространства.

Вопросу выброса нагретой выше 100 °С воды из замкнутого сосуда при внезапном образовании течи посвящены многие работы. В них отмечено определяющее влияние темпа снижения температуры воды на внутрикотловой процесс. Понятно, что этот темп в общем случае не обязательно одинаков по всему объему. Однако учет переменности этого фактора по объему воды, например, по высоте, весьма серьезно усложняет процедуру

расчетов. В части работ [1, 2] достаточно обосновано принимается значение темпа снижения неизменным по объему воды, что объясняется, во-первых, высокими значениями температуры и давления воды и, во-вторых, малыми размерами физических моделей, использованных в экспериментах. В другой части работ [3] подобное допущение не имеет достаточной аргументации. В то же время, как будет показано далее, применительно к паровым котлам малого давления темп снижения температуры воды при срабатывании предохранительного клапана значительно изменяется по высоте котла.

Кроме того, во всех математических моделях либо просто не учитывалась форма сосудов, где происходит процесс кипения, либо рассматривался простейший случай, которым является вертикальная цилиндрическая форма пароводяного пространства. Также авторы при описании моделей считали, что кипение происходит с равной интенсивностью по всему объему. В некоторых работах производился учет групповой скорости подъема пузырьков пара w , но не учитывалось влияние на скорость увеличивающихся размеров пузырьков пара по мере их подъема, а также взаимное влияние поднимающихся пузырьков. А именно, поднимающиеся пузырьки увлекают за собой воду, тем самым, осуществляя циркуляцию, которая по своим масштабам значительно превосходит циркуляцию, которая вызывается неравномерностью температуры воды. Как покажем, указанные проблемы вполне преодолимы при разработке математической модели выброса воды из котла при срабатывании клапана.

Масса воды M_n , сосредоточенная в бесконечно тонком слое Δh может быть определена по формуле:

$$\Delta M_n = F \cdot \rho_1 \cdot (1 - f) \cdot \Delta h, \quad (1)$$

где h – высота слоя воды, м;

F – площадь горизонтального сечения водяного объема, м²;

f – паросодержание;

ρ_1 – плотность воды, кг/м³.

Изменение энергии, затрачиваемой на нагрев воды, сосредоточенной в бесконечно тонком слое Δh , которое сопровождается изменением температуры, можно описать выражением:

$$\Delta E_1 = -F \cdot (1 - f) \cdot \rho_1 \cdot c \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \cdot \Delta h, \quad (2)$$

где c – удельная теплоемкость воды, Дж/(кг·К);

T – температура воды, К;

t – время, с.

В паровом котле нагрев воды происходит за счет энергии, выделяемой при сгорании топлива. Будем считать, что подвод тепла от топки к воде осуществляется равномерно по всей высоте, то есть каждый бесконечно малый слой воды обогревается с той же мощностью, что и предыдущий. Тогда энергия, подводимая к слою воды за счет работы топки, может быть описана выражением:

$$\Delta E_2 = \frac{q}{h} \cdot \Delta h, \quad (3)$$

где q – тепловая мощность топки, Дж/с.

При парообразовании параметры среды изменяются от слоя к слою по всей высоте столба пароводяной смеси. Это обусловлено тем, что, во-первых, площадь поперечного сечения котла изменяется по его высоте, при этом изменяется и значение паросодержания. Поскольку скорость подъема паровых пузырей w зависит от паросодержания, о чем подробнее будет сказано позже, то и этот фактор изменяется от слоя смеси к слою. Представим скорость подъема паровых пузырей как функцию:

$$w = \varphi(f). \quad (4)$$

В связи со сказанным к слою пароводяной смеси подходит поток массы пара m_{n1} , образующийся в единицу времени, который описывается выражением:

$$m_{n1} = \rho_2 \cdot F' \cdot f' \cdot w', \quad (5)$$

где ρ_2 – плотность пара, кг/м³;

F' – площадь поперечного сечения котла на подходе к слою, м²;

f' – паросодержание на подходе к слою;

w' – скорость подъема паровых пузырей на подходе к слою, м/с.

На выходе из рассматриваемого слоя смеси поток пара приобретает другие свойства:

$$m_{n2} = \rho_2 \cdot F'' \cdot f'' \cdot w'', \quad (6)$$

где m_{n2} – масса пара на выходе из слоя воды, кг;

F'' – площадь поперечного сечения котла на выходе из слоя, м²;

f'' – паросодержание на выходе из слоя;

w'' – скорость подъема паровых пузырей на выходе из слоя, м/с.

Изменение параметров пароводяной смеси толщиной Δh на участке парообразования обусловлено затратами энергии, описываемой выражением:

$$\begin{aligned} \Delta E_3 &= r \cdot (m_{n2} - m_{n1}) = r \cdot \rho_2 \cdot (F'' \cdot f'' \cdot w'' - F' \cdot f' \cdot w') = \\ &= r \cdot \rho_2 \cdot \Delta(F \cdot f \cdot w) = r \cdot \rho_2 \cdot \frac{d(F \cdot f \cdot w)}{dh} \cdot \Delta h, \end{aligned} \quad (7)$$

где r – теплота парообразования, Дж/кг.

Заменив в выражении (7) w на $\varphi(f)$ и упростив его, получим:

$$\begin{aligned} \Delta E_3 &= r \cdot \rho_2 \cdot \Delta h \cdot \left(F \cdot \varphi(f) \cdot \frac{df}{dh} + f \cdot \varphi(f) \cdot \frac{dF}{dh} + F \cdot f \cdot \frac{d\varphi(f)}{dh} \right) = \\ &= r \cdot \rho_2 \cdot \Delta h \cdot \left(F \cdot \varphi(f) \cdot \frac{df}{dh} + f \cdot \varphi(f) \cdot \frac{dF}{dh} + F \cdot f \cdot \frac{d\varphi}{df} \cdot \frac{df}{dh} \right) = \\ &= r \cdot \rho_2 \cdot \Delta h \cdot f \cdot \varphi(f) \cdot \frac{dF}{dh} + r \cdot \rho_2 \cdot \Delta h \cdot \left(F \cdot \varphi(f) + F \cdot f \cdot \frac{d\varphi}{df} \right) \cdot \frac{df}{dh}. \end{aligned} \quad (8)$$

В соответствии с законом сохранения энергии, объединив выражения (2), (3), (8), запишем выражение характеризующее затраты энергии на парообразование, происходящее в сосуде произвольной формы:

$$\begin{aligned} -F \cdot (1-f) \cdot \rho_1 \cdot c \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} + \frac{q}{h} &= r \cdot \rho_2 \cdot f \cdot \varphi(f) \times \\ &\times \frac{dF}{dh} + r \cdot \rho_2 \cdot \left(F \cdot \varphi(f) + F \cdot f \cdot \frac{d\varphi}{df} \right) \cdot \frac{df}{dh}. \end{aligned} \quad (9)$$

Решая выражение (9) относительно изменения паросодержания по высоте смеси, получим формулу:

$$\frac{df}{dh} = \frac{-F \cdot (1-f) \cdot \rho_1 \cdot c \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} + \frac{q}{h} - r \cdot \rho_2 \cdot f \cdot \varphi(f) \cdot \frac{dF}{dh}}{r \cdot \rho_2 \cdot F \cdot \left(\varphi(f) + f \cdot \frac{d\varphi}{df} \right)} \quad (10)$$

Показатель $(\Delta T/\Delta t)$ определим исходя из следующих соображений. Температура пароводяной смеси изменяется не только в процессе работы котла, т.е. по времени, но и по его высоте. В каждом слое воды имеется своя температура. Ее учет по высоте котла произведем исходя из данных, полученных в ходе экспериментов проведенных на паровых котлах марок ВКВ-300Л и КВ-300М. Экспериментальные значения конечных изменений температуры (ΔT) за время работы клапана, могут быть аппроксимированы следующей зависимостью:

$$\Delta T(h) = \Delta T_k \cdot e^{-4 \cdot (h-h_0)^8}, \quad (11)$$

где ΔT_k – изменение температуры в самом верхнем слое воды, К;

h_0 – уровень нагретой воды в барабане, м.

Переходя от абсолютных изменений к дифференциалам, произведем замену:

$$\frac{d\Delta T_k}{dt} = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{d\Delta T_k}{dp}, \quad (12)$$

где p – давление пара в котле, Па.

В дальнейшем примем $\frac{d\Delta T_k}{dp} = \frac{dT_k}{dp}$.

Температура верхних слоев воды и давление пара в котле жестко связаны между собой линией насыщения, и в рамках решаемой задачи эту связь можно аппроксимировать простой зависимостью:

$$\frac{dT_k}{dp} = L. \quad (13)$$

Для определения коэффициента L необходимо знать значения температур, при которых происходит открывание и закрывание клапана, а затем по линии насыщения определить соответствующие давления.

Учитывая наличие коэффициента L , перепишем выражение (10) в виде:

$$\frac{df}{dh} = \frac{-F \cdot (1-f) \cdot \rho_1 \cdot c \cdot L \cdot \frac{dp}{dt} + \frac{q}{h} - r \cdot \rho_2 \cdot f \cdot \varphi(f) \cdot \frac{dF}{dh}}{r \cdot \rho_2 \cdot F \cdot \left(\varphi(f) + f \cdot \frac{d\varphi}{df} \right)} \quad (14)$$

Скорость подъема паровых пузырей определим, учитывая групповое их взаимодействие, поскольку при подъеме на поверхность пузыри увлекают за собой воду из нижних слоев, что способствует циркуляции жидко-

сти в сосуде при кипении. При этом на скорость пузырей влияет значение паросодержания, поскольку при его увеличении в слоях растет и количество пузырей, что приводит к повышению их скорости. Зависимость скорости подъема пузырей от паросодержания можно представить показательной функцией, при этом максимальное значение функции получено экспериментально и равно 1,25 м/с [1]:

$$w(f) = 1,05 - e^{-5 \cdot f}. \quad (15)$$

Соответственно дифференциал функции, описываемой выражением (15), представляется в следующем виде:

$$\frac{dw}{df} = 5 \cdot e^{-5 \cdot f}. \quad (16)$$

Для решения уравнения (14) необходимо знать зависимость dp/dt от параметров пара в котле. Для этого используем уравнение расхода пара через предохранительный клапан, которое с достаточной точностью для диапазонов расходов, характерных для паровых котлов малого давления, определяется зависимостью, описывающей истечение пара со звуковой скоростью:

$$m_n = \mu \cdot F_k \cdot \frac{p}{B}, \quad (17)$$

где m_n – расход пара через клапан, кг/с;

μ – коэффициент расхода предохранительного клапана;

F_k – площадь сечения входного патрубка предохранительного клапана, м²;

B – коэффициент, характеризующий свойства истекающей жидкости (пара), для пара $B=700$ (м/с) [4].

Считая, что количество выбрасываемого через предохранительный клапан пара равно количеству обрабатываемого пара в котле в единицу времени можем записать:

$$m_n = m_u. \quad (18)$$

Значения m_u можно определить, исходя из уравнения теплового баланса:

$$\begin{aligned} m_u &= \frac{d(M_u \cdot c \cdot T)}{dt \cdot r} = \frac{c \cdot \rho_1}{r} \cdot \frac{d\left(\int_0^{h_p} F \cdot \Delta T(h) dh\right)}{dt} = \frac{c \cdot \rho_1}{r} \cdot \frac{dT_k}{dt} \cdot \int_0^{h_p} F \cdot \varphi(h) dh = \\ &= \frac{c \cdot \rho_1}{r} \cdot \frac{dT_k}{dt} \cdot \int_0^{h_p} F \cdot \varphi(h) dh = \frac{c \cdot \rho_1}{r} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot L \cdot \int_0^{h_p} F \cdot \varphi(h) dh, \end{aligned} \quad (19)$$

где M_u – масса кипящей воды, кг;

h_p – уровень объема воды, расширившегося в результате нагрева, м.

Приравняв согласно (18) выражения (17) и (19) получим:

$$\frac{c \cdot \rho_1}{r} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot L \cdot \int_0^{h_p} F \cdot \varphi(h) dh = \frac{\mu \cdot p \cdot F_k}{B}. \quad (20)$$

Решение задачи можно существенно упростить, если принять во внимание, что нас интересует только начальный момент истечения через предохранительный клапан (первые секунды), так как именно этот момент определяет попадание воды в проточную часть предохранительного клапана. Тогда можно принять $B = \text{const}$ и $p = \text{const} = p_0$, после чего написать:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{-p_0 \cdot F_k \cdot r \cdot \mu}{L \cdot c \cdot \rho_1 \cdot B \cdot \int_0^{h_p} F \cdot \varphi(h) dh}. \quad (21)$$

Выражение (21) определяет скорость падения давления при открывании предохранительного клапана в начальный момент времени, когда вспененная вода займет максимальный объем.

Подставляя в (14) выражения (15), (16), (21) получим:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dh} &= \frac{(1-f) \cdot p_0 \cdot F_k \cdot \mu \cdot e^{-4(h-h_0)^8}}{\rho_2 \cdot \left[(1,05 - e^{-5 \cdot f}) + 5 \cdot e^{-5 \cdot f} \cdot f \right] \cdot B \cdot \int_0^{h_p} F \cdot e^{-4(h-h_0)^8} dh} + \\ &+ \frac{\frac{q}{h} - r \cdot \rho_2 \cdot f \cdot (1,05 - e^{-5 \cdot f}) \cdot \frac{dF}{dh}}{r \cdot \rho_2 \cdot F \cdot \left[(1,05 - e^{-5 \cdot f}) + 5 \cdot e^{-5 \cdot f} \cdot f \right]}. \end{aligned} \quad (22)$$

После этого можем заключить, что основные трудности для решения уравнения (10) преодолены, и можно приступить к его решению. Однако, в виду того, что функция $F(h)$ в общем случае может не описываться

элементарными функциями, то решение уравнения (22) может быть найдено численным методом при заданных зависимости $F(h)$ и значениях F_k и $p_0 = 0,08$ МПа:

$$f_i = f_{i-1} + \Delta f_i, \tag{23}$$

где

$$\Delta f_i = \frac{(1 - f_i) \cdot p_0 \cdot F_k \cdot \mu \cdot e^{-4(h-h_0)^8}}{\rho_2 \cdot \left[(1,05 - e^{-5f_i}) + 5 \cdot e^{-5f_i} \cdot f_i \right] \cdot B \cdot \int_{h=0}^{h_p} F \cdot e^{-4(h-h_0)^8} dh} + \frac{q/h - r \cdot \rho_2 \cdot f_i \cdot (1,05 - e^{-5f_i}) \cdot \Delta F_i}{r \cdot \rho_2 \cdot F_i \cdot \left[(1,05 - e^{-5f_i}) + 5 \cdot e^{-5f_i} \cdot f_i \right]} \tag{24}$$

начиная со значений $h = 0$ и $f = 0$. Здесь начало отсчета для h совмещено с нижней частью жаровой трубы.

Используя полученные значения f_i , можно найти приращение объема вспененной воды в котле в начальный момент при открывании клапана:

$$\Delta V = \Delta h \cdot \sum_{i=0}^n f_i \cdot F_i, \tag{25}$$

где Δh – шаг счета.

Масса выброшенной воды определяется разностью между приращением объема воды ΔV и свободным объемом котла ($V_{св}$) с учетом паросодержания смеси:

$$M_e = (\Delta V - V_{св}) \cdot (1 - f) \cdot \rho_1. \tag{26}$$

Отметим, что при расчете по формуле (26) необходимо принимать во внимание значения, полученные при положительной разности $(\Delta V - V_{св})$. В противном случае значения M_e принимать равными нулю, а значение f брать равным $f(h_0)$.

В предлагаемую модель входят формулы (10), (11), (15), (16), (21), а также зависимости $F(h)$, $dT(h)/dt$, $V_{св}(h)$ при известных значениях L , B , $F_{к1}$ и h_0 . Особенности конструкции котла учитываются в $F(h)$, $V_{св}(h)$, $F_{к1}$ и h_0 .

При некоторых видах $F(h)$, точнее при наличии разрывов производной этой функции, возможны большие погрешности в расчетах. Поэтому зависимость $F(h)$ рекомендуется аппроксимировать, например, функцией сплайн интерполяцией с числом шагов не более 50. Зависимость $\Delta T(h)$ принимается одинаковой для всех типов котлов и соответствующей формуле (4).

Реализация предложенной модели произведена с помощью программного продукта «Mathcad 2000 Professional» для котла ВКВ-300Л. В расчетах приняты зависимость $F(h)$, которая показана на рисунке 1, $F_{к1} = 0,001$ м², $h_0 = 1,12$ м.

На рисунках 2, 3 представлены зависимости прироста объема воды при кипении, свободного объема по высоте и массы воды, выбрасываемой через предохранительный клапан при его срабатывании от исходного уровня заливки барабана.

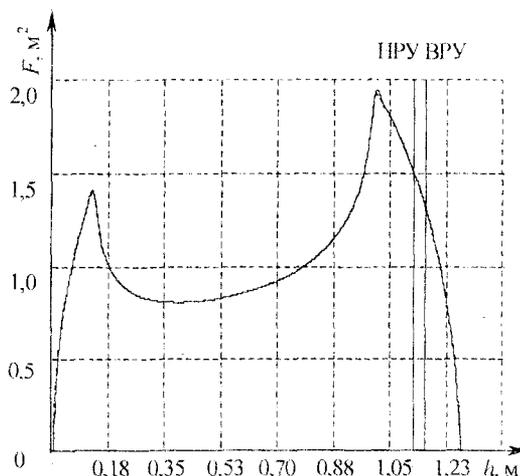


Рис.1. Площадь зеркала воды по высоте котла

НРУ – нижний рабочий уровень воды, ВРУ – верхний рабочий уровень воды

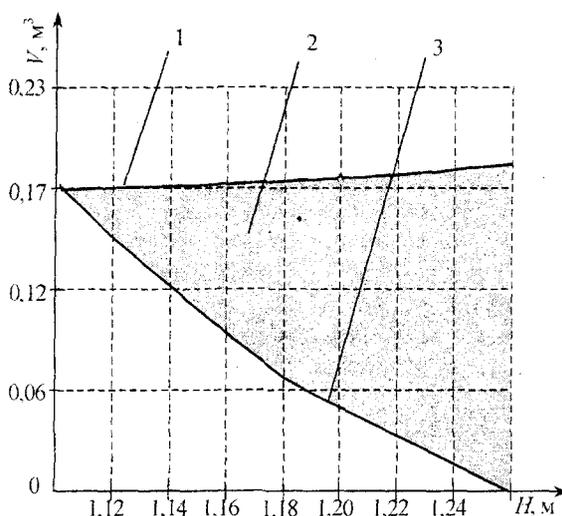


Рис.2. Изменение прироста объема воды и свободного объема при разных исходных уровнях воды:

1 – прирост объема смеси при кипении; 2 – объем воды, выбрасываемой через клапан;
3 – свободный объем парового пространства

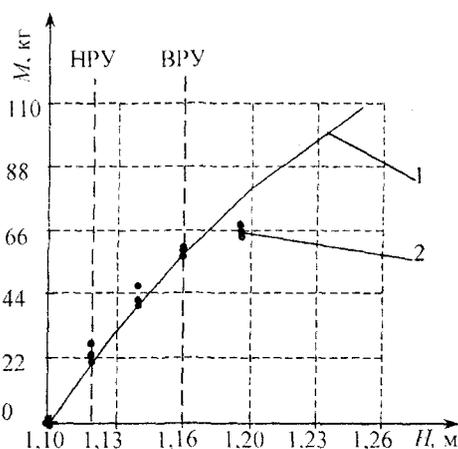


Рис.3. Зависимость массы воды, выбрасываемой через клапан от исходного уровня воды:

1 – теоретическая кривая; 2 – экспериментальные значения

Из рисунков видно, что в случае, когда в котел заливается воды выше нижнего рабочего уровня (НРУ) то при срабатывании клапана происходит выброс всего «перелитого» объема воды. При этом заполнение всего барабана может привести к выбросу через клапан около 80 кг горячей воды. На рисунке 3 для сравнения приведены экспериментальные данные [5] для котла ВКВ-300Л с учетом только жидкой фазы в выбрасываемой смеси (количество смеси в паровой фазе оценивается по пропускной способности и времени работы клапана).

По итогам расчетов строится график $M_c = \varphi_1(h_0)$, либо $M_c = \varphi_2(m_n)$, либо $M_c = \varphi_3(V_{св})$.

Представленная модель с достаточной точностью для практических целей позволяет решить три задачи

- расчет количества выбрасываемой воды из парового котла при срабатывании предохранительного клапана;
- расчет минимально потребной величины свободного парового объема для исключения выброса кипящей воды через клапан;
- расчет максимально допустимого размера проходного сечения предохранительного клапана, при котором исключен выброс воды из котла при срабатывании клапана.

Библиографический список

1. Авдеев А.А. Кипение жидкости при сбросе давления / А.А. Авдеев, А.А. Авдеева // Теплоэнергетика. – 1980. – № 8. – С. 83 - 85.
2. Букринский А.М. Расчетная модель сепарации теплоносителя в сосуде высокого давления при его разгерметизации / А.М. Букринский, Р.Л. Фукс // Теплоэнергетика, 1978. – №9. – С. 58 - 61.
3. Крашенинников В.В. Вскипание воды при разгерметизации сосуда низкого давления / В.В. Крашенинников, Г.И. Ефимочкин, В.Л. Вербицкий // Динамика тепловых процессов. – Киев: Наукова Думка, 1980. С. 77.
4. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Е.В. Аметистов, В.А. Григорьев, Б.Т. Емцев и др.; Под общ. ред. В.А. Григорьева и В.А. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512 с.
5. Об опасности выброса воды через предохранительный клапан парового котла малого давления / Ю.Х. Поландов, С.А. Власенко, С.В. Иванов, С.Д. Пахомов // Безопасность жизнедеятельности, 2003. – № 7. – С. 28-31.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ МЕХАНИКА

УДК 621.838.222:621.74.06-83

Кобцев Б.Г., канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладная механика»
Корнеев Ю.С., канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладная механика»
Корнеева Е.Н., ст. преподаватель кафедры «Высшая математика»
(Орловский государственный технический университет)
г.Орел, тел. (0862) 419896

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРИВодОВ НАПОЛЬНО-ЗАВАЛОЧНЫХ МАШИН

В статье представлена работа приводов напольно-завалочных машин, основные элементы которых (муфты) выходят из строя. Дано обоснование выбора новых пусковых устройств. Рассмотрена работа фрикционных муфт. Проведены теоретические и экспериментальные исследования динамики приводов напольно-завалочных машин с фрикционной муфтой.

В плавильных цехах металлургических заводов Германии и России одним из самых распространенных средств механизации являются напольно-завалочные машины. Они осуществляют загрузку сырья в печи, перемешивание расплава, а также ряд вспомогательных операций. От надежности работы напольно-завалочных машин, их долговечности во многом зависит успешная выплавка алюминиевого сплава из металлолома цветных металлов.

Напольно-завалочная машина представляет собой машину с несколькими степенями свободы. На рисунке 1 условно представлена схема движений основных механизмов машины. Хобот машины 1 с рабочим органом 2 (например, ковшом) приводится во вращательное движение «а» от асинхронного электродвигателя. Одновременно хобот 1 может совершать движение «б» в вертикальной плоскости. Движение механизма качания хобота осуществляется от асинхронного электродвигателя через коническо-цилиндрический редуктор и кривошипно-шатунный механизм. Хобот с рабочим органом расположен на башне 3, которая приводится во вращательное движение «в» от асинхронного электродвигателя через одноступенчатый червячный редуктор. Сама башня расположена на тележке 4, которая может совершать возвратно-поступательное движение «г» поперек моста 5. Мост с тележкой и башней в свою очередь может двигаться по рельсам, проложенным перед плавильными печами (движение обязательно на схеме через «д»). Видно, что машина в конструктивном отношении представляет сложный агрегат, механизмы которого могут работать одновременно. Вследствие этого механизмы нагружены не только усилиями, возникающими из-за перемешивания расплава сырья, но и динамическими нагрузками, возникающими при неустановившихся режимах работы (пуск, торможение, реверс). Дополнительно на механизмы поворота башни, вращения и подъема хобота, а в некоторых случаях и на механизм переме-

щения тележки, могут действовать переносные и кориолисовы силы инерции, возникающие из-за того, что все механизмы машины могут работать одновременно.

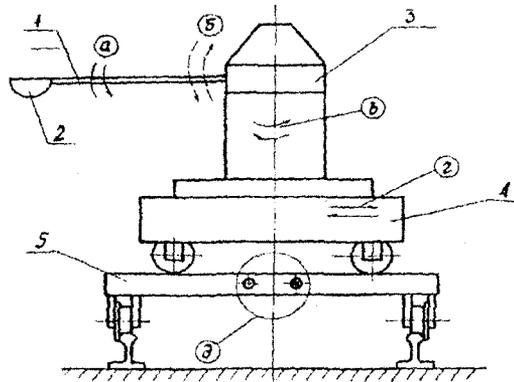


Рис.1. Схема напольно-завалочной машины

Основными элементами приводов, которые выходят из строя, наиболее часто являются муфты, входящие в механизмы перемещения тележки, вращения башни и подъема хобота. Выбор типа пусковой муфты определяется следующими условиями: 1) применением в приводе асинхронного электродвигателя с фазовым ротором; 2) необходимостью защиты редуктора от перегрузок со стороны рабочей машины. Асинхронные электродвигатели наряду с высокой надежностью и простотой имеют ряд недостатков: наличие ветви неустойчивой характеристики, малый пусковой момент, зависимость передаваемого момента от направления, увеличение реактивной мощности с увеличением скольжения. Эти недостатки особенно проявляются при разгоне машин со значительными массами при непосредственном соединении электродвигателя и рабочей машины. Асинхронные двигатели с фазовым ротором типа МТВ для улучшения работы при неустановившемся режиме (особенно при пуске) включаются по специальным схемам путем введения в цепь ротора переменных активных сопротивлений (как это сделано в приводе тележки напольно-завалочных машин), механическая характеристика которых пред-

ставлена на рисунке 2, где обозначено: $\frac{M}{M_n}$ — отношение значения текущего момента к его номинальному значению; $\frac{\omega}{\omega_c}$ — отношение значения текущей скорости к ее синхронному значению; $R_{max} : R_0$ — максимальное и нулевое значение активного сопротивления станции управления электродвигателем.

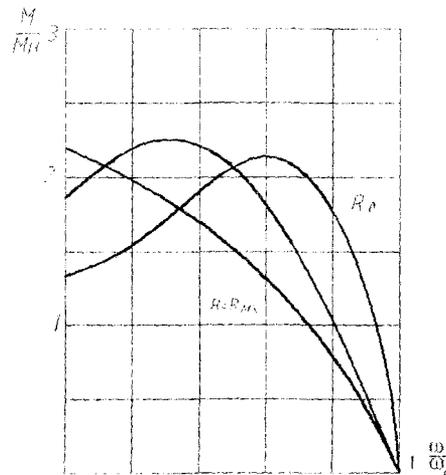


Рис.2. Механическая характеристика двигателя МТВ

Как видно из рисунка 2 максимальная статическая нагрузка привода в момент разгона оказывается равной отношению $\frac{M_{max}}{M_n}$ на всех режимах пуска, где M_{max} — максимальный (опрокидывающий) момент, который

можно определить по каталогам.

Действительный динамический момент в период пуска превышает статический в 1,8÷2,5 раза. Таким образом, схема привода, примененного на завалочной машине, является несовершенной, так как допускает значительные (в 3÷5 раз) динамические перегрузки всего привода, что, естественно, является одной из причин его ускоренного выхода из строя. В практике маломощных приводов для устранения динамических перегрузок широко применяются фрикционные муфты, в частности инерционные [1], однако почти все их разновидности предназначены для работы с быстроходными электродвигателями с нерегулируемой скоростью вращения и поэтому непригодны для привода завалочной машины. Исключения представляют дисковые фрикционные предохранительные постоянно замкнутые муфты, которые могут ограничивать передаваемый момент независимо от числа оборотов. Известно, что такие муфты не обеспечивают снижение нагрузки на электродвигателе в период его разгона, что приводит к перегрузкам электрических сетей, перегреву двигателя и повышенным механическим перегрузкам.

Все сказанное выше показывает, что существующие пусковые устройства не обеспечивают должной защиты привода завалочной машины от динамических перегрузок в период пуска, и поэтому должны быть разработаны принципиально новые пусковые устройства.

Общие требования к муфтам можно сформулировать так:

- 1) муфты должны работать при переменной скорости вращения, начиная с $n_{\min} = 200$ об/мин до $n_{\max} = 1000$ об/мин;
- 2) они должны ограничивать действие на привод ударных и динамических нагрузок, возникающих при работе машины;
- 3) обеспечивать постоянство момента срабатывания вне зависимости от вида нагрузки и условий эксплуатации;
- 4) иметь достаточные компенсирующие возможности;
- 5) иметь высокую надежность.

Такое сочетание многогранных функций и требований к муфтам заставляет как проектировщика, так и эксплуатационника уделить им большое внимание, как одним из ответственных устройств.

Работоспособность фрикционных муфт определяется в основном износом трущихся поверхностей. Интенсивность износа зависит от величины удельной мощности трения (работы сил трения на единице площади за одну секунду):

$$Q_T = pV_{ск} \leq [Q_T],$$

где $V_{ск}$ – средняя скорость скольжения.

В управляемых и самоуправляющихся муфтах скольжение происходит во время включения и выключения, т.е. износ зависит от числа переключений в час. В настоящее время мало изучена связь износа с величиной Q_T , не установлены нормы на допускаемые его значения, мало практических сведений о режимах работы муфт и т.п. Большое влияние на работоспособность муфт оказывает ее тепловой режим, т.к. перегрев муфт приводит к резкому увеличению износа, а в некоторых случаях к обугливанию неметаллических накладок или к задирам на рабочих фрикционных поверхностях муфты. Нагрев муфт также связан со скольжением при переключениях. Тепло, выделенное при этом, пропорционально работе трения. Это тепло нагревает детали муфты и уходит в окружающую среду, но так как это тепло выделяется интенсивно за малое время, фрикционные муфты не имеют установившегося теплового режима. При ненормальном отводе тепла от фрикционных поверхностей, даже за короткий промежуток времени поверхности трения могут нагреться до высокой температуры, в то время как средняя температура муфты в целом будет оставаться низкой. Поэтому необходимо предусматривать в конструкции таких муфт отвод тепла за счет хорошей вентиляции от вращения, а в процессе эксплуатации не допускать чрезмерных загрязнений вентилируемых поверхностей.

Отсутствие установившегося режима значительно усложняет тепловой расчет муфт, поэтому до сего времени чаще всего ограничиваются расчетом только по удельному давлению на поверхностях трения P . Величина допускаемых значений $[P]$ устанавливается на основе опыта эксплуатации. Обычно для материалов фрикционных элементов: прессованный асбест или феррадо по стали или чугуну – принимают $[P] = 0,2 \dots 0,3$ МПа. Однако, учитывая большое число переключений в час отдельных приводов напольно-завалочной машины, необходимо уменьшение указанных значений допускаемых удельных давлений на фрикционных поверхностях муфт до $[P] = 0,15$ МПа.

С точки зрения динамики напольно-завалочная машина представляет собой многомассовую систему с несколькими степенями свободы. При приближенном исследовании допустимо рассматривать каждый привод обособленно, принимая во внимание, что скорости перемещения моста и тележки машины не велики (до 1 м/с) и влияние сил инерции в переносном движении, в общем, невелико.

Схематично привод тележки можно изобразить так, как это показано на рисунке 3, где через M_1 обозначен вращающий момент двигателя, который аппроксимируем по выражению [1]:

$$M_1 = a - b\omega_1,$$

где ω_1 – угловая скорость ротора электродвигателя; a и b – постоянные, определяемые по данным каталога.

Примем, что к ведомому валу 2 приложен постоянный момент сопротивления M_2 ; момент инерции деталей, установленных на ведущем валу, равен J_1 ; момент инерции деталей, закрепленных на валу 2, равен J_2 . Пусть величина угловой скорости вала 1 перед включением муфты равна ω_0 , коэффициент трения касающихся поверхностей муфты f , средний радиус касающихся поверхностей R и сила, прижимающая одну половину муфты к другой, равна Q . Перед включением муфты вал 2 был неподвижен. Определим закон изменения угловых скоростей ω_1 и ω_2 , выразив их в функции времени. Так как при пуске необходимо преодолеть не только момент сопротивления M_2 , но и создать ускорение ведомого вала, то сила нажатия должна быть такой, чтобы момент трения $M_{тр}$, создаваемый на фрикционных поверхностях муфты, был несколько больше момента M_2 . Пуск произойдет тем быстрее, чем больше момент трения. Однако большое ускорение создает и большую динамическую нагрузку, что вредно отражается на двигателе и может повлечь за собой поломку деталей механизма.

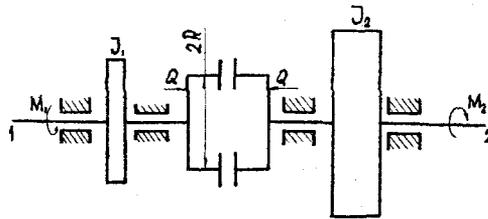


Рис.3. Привод тележки

В рассматриваемом случае имеется две связанные системы, для которых можно составить следующие дифференциальные уравнения:

$$M_{тр}(\omega_1) - M_{мп} = J_1 \frac{d\omega_1}{dt}; \quad M_{мп} - M_2 = J_2 \frac{d\omega_2}{dt}; \quad M_{мп} = QfR.$$

Решая эти уравнения, получаем:

$$\omega_1 = \omega_0 e^{-\frac{b}{J_1}t} + \frac{a - M_{мп}}{b} \left(1 - e^{-\frac{b}{J_1}t} \right).$$

Решение уравнения имеет вид:

$$\frac{d\omega_2}{dt} = \frac{M_{мп} - M_2}{J_2}, \quad \text{откуда} \quad \omega_2 = \frac{M_{мп} - M_2}{J_2} t.$$

т.е. угловая скорость ω_2 во время пуска изменяется по закону прямой линии. Таким образом, угловая скорость ω_1 во время пуска уменьшается, а ω_2 увеличивается. Когда они станут равными, оба вала будут двигаться как одно целое, и тогда нагрузка первого вала станет меньше, а именно не $M_{мп}$, а M_2 . Вследствие этого оба вала начнут теперь ускорять свое движение. Угловую скорость установившегося движения можно определить из уравнения:

$$\omega = \omega'_0 e^{-\frac{b}{J_1+J_2}t} + \frac{a - M_2}{b} \left(1 - e^{-\frac{b}{J_1+J_2}t} \right).$$

где ω'_0 – угловая скорость обоих валов в момент, когда $\omega_1 = \omega_2$. При этом диаграмма угловых скоростей двух валов, связанных фрикционной муфтой, показана на рисунке 4.

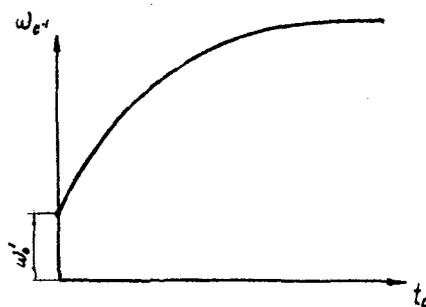


Рис.4. Диаграмма угловых скоростей двух валов, связанных фрикционной муфтой

В процессе выполнения своих функций большинство приводов напольно-завалочной машины испытывают частые толчки, вызванные тем, что хобот машины касается пода печи, а также резким торможением приводов. Поэтому, учитывая специфику работы напольно-завалочной машины, можно считать, что приложение нагрузки к элементам приводов машины характеризуется быстро нарастающими нагрузками. Упрощенно можно считать изменение нагрузки мгновенно возрастающим или мгновенно снижающимся. При этом приводы испытывают реверсивное приложение нагрузки. При резких изменениях нагрузки изменяется характеристика электродвигателя. Момент, развиваемый электродвигателем при переходных процессах, зависит от угловой скорости. Изменения угловой скорости вызывают внутренние процессы в двигателе и в источнике его питания, которые влияют на изменения величины развиваемого двигателем момента. Запишем уравнение движения машинного агрегата в виде [2]:

$$M_o - M_c = J \frac{d\omega}{dt},$$

где M_o – момент движущих сил, приведенных к валу ротора электродвигателя;

M_c – момент сил сопротивления, приведенный к тому же валу;

J – приведенный к валу ротора момент инерции масс звеньев механизма машинного агрегата ($J = \text{const}$);

ω – угловая скорость ротора двигателя;

t – текущее время.

Применим уравнение движения машинного агрегата в форме Даламбера:

$$F = M_o = \sum M_{\text{вн}} + \sum M_{\text{и}}.$$

где $\sum M_{\text{вн}}$ – момент внешних сил, приведенных к валу электродвигателя, т.е. момент сил сопротивления;

$\sum M_{\text{и}}$ – сумма приведенного момента $M_{\text{и}}$ сил механической инерции и приведенного момента $M_{\text{иэ}}$ сил электромагнитной инерции ротора электродвигателя.

Поэтому можно написать:

$$M_o = M_c + M_{\text{и}} + M_{\text{иэ}}.$$

Здесь

$$M_{\text{и}} = J \frac{d\omega}{dt}, \quad M_{\text{иэ}} = \lambda \frac{dF}{dt} = \lambda \left(\frac{dM_c}{dt} + J \frac{d^2\omega}{dt^2} \right).$$

где λ – постоянная, зависящая от свойств электродвигателя, представляющая собой отношение величины самоиндукции к омическому сопротивлению ротора двигателя.

Таким образом, для машинного агрегата с электродвигателем уравнение движения представляет вид:

$$\lambda J \frac{d^2\omega}{dt^2} + J \frac{d\omega}{dt} = M_o - M_c - \lambda \frac{dM_c}{dt}.$$

В первом приближении можно принять $M_o = a - b\omega$ и тогда:

$$\lambda J \frac{d^2\omega}{dt^2} + J \frac{d\omega}{dt} = a - b\omega - \lambda \frac{dM_c}{dt}. \quad (1)$$

Рассмотрим при этом часто встречающийся работе напольно-завалочной машины случай внезапного изменения нагрузки машинного агрегата.

При любом изменении нагрузки угловая скорость ротора двигателя изменяется постепенно и новое установившееся состояние наступает через некоторое время.

Обозначив в уравнении (1) $\mu = a - M_c$, получим: $\dot{y} = \frac{dy}{dt} = \dot{\omega}$,

$$y = -\frac{\mu}{b} + \omega, \quad \ddot{y} = \frac{dy}{dt} = \ddot{\omega}, \quad \lambda J \ddot{y} + J \dot{y} + by = 0. \quad (2)$$

Обозначим

$$n = \frac{0,5}{\lambda} \text{ и } k^2 = \frac{b}{\lambda J} - \frac{0,25}{\lambda^2}.$$

тогда решение уравнения (2) можно представить так:

$$\omega = \frac{\mu}{b} + e^{-nt} \left(\Delta\omega \cos kt + \frac{n}{k} \Delta\omega \sin kt \right). \quad (3)$$

Из этого видно, что рассматриваемый переходный процесс имеет колебательный характер.

При жестких муфтах в приводах напольно-завалочной машины перегрузки могут достичь больших величин и вызвать поломку машины. Поэтому в напольно-завалочной машине муфты должны автоматически разъединять валы в тех случаях, когда параметры работы машины становятся недопустимыми (резкий толчок и

т.п.). Любая фрикционная муфта, отрегулированная на передачу предельного момента, выполняет функции предохранительной. Однако, учитывая, что даже кратковременная остановка напольно-завалочной машины эквивалентна аварийной, и имея в виду нестабильность коэффициента трения в процессе эксплуатации пришлось бы коэффициент запаса сцепления заложить достаточно высоким, т.е. практически такая муфта была бы идентична жесткой. Поэтому предохранительная фрикционная муфта должна при достаточно высоком коэффициенте запаса сцепления обеспечивать автоматическое разъединение валов даже при невысоком значении нарастания нагрузки, т.е. работать в автоматическом режиме, снимая при этом значительные пиковые перегрузки, возникающие при пуске и резком торможении.

В ОрелГТУ были разработаны и исследованы несколько конструкций муфт, удовлетворяющих перечисленным требованиям [2,3]. Такие муфты обеспечивают нужные параметры разгона машин, просты по конструкции, малочувствительны к повышенной температуре рабочего пространства и могут выполнять в приводах напольно-завалочных машин возлагаемые на них функции.

Библиографический список

1. Поляков В.С., Барбаш И.Д. Муфты. – Л.: Машиностроение, 1973.
2. Зиновьев С.И. Курс теории механизмов и машин. – М.: Наука, 1976.
3. Корнеев Ю.С. Метод расчета и проектирования фрикционных муфт с центробежным механизмом включения. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Л.: ЛПИ им. Калинина, 1987.
4. Кобцев Б.Г. Теоретическое и экспериментальное исследование пусковых фрикционных муфт со свободными массами. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1975.

УДК 621.825.54-231.1

Корнеев Ю.С., канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладная механика»

Корнеева Е.Н., ст. преподаватель кафедры «Высшая математика»

Кобцев Б.Г., канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладная механика»

(Орловский государственный технический университет)

г.Орел, тел. (0862) 419896

КИНЕМАТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФРИКЦИОННОЙ МУФТЫ С ЦЕНТРОБЕЖНЫМ МЕХАНИЗМОМ ВКЛЮЧЕНИЯ

В статье рассматривается кинематика движения регулирующих шаров в дифференциальном узле фрикционной муфты с центробежным механизмом включения. Определяются угловые скорости вращающихся звеньев муфты, необходимые для силового расчета.

Для современных машин характерны большие мощности, высокие скорости рабочих процессов, значительные динамические силы, возникающие в процессе их работы. Задача повышения надежности приводов с большими динамическими нагрузками может быть решена с помощью фрикционных муфт с центробежным механизмом включения [1, 2], которые могут обеспечить: возможность полного разъединения ведомой и ведущей частей в период разгона электродвигателя, а также плавное последующее присоединение ведомой части и, следовательно, плавный пуск рабочей машины, позволяющий избежать больших динамических (инерционных) нагрузок, снижение ускорений в системе; возможность регулирования времени разгона ведомых частей, а также величины передаваемого муфтой крутящего момента. Последнее обстоятельство позволяет использовать муфту в качестве предохранительного звена в приводе машины; автоматическое включение ведомого вала при достижении ведущим валом определенной частоты вращения; регулирование величины фрикционного момента муфты в пусковой период; безнагрузочный разгон электродвигателя до скорости, равной или близкой номинальному значению, что облегчает пуск двигателя, позволяет сократить длительность потребления пускового тока, превышающего номинальный в 2-3 раза (что особенно важно при частых пусках и остановках) и тем самым предохраняет электродвигатель от перегрева и снижает расход электроэнергии; требуемый закон движения органа технологичес. машины путем правильного выбора профиля рабочей поверхности регулирующего диска, жесткости и предварительного поджатия нажимной пружины, числа и массы шаров.

Эти качества фрикционных муфт с центробежным механизмом включения свидетельствуют о том, что

они могут стать перспективными элементами в приводах технологических машин малой и средней мощности, где требуются ограничения при пуске.

Конструкцию фрикционной муфты с центробежным механизмом включения невозможно спроектировать, не зная величин усилий и кинематических параметров муфты.

Целью настоящего исследования является отыскание угловых скоростей всех вращающихся звеньев муфты, которые необходимы для определения величины центробежной силы.

Для анализа работы муфты рассмотрим кинематику движения шара 4 (рис. 1) в дифференциальном узле муфты. Шар контактирует с регулирующим диском 5 в точке *B*. Этот диск приводит во вращение шар. Диск всегда вращается с угловой скоростью, равной угловой скорости ротора электродвигателя ω_1 . Нажимной диск 6 связан с ведомой полумуфтой 3 через шпонку и вращается с угловой скоростью, равной угловой скорости вала рабочей машины ω_2 . Шар 4 будет контактировать с диском 6 в точке *A*.

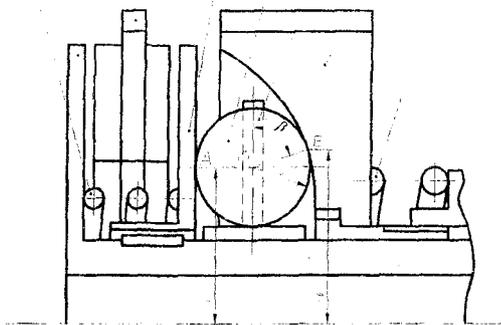


Рис. 1. Центробежный механизм включения муфты

Для определения скоростей элементов нажимного механизма муфты воспользуемся теоремой Виллиса. Дадим всей системе (дискам 5, 6, шарам 4 и сепаратору 9) вращение с угловой скоростью $(-\omega_c)$, где ω_c – угловая скорость сепаратора. Тогда сепаратор будет неподвижен, диск 6 будет вращаться с угловой скоростью $(\omega_2 - \omega_c)$, а диск 5 – с угловой скоростью $(\omega_1 - \omega_c)$.

Скорости точек *A* и *B* в обратном движении:

$$V_A^c = (\omega_2 - \omega_c) \cdot Y, \tag{1}$$

$$V_B^c = (\omega_1 - \omega_c) \cdot Y_B, \tag{2}$$

где Y – расстояние от оси вращения муфты до центра тяжести шара;

Y_B – расстояние от оси вращения муфты до точки контакта шара с регулирующим диском 5.

Шар 4 будет совершать вращение относительно центра *O* с угловой скоростью $\omega_{ш}$, причем направление вектора этой скорости неизвестно.

Пусть вектор угловой скорости шара $\vec{\omega}_{ш}$ складывается из двух векторов угловых скоростей (рис 2):

$$\vec{\omega}_{ш} = \vec{\omega}_x + \vec{\omega}_y,$$

где ω_x – угловая скорость шара относительно горизонтальной оси;

ω_y – угловая скорость шара относительно вертикальной оси.

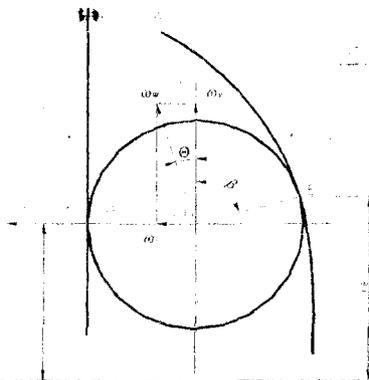


Рис. 2. Схема к определению угловой скорости шара

Угол между $\vec{\omega}_m$ и $\vec{\omega}_y$

$$\Theta = \operatorname{arctg}\left(\frac{\omega_x}{\omega_y}\right). \quad (3)$$

С другой стороны, используя формулы Эйлера, скорости точек контакта A и B в обращенном движении можно выразить следующим образом:

$$V_A^c = [\vec{\omega}_m \times \vec{AO}]_z = \omega_x \cdot Y_A - \omega_y \cdot X_A,$$

$$V_B^c = [\vec{\omega}_m \times \vec{BO}]_z = \omega_x \cdot Y_B - \omega_y \cdot X_B,$$

где Y_A, X_A, Y_B, X_B — координаты точек контакта в системе $X - Y$, проходящей через центр тяжести шара.

Или, подставляя вместо координат их значения, получим:

$$V_A^c = -\omega_y \cdot OA = -\omega_y r, \quad (4)$$

$$V_B^c = \omega_y r \cdot \sin\beta + \omega_x \cdot r \cos\beta. \quad (5)$$

Знаки скоростей V_A и V_B выбраны с учетом направления ω_x и ω_y на рис. 2.

Сравнивая (1) и (4), а также (2) и (5), имеем:

$$\omega_y = -(\omega_2 - \omega_c) Y/r, \quad (6)$$

$$\omega_y r \cdot \sin\beta + \omega_x \cdot r \cos\beta = (\omega_1 - \omega_c) \cdot Y. \quad (7)$$

Передачное отношение звеньев 5 и 6 при остановленном сепараторе:

$$i_{56}^c = \frac{\omega_5}{\omega_6} = \frac{\omega_5 - \omega_c}{\omega_6 - \omega_c} = \frac{\omega_1 - \omega_c}{\omega_2 - \omega_c} = -\frac{Y}{Y_B}.$$

Откуда угловая скорость сепаратора

$$\omega_c = \frac{\omega_1 Y_B + \omega_2 Y}{Y_B + Y}.$$

Учитывая, что $Y_B = Y + r \cos\beta$, имеем:

$$\omega_c = \frac{(\omega_1 + \omega_2)Y + \omega_1 r \cos\beta}{2Y + r \cos\beta}.$$

Из уравнения (6) и (7) находим:

$$\omega_y = \frac{(\omega_1 - \omega_2)(Y + r \cos\beta)Y}{(2Y + r \cos\beta)r},$$

$$\omega_x = \frac{(\omega_1 - \omega_2)(Y + r \cos\beta)(1 - \sin\beta)Y}{(2Y + r \cos\beta)r \cos\beta}.$$

В случае если ведомая полумуфта неподвижна ($\omega_2 = 0$):

$$\omega_c = \omega_1 \cdot \frac{(Y + r \cos\beta)}{(2Y + r \cos\beta)}, \quad \omega_y = \omega_1 \cdot \frac{(Y + r \cos\beta)Y}{(2Y + r \cos\beta)r},$$

$$\omega_x = \omega_1 \cdot \frac{(Y + r \cos\beta)Y(1 - \sin\beta)}{(2Y + r \cos\beta)r \cos\beta}.$$

Угол Θ определяем из (3)

$$\Theta = \operatorname{arctg} \frac{\omega_x}{\omega_y} = \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{\cos\beta} - \operatorname{tg}\beta \right) = \frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}.$$

Угловая скорость шара

$$\omega_m = \frac{\omega_y}{\cos\Theta} = \frac{\omega_1 \cdot (\omega_1 - \omega_2)(Y + r \cos\beta)Y}{(2Y + r \cos\beta)r \cos\Theta}.$$

При $\omega_2 = 0$,

$$\omega_m = \omega_1 \cdot \frac{(Y + r \cos\beta)Y}{(2Y + r \cos\beta)r \cos\Theta}.$$

При $\beta = 90^\circ$ и $\Theta = 0^\circ$

$$\omega_m = \omega_y = \omega_1 Y/2r.$$

Таким образом, найдены угловые скорости всех вращающихся звеньев муфты.

Библиографический список

1. Корнеев Ю. С. Исследование машинного агрегата с фрикционной муфтой и центробежным механизмом включения. – М.: Известия ВУЗов. – Машиностроение. – № 4. – 1986. – С. 31-35.
2. Корнеев Ю. С. Метод расчета и проектирования фрикционных муфт с центробежным механизмом включения. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Л.: Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина, 1987.

УДК 623.4

*Наседкин М.Н., канд. техн. наук, доцент кафедры «Газовая динамика»
(Тульский государственный университет)
г. Тула, тел. (0872)350550*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ НЕОСЕССИММЕТРИЧНОГО КОМПАКТНОГО ЭЛЕМЕНТА В ВОЗДУХЕ

В статье отмечено влияние технологических несовершенств конструкции заряда на поведение компактного элемента на траектории, а также приведены методика расчета баллистических характеристик компактного элемента и рассмотрены некоторые результаты численной реализации математической модели пространственного движения неосесимметричного компактного элемента.

Изучение движения неосесимметричных твердых тел в воздухе, в отличие от осесимметричных, как правило, сопряжено с определенными трудностями. Часто это связано с определением аэродинамических характеристик тела. Существует много методик, позволяющих найти значения различных аэродинамических коэффициентов, силовых характеристик и т.п., для осесимметричных тел. Успешно решать задачи, связанные с изучением процессов обтекания тел газами, а также рассчитывать значения проекций аэродинамических сил и моментов, позволяют численные реализации моделей основанных на методе крупных частиц [1] и его модификациях.

Если обычно, для тел, имеющих осевую симметрию, решается задача в осесимметричной постановке, то в случае с компактным элементом (КЭ), который вследствие технологических несовершенств конструкции заряда был сформирован с некоторыми отклонениями от осесимметричной формы, такие схемы не пригодны.

Поэтому для определения силовых нагрузок, действующих на неосесимметричный КЭ, используется численная реализация системы уравнений газовой динамики, основанная на методе крупных частиц, описывающих трехмерное течение идеального сжимаемого газа.

Алгоритм расчета баллистических характеристик КЭ можно разбить на два основных этапа:

1) определение силовых нагрузок, действующих на компактный элемент во время движения на траектории, (газодинамический этап);

2) непосредственный расчет баллистических характеристик КЭ (баллистический этап).

Газодинамический этап является подготовительным для непосредственного расчета внешнебаллистических характеристик КЭ. Исходными данными для него являются контур, плотность материала КЭ, а также его скорость на начальном этапе траекторного движения.

Для успешной реализации расчетов создается стационарная во времени и пространстве трехмерная расчетная область интегрирования, разбитая на ячейки в виде прямоугольных параллелепипедов.

Следующий шаг – определение положения КЭ в расчетной области. Имеем в виду, что все ячейки в расчетной области считаются занятыми, либо газом (для них производятся все основные газодинамические расчеты), либо твердым телом (для них расчеты не производятся). Правильное определение ячеек, занятых твердым телом, заметно влияет на корректность дальнейших расчетов.

Первоначальное положение тела в расчетной области задается при угле атаки $\alpha = 0^\circ$. При этом ось (симметрии или просто геометрическая) тела привязывается к сетке, помещаясь в среднем сечении параллельном плоскости XOY прямоугольной декартовой системы координат связанной с расчетной областью. Контур тела пересчитывается таким образом, что точки, составляющие его, располагаются на пересечении самой линии контура и перпендикуляров к оси контура, проходящих через середины ячеек, на которые накладывается контур (рис. 1). Это достигается путем сплайн-интерполяции значений координат новых точек, исходя из координат точек заданного контура.

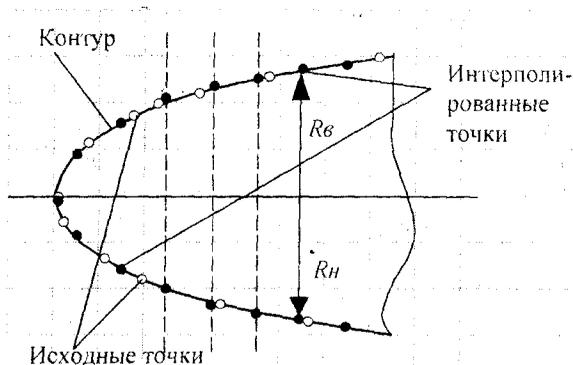


Рис. 1. Участок контура КЭ

Далее рассматриваются плоскости, перпендикулярные оси тела и пересекающие его. В каждой такой плоскости в зависимости от значений местных радиусов контура ($R_b = R_n$ или $R_b \neq R_n$) генерируется сечение тела с определением координат узловых точек. Окончательно, все координаты узловых точек с учетом сечения, спользуется для послойного заполнения ячеек расчетной области, занятых твердым телом (ТТ) (рис. 2).

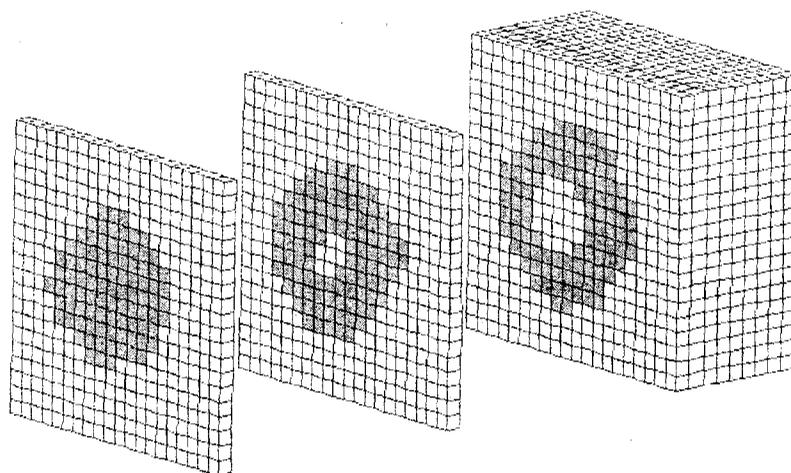


Рис. 2. Послойное заполнение ячеек расчетной области

Обычно ячейка считается заполненной твердым телом, если более 50% площади ее грани, параллельной рассматриваемой плоскости, перекрывается наложенным на нее контуром сечения. Ей присваивается признак, отличающий ее от ячеек, занятых газом.

Полученное таким образом твердое тело представляет собой совокупность ячеек, имеющих соответствующий признак. Положение данных ячеек определяется относительно системы координат, связанной с расчетной областью.

Для представленного в виде совокупности ячеек компактного элемента расчет массо-инерционных характеристик осуществляется путем прямого численного интегрирования текущего параметра для каждой ячейки, имеющей признак ТТ.

Определение значений сил и моментов, действующих на КЭ во время его движения на траектории, является основной задачей, решаемой на этапе расчета внешнебаллистических характеристик КЭ. Поскольку баллистический расчет требует наличие известных значений данных характеристик на каждом временном шаге численного интегрирования уравнений внешней баллистики, для определения их значений выбрана следующая схема.

Для значений начальной скорости движения КЭ V_0 (определяется на этапе формирования) и скорости $V=0,5V_0$ рассчитываются опорные величины подъемной силы, силы лобового сопротивления, а также опрокидывающего момента при базовых углах атаки $\alpha = \{-180^\circ, -135^\circ, -90^\circ, \dots, 180^\circ\}$. Перед каждым расчетом при помощи направляющих косинусов углов между осями связанной и скоростной систем координат происходит определение нового положения центров ячеек с ТТ и переприсвоение соответствующих признаков новым ячейкам.

На баллистическом этапе проводятся непосредственные расчеты внешнебаллистических характеристик КЭ на траектории.

При численном интегрировании системы дифференциальных уравнений внешней баллистики [2] нес ходимым условием является использование, наряду с массо-инерционными характеристиками КЭ, значе ния подъемной силы, силы лобового сопротивления, а также опрокидывающего момента, которые напрямую зав сят от текущих значений скорости КЭ и его угла атаки. Для этого используются рассчитанные на газодинамич еском этапе силовые нагрузки. Опорные значения силовых характеристик являются основой для интерполяции текущих значений сил и момента.

В первую очередь было исследовано непосредственное влияние формы КЭ на параметры его движен ия на траектории. Для этого были проведены расчеты при следующих начальных условиях: угле атаки $\alpha = 0^\circ$ угловой скорости $\omega_z = 0 \text{ с}^{-1}$.

С учетом разнотолщинности осевого сечения (контура) массо-инерционные характеристики компактн ого элемента составили:

$$m = 1,0018 \text{ кг}; J_{x1} = 9,837 \text{ кг}\cdot\text{м}^2; J_{y1} = 7,802 \text{ кг}\cdot\text{м}^2; J_{z1} = 7,669 \text{ кг}\cdot\text{м}^2.$$

Такой разброс значений моментов инерций объясняется отсутствием осевой симметрии контура в плос кости XOY (различные значения J_{y1} и J_{z1}).

Исследования опирались на модель, в основе которой лежит известная система уравнений простран ственного движения тела в плотных слоях атмосферы [2]. Метание проводилось на расстояние 100 метров в гори зонтальной плоскости. Кроме естественного снижения значения линейной скорости (в данном случае на 30%) наблюдается незначительный рост угла атаки (рис. 3). Очевидно, что наличие начальных значений угла атаки и угловой скорости приведут к дополнительному (причем, более существенному) росту значений этих парамет ров.

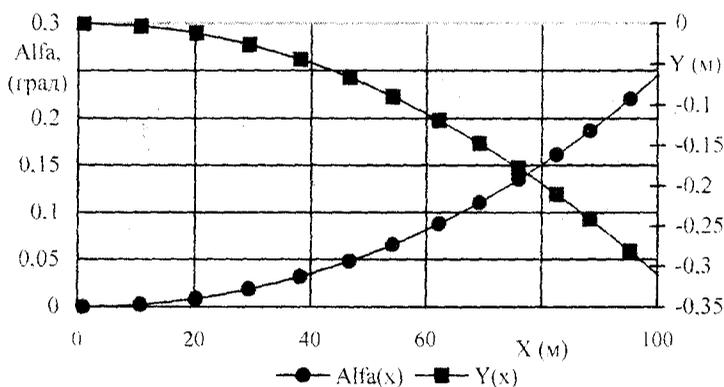


Рис. 3. Зависимости $\alpha = \alpha(x)$ и $Y = Y(x)$

Отсутствие осевой симметрии компактного элемента, сформированного с учетом технологических несовершенств заряда, лежат и в наличии подъемной силы Y , которая для осесимметричного тела при данных начальных условиях равняется нулю. В рассматриваемом случае увеличение подъемной силы и, как следствие, уход КЭ с траектории (рис. 3) дают основание говорить о том, что малейший отход от требований сборки и снаряжения зарядов, формирующих компактные элементы, ведет к возникновению начальных условий движе ния и формированию неосесимметричного компактного элемента, что в конечном итоге, даже при самом совершенном наведении на цель, может дать значительное отклонение от точки прицеливания, а также не обеспе чить оптимальный угол подхода КЭ к преграде.

Библиографический список

1. Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М. Метод крупных частиц в газовой динамике. – М.: Наука. Глав ная редакция физико-математической литературы, 1982. – 392 с.
2. Дмитриевский А.А. Внешняя баллистика. – М.: Машиностроение, 1972. – 584 с.

УДК 534.1:532.516.5+621.822.5

Пугачев А.О., аспирант кафедры «Прикладная механика»
(Орловский государственный технический университет)
г.Орел, тел. (0862)419849; e-mail: pmpk@ostu.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ ЖЕСТКОГО РОТОРА НА ПОДШИПНИКАХ СКОЛЬЖЕНИЯ ПРИ ПУСКЕ

В статье приводится описание математической модели системы «ротор – подшипники скольжения» в условиях переходных режимов работы. Модель состоит из жесткого неуравновешенного симметричного ротора установленного на два одинаковых гидростатодинамических подшипника скольжения. Угловая скорость вращения ротора является функцией от времени. Система уравнений динамики включает уравнение для вращательного движения ротора. В качестве выражения для крутящего момента была использована упрощенная аналитическая зависимость. Гидродинамические реакции в смазочном слое подшипника скольжения определялись из решений двумерных уравнения Рейнольдса и уравнений баланса энергий. Результаты вычислений представлены в графической форме.

Роторно-опорные узлы на подшипниках скольжения широко используются в современном машино- и приборостроении. Предъявляемые к опорам требования включают в себя вопрос нормальной работоспособности ротора непосредственно после запуска системы. Цель статьи заключается в построении математической модели для исследования пусковых режимов работы роторов на подшипниках скольжения. В качестве объекта изучения были взяты высокоскоростные роторно-опорные узлы криогенных турбонасосных агрегатов (ТНА). К настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе теоретические вопросы динамики роторов в условиях пусковых режимов рассмотрены недостаточно полно. Особенно мало изученной является задача совместного решения уравнений динамики для переходных режимов работы ротора и уравнений гидромеханики смазочного слоя в подшипнике.

Рассмотрим модель жесткого неуравновешенного ротора, симметрично опирающегося на два одинаковых подшипника скольжения. Расчетную схему такого ротора можно свести к схеме одномассового осциллятора с тремя степенями свободы (рис. 1). Система координат XOY связана с центром подшипника, точка O_1 лежит на оси вращения ротора, точка C – центр тяжести ротора.

Для вывода уравнений движения ротора в условиях переходных режимов ($\omega \neq \text{const}$), воспользуемся уравнениями Лагранжа для голономных систем [1]. Выберем в качестве обобщенных переменных координаты оси вращения ($x_{O_1} \equiv x, y_{O_1} \equiv y$) и угол поворота ротора φ . Кинетическая энергия в данном случае имеет вид:

$$T = \frac{mV_C^2}{2} + \frac{J_{Cz}\omega^2}{2},$$

где m – масса ротора;

V_C – линейная скорость центра масс;

J_{Cz} – момент инерции ротора относительно оси, проходящей через центр масс и параллельной оси вращения.

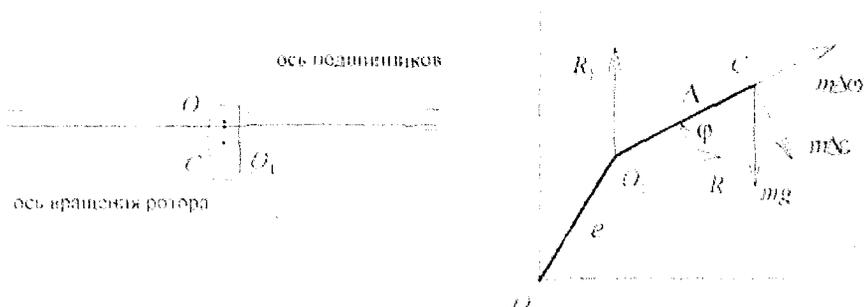


Рис. 1. Расчетная схема ротора

Выражения для обобщенных сил включают в себя гидродинамическую реакцию смазочного слоя k крутящий момент на валу ротора M и силу тяжести:

$$Q_x = 2R_x, \quad Q_y = 2R_y - mg, \quad Q_\varphi = M - mg\Delta \cos \varphi.$$

После соответствующих преобразований, получим уравнения движения ротора в радиальном зазоре подшипника скольжения под действием гидродинамических сил, сил от дисбаланса, силы тяжести и приложенного крутящего момента:

$$\begin{cases} m\ddot{x} = 2R_x + m\Delta\omega^2 \cos \varphi + m\Delta\varepsilon \sin \varphi; \\ m\ddot{y} = 2R_y + m\Delta\omega^2 \sin \varphi - m\Delta\varepsilon \cos \varphi - mg; \\ J\ddot{\varphi} = M - m\Delta(\ddot{y} \cos \varphi - \ddot{x} \sin \varphi) - mg\Delta \cos \varphi. \end{cases} \quad (1)$$

В этих уравнениях: Δ – геометрический дисбаланс ротора; ω, ε – угловые скорость и ускорение ротора; g – ускорение свободного падения. Момент инерции ротора относительно оси вращения равен:

$$J = J_{Cz} + m\Delta^2 = m(d^2/8 + \Delta^2),$$

где d – диаметр ротора.

Крутящий момент на валу можно представить как разность моментов от сил движущих и сил сопротивления:

$$M = M_d - M_c.$$

Для ТНА моментом движущих сил M_d является вращательный момент турбины, а моментом сил сопротивления – момент сопротивления насоса. Согласно [2], упрощенно можно принять, что

$$M_d = (2 - \omega/\omega_n)M_n; \quad M_c = (\omega/\omega_n)^2 M_n,$$

где M_n, ω_n – номинальный крутящий момент турбины и номинальная угловая скорость ротора.

Введем следующие безразмерные параметры:

$$\bar{x} = \frac{x}{h_0}; \quad \bar{y} = \frac{y}{h_0}; \quad \bar{\varphi} = \frac{\varphi}{2\pi}; \quad \bar{t} = \frac{t}{t_0}; \quad t_0 = \frac{2\pi}{\omega_n}; \quad \bar{R} = \frac{R}{p_0 DL}; \quad \bar{M} = \frac{M}{M_n}. \quad (2)$$

* Здесь: h_0 – средний радиальный зазор; p_0 – давление подачи смазочного материала; D, L – диаметр и длина подшипника. С учетом (2) перепишем уравнения движения (1) в безразмерном виде (t_0 – номинальный период вращения ротора):

$$\begin{cases} A\ddot{\bar{x}} = \bar{R}_x + B\bar{\varphi}^2 \cos(2\pi\bar{\varphi}) + C\ddot{\bar{\varphi}} \sin(2\pi\bar{\varphi}); \\ A\ddot{\bar{y}} = \bar{R}_y + B\bar{\varphi}^2 \sin(2\pi\bar{\varphi}) - C\ddot{\bar{\varphi}} \cos(2\pi\bar{\varphi}) - D; \\ E\ddot{\bar{\varphi}} = \bar{M} - F[\ddot{\bar{y}} \cos(2\pi\bar{\varphi}) - \ddot{\bar{x}} \sin(2\pi\bar{\varphi})] - G. \end{cases} \quad (3)$$

$$A = \frac{mh_0}{2p_0 D L t_0^2}; \quad B = \frac{2\pi^2 m\Delta}{p_0 D L t_0^2}; \quad C = \frac{\pi m\Delta}{p_0 D L t_0^2}; \quad D = \frac{mg}{2p_0 DL};$$

$$E = \frac{2\pi J}{M_n t_0^2}; \quad F = \frac{m\Delta h_0}{M_n t_0^2}; \quad G = \frac{mg\Delta}{M_n}.$$

Реакции смазочного слоя R_x, R_y находятся из решения двумерной задачи течения смазочного материала в зазоре подшипника скольжения. Модель включает в себя уравнение Рейнольдса и уравнение баланса энергий для сжимаемой жидкости [3], которые совместно решаются при каждом моменте времени конечно-разностным методом.

Для исключения случая, при котором возникает непосредственный контакт рабочих поверхностей втулки и цапфы во время пуска, рассматривались гидростатодинамические подшипники скольжения с точечными питающими камерами. Давление подачи смазочного материала в таких подшипниках обеспечивает всплытие цапфы ротора на начальном этапе его движения. Уравнения (3) решались методом Адамса-Бошфорта.

На рисунках 2, 3 представлены некоторые результаты расчета траектории движения ротора по уравнениям (3) при различных значениях M_n . Нетрадиционно высокие значения номинального крутящего момента были выбраны для качественной оценки влияния параметра M_n . В качестве смазочного материала использовался жидкий водород при температуре 20K. Остальные параметры системы следующие:

$$D = L = 0,05 \text{ м}; \quad d_h = 1 \text{ мм}; \quad l_h = 3 \text{ мм}; \quad h_0 = 25 \text{ мкм}; \quad p_0 = 0,75 \text{ МПа};$$

$$p_1 = 0,25 \text{ МПа}; \quad m = 20 \text{ кг}; \quad \Delta = 1 \text{ мкм}; \quad \omega = 1600 \text{ рад/с}.$$

где d_h, l_h – диаметр и длина питающей камеры (жиклера);

p_1 – давление слива.

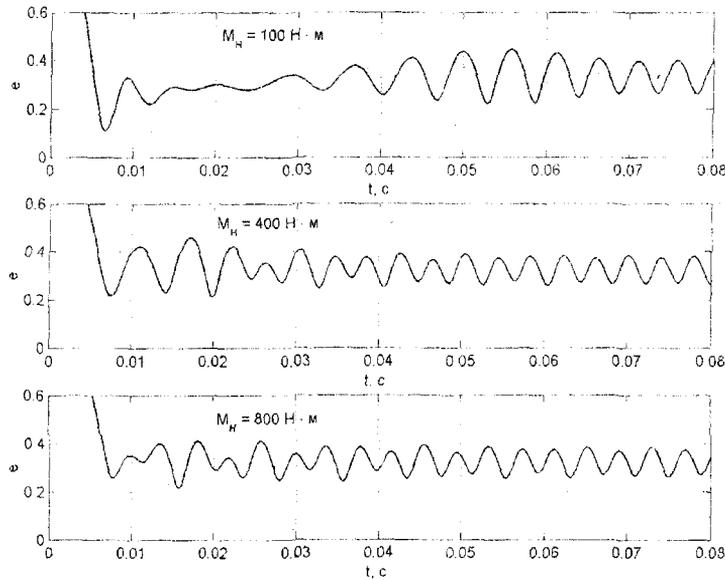


Рис. 2. Колебания ротора во время пускового режима

На рисунке 2 показаны амплитуды колебаний ротора при пуске. Видно, что при увеличении времени разгона (уменьшении номинального крутящего момента), начальная амплитуда колебаний ротора увеличивается, а сам переходный процесс растягивается во времени. При этом во всех трех случаях ротор выходит на один и тот же установившийся режим работы. На рисунке 3 приведены фазовые портреты, соответствующие колебаниям, изображенным на рисунке 2. Полностью показана траектория движения только для одного случая, для двух других приведено движение на начальном этапе до достижения области установившегося движения.

Предложенные уравнения движения позволяют в начальном приближении моделировать нестационарные процессы динамической системы «ротор – подшипники скольжения». Для дальнейшего анализа движения цапфы ротора в зазоре подшипника скольжения в условиях переходных режимов работы можно указать несколько задач: 1) учет трения смазочного материала; 2) уточнение выражения для крутящего момента; 3) рассмотрение случая контакта рабочих поверхностей; 4) исследование процессов выбега ротора.

Также необходимо более глубоко исследовать влияние различных геометрических и рабочих параметров системы, таких как дисбаланс ротора, радиальный зазор подшипника и т.п., на динамику переходных режимов.

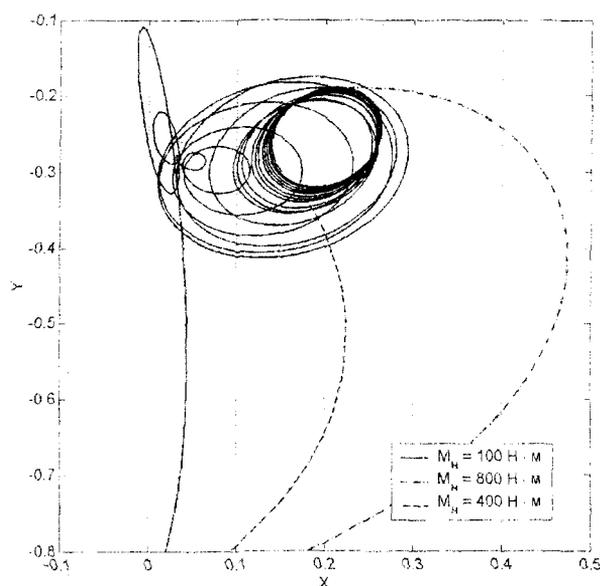


Рис. 3. Траектории движения ротора

Библиографический список

1. Уиттекер Э.Т. Аналитическая динамика. -- Ижевск: Издательский дом «Удмуртский университет» 1999. – 588 с.
2. Рудис М.А., Сафонов А.В. Анализ динамических характеристик роторов ТНА // Авиакосмическая технология: Сборник трудов 3-ей международной НТК. – Воронеж: ВГТУ, 2002. – С. 147 – 152.
3. Савин Л.А. Влияние критических течений смазочного слоя на характеристики подшипников жения // Известия вузов. Сер. Машиностроение, 1997. – № 7/9. – С. 61-66.

УДК 623.45

Смирнов Ю.П., докт. техн. наук, профессор кафедры «Расчет и проектирование автоматических машин» (РиПАМ)
 (Тульский государственный университет)
 г.Тула, тел. (0872)351869; e-mail: spira@uic.tula.ru

СТВОЛЬНАЯ ЗЕНИТНАЯ УСТАНОВКА С МЕХАНИЗМАМИ РАЗВОРОТА ОСИ ВРАЩЕНИЯ

Отклонение оси вертлюга зенитной установки в сторону от траектории цели снижает экстремум угловых скоростей и ускорений стволов и мощности приводов при стрельбе в режиме сопровождения, что, конечном счете, может повысить эффективность стрельбы по быстро движущимся целям.

Существующие ствольные артиллерийские установки решают задачу наведения ствола в цель вращением его в двух плоскостях – вертикальной и горизонтальной. Для этого они снабжены специальными механизмами – подъемным и поворотным; и соответственно – качающейся частью с люлькой и вращающейся частью лафета (вертлюгом) (рис.1).

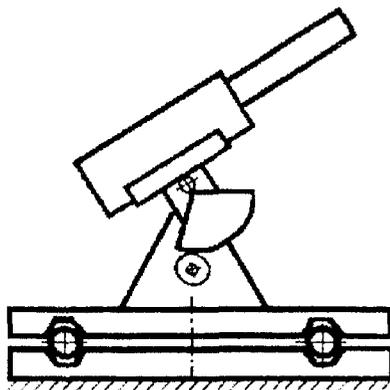


Рис. 1. Кинематическая схема традиционной артиллерийской установки

Конструкция механизмов наведения позволяет наводить стволы зенитной установки в любую точку пространства, если это делать медленно (в статике).

Недостатком известных конструкций является наличие «мертвой зоны» в зените над установкой (вблизи оси вертлюга) при стрельбе по движущимся целям. Кинематический анализ показывает, что если траектория цели проходит вблизи оси вертлюга, то при отслеживании цели развиваются очень большие угловые скорости и ускорения частей установки – поворотной и качающейся. Если траектория цели проходит строго по оси вертлюга, то экстремумы угловых ускорений, скорости горизонтального вращения и мощностей приводов устремляются в бесконечность.

Для подтверждения сказанного рассмотрим упрощенную постановку задачи встречи снаряда с целью, которая движется равномерно, прямолинейно и горизонтально. Движение снаряда также будем считать равномерным и прямолинейным, пренебрегая сопротивлением воздуха и притяжением земли. Скорости цели V_n и снаряда V_c заданы. Расчетная схема представлена рис.2.

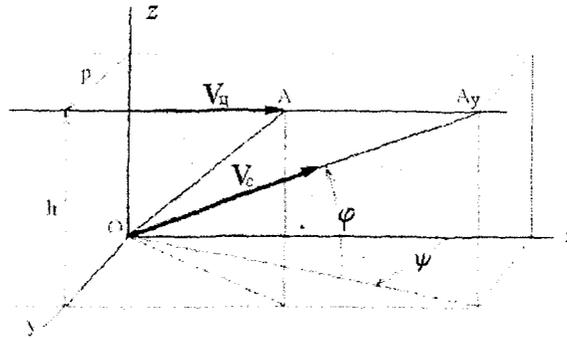


Рис. 2. Расчетная схема упрощенной задачи встречи

Требуется найти углы наведения ствола (угол возвышения φ и азимут ψ), полетное время снаряда τ , а также координаты точки встречи A_y , если известны x_0 – координата цели в момент обнаружения, h – высота полета цели и p – боковое смещение траектории цели, t – текущее время.

Для простоты записей ось x координатной системы $Oxyz$ развернута вдоль траектории полета цели, общность результата от этого не уменьшится. Из расчетной схемы имеем систему уравнений, разрешающую поставленную задачу

$$\begin{cases} x_0 + V_H(t + \tau) = \tau V_C \cos \varphi \cos \psi, \\ p = \tau V_C \cos \varphi \sin \psi, \\ h = \tau V_C \sin \varphi. \end{cases} \quad (1)$$

Полетное время τ можно вычислить из квадратного уравнения

$$[x_0 + V_H(t + \tau)]^2 + p^2 + h^2 = \tau^2 V_C^2,$$

полученного возведением в квадрат и сложением всех уравнений системы (1), после чего определить углы наведения

$$\operatorname{ctg} \psi = \frac{x_0 + V_H(t + \tau)}{p}, \quad \operatorname{ctg} \varphi = \frac{\sqrt{[x_0 + V_H(t + \tau)]^2 + p^2}}{h}. \quad (2)$$

Дифференцируя соотношения (2) по времени, получим выражения угловых скоростей и ускорений стволов. При наведении в горизонтальной плоскости имеем выражение скорости

$$\dot{\psi} \approx -\frac{V_H(1 + \dot{t})}{p} \sin^2 \psi \quad (3)$$

и ускорения стволов

$$\ddot{\psi} \approx -\frac{V_H}{p} \ddot{t} \sin^2 \psi + \frac{2V_H^2}{p^2} (1 + \dot{t})^2 \sin^3 \psi \cos \psi. \quad (4)$$

Формула для угла φ из-за радикала в числителе приводит к более сложным выражениям производных $\dot{\varphi}, \ddot{\varphi}$, чем (3), (4)

$$\dot{\varphi} = \frac{V_H(1 + \dot{t}) \sin^2 \varphi}{h \sqrt{1 + p^2 [x_0 + V_H(t + \tau)]^{-2}}};$$

$$\ddot{\varphi} = \frac{V_H \left[-\ddot{t} \sin^2 \varphi + \frac{2V_H(1 + \dot{t})^2 \sin^3 \varphi \cos \varphi}{h \sqrt{1 + p^2 [x_0 + V_H(t + \tau)]^{-2}}} \right]}{h \sqrt{1 + p^2 [x_0 + V_H(t + \tau)]^{-2}}} - \frac{V_H^2(1 + \dot{t})^2 p^2 \sin^2 \varphi}{h [x_0 + V_H(t + \tau)]^3 (1 + p^2 [x_0 + V_H(t + \tau)]^{-2})^{3/2}}.$$

Здесь величины \dot{t}, \ddot{t} – производные по текущему времени от выражения полетного времени, они определяются следующими выражениями

$$\dot{t} = \frac{V_H^2}{V_C^2 - V_H^2} \pm \frac{V_C^2 V_H (x_0 + V_H t)}{(V_C^2 - V_H^2) \sqrt{V_C^2 (x_0 + V_H t)^2 + (V_C^2 - V_H^2) (p^2 + h^2)}};$$

$$\ddot{\tau} = \pm \frac{V_c^2 V_{II}^2 (p^2 + h^2)}{\left[V_c^2 (x_0 + V_{II} t)^2 + (V_c^2 - V_{II}^2) (p^2 + h^2) \right]^{3/2}}$$

По приведенным формулам построены графики углов наведения и производных от углов на участке наиболее быстрых изменений, когда цель проходит в наибольшей близости от установки. На удалении от установки почти все величины быстро уменьшаются и приближаются к нулю. Для графиков взяты следующие характеристики движения цели: $V_{II} = 300$ м/с, $x_0 = -2000$ м, $p = 50$ м, $h = 50$ м. Скорость снаряда $V_c = 800$ м/с.

Графики характеристик вращательного движения стволов, приводимые ниже, не являются симметричными. В статье [1] приведены формулы и графики движения визирной линии при тех же условиях, каждый из них имеет определенную симметрию. Экстремальные точки графиков движения стволов несколько опережают соответствующие точки графиков движения визирной линии, так как стволы движутся с упреждением.

Анализ формул и графиков показывает, что выражение мощности привода горизонтальной наводки содержит слагаемое, пропорциональное дроби V_{II}^3/p^3 . Экстремумы мощности привода вертикальной наводки также зависят от параметра p и с уменьшением p возрастают. При $p \rightarrow 0$ максимальные значения мощностей приводов устремляются в бесконечность. С увеличением параметра p потребные мощности очень быстро уменьшаются. Сделанный вывод справедлив и в реальных условиях движения снаряда.

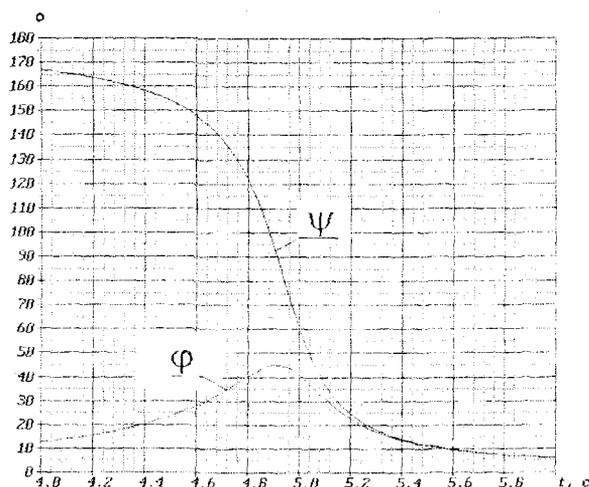


Рис. 3. Графики изменения углов наведения

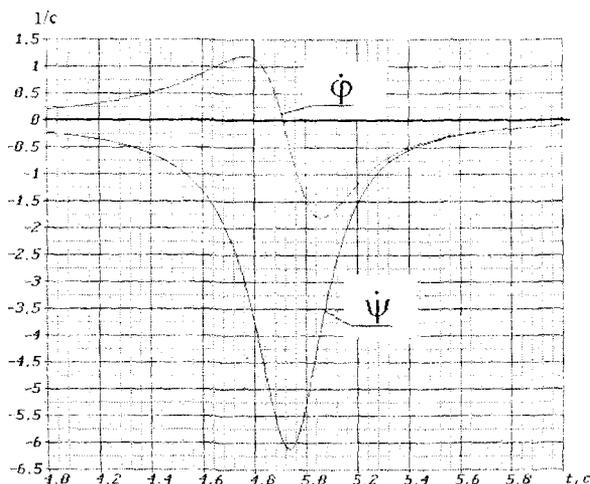


Рис. 4. Графики изменения угловых скоростей наведения

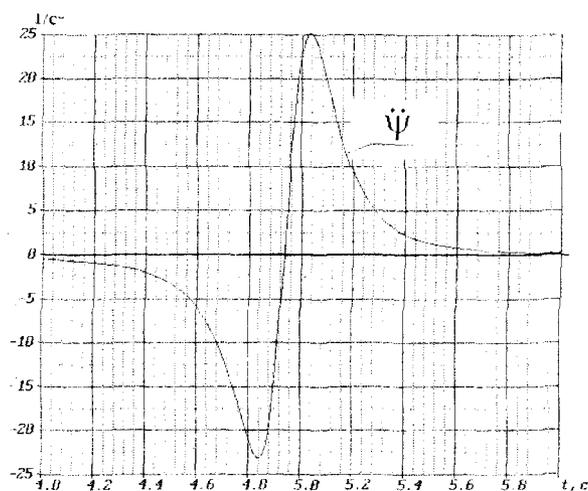


Рис. 5. График углового ускорения при наведении в горизонтальной плоскости

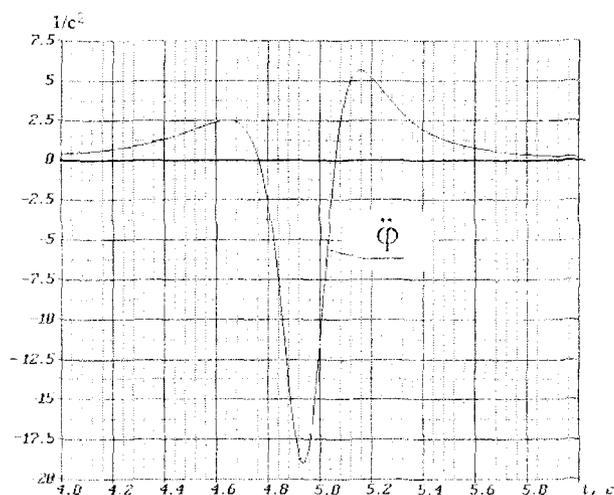


Рис. 6. График углового ускорения при наведении в вертикальной плоскости

Из всего приведенного следует: чтобы снижать мощности приводов, надо увеличивать параметр p . Но параметр p есть характеристика траектории цели, которой мы не можем управлять. Остается одно – наклонять ось вращения установки так, чтобы увеличивать минимальное расстояние p траектории цели от оси вращения установки. Это можно делать, если ввести между основанием установки и ее поворотной частью два дополнительных звена – промежуточную вращающуюся часть и промежуточную качающуюся часть со своими приводами (рис.7).

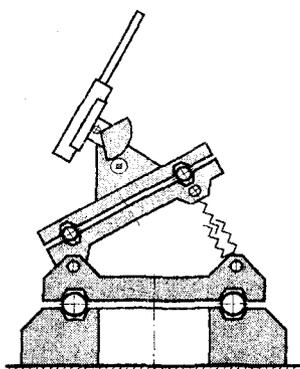


Рис. 7. Кинематическая схема предлагаемой установки

Установка работает следующим образом. Система обнаружения определяет траекторию цели. Если оказывается, что цель проходит через «мертвую зону», промежуточный привод поворота разворачивает установку так, чтобы вспомогательная ось качания, связывающая промежуточную вращающуюся и качающуюся части, оказалась примерно параллельной плоскости курса цели, а промежуточный привод качания наклоняет ось вертлюга так, чтобы траектория цели оказалась вне «мертвой зоны».

Таким образом, усложнением конструкции за счет введения промежуточной вращающейся части и промежуточной качающейся части можно зону непростреливания над установкой отклонить от траектории цели. При этом мощность основных приводов не увеличится, время ведения стрельбы по цели на минимальных дальностях существенно возрастет и, тем самым, повысится вероятность поражения цели и эффективность стрельбы в режиме непрерывного сопровождения цели.

Предлагаемое усовершенствование может быть использовано в стационарных наземных и морских зенитных артиллерийских установках.

По результатам работы сделана патентная заявка и получен патент [2].

Библиографический список

1. Смирнов Ю.П. О различии законов вертикального и горизонтального движения визирной линии при отслеживании равномерного и прямолинейного движения точки / Материалы второй международной электронной конференции АИМ 2001. – Тула. – ТулГУ. – С. 287-290.

2. Смирнов Ю.П. Патент на изобретение №2181868. Ствольная зенитная установка. – М.: Зарегистрирован 27.04.2002.

УДК 531.43

Никольский В.В., канд. техн. наук, доцент, докторант кафедры «Расчет и проектирование автоматических машин (PuIAM) (Тульский государственный университет) г.Тула тел. (0872)351869

УПРОЩЕННЫЙ АЛГОРИТМ ОЦЕНКИ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ ТЕЛАМИ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

Предлагается модификация способа описания составных поверхностей и алгоритма определения относительного положения тел механической системы [1].

При математическом моделировании процессов в разнообразных технических системах успешно используется такая идеализация реальных объектов, как механическая система с неударяющими связями. В качестве примеров можно привести процессы, происходящие при вибротранспортировке с подбрасыванием, при выстреле в заряде дроби, при взаимодействии подвижных частей охотничьего самозарядного оружия с курком и т.п.

В процессе численного исследования динамики механических систем с неударяющими связями часто возникает необходимость определения относительного расположения тел системы, поскольку последние могут то приходить в контакт друг с другом, то выходить из него. Определение координат точек контакта тел позволит при моделировании динамики определить место и направление приложения нормальной реакции, определение кратчайшего расстояния между телами – обоснованно задать величину шага интегрирования.

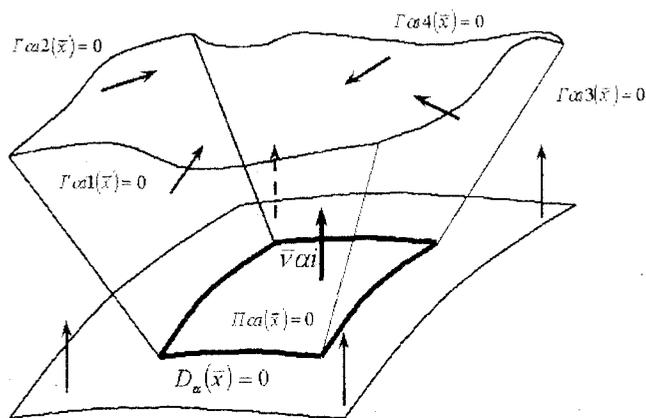
В статье продолжается тема, начатая в работе [1]. По-прежнему будем рассматривать систему из двух тел α и β , положение которых в пространстве определяется относительно неподвижной декартовой (глобальной) системы координат.

Поверхность S каждого тела представляется в виде конечного множества элементов $\vartheta \in V \cup E \cup F$: вершин $v \in V$, ребер $e \in E$ и граней $f \in F$, уравнения которых записываются в неявной и параметрической формах. Для определения относительного положения тел поверхность одного из них, например α , удобно представить в виде множества элементов $S_\alpha = V_\alpha \cup F_\alpha \cup E_\alpha$, заданных уравнениями в неявной форме, а поверхность S_β тела β в виде множества точек пространства $\{\bar{x}_\beta\} \in S_\beta$, где \bar{x}_β – радиус-вектор некоторой точки поверхности в

глобальной системе координат. В этом случае поставленную задачу можно решить на основе оценки расстояний ρ между парами объектов:

$$\rho(\mathcal{E}_\alpha, \bar{x}_\beta) \text{ для всех } \mathcal{E}_\alpha \in S_\alpha \text{ и } \bar{x}_\beta \in S_\beta. \quad (1)$$

Очевидно, что некоторые из пар (1) можно не рассматривать, так как оценка ρ для них не имеет смысла. Во избежание лишних вычислений каждому элементу \mathcal{E}_α ставится в соответствие система ограничений-неравенств (рисунок). Грань представляет собой выпуклую порцию некоторой элементарной поверхности с единичной нормалью \bar{V} , направленной во внешнее, по отношению к ограничиваемому ею телу, пространство. На рисунке представлена схема i -ой грани α -го тела, описываемой уравнением $\Pi\alpha i(\bar{x})=0$. Границами $\Gamma\alpha ik(\bar{x}) \geq 0, k = 1, \dots, 4$, ортогональными к граням и проходящими через ее края, выделяется область внешнего пространства, в которой расстояние до некоторой точки \bar{x}_β должно определяться по нормали к рассматриваемой грани. Поверхность $D_\alpha(\bar{x})=0$ определяет «глубину» действия порции-ограничения $\Pi\alpha i(\bar{x}) \geq 0$ и ее грани.



Дополнительно к ограничениям, рассмотренным выше, с точки зрения вычислительной эффективности целесообразно ввести еще одно, которое ограничивало бы расстояние от поверхности тела α , на котором следует проверять возможность контакта между рассматриваемыми телами. Для этого тело α можно целиком поместить внутри замкнутой выпуклой поверхности $H_\alpha(\bar{X})$ и полагать, что расстояние $\rho(\Pi\alpha i, \bar{x}_\beta)$ следует оценивать, если выполняется система неравенств (расширенная по сравнению с [1]):

$$\begin{aligned} \Gamma\alpha ik(\bar{x}_\beta) &\geq 0, \quad k = 1, \dots, 4, \\ D_\alpha(\bar{x}_\beta) &\geq 0, \\ H_\alpha(\bar{x}_\beta) &\geq 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Пусть теперь тела α и β помещены в сферы радиусов r_α и r_β , координаты центров сфер совпадают с координатами центров масс тел $\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta$. Тогда использовать алгоритм оценки расстояний, предложенный в [1], следует только в случае нарушения неравенства:

$$\|\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta\| - r_\alpha - r_\beta \geq 0. \quad (3)$$

В некоторых случаях, например для протяженных тел, может быть в качестве объемлющего тела выгоднее использовать эллипсоид.

Библиографический список

1. Никольский В.В., Хуторной С.С. Способ оценки расстояний между телами, ограниченными составными поверхностями // Известия ТулГУ. Серия Проблемы специального машиностроения. – Тула. – Вып.4. – (ч.1). – 2001. – С. 304-306.

Никольский В.В., канд. техн. наук, доцент, докторант кафедры «Расчет и проектирование автоматических машин (РиПАМ)

Смирнов Ю.П., док. техн. наук, профессор кафедры «Расчет и проектирование автоматических машин» (РиПАМ)

(Тульский государственный университет)

г.Тула, тел. (0872) 351869; e-mail: spira@uic.tula.ru

ОБ ОПТИМАЛЬНОМ ВЗАИМНОМ РАЗМЕЩЕНИИ ЦАПФ И ПОДВИЖНОГО КОРОБА ОРУЖИЯ

Показано, что усилия в элементах подъемного механизма и мощность его привода минимальны при пересечении оси цапф с траекторией центра масс подвижного короба оружия. Вместе с тем снижению усилий и мощности способствует приближение направляющих плоскостей короба к центру масс (оси цапф).

Постановка задачи. При стрельбе из стрелковой или артиллерийской системы возникают очень большие силы давления порохового газа, которые как-то передаются установке. Для уменьшения усилий, действующих на установку, коробу оружия предоставляется возможность откатываться в направлении оси канала ствола. При этом максимумы усилий, действующих на установку, снижаются в десятки раз. Тем не менее, весьма значительные силы нагружают элементы подъемного механизма и привод подъема. Отсюда возникает задача определения усилия на зубе сектора подъемного механизма. Это усилие зависит от ряда параметров, характеризующих комплекс оружие-установка.

Решение. Рассматриваемая система состоит из двух тел: короба оружия и люльки (рисунки 1-3). К коробу прикладываются сила давления порохового газа P_T и усилие пружины амортизатора R . Обе эти силы считаются известными. Кроме того, в направляющих люльки при взаимодействии короба с люлькой развиваются нормальные реакции и силы трения. Люлька с коробом удерживается на поворотной части установки с помощью цапф и зубчатого сектора, находящегося в зацеплении с выходной шестерней редуктора подъемного механизма, корпус которого закреплен на поворотной части установки.

Для упрощения решения принимается ряд допущений:

- 1) тела системы оружие-установка абсолютно твердые;
- 2) активные силы и реакции связей, действующие в комплексе оружие-установка, представляются сосредоточенными;
- 3) имеет место статическая определимость реакций связей;
- 4) трение в шарнирах не учитывается;
- 5) система сил считается плоской.

Таким образом, расчетная схема сил является плоской системой сосредоточенных сил.

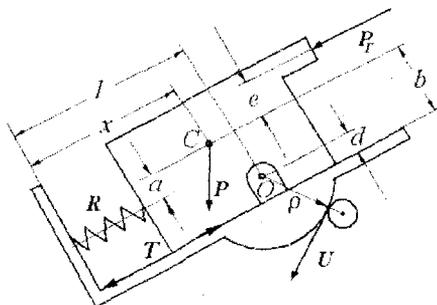


Рис. 1. Схема системы короб-люлька

В соответствии с принципом освобождаемости от связей система мысленно расчленяется на части, и отдельно рассматриваются движение короба и равновесие люльки. При этом наряду с задаваемыми силами к телам прикладываются и реакции отбрасываемых связей. К последним относятся реакции N_1 и N_2 в угловых точках короба, сила трения T в направляющих и реакция U в зацеплении подъемного механизма.

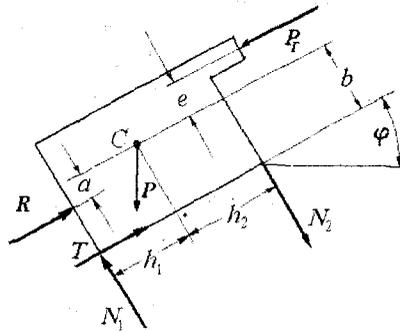


Рис. 2. Расчетная схема сил, приложенных к коробу

Из общих теорем динамики для короба следуют уравнения

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= P_f - R - T + mg \sin \varphi; \\ N_1 - N_2 - mg \cos \varphi &= 0; \\ P_f e + Ra + Tb - N_1 h_1 - N_2 h_2 &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь m – масса короба, g – ускорение свободного падения, φ – угол возвышения оружия, P_f – сила давления порохового газа, R – усилие амортизации отката, T – сила трения в направляющих люльки, e – плечо силы давления относительно центра масс короба, a – плечо силы амортизации R относительно центра масс короба, b – эксцентриситет направляющих люльки, h_1, h_2 – плечи нормальных реакций, f – коэффициент трения в направляющих.

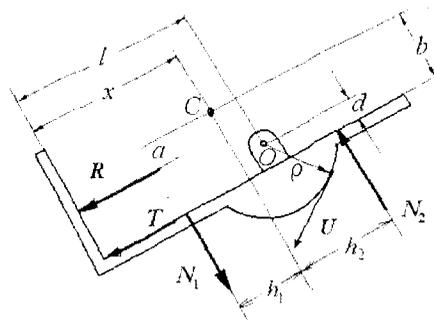


Рис. 3. Расчетная схема сил, приложенных к люльке

Рассмотрим теперь равновесие люльки под действием приложенных к ней сил. В качестве условия равновесия здесь проще всего записать условие равенства нулю моментов всех сил вокруг оси цапф люльки

$$R(b - d - a) - Td + N_1(l - x + h_1) - N_2(l - x - h_2) - U\rho = 0. \quad (2)$$

Здесь ρ – радиус зацепления, x – координата центра масс короба.

Сложив уравнение моментов системы (1) с уравнением (2), получим

$$P_f e + (R + T)(b - d) + (N_1 - N_2)(l - x) - U\rho = 0.$$

Учитывая, что $N_1 - N_2 = mg \cos \varphi$, имеем

$$U = \frac{P_f e + (R + T)(b - d) + (l - x)mg \cos \varphi}{\rho} \quad (3)$$

Анализ решения. Формула (3) дает решение поставленной задачи. Она показывает, что реакция на зубе сектора подъемного механизма зависит как от внешних, так и от внутренних сил, действующих в системе короб-люлька. Внешние силы – это P_f и $mg \cos \varphi$ (составляющая силы веса короба в направлении нормали к направляющим люльки), а внутренние – это R и T .

Момент внешней силы $P_f e$ является известной функцией времени и действует очень короткое время. Момент составляющей веса действует постоянно и зависит от положения короба x . Моменты от внутренних сил R и T действуют во время движений короба и зависят от взаимного расположения оси цапф и траектории центра масс короба. Подчеркнем, что моменты всех этих сил так или иначе связаны с положением центра масс короба.

Из формулы (3) следует, что минимум окружной реакции U достигается при $b=d$. Это означает, что ось цапф и траектория центра масс подвижного короба должны пересекаться (под прямым углом, конечно), чтобы нагрузка на привод подъема была минимальной. Интересно отметить при этом, что величина U не зависит от расположения амортизатора и направляющих, поскольку плечи a и b не входят в формулу

$$U = \frac{P_1 \cdot e + (l - x)mg \cos \varphi}{\rho} \quad (4)$$

Положив эксцентриситет внешней силы равным нулю $e=0$, получим

$$U = \frac{(l - x)mg \cos \varphi}{\rho} \quad (5)$$

Величина U здесь вызвана только компонентой веса короба, нормальной к направляющим люльки.

Обратим внимание на то, что плечи a и b не входят в формулы (4),(5). Это значит, что изменение положения линии действия силы R не изменяет реакции U на зубе сектора механизма подъема.

Формулы (3)-(5) справедливы, если пренебрегать трением в цапфе. При учете трения в цапфе минимум усилия U будет достигнут, если $a=0$, $b=0$ и $e=0$. Это видно из формул для силы трения T и нормальных реакций N_1 и N_2

$$N_1 = \frac{P_1 \cdot e + Ra + (h_2 - fb)mg \cos \varphi}{h_1 + h_2 - 2fb}; \quad N_2 = \frac{P_1 \cdot e + Ra - (h_1 - fb)mg \cos \varphi}{h_1 + h_2 - 2fb};$$

$$T = f(|N_1| + |N_2|).$$

Отсюда следуют ясные **рекомендации конструкторам**: для снижения нагрузки на привод подъема и уменьшения износа направляющих короба следует стремиться к тому, чтобы ось цапф проходила через траекторию центра масс подвижного короба, эксцентриситеты сил (a , e) были как можно меньше, направляющие поверхности короба в люльке были как можно ближе к центру масс, продольные размеры короба (h_1+h_2) были по возможности больше.

Замечание. Формулы (1) и (2) записаны в предположении перекоса короба влево при совпадении направляющих поверхностей. Более общие формы записи уравнений, учитывающие различные варианты контакта в поступательной паре, приведены в [1-4].

Библиографический список

1. Никольский В.В., Смирнов Ю.П. Динамика систем с многовариантными моделями контактного взаимодействия трущихся твердых тел // Изв. АН СССР. МГТ. – 1990. – № 2. – С. 51-59.
2. Смирнов Ю.П. О многовариантном представлении уравнения Пугачева-Бравина // Изв. ТулГУ. Серия «Проблемы специального машиностроения». – Вып. 1. – 1997. – С. 171-176.
3. Смирнов Ю.П. Проектирование амортизаторов и выбор основных динамических параметров автоматических машин: Учебн. пособие. Тула: Издание ТулГУ, 1999. – 115 с.
4. Smirnov Y.P. Topmost Speed Effect and Some Other Frictional Effects in a Reciprocal Joint // Journal of Theoretical and Applied Mechanics. – Bulgarian Academy of Sciences. – 1996. – №1. – P. 51-56.

УДК 539.3

Горбунов В.В., канд. техн. наук, доцент кафедры «Газовая динамика»,
зам. декана факультета «Механика и системы управления»
(Тулльский государственный университет)
г. Тула, тел. (0872) 353387, 350550; e-mail: gvv@uic.tula.ru

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВЕЛИЧИНЫ ПУЛЕИЗВЛЕКАЮЩЕГО УСИЛИЯ

Предложена математическая модель расчета величины пулеизвлекающего усилия современных патронов стрелково-пушечного оружия. Методика позволяет вести расчет для различных вариантов крепления пули в дульце гильзы с учетом индивидуальных особенностей, как в статических условиях, так и в процессе выстрела.

Одним из требований к патронам стрелкового оружия является прочное крепление пули в дульце гильзы, исключающее ее выпадание при стрельбе из скорострельных автоматических образцов оружия. Необходимая

прочность крепления достигается кернением, завальцовкой или обжимом дульца гильзы в кольцевую канавку. В ряде случаев, например у большинства пистолетных патронов, пуля не подвергается специальному креплению и достаточно надежно удерживается силами трения, возникающими при посадке ее в дульце гильзы с натягом [1]. Различные варианты крепления пули в дульце гильзы показаны на рис. 1.

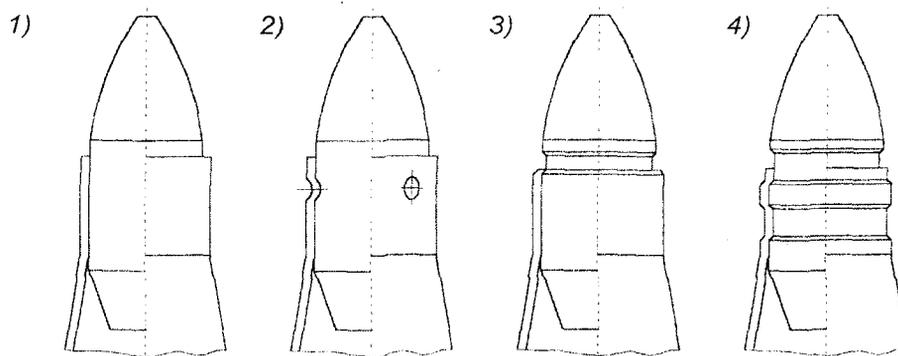


Рис.1. Типовые варианты крепления пули в дульце гильзы:

1 - посадка с натягом; 2 - крепление кернением;
3 - крепление завальцовкой; 4 - крепление закаткой в канавки

Прочность крепления пули характеризуется величиной пулеизвлекающего усилия (усилия распатрирования), т. е. усилия, которое нужно приложить для извлечения пули из дульца гильзы. Для патронов одной конструкции данный параметр может меняться в широких пределах.

Изменение усилия распатрирования оказывает влияние на процесс нарастания давления в канале ствола, а, следовательно, на максимальное давление в стволе и начальную скорость пули. Разброс усилия распатрирования вызывает разброс начальной скорости пули и связанное с ним рассеивание при стрельбе.

Расчет усилия распатрирования будем проводить в рамках следующих допущений:

- пуля является абсолютно жестким телом, то есть в процессе взаимодействия происходят только деформации гильзы;
- тепловые эффекты в гильзе учитываются косвенно, путем изменения механических характеристик материалов;
- продольная ось пули совпадает с продольной осью дульца гильзы.

Введение первого допущения вполне обосновано. Действительно, радиальная жесткость пули значительно больше радиальной жесткости гильзы, представляющей собой тонкостенную оболочку. При визуальном осмотре пуль, извлеченных из патрона, на их поверхности также не обнаруживается следов остаточных деформаций, возникающих в результате взаимодействия с гильзой. Второе допущение несколько противоречит истине, однако, при проведении сравнительных расчетов оно вносит систематическую погрешность, что вполне приемлемо. Последнее допущение будет сказываться при расчетах условий вхождения пули в нарезы канала ствола и практически не влияет на расчетные значения пулеизвлекающего усилия.

Анализ различных конструкций патронов показывает, что для всех вариантов крепления пули в дульце гильзы, пулеизвлекающее усилие F_p можно разложить на три составляющие:

$$F_p = F_o + F_k + F_n,$$

где F_o – сила трения, обусловленная остаточными контактными напряжениями, возникающими после обжатия или обкатки канавок в процессе сборки патрона;

F_k – сила сопротивления, возникающая на скатах канавки при выдвигании пули из дульца гильзы;

F_n – сила трения, обусловленная контактными напряжениями, возникающими при запрессовке пули в дульце гильзы с натягом.

Силу сопротивления, обусловленную остаточными контактными напряжениями, можно оценить, зная особенности процесса сборки патрона. Данная составляющая зависит от различных параметров (интенсивности деформаций материала оболочки при сборке, температурного режима и т.д.) и предположительно может меняться в незначительных пределах. В связи с отсутствием данных по режимам сборки данную составляющую при расчетах учитывать не будем. Следует заметить, что данная составляющая уменьшается в связи с релаксацией напряжений в процессе хранения патронов и неучет ее при расчетах не вносит значительных погрешно-

стей.

Для определения силы сопротивления движению на скатах канавок рассмотрим процесс раздачи тонкостенной оболочки конусной поверхностью. Усилие раздачи можно определить, воспользовавшись формулой, предложенной для процессов раздачи тонкостенных труб волочением [2]:

$$F_k = \sigma_n S,$$

где S – площадь поперечного сечения дульца гильзы в рассматриваемом сечении;

σ_n – суммарные напряжения, возникающие в конусе раздачи и в цилиндрической части оболочки после раздачи:

$$\sigma_n = \beta P_T \left[\left(\frac{R_K}{R_H} \right)^\varepsilon - 1 \right] + \sigma' \left(\frac{R_K}{R_H} \right)^\varepsilon,$$

где β – поправочный коэффициент ($\beta = 1,1 \dots 1,15$), учитывающий влияние принятых допущений;

P_T – средний предел текучести материала гильзы до и после деформации;

R_K, R_H – радиус срединной поверхности дульца гильзы в рассматриваемом сечении до и после раздачи соответственно;

ε – константа, зависящая от угла конуса раздачи и коэффициента трения:

$$\varepsilon = \frac{\operatorname{tg} \alpha + f}{(1 - f \cdot \operatorname{tg} \alpha) \cdot \operatorname{tg} \alpha},$$

где α – угол конусности ската канавки;

f – коэффициент трения на поверхности контакта;

σ' – напряжения, возникающие при трении в цилиндрической части после раздачи:

$$\sigma' = P_T' [\exp(cf / R_K) \ln \varepsilon - 1],$$

где P_T' – предел текучести дульца гильзы после раздачи;

c – длина цилиндрического участка после раздачи.

Анализ приведенных зависимостей показывает на возможность их применения с некоторыми доработками и в том случае, когда дульце гильзы запрессовано в канавку не полностью, а лишь частично (подобный вариант крепления характерен для малокалиберных снарядов авиационных пушек), что существенно повышает область их использования, в частности, позволяет рассчитывать усилие распатронирования при фиксации кернением.

При соединении пули с дульцем гильзы в процессе сборки патрона возникает некоторый натяг, обусловленный разностью диаметральных размеров и допусками на них. Контактные напряжения, возникающие в результате этого, можно с достаточной точностью определить, воспользовавшись зависимостью для определения параметров прессового соединения тонкостенных колец [3]. Приняв во внимание допущение о жесткости пули, имеем

$$q = 0,5 F h \delta / R^2,$$

где q – контактные напряжения на поверхности;

E – модуль Юнга материала гильзы;

h – толщина стенки дульца гильзы в зоне контакта;

D – величина радиального натяга;

R – радиус срединной поверхности дульца гильзы в зоне контакта.

Составляющую силы сопротивления движению, вызванную данными контактными напряжениями, запишем в виде:

$$F_n = 2\pi f R L_k q,$$

где L_k – длина зоны контакта.

В реальных условиях выталкивание пули из гильзы происходит под действием давления пороховых газов с переменной скоростью. При этом необходимо учитывать увеличение диаметрального размера дульца гильзы, которое будет приводить к уменьшению напряжений на поверхности контакта (и, соответственно, к уменьшению величины усилия распатронирования), а в некоторых случаях и к прорыву пороховых газов. Для учета радиального перемещения дульца под действием внутреннего давления можно использовать следующую зависимость [3]:

$$w = \frac{1}{Eh} \left(pR^2 - \frac{\mu F_x}{2\pi} \right),$$

- где w -- радиальное перемещение дульца гильзы;
 p -- давление пороховых газов;
 F_x -- осевая растягивающая сила, действующая на пулю;
 μ -- коэффициент Пуассона.

Приведенные соотношения могут быть использованы и для расчета усилия распатронирования артиллерийских выстрелов унитарного заряжания.

Библиографический список

1. Кириллов В.М., Сабельников В.М. Патроны стрелкового оружия. -- М.: ЦНИИ информации, 1980. -- 372 с.
2. Альтшуевский А.А. Тяговые усилия при холодном волочении труб. -- М.: Металлургиздат, 1952. -- 144 с.
3. Биргер И.А., Пановко Я.Г. Прочность, устойчивость, колебания. -- М.: Машиностроение, 1968. -- Т.3. -- 542 с.

ФИЗИКА

УДК 539.12; 538.9

*Матюхин С.И., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика»
 (Орловский государственный технический университет)
 г. Орел, тел. (0862) 419889, e-mail: sim@mail.ru*

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЕСТНОГО МЕТОДА

В работе выдвинута идея использования пучков ускоренных частиц в целях внедрения в углеродные наноструктуры ионов, атомов или целых молекул. Сделаны предварительные оценки энергии этих пучков. Рассмотрена общая постановка задачи о взаимодействии ускоренных частиц с фуллеренами, нанотрубками и другими похожими структурами.

1 Введение

Характерной чертой современных технологий является их активное вторжение в мир нанометровых размеров. Стремительное развитие нанотехнологий за рубежом называют наноиндустриальной революцией. И это не преувеличение. Ибо нанотехнологии способны коренным образом преобразовать практически все отрасли науки и техники, способны менять наши взгляды на мир и повлиять на психологию человеческого общества.

Многие из перспективных направлений в нанотехнологиях связываются в последнее время с фуллеренами, нанотрубками и другими похожими структурами [1–6], состоящими из небольшого числа упорядоченных в пространстве атомов. Они привлекательны потому, что их физико-химические свойства, как правило, резко отличаются от объемных свойств макроскопических материалов того же состава. Поэтому такие наноразмерные структуры рассматриваются сегодня как «крупные блоки» для конструирования новых материалов, необычных лекарственных средств, приборов [7, 8]. В этом плане особый интерес представляют интеркалированные наноструктуры, примером которых являются фуллерены и нанотрубки с внедренными в их внутренние полости ионами, атомами или молекулами, а также другие композитные наночастицы.

Исследования показали [3–8], что интеркаляция (т.е. внедрение частиц) может существенно менять механические, электромагнитные и химические свойства наноразмерных структур. Это открывает новые перспективы их использования в прикладной химии, материаловедении и нанoeлектронике. Рассматривая интеркаляцию как своего рода «кристаллоинженерию», можно предположить, что она станет концептуальной основой нанотехнологий, которые призваны заменить исчерпавшие свои возможности микротехнологии.

Известные сегодня способы интеркалирования [5–7] можно условно разделить на три группы: термически экспозиционные, элементо-селективные и электрохимические, при которых интеркаляция осуществляется из жидкой или парогазовой фазы в процессе синтеза наночастиц путем прямой или обменной реакций и в виде иона или ион-радикала при электродной поляризации. Эти способы позволяют получить широкий спектр интеркалатов, но они непригодны для быстрого перестраивания режимов, особенно в мультстадийных комбинациях, вследствие присущих им продолжительности и селективности процессов. Кроме того, в ряде случаев перечисленные способы предполагают дополнительную тепловую нагрузку на материал, которая обусловлена низким давлением пара ряда интеркалирующих компонентов (например, металлов), концентрационным пороговым эффектом интеркалирования или кинетическими затруднениями массопереноса. Указанные недостатки затрудняют использование известных способов интеркалирования в промышленных масштабах и превращают задачу внедрения в наноструктуры атомов, ионов или молекул в центральную проблему наноразмерных технологий.

Решением этой проблемы, на наш взгляд [9, 10], может стать известный и хорошо изученный метод модификации структуры и свойств твердых тел – метод легирования материалов пучками ускоренных частиц [11–15]. Этот метод внедрения примесных атомов (метод ионной имплантации) давно стал традиционным и высокоэффективным способом управления свойствами полупроводников, что, в свою очередь, обеспечило быстрый прогресс полупроводниковой электроники и микроэлектроники. К его преимуществам относятся высокая воспроизводимость, локальность и точность имплантации, а также возможность введения в заданных количествах практически любой примеси. При всем при том он остается вне поля зрения исследователей, работающих в области нанотехнологий. Привлечь их внимание к идее «легирования» наноразмерных структур при помощи ионных, атомных и молекулярных пучков и расширить число известных способов интеркалирования – главная цель настоящей работы.

2 Предварительные оценки

Вследствие того, что с момента открытия фуллеренов, нанотрубок и других углеродных структур основные усилия научного сообщества были направлены на изучение их строения и свойств, а также на изучение свойств структур, модифицированных химическими методами, вопросу взаимодействия с наноразмерными структурами ускоренных частиц не уделялось должного внимания в научной литературе [1–8, 16, 17]. В то же время это взаимодействие вызывает интерес с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки.

Оценки, сделанные с использованием модельных межатомных потенциалов взаимодействия [18] на основе известных данных [3, 4] о строении фуллеренов и нанотрубок, показывают, что для внедрения во внутренние полости углеродных наноструктур атомные частицы должны преодолеть потенциальный барьер, высота V_0 которого не превышает 1 эВ (она зависит от сорта внедряемых атомов):

$$V_0 \approx \frac{3Z_1Z_2e^2}{2\pi\epsilon_0 a} \cdot \exp\left(-\frac{a}{a_F}\right),$$

где Z_1e – заряд ядра внедряемых атомов;

Z_2e – заряд атомного ядра углерода ($Z_2=6$), $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл;

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная;

a – длина углерод-углеродной связи для наночастицы ($a \approx 0.142$ нм);

a_F – эффективная длина экранирования заряда ядер атомными электронами:

$$a_F \approx 0.8853 \cdot a_B \cdot (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^{-2/3},$$

где a_B – боровский радиус, $a_B \approx 0.053$ нм.

В то же время энергия связи атомов углерода в наноструктурах – около 7 эВ на атом, то есть на порядок выше максимальной высоты барьера. Это дает возможность, варьируя энергию пучка, создавать оптимальные условия имплантации (интеркаляции) атомов в углеродные наноструктуры, при которых процессы их разрушения подавлены.

При этом энергия пучка не обязательно должна быть меньше 7 эВ. При взаимодействии частиц с наноструктурами переданная энергия может распределяться между большим количеством (~100) атомов углерода, то есть переходить во внутреннюю энергию всей наночастицы. Кроме того, часть этой энергии может идти на возбуждение поступательных и вращательных степеней свободы наночастиц, так как они удерживаются друг возле друга слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Это позволяет надеяться, что в целях интеркаляции можно будет использовать, не разрушая углеродных структур, более мощные пучки ионов – пучки с энергией порядка 1–10 кэВ. Такие пучки позволят использовать метод ионной имплантации для производства интеркалированных наночастиц в промышленных масштабах.

3 Постановка задачи

Для практического использования пучков ускоренных частиц в целях внедрения в углеродные наноструктуры ионов, атомов или целых молекул необходимо иметь представления о кинетике взаимодействия этих пучков с макроскопическими порциями вещества, состоящего из отдельных наночастиц. Однако для решения

этой сложной проблемы прежде всего следует решить задачу о взаимодействии атомных частиц с уединенными фуллеренами, нанотрубками и другими простыми структурами.

Для решения этой задачи необходимо:

1. Исходя из существующих представлений [18] о межатомных взаимодействиях, построить модельные потенциалы, описывающие в широком диапазоне энергий взаимодействие атомных частиц с фуллеренами, нанотрубками и другими простыми структурами.

2. Изучить механизмы энергообмена между ускоренными частицами и уединенными наноструктурами. При этом необходимо рассмотреть вопрос о взаимодействии атомных частиц с ионной и электронной подсистемами наноразмерных структур и учесть возможность образования структурных дефектов.

3. С учетом различных механизмов энергообмена между ускоренными частицами и уединенными наноструктурами, на основе модельных представлений о потенциале их взаимодействия решить задачу о вероятности проникновения ускоренных частиц в фуллерены, нанотрубки и другие похожие структуры. Решение этой задачи позволит ответить на вопрос об угловом и энергетическом распределении атомных частиц, рассеянных на углеродсодержащих наноструктурах.

4. Найти угловое распределение и распределение по энергиям для атомных частиц, рассеянных на уединенных наноструктурах. Изучить особенности этого рассеяния в зависимости от геометрии и строения углеродных наночастиц, а также от сорта частиц, внедренных в их внутренние полости.

5. Исходя из модельных представлений о межатомных взаимодействиях [18], изучить динамику движения атомных частиц внутри фуллеренов и нанотрубок. Изучить энергетические состояния этих частиц и статистические свойства случайных сил, которые действуют на них внутри наноразмерных структур.

6. Стандартными методами [19-22], на основе представлений о динамике движения атомных частиц построить кинетические уравнения, описывающие перераспределение потока частиц внутри фуллеренов и нанотрубок, и найти их решения. Изучить особенности углового и энергетического распределения атомных частиц при их движении внутри углеродных наноструктур, а также влияние на это распределение их геометрии, структурных дефектов и капсулированных частиц.

7. Решить задачу о вероятности захвата атомных частиц во внутренние полости фуллеренов и нанотрубок. Исследовать влияние на эту вероятность ориентации исходного пучка, его углового и энергетического распределения, а также тех факторов, которые связаны с составом и строением наноразмерных структур.

8. Решить задачу об образовании в нанотрубках и фуллеренах структурных дефектов. Исследовать зависимость вероятности образования структурных дефектов от параметров исходного пучка.

9. На основе решения задачи об угловом и энергетическом распределении атомных частиц внутри углеродных наноструктур, на основе решения задачи о вероятности захвата этих частиц найти угловое и энергетическое распределение частиц, «прошивающих» уединенные фуллерены, нанотрубки и другие похожие структуры. Исследовать влияние на это распределение процессов образования структурных дефектов.

Решение описанных выше задач позволит изучить кинетику элементарных процессов, связанных с взаимодействием ускоренных частиц с макроскопическими порциями вещества, состоящего из углеродных наноструктур. Теория, описывающая эти элементарные процессы, должна стать фундаментом для дальнейших исследований такого взаимодействия.

В ходе этих исследований необходимо:

10. Изучить возможные режимы движения атомных частиц через состоящее из углеродных наноструктур вещество и выработать критерии, позволяющие отнести эти частицы к той или иной фракции (к той или иной группе частиц со сходным режимом движения). Изучить влияние на разделение исходного пучка на фракции качественного и количественного состава смеси, а также геометрии взаимного расположения наночастиц в ней.

11. Исследовать кинетику переходных процессов, связанных с переходом атомной частицы от взаимодействия с одной к преимущественному взаимодействию с другой, соседней наночастицей.

12. Методами химической кинетики [19, 20], на основе результатов исследований переходных процессов описать перераспределение частиц между различными фракциями пучка при его распространении через вещество, состоящее из структурированных наночастиц. При этом с точки зрения приложений важно получить аналитические выражения для эффективной глубины проникновения ускоренных частиц в вещество, для эффективной функции углового и энергетического распределения частиц (в зависимости от глубины проникновения), для эффективной и интегральной вероятности захвата частиц во внутренние полости углеродных наноструктур, а также для интегральной вероятности образования структурных дефектов.

4 Заключение

Одним из наиболее привлекательных направлений использования метода ионного легирования угле-

родных наноструктур является наноэлектроника. Малые размеры, возможность при синтезе получать необходимую электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность делают углеродные наноструктуры весьма желанным материалом для производства рабочих элементов функциональных схем. Поэтому в настоящее время усилия ученых направлены [4–8] на разработку технологии получения фуллеренов и нанотрубок, заполненных проводящим или сверхпроводящим материалом.

Итогом решения этой проблемы стало бы создание токопроводящих соединений, которые позволят перейти к производству наноэлектронных приборов, размеры которых будут на один или два порядка меньше ныне существующих. Таким решением может стать метод имплантации частиц при помощи ионных пучков, который хорошо зарекомендовал себя в микроэлектронике.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №03-03-96488).

Библиографический список

1. Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства. // Успехи химии. – 1993. – Т.62. – №5. – С. 455.
2. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены. // УФН. – 1998. – Т.168. – №3. – С. 323.
3. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. // УФН. – 1995. – Т.165. – №9. – С. 977.
4. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. // УФН. – 1997. – Т.167. – №9. – С. 945.
5. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов. // УФН. – 1997. – Т.167. – №7. – С. 751.
6. Елецкий А.В. Эндоздральные структуры. // УФН. – 2000. – Т.170. – №2. – С. 113.
7. Science and Application of Nanotubes // Eds. D.Tomanek and R.J.Fnbody. – N.Y. – 2000.
8. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: Материалы для компьютеров XXI века. // Природа. – 2000. – №11.
9. Рожков В.В., Матюхин С.И. Использование каналирования для ионной имплантации атомных частиц в углеродные наноструктуры // Труды XV Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. – Алушта, Украина. – 2002. – С. 277.
10. Матюхин С.И. Ионная имплантация как метод внедрения атомных частиц в углеродные наноструктуры // Тез. докл. Междунар. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. – Кисловодск, Россия. – 2002. – С. 77.
11. Броддай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. – М.: Мир, 1985.
12. Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников. – М.: Мир, 1970.
13. Гурович Б.А., Долгий Д.И., Кулешова Е.А., Велихов Е.П., Ольшанский Е.Д., Домантовский А.Г., Аронзон Б.А., Мейлихов Е.З. Управляемая трансформация электрических, магнитных и оптических свойств материалов ионными пучками. // УФН. – 2001. – Т.171. – №1. – С. 105.
14. Вавилов В.С., Челябинский А.Р., Ионная имплантация примесей в монокристаллы кремния: эффективность метода и радиационные нарушения. // УФН. – 1995. – Т.165. – №3. – С. 347.
15. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц. // УФН. – 1999. – Т.169. – №11. – С. 1243.
16. Бахтизин Р.З., Хашицуме Т., Вонг Щ.-Д., Сакурай Т. Сканирующая туннельная микроскопия фуллеренов на поверхности металлов и полупроводников. // УФН. – 1997. – Т.167. – №3. – С. 289.
17. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах. // УФН. – 1998. – Т.168. – №11. – С. 1195.
18. Дедков Г.В. Межатомные потенциалы взаимодействия в радиационной физике. // УФН. – 1995. – Т.165. – №8. – С. 919.
19. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. – М.: Мир, 1986.
20. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. – М.: Высшая школа, 1990.
21. Рожков В.В. Эффекты, индуцируемые коллективными коррелированными взаимодействиями заряженных частиц с твердым телом. // Дис. докт. ф.-м. наук. – Харьков, 1988.
22. Матюхин С.И. Стохастическая теория каналирования быстрых частиц в монокристаллах. // Дис. канд. ф.-м. наук. – Москва, 1997.

УДК 539.12; 538.9

Матюхин С.И., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика»
(Орловский государственный технический университет)
г.Орел, тел. (0862) 419889, e-mail: sim@mail.ru
Гришина С. Ю., ассистент кафедры «Физика»
(Орловский государственный аграрный университет)

ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ДВИЖЕНИЯ УСКОРЕННЫХ ЧАСТИЦ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

В работе рассмотрены особенности взаимодействия ускоренных частиц с углеродными нанотрубками. Основное внимание уделяется ориентированному движению частиц, для расчета характеристик которого используется известное из теории каналирования понятие непрерывного потенциала. Рассмотрены условия применимости сделанного приближения, с учетом сил электронного торможения получены и проанализированы численные решения уравнений движения частиц внутри нанотрубок.

1 Введение

В настоящее время, благодаря тому, что их физико-химические свойства, как правило, разительно отличаются от объемных свойств макроскопических материалов того же состава, многие из перспективных направлений в нанотехнологии связываются с фуллеренами, нанотрубками и другими похожими структурами [1-5]. Такие структуры рассматриваются сегодня как «крупные блоки» для конструирования новых материалов, необычных лекарственных средств и приборов. При этом особый интерес вызывают эндодральные структуры [3-5], примером которых являются фуллерены и нанотрубки с внедренными в их внутренние полости ионами, атомами или молекулами.

Исследования показали [3-5], что интеркаляция (внедрение частиц) может существенно менять механические, электромагнитные и химические свойства углеродных структур. Это открывает новые перспективы их использования в прикладной химии, материаловедении и наноэлектронике. Рассматривая интеркаляцию как своего рода «кристаллоинженерию», можно предположить, что она станет концептуальной основой нанотехнологий, которые призваны заменить исчерпавшие свои возможности микротехнологии.

Известные сегодня способы [3-5] интеркалирования углеродных структур основаны на внедрении частиц из парогазовой фазы в процессе синтеза наночастиц. Эти способы позволяют получить широкий спектр эндодралов, но они непригодны для быстрого перестраивания режимов, особенно в мультстадийных комбинациях, и характеризуются низкой производительностью. Кроме того, в ряде случаев эти способы предполагают дополнительную тепловую нагрузку на материал, которая обусловлена низким давлением пара ряда интеркалирующих компонентов (например, металлов), концентрационным пороговым эффектом интеркалирования или кинетическими затруднениями массопереноса. Указанные недостатки затрудняют использование известных способов интеркалирования в промышленных масштабах и превращают задачу внедрения в углеродные наноструктуры атомов, ионов или молекул в центральную проблему наноразмерных технологий.

Решением этой проблемы, на наш взгляд [6, 7], может стать известный и хорошо изученный метод модификации структуры и свойств твердых тел – метод легирования материалов пучками ускоренных частиц. Этот метод внедрения примесных атомов (метод ионной имплантации) давно стал традиционным и высокоэффективным способом управления свойствами полупроводников, что, в свою очередь, обеспечило быстрый прогресс полупроводниковой электроники и микроэлектроники. К его преимуществам относятся высокая воспроизводимость, локальность и точность имплантации, а также возможность введения в заданных количествах практически любой примеси. При всем при том ему уделяется слишком мало внимания со стороны исследователей, работающих в области нанотехнологий.

Вследствие того, что с момента открытия фуллеренов, нанотрубок и других наночастиц основные усилия научного сообщества были направлены на изучение их строения и свойств, а также на изучение свойств структур, модифицированных химическими методами, теории взаимодействия с наноразмерными структурами пучков ускоренных частиц до сих пор не существует. Более того, сами процессы взаимодействия с наночастицами ионных, атомных и молекулярных пучков в настоящее время являются слабоизученными. Вследствие этого они вызывают интерес с точки зрения как прикладной, так и фундаментальной науки.

В настоящей работе рассматриваются особенности взаимодействия ускоренных частиц с углеродными нанотрубками. Основное внимание уделяется ориентированному движению частиц, для расчета характеристик которого используется известное из теории каналирования понятие непрерывного потенциала [8, 9]. Рассмотрены

ны условия применимости сделанного приближения, с учетом сил электронного торможения получены и проанализированы численные решения уравнений движения частиц внутри нанотрубок.

2 Потенциал взаимодействия частиц со стенками нанотрубки

Идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость (рис. 1), т.е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода [1-5]. Нанотрубка обычно заканчивается полусферической головкой, содержащей наряду с правильными шестиугольниками по шесть правильных пятиугольников. Длина таких образований достигает десятков микрон и на несколько порядков превышает их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких десятков нанометров.

Взаимодействие с нанотрубками ускоренных частиц, движущихся под большими углами к их оси, по видимому, не будет отличаться от взаимодействия частиц с аморфным веществом, поэтому оно представляется менее интересным и не рассматривается в настоящей работе. Иное дело – взаимодействие с нанотрубками быстрых частиц, движущихся под малыми углами к их оси.

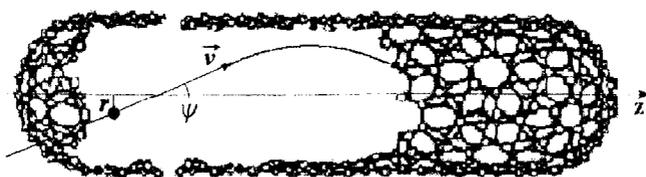


Рис.1. Коллективные коррелированные столкновения имплантированной частицы с углеродными атомами нанотрубки при $\psi \ll \psi_c$

В том случае, когда угол ψ между направлением скорости таких частиц и осью нанотрубок (рис. 1) будет меньше некоторого критического угла ψ_c , атомные частицы, двигаясь внутри нанотрубок, будут испытывать коллективные коррелированные столкновения с углеродными атомами стенок. Поэтому взаимодействие частиц с этими стенками может быть описано непрерывным потенциалом

$$U(r, z) = \frac{N}{2\pi L} \int_0^{2\pi} \int_0^L V \left(\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \varphi + (z - z')^2} \right) \cdot d\varphi \cdot dz', \quad (1)$$

где r – расстояние, отсчитываемое от оси нанотрубки;

$V(x)$ – межатомный потенциал взаимодействия;

R – радиус нанотрубки;

L – ее длина;

N – число атомов углерода на боковой поверхности нанотрубки;

$$N \approx \frac{8\pi RL}{3\sqrt{3}a^2}, \quad (2)$$

где a – расстояние между соседними атомами нанотрубки ($a \approx 0,142$ нм).

Усредненный потенциал (1) является функцией глубины z проникновения частиц в нанотрубку. Однако, учитывая тот факт [9, 10], что радиус экранирования a_{TF} межатомного потенциала $V(x)$ много меньше длины L нанотрубки, красными эффектами в выражении (1) можно пренебречь, тогда непрерывный потенциал нанотрубки будет иметь вид:

$$U(r) \approx \frac{4R}{3\sqrt{3}a^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_z^z dz' \cdot V \left(\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \varphi + z'^2} \right). \quad (3)$$

Кроме того, так как $a_{TF} < a \ll R$, при рассмотрении взаимодействия частиц со стенками нанотрубки можно пренебречь кривизной их поверхности. Тогда движение частиц в полости нанотрубки можно рассматривать как движение между двумя параллельными атомными плоскостями, расположенными на расстоянии $r = R$ от оси нанотрубки. При этом потенциал (3) взаимодействия частиц со стенками нанотрубки будет совпадать с потенциалом атомной плоскости:

$$U(r) \approx \frac{4}{3\sqrt{3}a^2} \int_0^{2\pi} V \left(\sqrt{(R - r)^2 + \rho^2} \right) \cdot \rho \cdot d\rho. \quad (4)$$

Для межатомного потенциала Линдхарда [8-10] непрерывный потенциал атомной плоскости (4) имеет вид:

$$U(r) \approx \frac{8\pi Z_1 Z_2 e^2}{3\sqrt{3}a^2} \cdot \left(\sqrt{(R-r)^2 + 3a_{TF}^2} - (R-r) \right), \quad (5)$$

где радиус экранирования

$$a_{TF} \approx 0,89 a_B (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}, \quad (6)$$

a_B – борковский радиус.

Для межатомного потенциала Мольер [9-10] интегрирование (4) приводит к следующему выражению для непрерывного потенциала плоскости:

$$U(r) \approx \frac{8\pi Z_1 Z_2 e^2 a_{TF}}{3\sqrt{3}a^2} \cdot \sum_{i=1}^3 \frac{c_i}{\beta_i} \exp\left(-\beta_i \frac{R-r}{a_{TF}}\right), \quad (7)$$

где $c_i = (0,1; 0,55; 0,35)$, $\beta_i = (6; 1,2; 0,3)$.

Ориентированное движение частиц в потенциальном поле (3) вполне уместно назвать режимом каналирования [8, 9]. Такое движение характеризуется тем, что близкие столкновения частиц с атомами углерода будут сильно подавлены, а, следовательно, будут подавлены и процессы разрушения нанотрубок.

Величина критического угла ψ_c каналирования частиц в нанотрубках определяется выражением

$$\psi_c \approx \sqrt{\frac{8\pi Z_1 Z_2 e^2 a_{TF}}{3\sqrt{3}a^2 E}}, \quad (8)$$

где E – энергия частиц. Для протонов с энергией 1 кэВ $\psi_c \approx 11^\circ$.

3 Уравнения движения частиц

Оценки, сделанные с использованием модельных межатомных потенциалов взаимодействия [9, 10] на основе известных данных [1-5] о строении нанотрубок, показывают, что для внедрения в их внутренние полости атомные частицы должны преодолеть потенциальный барьер, высота которого определяется выражением:

$$U_0 \approx \frac{6Z_1 Z_2 e^2}{a} \cdot \sum_{i=1}^3 c_i \exp\left(-\beta_i \frac{a}{a_{TF}}\right). \quad (9)$$

Эта высота зависит от сорта внедряемых атомов, но не превышает 100 эВ (для протонов $U_0 \approx 16$ эВ). Поскольку дебройлевская длина волны атомных частиц при таких энергиях много меньше размеров нанотрубки (для протонов эта величина порядка 10^{-2} нм), для описания их ориентированного движения будут применимы законы классической механики.

С учетом сил торможения на электронах углеродных атомов уравнения движения частиц внутри нанотрубки будут иметь вид:

$$\begin{cases} \ddot{r} = -\frac{1}{m} \frac{dU(r)}{dr} - \frac{1}{m} \left(\frac{dE}{dz} \right)_e \frac{v_r}{v}, \\ \ddot{z} = -\frac{1}{m} \left(\frac{dE}{dz} \right)_e \frac{v_z}{v}, \end{cases} \quad (10)$$

где m – масса имплантированной частицы;

v_r – скорость ее радиального движения;

v – скорость движения частицы вдоль оси нанотрубки;

$v = \sqrt{v_r^2 + v_z^2}$ – ее полная скорость;

$\left(\frac{dE}{dz} \right)_e$ – энергетические потери частицы, обусловленные ее рассеянием на электронах нанотрубки.

В области $v > v_B Z_{1,2}^{2/3}$, соответствующей высоким энергиям частиц (v_B – боровская скорость), их потери энергии определяются [9] формулой Бете-Блоха:

$$\left(\frac{dE}{dz} \right)_e = \frac{4\pi Z_1 e^4}{m v^2} n_e(r) \cdot \ln\left(\frac{2mv^2}{I}\right), \quad (11)$$

где I – средняя энергия ионизации атомов мишени ($I \approx 11,26$ эВ);

$n_e(r)$ – локальная плотность электронов внутри нанотрубки.

В области низких энергий, когда частицы обладают скоростью $v < v_B Z_{1,2}^{2/3}$, их потери энергии можно рассчитывать [9] по формуле Линдхарда:

$$\left(\frac{dE}{dz} \right)_e = 8\pi \xi e^2 a_B n_e(r) \cdot \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \cdot \frac{v}{v_B}, \quad (12)$$

где $\xi = 1 \div 2$ – подгоночный параметр.

4 Траектория движения частиц внутри нанотрубки

Уравнения движения (10) могут быть решены только численно. При этом заранее очевидно, что, двигаясь внутри нанотрубки, частицы будут совершать затухающие колебания с периодом

$$T \approx 4 \sqrt{\frac{m}{2}} \cdot \int_0^{r_{\max}} \frac{dr}{\sqrt{E_0 \psi_0^2 + U(r_0) - U(r)}}, \tag{13}$$

где E_0 – начальная энергия частиц;

ψ_0 – начальный угол влета частиц по отношению к оси нанотрубки;

r_0 – радиальная координата начальной точки влета частицы в нанотрубку;

r_{\max} – максимальное отклонение частицы от оси нанотрубки, которое является корнем уравнения

$$E_0 \psi_0^2 + U(r_0) - U(r_{\max}) = 0. \tag{14}$$

Численное решение уравнений (10), полученное для протонов с энергией 1 кэВ с учетом их энергетических потерь (12) при рассеянии на электронах нанотрубки, представлено на рисунках 2 – 5.

Расчеты производились для «armchair»-нанотрубок [2] длиной $L = 50$ мкм с радиусом $R = 0,678$ нм. Считалось, что начальный угол между направлением скорости частиц и осью нанотрубок $\psi_0 = 0$, а радиальная координата начальной точки влета частицы в нанотрубку $r_0 = 0,5R$. Период колебаний (13) таких частиц в полости нанотрубки $T \approx 1,15 \cdot 10^{-4}$ нс и примерно в тысячу раз меньше характерного пролетного времени L/v_0 (v_0 – начальная скорость частиц). В качестве потенциала взаимодействия частиц со стенками нанотрубки использовался непрерывный потенциал атомной плоскости, определяемый выражениями (5) и (6).

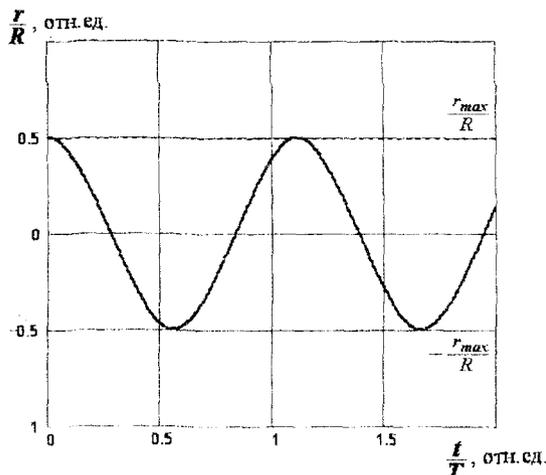


Рис.2. График временной зависимости расстояния r от оси нанотрубки до имплантированной частицы при $t \leq 2T$

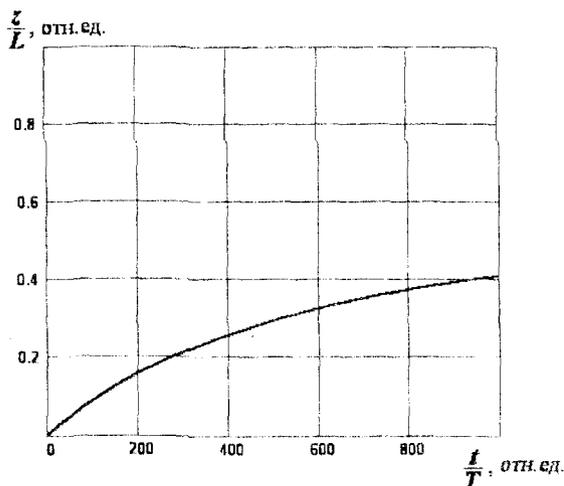


Рис.3. График временной зависимости глубины z проникновения имплантированной частицы в нанотрубку

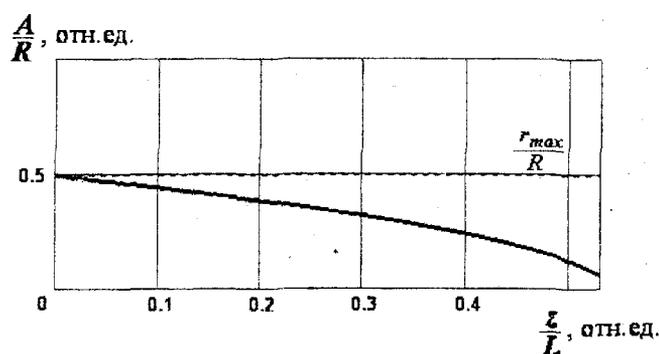


Рис.4. График зависимости амплитуды A поперечных колебаний частицы от глубины z проникновения в углеродную нанотрубку

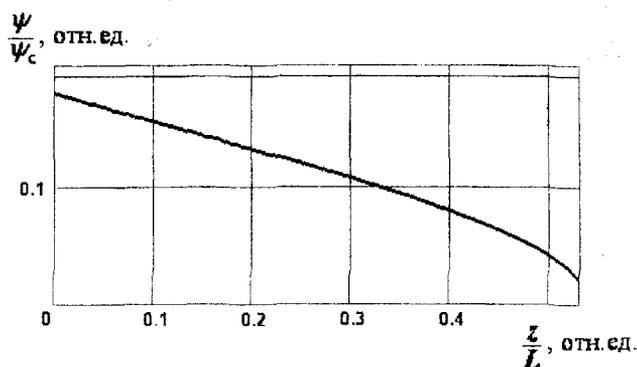


Рис.5. График зависимости угла ψ между направлением скорости имплантированной частицы и осью нанотрубки от глубины z проникновения в нанотрубку

5 Заключение

Проведенное в настоящей работе численное решение уравнений движения атомных частиц, внедряемых в углеродные нанотрубки под углами, меньшими критического угла ψ_c (8), показывает, что такое ориентированное движение вполне уместно (рис. 5) назвать режимом каналирования [8, 9], а для его описания можно использовать известное из теории каналирования понятие непрерывного потенциала (1) – (7).

При движении в режиме каналирования частицы совершают затухающие колебания (рис. 2 и 4) с периодом T , значение которого можно оценить по формуле (13). При этом близкие столкновения частиц с атомами углерода будут сильно подавлены, а следовательно, будут подавлены и процессы разрушения нанотрубок.

Расчеты показывают (рис. 3 и 4), что при каналировании положительных атомных частиц, скорости которых $v < v_{B1,2} Z_{1,2}^{2/3}$ (кэВ-ные пучки), может быть реализован такой режим движения, когда частицы, рассеиваясь на электронах, теряют энергию быстрее, нежели вылетают из нанотрубки (каналирование со «стопом»). Таким образом, варьируя энергию пучка, можно создавать [6, 7] оптимальные условия для ионной имплантации частиц в углеродные наноструктуры, что открывает широкие перспективы использования ионных пучков для промышленного производства интеркалированных наночастиц.

Реализация режима каналирования со «стопом» зависит от соотношения между такими параметрами, как начальная энергия частиц E_0 , начальная координата r_0 точки влета частиц в нанотрубку и длина L нанотрубки. При заданной энергии пучка доля частиц, пролетающих через нанотрубку без остановки, будет увеличиваться с уменьшением ее длины (рис. 3). При этом уменьшение амплитуды поперечных колебаний таких частиц (рис. 4) можно интерпретировать как фокусировку пучка частиц нанотрубками.

Явление фокусировки ионных пучков короткими нанотрубками может найти самый широкий круг технических приложений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №03-03-96488).

Библиографический список

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. // УФН. – 1995. – Т.165. – №9. – С. 977.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. // УФН. – 1997. – Т.167. – №9. – С. 945.
3. Елецкий А.В. Эндоздральные структуры // УФН. – 2000. – Т.170. – №2. – С. 113.
4. Molecular Nanostructures // Eds. Kuzmany H. et al. – Singapore, 1998.
5. Science and Application of Nanotubes // Eds. D.Tomanek and R.J.Enbody. – N.Y. 2000.
6. Рожков В.В., Матюхин С.И. Использование каналирования для ионной имплантации атомных частиц в углеродные наноструктуры // Труды XV Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. – Алушта, Украина. – 2002. – С. 277.
7. Матюхин С.И. Ионная имплантация как метод внедрения атомных частиц в углеродные наноструктуры // Тез. докл. Междунар. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. – Кисловодск, Россия. – 2002. – С. 77.
8. Lindhard J. Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1965. – Vol.34. – №14. – P. 49.
9. Оцуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. – М.:Мир, 1985.
10. Дедков Г.В. Межатомные потенциалы взаимодействия в радиационной физике. // УФН. – 1995. – Т.165. – №8. – С. 919.

УДК 539.12; 538.9

Матюхин С.И., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика»

Фроленков К.Ю., канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия»

(Орловский государственный технический университет)

г.Орел, тел. (0862) 419889, e-mail: sim@mail.ru

УЧАСТИЕ МОЛЕКУЛ БУФЕРНОГО ГАЗА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

В работе впервые выдвинута гипотеза о непосредственном участии молекул буферного газа в процессе образования фуллеренов. В соответствии с этой гипотезой молекулы буферного газа являются центрами конденсации углеродной плазмы, на которых образуются жидкие углеродные кластеры, а затем – фуллерены.

Открытие фуллеренов [1], удостоенное Нобелевской премии по химии за 1996 г., стало одним из самых ярких научных достижений конца XX века. После многих столетий использования различных форм углерода, после всестороннего исследования таких его форм, как алмаз и графит, была обнаружена принципиально новая форма этого вещества, отличающаяся от других форм углерода не только по строению, но и по свойствам. Изучение этих свойств, а также механизмов и условий образования фуллеренов стало главной целью огромного числа научных исследований, выполненных в последние годы.

В настоящее время накоплен обширный теоретический и экспериментальный материал [2–5] о строении и свойствах фуллеренов, разработаны [6] эффективные технологии получения фуллеренов в макроскопических количествах, однако ясности в вопросе о процессе их образования до сих пор нет.

Существующие представления [7] о механизмах формирования фуллеренов можно условно разделить на две большие группы. К первой относятся те модели, в основе которых лежит предположение о сборке фуллеренов из фрагментов графитовой плоскости или атомных кластеров со структурой фрагментов фуллеренов. Ко второй – модели кристаллизации фуллеренов из жидких кластеров. При этом модели второй группы являются, на наш взгляд, более вероятными, так как они предполагают, что структура фуллеренов образуется «сразу», и не требуют введения дополнительных гипотез о механизмах преобразования отдельных фрагментов в цельную молекулу фуллерена. Однако и эти модели сталкиваются с рядом проблем [7], которые ждут своего решения.

Одна из таких проблем связана с тем, что для кристаллизации жидких кластеров необходимы центры кристаллизации, сущность которых пока не вполне ясна. В настоящее время роль таких центров отводится либо атомным кластерам в виде дерева Кэли (вписанный в сферическую поверхность «ветвистый» кластер C_{30}) [8–10], либо кластерам C_{20} со структурой молекулы коранулена [11] (загнутый листок, представляющий собой пятиугольник, окруженный шестиугольниками). Однако, на наш взгляд, это требует привлечения новых гипотез

об образовании таких кластеров и не решает, а отодвигает решение проблемы о центрах кристаллизации на задний план. Вторая важная проблема моделей кристаллизации фуллеренов связана с ролью буферного газа в процессе формирования фуллеренов.

Как известно [2–4, 6], для максимального выхода наиболее стабильных фуллеренов C_{60} при синтезе в дуговом разряде необходимо оптимальное давление буферного газа, в качестве которого используется гелий.

Согласно модели сборки фуллеренов из фрагментов графита [2–4, 7], роль буферного газа заключается, во-первых, в охлаждении фрагментов графита, так как в возбужденном состоянии они не собираются в стабильные наноструктуры, во-вторых, в уносе энергии, которая выделяется при соединении фрагментов. Существование оптимального давления буферного газа в этой модели объясняется тем, что при высоком давлении затруднена агрегация фрагментов, а использование гелия – характерной для этого газа высокой эффективностью тушения колебательных возбуждений молекул.

В модели кристаллизации жидких кластеров [7] предполагается, что давление буферного газа является одним из факторов, определяющих размеры кластеров. Так как для получения фуллеренов C_{60} с максимальным выходом максимум распределения жидких углеродных кластеров по размерам перед началом их кристаллизации должен располагаться вблизи 60 атомов на кластер, давление буферного газа также должно быть оптимальным. Кроме того, в модели кристаллизации фуллеренов предполагается, что буферный газ препятствует разлету птеродной плазмы, и таким образом поддерживает условия, при которых происходят реакции поглощения и спуска микрокластера C_2 , важные с точки зрения отбора «магических» фуллеренов. При этом влияние на процесс формирования фуллеренов типа буферного газа в этой модели остается неясным.

В настоящей работе мы предлагаем еще одну гипотезу о роли буферного газа в процессе образования фуллеренов.

Не отвергая того, что молекулы буферного газа могут оказывать влияние на скорость протекания реакций поглощения и испускания микрокластера C_2 , и соглашаясь с тем, что они уносят энергию колебательных возбуждений сформировавшихся фуллеренов, мы полагаем, что ко всему прочему эти молекулы являются еще и энтрами конденсации углеродной плазмы, на которых образуются: вначале – жидкие углеродные кластеры, а затем – фуллерены.

Процесс формирования фуллеренов, на наш взгляд, можно уподобить процессу конденсации капель в камере Вильсона. Одноатомные молекулы инертного буферного газа, двигаясь в «шересыщенной» углеродной плазме, за счет действия сил Ван-дер-Ваальса создают вокруг себя сферически симметричное облако с повышенной плотностью атомов углерода – жидкий кластер, который, остывая, кристаллизуется в фуллерен. Затем, унося с собой излишки энергии, они покидают внутренние полости сформировавшихся фуллеренов и принимают участие в формировании новых наночастиц.

Использование в качестве буферного газа атомов гелия объясняется тем, что, во-первых, они инертны и не образуют химических связей с окружающими их атомами углерода. Во-вторых, они имеют наименьший по сравнению с другими инертными атомами диаметр (0,24 нм [12]), который меньше характерного диаметра «отверстий» в молекулах фуллерена C_{60} (0,25 нм для гелия), поэтому атомы гелия плохо удерживаются внутри фуллеренов. В то же время они могут создать благоприятные условия для замыкания 60 атомов углерода в молекулу C_{60} , так как соответствующее минимуму потенциала взаимодействия Ван-дер-Ваальса характерное расстояние (0,3±0,4 нм [13]) сравнимо с радиусом молекулы C_{60} (0,36 нм [2–4]).

Существование оптимального давления буферного газа в предлагаемой модели объясняется тем, что для эффективного образования фуллеренов C_{60} на каждый атом гелия должно приходиться не менее 60 атомов углерода. Другими словами, среднее расстояние между атомами гелия должно быть больше или равно диаметру молекулы C_{60} (0,72 нм). Это соответствует концентрации, ограниченной сверху величиной $2,68 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, или давлению, не превышающему при нормальной температуре 10^7 Па . Экспериментальное значение оптимального давления буферного газа – 10^4 Па [2–4], что соответствует сделанным оценкам и является еще одним подтверждением предлагаемой гипотезы о непосредственном участии молекул буферного газа в процессе формирования фуллеренов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №03-03-96488).

Библиографический список

1. Kroto H.W. et al. // Nature. – 1985. – V.318. – P. 162.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Кластер C_{60} – новая форма углерода // УФН. – 1991. – Т.161. – №7. – С. 173–192.
3. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. – 1993. – Т.163. – №2. – С.33–60.
4. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. – 1995. – Т.165. – №9. – С. 977–1009.
5. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах // УФН. – 1998. – Т.168. – №11. – С. 1195–1220.

6. Kratschmer et al. // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354.
7. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. – 1997. – Т.167. – №7. – С. 751–774.
8. Astakhova T.Yu., Shaginyan Sh.A., Vinogradov G.A. // in Proc. of MRS Symposium, - Boston, USA, 1994.
9. Астахова Т.Ю. и др. // Хим. физика. – 1996. – Т.15. – №10. – С. 39.
10. Astakhova T.Yu., Shaginyan Sh.A., Vinogradov G.A. // Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. – St.Petersburg, Russia. – 19-24 June. – 1995. – P. 43.
11. Jing X., Chelikowsky J.R. // Phys. Rev. B. – 1992. – V.46. – P. 5028.
12. Артеменко А.И., Малеванный, Тикунова И.В. Справочное руководство по химии: Справочное пособие. – М.: Высшая школа. – 1990. – С. 18.
13. Смирнов Б.М. Системы атомов с короткодействующим взаимодействием // УФН. – 1992. – Т.162. – №12. – С. 97–150.

ХИМИЯ

УДК 536.7, 541.8

Куценко С.А., докт. техн. наук, профессор кафедры «Химия»

Пымай Д.В., аспирант кафедры «Химия»

(Орловский государственный технический университет)

г.Орел, тел. (0862) 419892, e-mail chemistry@ostu.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА СИСТЕМЫ

В настоящее время существует множество различных методик расчета равновесного состава химических систем. Целью данного исследования является анализ указанных методик и выбор наиболее подходящей для решения конкретной задачи расчета равновесного состава химической системы.

Состояние любой системы характеризуется термодинамическими потенциалами, которые принимают минимальную величину при равновесии. Наиболее важной из этих функций является изобарно-изотермический потенциал Гиббса.

Уточним формулировку поставленной задачи: определить равновесный состав гомогенной газовой системы (\bar{x}), по заданному вектору исходных концентраций (\bar{x}_0), известной стехиометрической матрице A (известен набор химических реакций протекающих в системе) и определенному набору оценок констант равновесия реакций K_1, \dots, K_{r-m-n} , где r – число линейно независимых реакций, m – число молекулярных химических веществ, n – число базисных компонентов.

Рассмотрим химическую систему, состоящую из m химических веществ A_j , находящихся в равновесии. Как правило, известны термодинамические константы этих веществ энтропия и энтальпия. Зная эти параметры для каждого из веществ в стандартном состоянии, а также для фазовых переходов и полиморфных превращений, можно определить свободную энергию Гиббса образования химического вещества при заданных температуре и давлении.

Запишем уравнение Гиббса-Дюгема для сложной химической системы в дифференциальной форме [1]:

$$dG = SdT + VdP + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j, \quad (1)$$

где G – свободная энергия Гиббса химической системы, Дж;

S – энтропия химической системы, Дж/мольК;

V – объем химической системы, м³;

T – температура в химической системе, К;

P – давление в химической системе, Па;
 μ_j – химический потенциал вещества A_j , Дж/моль;
 N_j – количество вещества A_j , моль.

Если $T, P = \text{const}$, то уравнение (1) можно переписать в виде:

$$dG = \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j. \quad (2)$$

Химический потенциал, μ_j определим по формулам:

$$\mu_j = \mu_j^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_j}{P_0}\right), \quad (3)$$

где μ_j^0 – стандартный химический потенциал при давлении P_0 , зависящий только от температуры;

P_j – парциальное давление j -го химического вещества, Па;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/моль.

Отметим, что под знаком логарифма стоит безразмерная величина, показывающая во сколько раз данное значение давления P_j больше стандартного давления P_0 . В зависимости от выбранной системы единиц мы можем принять $P_0 = 1$ атм. или $P_0 = 100$ кПа.

Для реального газа можно записать следующее уравнение:

$$\mu_j = \mu_j^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_j}{f_{j0}}\right), \quad (4)$$

где f_j и f_{j0} – летучести j -го химического вещества при заданных температуре и давлении и при стандартных условиях.

Для конденсированного химического вещества:

$$\mu_j = \mu_j^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_j). \quad (5)$$

В большинстве случаев для упрощения расчета предполагают, что $a_j = 1$. Данное допущение справедливо для чистых веществ, не образующих растворов. Существуют модели, основанные на других допущениях, где активность a_j рассматривается как функция от концентрации данной фазы в растворе.

Поскольку T и P постоянны, то интегральной формой уравнения (1) для химической системы будет:

$$G = \sum_{j=1}^m N_j \mu_j. \quad (6)$$

В частности, при стандартных условиях:

$$G^0 = \sum_{j=1}^m N_j \mu_j^0. \quad (7)$$

Следовательно, величина

$$\sum_{j=1}^m \alpha_j \mu_j^0 = \Delta G_0 = \Delta H_0 + T \cdot \Delta S_0$$

есть стандартная энергия реакции, определяемая тем же способом, что и теплота реакции, где ΔH_0 – стандартная энтальпия химической реакции, Дж/моль; ΔS_0 – стандартная энтропия химической реакции, Дж/мольК.

Указанные величины определяются по формулам:

$$\Delta H_0 = \sum_{j=1}^m \alpha_j \cdot \Delta H_j, \quad (8)$$

$$\Delta S_0 = \sum_{j=1}^m \alpha_j \cdot \Delta S_j. \quad (9)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta G_0 &= \sum_{j=1}^m \alpha_j \cdot \Delta H_j^0 + T \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_j \cdot \Delta S_j^0 = \\ &= \sum_{j=1}^m \left[\alpha_j (\Delta H_j^0 - T \Delta S_j^0) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Можно в уравнении (10) заменить значения энтальпии и энтропии при стандартных условиях температурными зависимостями, определяемыми по формулам:

$$\Delta H_j = \int_{T_0}^T C_{pj} dT, \quad (11)$$

где C_{pj} – удельная теплоемкость j -го вещества.

$$\Delta S_j = \int_{T_0}^T \frac{C_{pj}}{T} dT, \quad (12)$$

где C_p – молярная теплоемкость, Дж/мольК.

Рассмотрим гомогенную систему, вещества которой находятся в газовой фазе или имеющую конденсированные фазы, для которых активность можно принять равной 1.

Математически условие равновесия в химической системе можно сформулировать следующим образом:

$$G(N_1, \dots, N_m) = \sum_{j=1}^m N_j \cdot \mu_j = \min \quad dG = 0 \quad d^2G > 0 \quad (13)$$

при ограничениях, накладываемых на переменные N_j условиями материального баланса и физическим смыслом:

$$F_j(N_1, N_2, \dots, N_n) = 0 \quad j = 1, \dots, n, \quad N_j \geq 0, \quad j = 1, \dots, n, \quad (14)$$

где n – число линейно независимых базисных компонентов.

Запишем функцию энергии Гиббса для произвольной химической системы, состоящей из m химических веществ [2].

$$G(N_1, \dots, N_m) = \sum_{j=1}^m N_j \cdot (\Delta G_j^0 + R \cdot T \cdot \ln(x_j)). \quad (15)$$

Уравнения (14) выражают законы сохранения материи в замкнутой системе применительно к линейно независимым компонентам. Последние мы выбираем таким образом, чтобы из них при помощи химических реакций могли образоваться все m веществ, которые могут находиться в системе.

Методы условной оптимизации рассмотрены в литературе [3]-[5]. Данная методика расчета равновесного состава системы применима во всех случаях, даже когда нам неизвестны химические реакции, протекающие между веществами.

Практически [6] часто используют другую методику расчета равновесного состава, основанную на использовании уравнений констант равновесия химических реакций.

Выберем систему линейно-независимых реакций. Для каждой реакции, входящей в систему существует константа равновесия, определяемая так же, как если бы реакция была единственной. Следует отметить, что результат решения задачи не зависит от выбора линейно-независимых реакций, однако правильный их выбор может значительно упростить процесс решения.

Запишем зависимость константы равновесия от концентраций:

$$K_{pi} = \prod_{j=1}^m p_j^{\alpha_{ij}}, \quad i = 1, \dots, r. \quad (16)$$

Зависимость константы равновесия от температуры можно записать следующим образом:

$$K_i(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T}\right), \quad i = 1, \dots, r. \quad (17)$$

Решив систему $r = m - n$ уравнений вида:

$$\prod_{j=1}^m p_j^{\alpha_{ij}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T}\right) \quad i = 1, \dots, r \quad (18)$$

совместно с n уравнениями материального баланса относительно N_j , $j = 1, \dots, m$ можно определить равновесный состав химической системы.

Используется так же несколько модифицированный подход, основанный так же на использовании уравнения (18). Выразим величины молярных концентраций и количества веществ в уравнении (18) через $r = m - n$ линейно-независимых переменных, связанных не с конкретными веществами, а с реакциями согласно подходу предложенному Р. Арисом [7].

Для обобщенного описания изменения химического состава системы при протекании химических реакций используем понятие степени полноты реакции X . Величина X экстенсивная, измеряемая в молях. Ее значение для отдельной реакции изменяется в пределах $|X| \in \left(0; \min\left(\frac{N_{0j}}{\alpha_j}\right)\right)$ при $j = 1, \dots, m$ и $\alpha_j < 0$, где α_j – стехиометрический коэффициент j -го вещества в реакции.

Степень полноты реакции определяется по следующей формуле:

$$X = \frac{N_j - N_{0j}}{\alpha_j}, \quad (19)$$

где N_{0j}, N_j – начальное и конечное число молей химического вещества.

Тогда для конечного числа молей химического вещества A_j :

$$N_j = N_{0j} + \alpha_j \cdot X, \quad (20)$$

если в системе протекает одна реакция.

Обобщением формулы (20) на случай r протекающих одновременно химических реакций является формула:

$$N_j = N_{0j} + \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} \cdot X_i, \quad (21)$$

Тогда мольную концентрацию j -го химического вещества можно определить по формуле:

$$x_j = \frac{N_j}{\sum_{j=1}^m N_j} = \frac{N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m \left(N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i) \right)} = \frac{N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m N_{0j} + \sum_{i=1}^r \left(X_i \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \right)}. \quad (22)$$

По закону Генри парциальное давление можно выразить по формуле:

$$p_j = x_j \cdot p. \quad (23)$$

Тогда, подставив в уравнение (18) формулы (21)-(23), получим:

$$\prod_{i=1}^m \left[\frac{N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m N_{0j} + \sum_{i=1}^r \left(X_i \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \right)} \right]^{\alpha_{ij}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T}\right), \quad i = 1, \dots, r. \quad (24)$$

В результате решения системы уравнений (24) получим степени полноты протекающих в системе реакций, через которые при помощи формул (21)-(23) получим все остальные характеристики состава химической системы.

Покажем, что подход, только что описанный нами, является следствием подхода Гиббса, но не всегда позволяет определить состав равновесной системы, поскольку не все формальные решения системы уравнений (13) и (14), а так же системы уравнений (24) соответствуют минимуму изобарно-изотермического потенциала Гиббса.

Перепишем уравнение (15), выразив количества веществ и мольные концентрации в нем при помощи формул (21)-(23) Тогда энергия Гиббса системы может быть записана в следующем виде:

$$G(X_1, \dots, X_m) = \sum_{j=1}^m \left\{ \left[N_{0j} + \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} \cdot X_i \right] \cdot \left[\Delta G_j^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m N_{0j} + \sum_{i=1}^r \left(X_i \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \right)} \right) \right] \right\}. \quad (25)$$

Преимуществом данной формы записи является возможность перехода от поиска условного минимума по m переменным к поиску глобального минимума по $r = m - n$ переменных.

Запишем необходимое условие минимума $G(X_1, \dots, X_m)$:

$$\frac{\partial G}{\partial X_i} = 0, \quad i = 1, \dots, r. \quad (26)$$

Решение системы уравнений (26) позволяет определить такие значения степеней полноты, при которых возможен минимум функции $G(X_1, \dots, X_m)$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(X_1, \dots, X_m)}{\partial X_i} &= \sum_{j=1}^m \frac{\partial}{\partial X_i} \left\{ N(X_1, \dots, X_m)_j \cdot \left[\Delta G_j^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_j}{N} \cdot p \right) \right] \right\} = \\ &= \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial N(X_1, \dots, X_m)_j}{\partial X_i} \cdot \left[\Delta G_j^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_j}{N} \cdot p \right) \right] \right) + \\ &+ \sum_{j=1}^m \left(N(X_1, \dots, X_m)_j \cdot \frac{\partial}{\partial X_i} \left[\Delta G_j^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_j}{N} \cdot p \right) \right] \right). \end{aligned} \quad (27)$$

Найдем производную количества вещества j -го химического вещества по степени полноты i -й реакции

$$\frac{\partial N_j}{\partial X_i} = \frac{\partial}{\partial X_i} \left(N_{0j} + \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} \cdot X_i \right) = \alpha_{ij}. \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(X_1, \dots, X_m)}{\partial X_i} &= \sum_{j=1}^m (\alpha_{ij} \cdot \Delta G_{0j}) + R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^m \left(\ln \left(\left(\frac{N_j}{N} \cdot p \right)^{\alpha_{ij}} \right) \right) + \\ &+ \sum_{j=1}^m \left[N_j \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{N_j} \cdot \frac{\partial N_j}{\partial X_i} - \frac{1}{\sum_{j=1}^m N_j} \cdot \sum_{j=1}^m \frac{\partial N_j}{\partial X_i} \right) \right] = \Delta G_j + R \cdot T \cdot \ln \left(\prod_{j=1}^m p_j^{\alpha_{ij}} \right) + R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \cdot \left(1 - \sum_{j=1}^m x_j \right). \end{aligned} \quad (29)$$

Тогда:

$$\frac{\partial G}{\partial X_i} = \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \cdot \Delta G_j^0 + R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^m \ln(p_j^{\alpha_{ij}}), \quad i = 1, \dots, r. \quad (30)$$

Тогда систему (16) можно переписать в виде:

$$\sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \cdot \Delta G_j^0 + R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^m \ln(p_j^{\alpha_{ij}}) = 0, \quad i = 1, \dots, r. \quad (31)$$

Преобразуем уравнения системы, перенеся первое слагаемое в левую часть уравнений с обратным знаком и разделив обе части на RT :

$$\ln \left(\prod_{j=1}^m p_j^{\alpha_{ij}} \right) = - \frac{\sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \cdot \Delta G_j^0}{R \cdot T}, \quad i = 1, \dots, r. \quad (32)$$

Отметим, что правая часть уравнения (32) представляет собой логарифм зависимости константы равновесия i -й реакции от температуры, а левая – логарифм зависимости константы равновесия от парциальных давлений. Таким образом, методики расчета равновесного состава химических систем при помощи системы уравнений (13) и (14) и системы уравнений (24) является следствием принципа минимума энергии Гиббса. Однако, решение указанной системы уравнений позволяет только найти степени полноты реакций, протекающих в химической системе, при которых возможен минимум энергии Гиббса и не дает критерия проверки правильности полученных решений, которое позволяет найти достаточное условие минимума энергии Гиббса:

$$d^2 G > 0. \quad (33)$$

Найдем выражение для дифференциала второго порядка энергии Гиббса.

$$d^2 G = \sum_{i_1=1}^r \sum_{i_2=1}^r \left(\frac{\partial^2 G}{\partial X_{i_1} \partial X_{i_2}} dX_{i_1} dX_{i_2} \right). \quad (34)$$

Определим выражение для $\frac{\partial^2 G}{\partial X_{i_1} \partial X_{i_2}}$:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_{i_1} \partial X_{i_2}} = R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^m \left(\frac{\alpha_{i_1 j} \cdot \alpha_{i_2 j}}{N_j} - \frac{\alpha_{i_1 j} \cdot \sum_{i=1}^m \alpha_{i j}}{\sum_{i=1}^m N_i} \right). \quad (35)$$

Таким образом, термодинамический потенциал G может иметь минимум при значениях степеней полноты, определяемых решением системы уравнений (33). Затем эти решения подлежат проверке при помощи достаточного условия минимума (33).

Я.Б. Зельдович [8] показал, что для фиксированного количества молей исходных компонентов при $T, P = \text{const}$ изобарно-изотермический потенциал представляет собой гладкую поверхность с единственным минимумом в пространстве равновесных концентраций молекулярных форм, ограниченном условиями сохранения массы и заряда. Поверхности потенциалов, так же не имеют локальных минимумов, которые отвечали бы метастабильным равновесиям, а так же максимумов или седловин.

Построена математическая модель химической системы $C-CO-CO_2-O_2$, для которой можно принять активность углерода равной 1. Результаты расчета различными способами совпадают с допустимой погрешностью.

В результате исследования показана логическая взаимосвязь различных методов расчета равновесного состава гомогенных химических систем и интегрирующая роль степени полноты реакции для систематизации методов расчета.

Библиографический список

1. Базаров И.П. Термодинамика: Учебник. 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1983. – 344 с., ил.
2. Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация. – М.: МГТУ, Дисс. докт. техн. наук, 1984. – 292 с.
3. Марчук Г.И. Методы вычислительной математики: Учеб. пособие. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1989. – 608 с. – ISBN 5-02-014222-0.
4. Ф. Гилл, У. Мюррей Численные методы условной оптимизации. Пер с англ. В.Ю. Лебедева / Под ред. А.А. Петрова. – М.: Мир, 1977.
5. Справочное пособие по приближенным методам решения задач высшей математики /Л.И. Бородич, А.И. Герасимович, Н.П. Кеда, И.Н. Милешенко. – Мн.: Высшая школа. – 1986. – 189 с., ил.
6. Теория пиromеталлургических процессов: Учебник для вузов. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgy, 1993. – 384 с.
7. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. – Изд. «Химия», 1967. – 330 с.
8. Деверо О.Ф. Проблемы металлургической термодинамики. Пер. с франц. – М.: Metallurgy, 1986. – 424 с.

УДК 536.7. 541.8

Куценко С.А., докт. техн. наук, профессор кафедры «Химия»

Цымай Д.В. аспирант кафедры «Химия»

(Орловский государственный технический университет)

г.Орел, тел. (0862) 419892, E-mail chemistry@ostu.ru

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА СИСТЕМ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Системы с конденсированными веществами представляют особый случай для термодинамических расчетов. Для конденсированных веществ не известны точные уравнения для термодинамических потенциалов. В статье рассмотрены методики учета конденсированных веществ при расчете равновесных составов сложных химических систем. Рассмотрено применение метода минимизации термодинамического потенциала Гиббса, как обобщенного метода расчета равновесных составов для любых химических систем.

Рассмотрим теперь систему уравнений [1]

$$\prod_{j=1}^m p_j^{\alpha_{ij}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T}\right) \quad i = 1, \dots, r \quad (1)$$

более подробно. Попробуем с ее помощью рассчитать равновесный состав гетерогенной системы, например состоящей из углерода, и продуктов его окисления.

Предположим, что в рассматриваемой системе протекает реакция:



Система уравнений (1) для нее будет иметь вид $K(T) = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$.

Реакция будет идти до тех пор, пока соотношение давлений в системе не достигнет равновесного, определяемого $K(T)$. Но данное утверждение истинно до тех пор, пока углерод присутствует в системе. Мы можем рассчитать концентрации газовых компонентов, но при определенных начальных условиях может получиться результат со значительной погрешностью. Причина в том, что твердая фаза, представленная в правой части уравнений (1) не представлена в их левой части. Эта погрешность для определенных начальных условий будет являться существенной, поскольку при экспериментальном определении термодинамических констант различных веществ твердая фаза присутствовала и, следовательно, была учтена. Кроме того, расчет равновесного состава только компонентов газовой фазы не является полноценным. Для многих практических случаев необходимо знать равновесный состав веществ, находящихся в твердой фазе. Рассматриваемая нами реакция протекает до тех пор, пока углерод присутствует в системе, поэтому его просто необходимо учесть при записи левой части константы равновесия.

Система уравнений (1) не учитывает компоненты конденсированной фазы, поэтому ее применение ограничено системами, содержащими только газообразные химические вещества, либо системами с избытком конденсированных веществ. Были сделаны попытки решить проблему учета конденсированных веществ. Рассмотрим наиболее известные из них.

В сложных гетерогенных системах, где между собой взаимодействуют компоненты твердой, жидкой и газовой фаз, отдельные атомы, ионы, для описания вклада твердых и жидких фаз в величину константы равновесия введено понятие термодинамической активности, a_j .

Активность неразрывно связана с понятием химического потенциала конденсированной фазы. Рассмотрим вывод уравнения для химического потенциала.

Так как dG является полным дифференциалом, то для него можно записать $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_j \partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N_j}\right)_T$.

Учитывая, что $\frac{\partial G}{\partial N_j} = \mu_j$ и $\frac{\partial G}{\partial P} = V$, запишем: $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T, N_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{T, P, N_j}$, где $\left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{T, P, N_j} = \bar{V}_j$ — пар-

циальный молярный объем j -го химического вещества, м³/моль.

Таким образом, зависимость химического потенциала от давления можно записать в форме дифференциального уравнения:

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T, N_j} = \bar{V}_j. \tag{2}$$

Уравнение для чистого вещества при постоянной температуре может быть записано в виде:

$$d\mu_j = \bar{V}_j dP. \tag{3}$$

Последнее уравнение невозможно проинтегрировать, не зная зависимость $\bar{V}_j = \bar{V}_j(P)$ для конденсированной фазы. Термодинамика не позволяет нам найти эту зависимость. Необходимо использовать методы молекулярной физики.

Авторы [2] приводят следующую формулу, определяющую зависимость $\bar{V}_j = \bar{V}_j(P)$ для кристалла:

$$P = \frac{3 \cdot N \cdot k \cdot T}{\theta_c} \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial V}, \tag{4}$$

где N — число частиц;

$k = 1,38 \cdot 10^{-38}$ Дж/мольК — постоянная Больцмана;

θ_c — характеристическая температура кристалла, К, определяемая из экспериментальных данных.

Но уравнение (4) практического значения не имеет, поскольку входящая в него величина $\frac{\partial \theta_c}{\partial V}$ не может быть определена теоретически, а эксперименты по ее определению достаточно сложны. Другие уравнения, полученные при помощи методов молекулярной физики, позволяют определить значения активностей лишь в некоторых простых случаях, в виду отсутствия экспериментальных данных о межатомных потенциалах в сложных гетерогенных системах.

Предложенная ранее формула химического потенциала [1, 3] для конденсированных веществ, справедлива, если считать активность конденсированного вещества равной упругости его паров, описываемых при

высокой температуре уравнением Менделеева-Клапейрона, использованном при выводе формулы:

$$\mu_j = \mu_j^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_j).$$

Экспериментальные исследования активностей для различных шлаковых систем подробно рассмотрено в работах [4, 5]. Для практических расчетов используется следующее уравнение:

$$K_{pi} = \left(\prod_{j=1}^{m_1} f_j^{\alpha_{ij}} \right) \cdot \left(\prod_{j=m_1+1}^m a_j^{\alpha_{ij}} \right), \quad i = 1, \dots, r, \quad (5)$$

где m_1 – количество химических веществ в газовой фазе;
 m – общее количество веществ.

Активности веществ в конденсированной фазе, в общем случае, зависят от температуры, давления и состава системы. Связь между активностью вещества и его мольной концентрацией выражают следующей формулой

$$a_j = \gamma_j \cdot x_j, \quad (6)$$

где γ_j – коэффициент активности, суммарно выражающий степень отклонения раствора от идеального.

Коэффициент активности может иметь значения больше или меньше единицы. Так как активность является безразмерной величиной, то при ее расчете компонентами можно считать любые частицы: атомы, ионы, химические соединения. Формула (6) является начальным приближением. В общем случае можно записать:

$$a_j = f(x_j). \quad (7)$$

Вид функции (7) зависит от используемой модели раствора. Рассмотрим их более подробно.

Для определения активностей компонентов используют специальные, достаточно сложные методики проведения эксперимента. После проведения такого эксперимента и определения активностей для разных составов системы встает задача описания зависимости активностей от состава при помощи подходящего аналитического выражения. Вид такого выражения заранее неизвестен, однако он не может быть произвольным. Например, линейная зависимость активности от состава противоречит ряду законов термодинамики.

Для двухкомпонентной системы известны следующие уравнения [5]:

1) модель идеальных растворов

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= 0 \\ \ln \gamma_2 &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

2) модель регулярных растворов

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A_1 \cdot x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= A_2 \cdot x_1^2 \end{aligned} \quad (9)$$

3) модель Редлиха Кистера

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \left[B + C \cdot (4x_1 - 1) + D \cdot (12x_1^2 - 8x_1 + 1) + \dots \right] \cdot x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= \left[B + C \cdot (4x_1 - 3) + D \cdot (12x_1^2 - 16x_1 + 5) + \dots \right] \cdot x_1^2 \end{aligned} \quad (10)$$

4) модель субрегулярных растворов

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= (E + F \cdot T) \cdot x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= (E + F \cdot T) \cdot x_1^2 \end{aligned} \quad (11)$$

В уравнениях (8)-(11) x_1, x_2 – мольные доли 1-го и второго компонентов; A, B, C, D, E, F – константы; T – температура, К.

Константы в уравнениях модели раствора подбирают по экспериментальным данным, используя метод наименьших квадратов.

Как отмечено авторами [5], отсутствие данных о физических свойствах большей части веществ сильно сужает возможности широкого практического применения предложенных моделей для расчета коэффициентов активности.

По-прежнему наиболее надежным является выбор коэффициентов активности непосредственно из результатов эксперимента.

Применение степени полноты реакций позволяет свести систему m уравнений относительно m неизвестных мольных долей фаз (5) к системе из r уравнений относительно r неизвестных степеней полноты реакций.

Обобщим запись системы уравнений (5). Логарифмируя их, получим:

$$\ln(K_{pi}) = \left(\sum_{j=1}^{m_1} \alpha_{ij} \cdot \ln(x_j \cdot p) \right) + \left(\sum_{j=m_1+1}^m \alpha_{ij} \cdot \ln(x_j \cdot \gamma_j) \right) \dots, i = 1, \dots, r. \quad (12)$$

Дополнив полученные уравнения уравнениями связи между концентрациями, получим математическую модель, позволяющую рассчитывать равновесный состав гетерогенной химической системы.

$$\begin{cases} \ln(K_{p_i}) = \left(\sum_{j=1}^{m_1} \alpha_{ij} \cdot \ln(x_j \cdot p) \right) + \left(\sum_{j=m_1+1}^m \alpha_{ij} \cdot \ln(x_j \cdot \gamma_j) \right) \dots, i = 1, \dots, r \\ x_j = \frac{N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m N_{0j} + \sum_{i=1}^r \left(X_i \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \right)} \dots j = 1, \dots, m \\ \gamma_j = f(p, T, x_1, \dots, x_m) \end{cases} \quad (13)$$

Систему (13) можно решить в общем случае численно при заданных начальных условиях и макропараметрах системы. Аналитическое решение можно получить лишь для очень простых систем в особых случаях. Недостатком системы остается отсутствие уравнений для активностей большинства веществ, находящихся в конденсированных фазах.

Отсутствие учета активностей при записи констант равновесия приводит также к логическим ошибкам в построении математической модели равновесных химических систем. Покажем преимущество применения понятия активности для учета конденсированных фаз для конкретной системы. Попробуем, например, построить математическую модель для системы, состоящей из следующих элементов: Sn, SnO, SnO₂, C, CO, CO₂, O₂. Их число $m = 7$. Зададим для рассматриваемой системы температуру $T = T_1$ и давление $p = p_1$. Для простоты не будем рассматривать фазовые превращения. Вещества SnO₂ и C находятся в твердом состоянии, CO, CO₂, O₂ – в газообразном, Sn, SnO – в жидком. В качестве базисных компонентов мы выбираем: Sn, C и O₂, их число, $n = 3$. Тогда число линейно-независимых реакций $r = m - n = 7 - 3 = 4$. Выберем указанные реакции произвольно, поскольку результат решения поставленной нами задачи от их выбора не зависит.

- 1) $\text{SnO}_2 + 0.5\text{C} = \text{SnO} + 0.5\text{CO}_2$
- 2) $\text{SnO} + 0.5\text{C} = \text{Sn} + 0.5\text{CO}_2$
- 3) $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$
- 4) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

Легко убедиться при помощи метода Жордана-Гаусса, что указанные реакции действительно линейно-независимы. Запишем уравнения (1) для рассматриваемой нами системы. Будем рассматривать парциальные давления газовых компонентов как функции от степеней полноты указанных реакций. Считаем, что активности твердых и жидких веществ равны единице.

$$\begin{cases} K_1(T) = p_{\text{CO}_2}^{\frac{1}{2}} \\ K_2(T) = p_{\text{CO}_2}^{\frac{1}{2}} \\ K_3(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \\ K_4(T) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}} \end{cases} \quad (14)$$

Система (14) несовместна, поскольку из ее первых двух уравнений следует, что температура не является независимым свободно задаваемым параметром. Действительно их следствием является уравнение

$$K_1(T) = K_2(T), \quad (15)$$

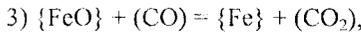
из которого можно определить значение температуры, что противоречит условию задачи.

Из рассмотренной попытки построения модели можно сделать вывод, что для сложных гетерогенных систем необходимо использовать либо подход Гиббса, либо уточненную формулировку уравнений константы равновесия (49), учитывающую активности конденсированных фаз.

Зеликман [6] рассмотрел в своей книге процесс восстановления касситеритового концентрата газообразной окисью углерода по следующим реакциям:

- 1) $[\text{SnO}_2] + 0.5(\text{CO}) = \{\text{SnO}\} + 0.5(\text{CO}_2)$
- 2) $\{\text{SnO}\} + (\text{CO}) = \{\text{Sn}\} + (\text{CO}_2)$

Кроме того, в концентрате присутствует окись железа (FeO), которая взаимодействует с окисью углерода по реакции:



где [] – твердая фаза; { } – жидкая фаза; () – газовая фаза.

Для реакций можно записать константы равновесия в следующем виде:

$$\begin{cases} K_1^2 = \frac{p_{CO_2} \cdot a_{SnO}^2}{p_{CO} \cdot a_{SnO_2}^2} \\ K_2 = \frac{p_{CO_2} \cdot a_{Sn}}{p_{CO} \cdot a_{SnO}} \\ K_3 = \frac{p_{CO_2} \cdot a_{Fe}}{p_{CO} \cdot a_{FeO}} \end{cases} \quad (16)$$

После достижения равновесия для всех окислов, участвующих в плавке соотношение $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ будет одинаково, следовательно:

$$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{1}{K_1^2} \cdot \frac{a_{SnO}^2}{a_{SnO_2}^2} = \frac{1}{K_2} \cdot \frac{a_{Sn}}{a_{SnO}} = \frac{1}{K_3} \cdot \frac{a_{Fe}}{a_{FeO}} = \dots = \frac{1}{K_i} \cdot \frac{a_{Me}}{a_{MeO_i}} \quad (17)$$

Из уравнения (17) видно, что остаточные концентрации металлов в шлаках тем больше, чем больше величина K_i . Никакой окисел нельзя полностью восстановить из шлака, так как при этом величина $a_{MeO_i} = 0$.

Рассмотренный пример показывает, что для термодинамического анализа металлургических систем необходимо использование активностей для веществ, находящихся в конденсированной фазе. Использование системы уравнений (13) совместно с экспериментальными данными об активностях снимает противоречия, найденные нами в предыдущем примере, и позволяет сделать более точный расчет равновесных концентраций веществ, входящих в химическую систему.

Существует ряд методов, не использующих в расчете активности для конденсированных фаз. Эти методы применимы для расчета равновесного состава таких систем, для элементов которых неизвестны данные об активностях веществ в конденсированной фазе. Рассмотрим наиболее известные из них.

Способ, предложенный авторами [7], состоит в записи системы уравнений

$$K_{pi} = \left(\prod_{j=1}^m x_j^{\alpha_{ij}} \right) \quad i = 1, \dots, m - n \quad (18)$$

совместно с уравнениями материального баланса

$$A \cdot V \cdot \vec{c} = \vec{b}, \quad (19)$$

где $A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1m} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{r1} & A_{r2} & \dots & A_{rm} \end{pmatrix}$ – матрица стехиометрических коэффициентов;

$V = \begin{pmatrix} V_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{22} & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & V_{mm} \end{pmatrix}$ – диагональная матрица объемов фаз, м³/моль, в которых содержатся

соответствующие вещества;

$\vec{c} = (c_1, \dots, c_m)$ – вектор объемных концентраций компонентов

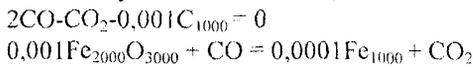
$\vec{b} = \begin{pmatrix} b_{01} \\ \dots \\ b_{0n} \end{pmatrix}$ – вектор начальных количеств отдельных компонентов, моль.

Дополним уравнения (18) матричным уравнением (19), записанным в виде системы уравнений и получим математическую модель для расчета равновесного состава.

$$\begin{cases}
 K_{pi} = \left(\prod_{j=1}^m x_j^{\alpha_{ij}} \right) \\
 i = 1, \dots, m-n \\
 A_{11} \cdot V_{11} \cdot c_1 + A_{12} \cdot V_{22} \cdot c_2 + \dots + A_{1m} \cdot V_{mm} \cdot c_m = b_1 \\
 A_{21} \cdot V_{11} \cdot c_1 + A_{22} \cdot V_{22} \cdot c_2 + \dots + A_{2m} \cdot V_{mm} \cdot c_m = b_2 \\
 \dots \\
 A_{r1} \cdot V_{11} \cdot c_1 + A_{r2} \cdot V_{22} \cdot c_2 + \dots + A_{rm} \cdot V_{mm} \cdot c_m = b_r
 \end{cases} \quad (20)$$

Система уравнений (20) имеет решение. Недостатком системы является большое количество уравнений и отсутствие экспериментальных данных по объемам фаз конденсированных веществ. В сложных системах число уравнений может достигать нескольких десятков.

Рассмотрим метод больших молекул [8], сущность которого заключается в рассмотрении конденсированных фаз как газовых, состоящих из большого числа молекул $n^* = 1000 \dots 10000$, с известными термодинамическими свойствами конденсированных фаз. Следовательно, вместо, например C_s и Fe_2O_3 , мы должны будем записать C_{1000} и $Fe_{2000}O_{3000}$, а в химическом уравнении запишем указанные вещества со стехиометрическими коэффициентами, умноженными на 0,001.



Таким образом, выполняется закон сохранения вещества и появляется возможность записи константы равновесия в форме, не использующей активности конденсированных фаз.

Составим модель на основе указанных выше допущений для следующей системы химических реакций:

- 1) $0,001Sn_{1000}O_{2000} + 0,0005C_{1000} = 0,001Sn_{1000}O_{1000} + 0,5CO_2$
- 2) $0,001Sn_{1000}O_{1000} + 0,0005C_{1000} = 0,001Sn_{1000} + 0,5CO_2$
- 3) $0,001C_{1000} + CO_2 = 2CO$
- 4) $0,001C_{1000} + O_2 = CO_2$

Запишем для них систему уравнений (9):

$$\begin{cases}
 K_1 = \frac{P_{CO_2}^{0,5} \cdot P_{Sn_{1000}O_{1000}}^{0,001}}{P_C^{0,0005} \cdot P_{Sn_{1000}O_{2000}}^{0,001}} \\
 K_2 = \frac{P_{CO_2}^{0,5} \cdot P_{Sn_{1000}}^{0,001}}{P_C^{0,0005} \cdot P_{Sn_{1000}O_{1000}}^{0,001}} \\
 K_3 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot P_{C_{1000}}^{0,001}} \\
 K_4 = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2} \cdot P_{C_{1000}}^{0,001}}
 \end{cases} \quad (21)$$

Дополнив систему уравнений (21) уравнениями материального баланса, протекающих в системе мы получим математическую модель рассматриваемой химической системы в виде нелинейной системы уравнений, решение которой возможно только численно [9, 10]. Величины $p_j^{0,001}$ для веществ в конденсированной фазе можно считать аналогами их активностей в системе уравнений (16), что возможно справедливо для некоторого интервала температур. Расчет по данной модели позволил получить более точные результаты, чем при использовании системы уравнений (1). Рассмотренный метод имеет широкие возможности для корректировки результатов расчета через коэффициент n^* . Он позволяет выполнить расчет равновесного состава любых химических систем с минимальными данными о системе.

Анализируя методы расчета, применяемые для гетерогенных систем можно сделать следующие выводы. Термодинамические расчеты, по-видимому, вообще не могут полностью вытеснить экспериментальные исследования. В расчетах получают ответ только на то, что заложено в вопросе: устойчива или нет данная фаза?, каков равновесный фазовый состав и состав отдельных фаз системы при определенных условиях? Любые неожиданные новые эффекты и закономерности исключены. А ведь именно их открытие и составляет суть развития фундаментальной науки. При отсутствии экспериментальных данных о системе можно выполнить лишь приближенные расчеты. И никакой расчет не позволит сделать предположение о том, какие именно вещества могут находиться в системе.

Кроме того, прежде всего, что первичный источник термодинамических констант веществ - это всегда экспериментальные данные, а именно полученные термохимическими методами [11]. Таким образом, при ис-

следовании сложных гетерогенных систем необходимо сочетать экспериментальные и вычислительные методы.

Библиографический список

1. Базаров И.П. Термодинамика: Учебник. 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1983. – 344 с., ил.
2. Ландау Л. Теоретическая физика. – Т.2
3. Математические вопросы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1985.
4. Деверо О.Ф. Проблемы металлургической термодинамики. Пер. с франц. – М.: Металлургия, 1986. – 424 с.
5. Теория пирометаллургических процессов: Учебник для вузов. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
6. Евсеев А.М., Николаева Л.С. математическое моделирование химических равновесий. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1988. – 192 с.
7. Элементы теории систем и численные методы моделирования процессов тепломассопереноса: Учебник для вузов / В.С. Швыдский, Н.А. Спирын, М.Г. Ладышев, Ю.Г. Ярошенко, Я.М. Гордон – М.: «Интермет инжиниринг». – 1999. – 520 с.
8. Марчук Г.И. Методы вычислительной математики: Учеб. пособие. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 608 с. – ISBN 5-02-014222-0.
9. Ф. Гилл, У. Мюррей Численные методы условной оптимизации. Пер с англ. В.Ю. Лебедева / Под ред. А.А. Петрова. – М.: Мир, 1977.
10. Цибрик А.Н. и др. Физико-химические постоянные материалов и параметры процессов литья: Справочник / А.Н. Цибрик, Л.А. Семенюк, В.А. Цибрик. – Киев: Наукова думка, 1987. – 270 с.

УДК 543.544

*Сычев С.Н., канд. хим. наук, профессор кафедры «Химия»
(Орловский государственный технический университет)*

г.Орел, тел. (0862)419892; e-mail: chemistry@ostu.ru

*Гаврилина В.А., канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Химия»
(Орловский коммерческий институт)*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ РАСТВОРИМОГО КОФЕ НА РЫНКЕ Г. ИВАНОВО

Обсуждены хроматографические условия анализа растворимого кофе на хроматографах серии «Милихром» и результаты анализа растворимого кофе на рынке г.Иваново.

По заказу Управления госторгинспекции по Ивановской области было проанализировано состояния рынка растворимого кофе в г.Иваново. Для анализа были одновременно отобраны 15 образцов растворимого кофе различных изготовителей. Фальсификация растворимого кофе определялась методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) по количеству кофеина в кофе и наличию кофейной кислоты.

Существующая методика [1] предназначена для определения кофеина и совершенно непригодна для определения кофейных кислот. Однако, в настоящее время широко распространена практика добавления в кофе или кофейный суррогат синтетического кофеина, поэтому определение подлинности кофе только по содержанию кофеина некорректно. Синтетический кофеин добавляют в кофе или кофейный суррогат по двум причинам: для фальсификации кофе или для формирования у населения устойчивого спроса (кофеиновая зависимость) на кофе определенной фирмы. В связи с этим нами предложена усовершенствованная хроматографическая система с использованием так называемого универсального элюента [2], позволяющая резко улучшить разрешение хроматографических пиков и обеспечить надежную идентификацию кофейной кислоты.

Экспериментальная часть

Хроматографический эксперимент проводился на хроматографе «Милихром-5-3» со сканирующим УФ-детектором.

детектором.

Хроматографические условия:

1) хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Сепароном С18;

2) элюент: «буфер - ацетонитрил» в соотношении 90:10 по объему;

Буфер: к 100 мл 0.02 М KH_2PO_4 прибавляют 0.5 мл диэтиламина и доводят раствор до pH = 2.6 орто-фосфорной кислотой.

3) расход элюента 100 мкл/мин;

4) объем пробы 4 мкл;

5) длины волн 210, 230 и 254 нм;

Подготовка пробы производилась следующим образом: 1 г растворимого кофе растворялся в 30 мл горячей дистиллированной воды, раствор остывал до $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и фильтровался через складчатый бумажный фильтр (синяя лента).

Хроматографическая колонка стабилизировалась элюентом в течение 16 часов.

Обсуждение результатов

В качестве опорной использовалась хроматограмма кофе «Chibo exclusive» (см. рис.1).

Для этого и других образцов кофе были получены времена удерживания, площади пиков, спектральные отношения для кофеина и кофейной кислоты, а также соотношение площадей пиков кофеина и кофейной кислоты (см. таблицу 1).

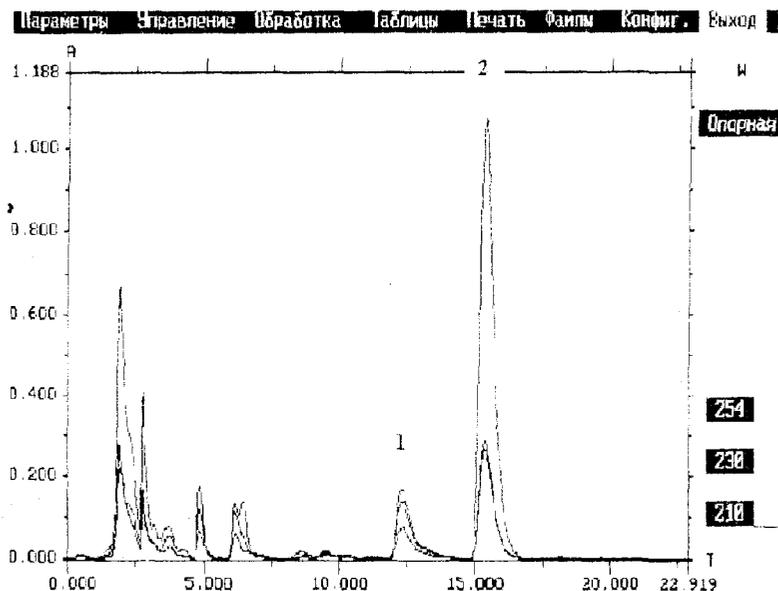


Рис.1. Хроматограмма образца кофе «Chibo exclusive»: 1 – кофейная кислота, 2 – кофеин

Таблица 1 – Хроматографические и спектральные характеристики кофеина и кофейной кислоты в разных образцах растворимого кофе

Название кофе	Время удерживания кофеина, мин.	Время удерживания кофейной кислоты, мин.	Площадь пика кофеина, S_K	Площадь пика кофейной кислоты, $S_{Kт}$	Спектральное отношение кофеина 230/210 нм	Спектральное отношение кофейной кислоты 230/210 нм	Отношение $S_K / S_{Kт}$
1	2	3	4	5	6	7	8
«Chibo exclusive»	15.36	12.31	62.2	6.64	0.248	0.815	9.37
«Mysore-gold»	15.34	12.21	149	13.9	0.251	0.817	10.7
«Grand»	15.02	11.95	126	8.33	0.250	0.811	15.1
«Вдохновение»	14.91	11.94	136	15.8	0.251	0.808	8.61
«Select»	14.79	11.77	145	18.3	0.250	0.814	7.92
«Nescafe-Matinal»	14.74	11.75	187	9.86	0.251	0.808	18.9

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
«Casio»	14.90	11.98	56.6	8.87	0.246	0.826	6.38
«NescafeClas- sic» без кофеина	14.82 ^b	11.46	17.6 ^a	10.7	0.218 ^a	0.806	—
«Ama- zon»	15.38*	—	0.55*	—	0.271*	—	—
«Nostra- damus»	15.79*	—	0.29*	—	0.294*	—	—
«Acteca»	—	—	—	—	—	—	—
«Alecsa-do»	15.34	—	2.70	—	0.248	—	—
«Mocate»	15.31	12.01	16.9	1.51	0.248	0.800	11.2
«Negro»	15.33	12.02	7.72	0.67	0.252	0.801	11.5
«Java»	15.32	12.02	10.4	1.62	0.248	0.800	6.42

* Хроматографические и спектральные характеристики пиков, близких к кофеину и кофейной кислоте, но ими не являющиеся.

На банках, содержащих образцы: «Amazon», «Nostradamus», «Acteca», «Alecsado», «Mocate», «Negro» и «Java» было написано «CAFFE INSTANT». Как видно из таблицы 1, образцы: «Amazon», «Nostradamus» и «Acteca» не содержат кофе вообще. При более внимательном изучении надписей при помощи лупы на обратной стороне банок были обнаружены надписи на английском языке с размером букв около 1.5 мм, сообщающие, что в этих образцах содержатся только злаковые и цикорий (т.е. кофе там и не должно быть). Расположение и размеры букв позволяют сделать вывод о сознательном вводе в заблуждение потребителя.

Таким же образом расположены надписи о составе продукта в образцах «Mocate», «Negro» и «Java», содержащих в своем составе не более 10% кофе. Образец «Alecsado» является полной фальсификацией кофе, так как кофеина в образце содержится не более 5% от минимально допустимого, а кофейной кислоты нет вообще. Отсутствие кофейной кислоты позволяет сделать предположение о внесении кофеина в напиток, состоящий из продуктов переработки злаковых. Образцы «Chibo exclusive», «Mysoregold», «Grand», «Вдохновение», «Select», «NescafeMatinal» и «Casio» являются кофе, однако кофе «Casio» изготовлен с грубыми нарушениями технологии. В результате кофе имеет неприятный запах и металлический привкус. Для таких образцов характерно появление уширенных пиков, выходящих после кофеина (см. рисунок 2).

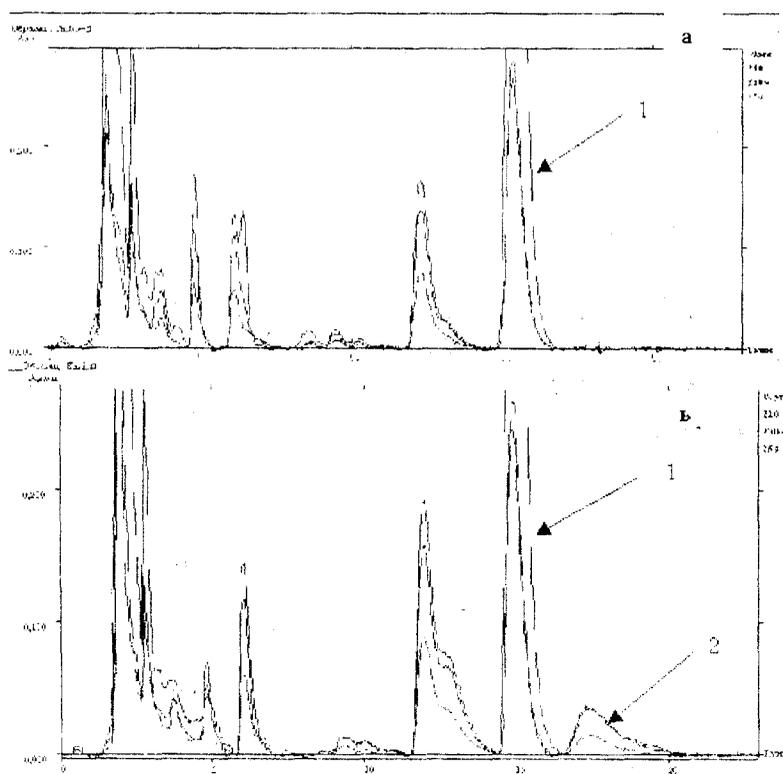


Рис.2. Хроматограммы образцов кофе: а – «Chibo exclusive», б – «Casio»
1 – кофеин, 2 – примесь, коррелирующая с металлическим привкусом кофе

Также обращает на себя внимание очень большое содержание кофеина в кофе «Nescafe Matinal». В этом образце кофеина ровно в три (!) раза больше, чем в кофе «Chibo exclusive». Сам по себе этот факт ни о чем не говорит, однако соотношение площадей пиков «кофеин/кофейная кислота» достигает для этого кофе значения 18.9 при среднем значении этого параметра для остальных образцов около 10. Вопрос: может ли быть такое соотношение естественным? – остается открытым.

Банка с кофе «NescafeClassic» без кофеина заклеена русским переводом, в котором не содержится сведений о том, что этот кофе не содержит кофеина. После удаления наклеек с русским переводом выяснилось, что вся информация на английском языке отпечатана четко и ясно, и что претензии необходимо предъявить не к производителям, а к продавцам.

Необходимо отметить, что фальсифицированное кофе и кофейные напитки под общим термином «CAFFE INSTANT» согласно этикеткам произведены в Польше.

Выводы

1. Модернизирована методика определения фальсификации растворимого кофе методом УФ ВЭЖХ.
2. Из 15-ти образцов растворимого кофе один фальсифицирован, выявлено шесть случаев сознательно-го ввода потребителя в заблуждение, в одном случае осуществлен неполный перевод на русский язык, выявлено одно нарушение технологии. Таким образом, из 15-ти образцов соответствует норме шесть образцов, что составляет 40%.

Библиографический список

1. Камаев А.В. Применение жидкостной хроматографии при исследовании объектов криминалистической экспертизы. Методические рекомендации. – М.: МВД РФ, 1994. – 20 с.
2. Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ. – Орел: ОрелГТУ, 2000. – (монография). – 212 с.

УДК 543.544

Сычев С.Н., канд. хим. наук, профессор кафедры «Химия»

Гаврилина В.А., канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Химия» ОКИ

Юрова С.А., аспирант кафедры «Химия»

Бутырин А.Н., студент

(Орловский государственный технический университет)

(Институт элементоорганических соединений РАН)

г.Орел, тел. (0862) 419892, e-mail chemistry@ostu.ru

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ БЕНЗИНОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКО- ЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭЖХ) НА МИКРОКОЛОНОЧНЫХ ХРОМАТОГРАФАХ СЕРИИ «МИЛИХРОМ»

Разработан экспресс-метод определения фальсификации бензинов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографах серии «Милихром» с многоволновым ультрафиолетовым детектором. Сущность метода заключается в получении многоволновых хроматограмм содержащихся в бензинах высокооктановых ароматических добавок и сравнении полученных хроматограмм с хроматограммами бензинов, октановые числа которых определены моторным методом.

Применение фальсифицированных нефтепродуктов в России приносит большой экономический ущерб в масштабах всей страны, поэтому неудивителен все возрастающий в последнее время интерес к разработке экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов. Существующие официальные (по ГОСТам) методы контроля качества нефтепродуктов (включая моторные испытания) весьма трудоемки, длительны, не дают возможности проконтролировать содержание каждого бензовоза и емкости на АЗС и часто не выявляют причину ухудшения качества углеводородного сырья. Задача оперативного контроля может быть частично решена при использовании метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и жидкостных микроколо-

Экспериментальная часть

Хроматографический эксперимент проводился на хроматографах «Милихром-5-3» со сканирующим УФ-детектором и «Милихром-5-7» с флуориметрическим детектором.

Условия хроматографирования бензинов:

1) хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Диасорбом С16 (16% углерода) или Сепароном С18; 2) элюент «ацетонитрил-вода» в соотношении 60:40 по объему при использовании Диасорба С16 или 65:35 при использовании Сепарона С18; 3) расход элюента 150 мкл/мин.; 4) длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; 5) объем пробы 6 мкл; 6) проба: 200 мкл бензина, растворенного в 25 мл ацетонитрила; 7) температура окружающей среды 22±2°C.

Условия хроматографирования дизельного топлива:

1) хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Диасорбом С16 (16% углерода) или Сепароном С18; 2) элюент «ацетонитрил-вода» в соотношении 80:20 по объему; 3) расход элюента 150 мкл/мин.; 4) длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; 5) объем пробы 6 мкл; 6) проба: 200 мкл дизельного топлива, растворенного в 25 мл смеси «ацетонитрил – хлороформ» в соотношении 80:20 по объему; 7) температура окружающей среды 22±2°C.

Обсуждение результатов

Основные допущения и приемы в оперативном контроле бензинов

При разработке методов оперативного контроля бензинов учитывались особенности хроматографов серии «Милихром», использовались следующие допущения и приемы:

1) хроматографы серии «Милихром» имеют детекторы: «Милихром-5-3» – спектрофотометрический УФ-детектор, «Милихром-5-7» – флуориметрический детектор. Это означает, что непосредственно предельные углеводороды, составляющие основную часть нефтепродуктов, определить с помощью указанных хроматографов нельзя – предельные углеводороды не детектируются ни спектрофотометрическими, ни флуориметрическими детекторами. Одним из немногих способов получения набора индивидуальных характеристик с помощью хроматографа со сканирующим УФ-детектором является получение многоволновых хроматограмм присадок, обеспечивающих необходимое октановое число. Присадки содержат соединения, поглощающие УФ-излучение, и хорошо видны на хроматографе с УФ-детектором (рис.1);

2) предполагается, что в силу особенностей технологии и используемого сырья, каждый нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) имеет свои добавки для повышения октанового числа;

3) предполагается, что различия в октановом числе могут быть связаны, в том числе и с различным содержанием высокооктановых добавок в бензинах.

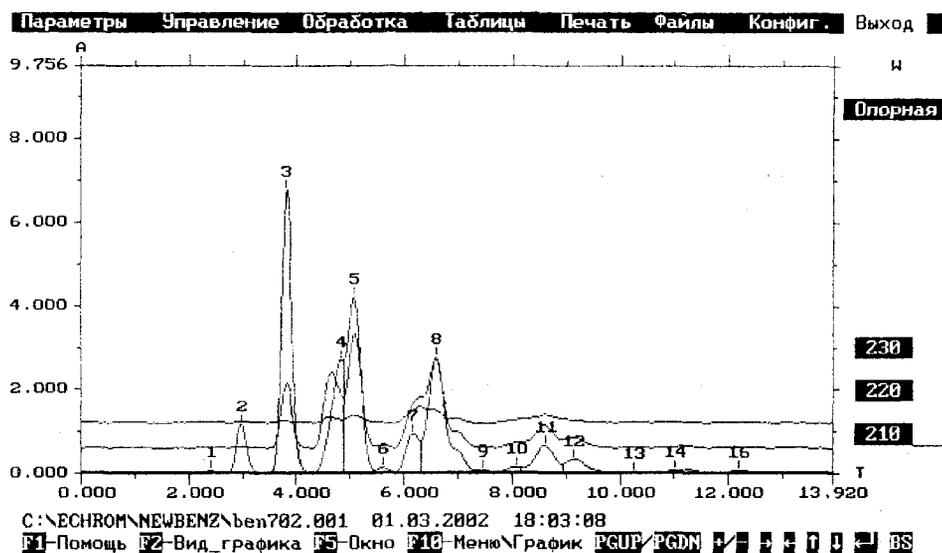


Рис.1. Хроматограмма бензина АИ-92 производства Московского НПЗ. Хроматограф «Милихром-5-3»; объем пробы – 6 мкл (0.2 мл бензина растворены в 25 мл ацетонитрила); длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; колонка 80x2, заполнена Сепароном С18; элюент «ацетонитрил-вода» 65:35 по объему; расход 150 мкл/мин.

2 – бензол, 3 – толуол, 4 – о-ксилол, 5 – м,п – ксилолы.

Зависимость октанового числа бензина от площадей пиков компонентов высокооктановых добавок

В случае использования НПЗ одной и той же высокооктановой добавки, как правило наблюдается хорошая корреляция между площадью пика толуола (S_T) или площадью пика м- и п-ксилолов (S_K) и октановым числом бензина, определенным моторным способом (коэффициенты корреляции R_{xy} изменяются в диапазоне от 0.995 до 1.00).

В случае применения в бензинах разных высокооктановых добавок (сходстве или различии добавок определяется по величине S_T/S_K), наблюдается удовлетворительная корреляция октанового числа с S_T ($R_{xy} = 0.970 - 0.980$) и отличная корреляция с октанового числа с S_K (табл. 1, рис.2)

Таблица 1 – Величины S_T , S_K и S_T/S_K для разных бензинов производства Рязанского НПЗ на длине волны 210 нм

Марка бензина	Октановое число по моторному методу (ОЧ)	S_T	S_K	S_T/S_K
Аи-80	79.8	122.3	92.3	1.32
Аи-92	92.1	239.3	177.6	1.35
Аи-95	97.7	318.3	220.2	1.45

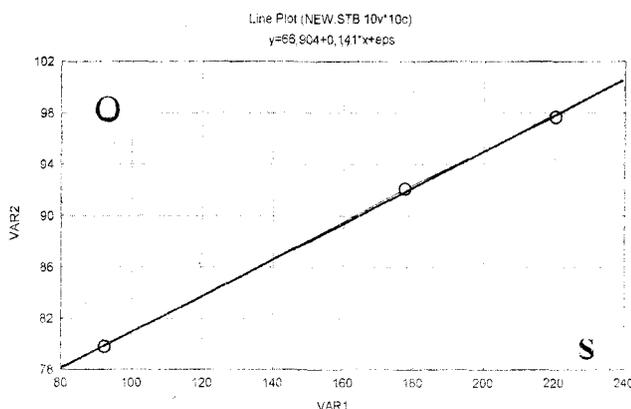


Рис.2. Корреляция октанового числа и площади пиков м-, п-ксилольной фракции S_K по данным таблицы 1. $R_{xy} = 0.99994$

Представленные зависимости могут быть использованы при обнаружении разбавления бензинов Аи-95 и Аи-92 бензином Аи-80 или любым другим нефтепродуктом.

Качество бензина и вид хроматограммы

При соответствии бензинов ГОСТу по результатам стандартных, включая моторные, испытаний, важное значение имеет соотношение S_T/S_K и отсутствие на хроматограмме дополнительных пиков. Так, например, обычные бензины рязанского НПЗ, имеют соотношение S_T/S_K в диапазоне 1.25 - 1.5 на длине волны 210 нм (табл.2).

Таблица 2 – Бензины различных партий рязанского и московского НПЗ и соотношение S_T/S_K на длине волны 210 нм

Номер образца	Марка бензина	S_T/S_K
1*	Аи-92	1.39
2*	Аи-92	1.39
3*	Аи-92	1.36
4*	Аи-92	1.28
5*	Аи-95	1.27
6*	Аи-95	1.44
7*	Аи-95	1.31
8*	Аи-95	1.27
9*	Аи-95	1.26
10*	Аи-95	1.32
11**	Аи-92	0.800
12***	Аи-92	0.832

* – обычные бензины рязанского НПЗ

** – бензин рязанского НПЗ, полученный по новой технологии

*** – бензин московского НПЗ.

Автомобильные испытания бензинов с различным соотношением S_T/S_K показали, что расход бензина связан с соотношением S_T/S_K : чем меньше соотношение S_T/S_K , тем меньше расход бензина при прочих равных условиях.

Соотношение S_T/S_K является важной характеристикой при определении фальсификации или нарушении технологии изготовления бензина. На рисунке 3 представлена хроматограмма бензина Аи-80, на качество которого у автомобилистов было много нареканий.

Анализ бензина гостированными, включая моторные, методами показал, что представленный бензин по нижнему пределу соответствует ГОСТу на бензин Аи-80. Тем не менее, жалобы на этот бензин продолжались. При анализе бензина на хроматографе «Милихром-5-3» выяснилось, что соотношение S_T/S_K на длине волны 210 нм составляет величину 2.0 (!), что не соответствует никаким высокооктановым добавкам. С другой стороны, концентрация стабилизирующей добавки выше нормы почти в 10 раз.

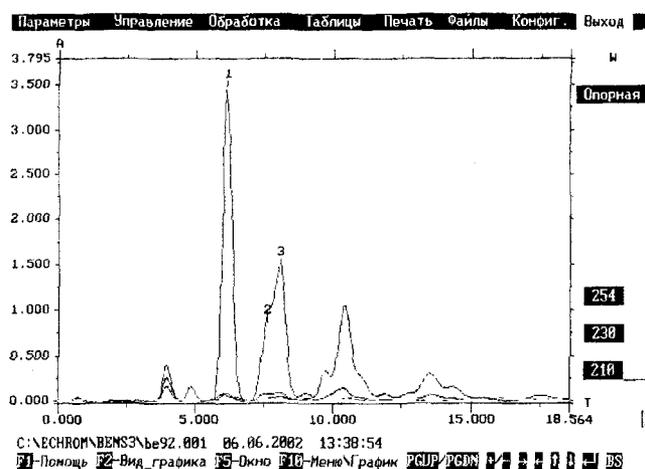


Рис.3. Хроматограмма бензина Аи-80 с аномальным соотношением S_T/S_K и высоким содержанием стабилизатора С

С – стабилизатор, 1 – толуол, 2 – о-ксилол, 3 – м-,п- ксилол

По времени выхода и способности стабилизатора к флуоресценции можно предположить, что стабилизатор – полярное полядерное вещество, способное к образованию пленок при больших концентрациях. Таким образом, несмотря на соответствие бензина требованиям ГОСТа, представленный образец не соответствует обычным бензинам Аи-80.

Интересно отметить, что кроме стабилизатора в бензинах не было обнаружено ни одного вещества, имеющую собственную флуоресценцию. На рис.4 представлена типичная хроматограмма фальсифицированного бензина Аи-80

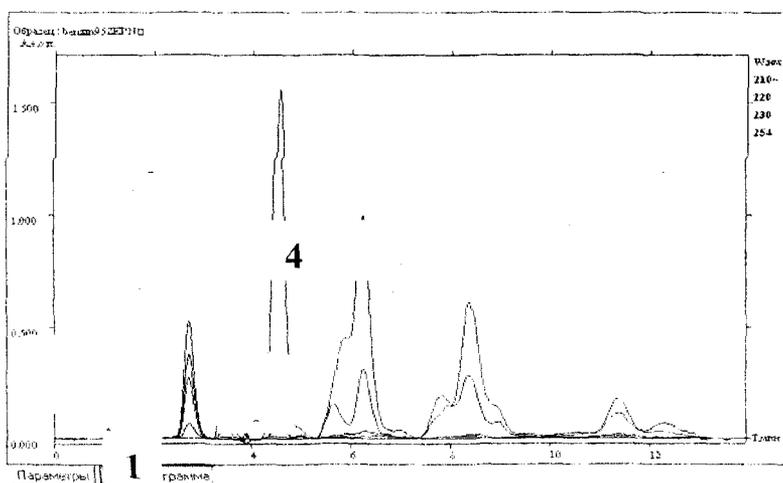


Рис.4. Фальсифицированный бензин Аи-80

С – стабилизатор, 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – о-ксилол, 4 – м-,п- ксилолы.

Фальсификация бензина обнаруживается по нескольким позициям:

1 – по аномально высокому содержанию (более, чем в 15 раз) стабилизатора С, очень высокому содержанию бензола 1, и низкой концентрации (в два раза) толуола и о-, м- и п-ксилолов (пики 2, 3, 4).

Разбавление бензина дизельным топливом не было нами обнаружено ни разу, хотя такая фальсификация обнаруживается наличием дополнительных хроматографических пиков со специфическими спектральными отношениями (рис.5).

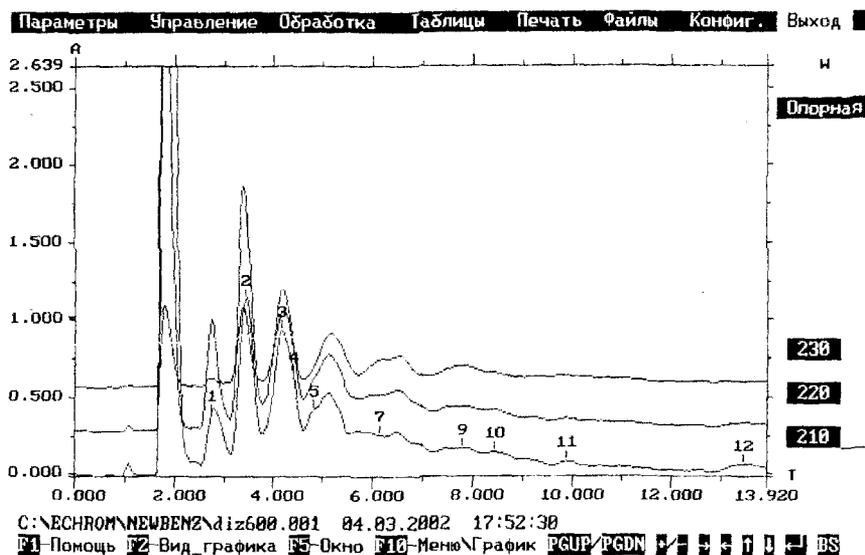


Рис.5. Хроматограмма зимнего дизельного топлива

Объем пробы - 6 мкл (0.2 мл дизельного топлива растворены в 25 мл раствора «ацетонитрил-хлороформ 80:20»); длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; колонка 80x2, заполнена Сепароном С18; элюент «ацетонитрил-вода» 80:20 по объему; расход 150 мкл/мин

Метрологические характеристики методики

Основными хроматографическими характеристиками, по которым производится сравнение бензинов являются: времена удерживания пиков площади пиков и соотношение высот и площадей на длине волны 210 нм.

Определение указанных параметров проводилась по формуле:

$$X = \bar{X} \pm S \cdot t(SI) \cdot \sqrt{n}, \quad (1)$$

где \bar{X} – среднее значение параметра X ;
 S – средняя квадратическая дисперсия;
 $t(SI)$ – коэффициент Стьюдента для $P=0.95$;
 n – число измерений.

Ошибка определения δ параметра X определялась по формуле (2)

$$\delta = \frac{S \cdot t(SI) \sqrt{n}}{\bar{X}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Ошибки определения хроматографических параметров приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Ошибки определения хроматографических параметров

Хроматографический параметр	Ошибка определения δ , %
Время удерживания t_R	1.30
Высоты пиков h	1.97
Площади пиков S	1.14
Соотношение площадей пиков	0.26

Выводы

1. Разработан экспрессный метод определения фальсификации нефтепродуктов методом ВЭЖХ.
2. Метод реализован на жидкостных хроматографах серии «Милихром» производства орловского ЗАО «Научприбор».

Библиографический список

1. Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ. – Орел: ОрелГТУ, 2000. – 212 с.

УДК 543.544

*Гаврилина В.А., канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Химия»
(Орловский коммерческий институт)*

Корячкина С.Я., докт. техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Технология хлебопекарного, кондитерского и макаронного производства» ОрелГТУ

Ситцаева И.К., аспирант кафедры «Технология хлебобулочных и макаронных изделий»

*Сычев С.Н., канд. хим. наук, профессор кафедры «Химия»
(Орловский государственный технический университет)*

г.Орел, тел. (0862)419892; e-mail: chemistry@ostu.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭЖХ) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХМЕЛЕВЫХ ЗАКВАСОК, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХЛЕБА

Обсуждается использование метода обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ), реализованный на жидкостных хроматографах серии «Милихром-5» с многоволновой спектрофотометрической детекцией, для проведения исследований водных экстрактов хмеля. Метод использовался для стандартизации хмелевого сырья, определения α - и β - кислот в водных экстрактах. Удалось показать присутствие α - и β - кислот в водных экстрактах хмеля, полученных без кипячения. С помощью ВЭЖХ установлен факт, что собственные углеводы хмелевых экстрактов могут быть использованы дрожжевыми клетками для питания. Хроматограммы экстрактов хмеля получены при использовании так называемого универсального элюента.

Хмель – уникальное растительное сырье, содержащее целый комплекс биологически активных веществ. С давних времен известно, что приготовленный на основе хмелевых экстрактов хлеб отличается хорошим качеством и микробиологической стойкостью [1]. Однако наличие гуминовой горечи негативно сказывается на органолептических свойствах хлеба. Одной из причин такого положения является получение водного экстракта хмеля при кипячении: при этом наблюдается не только увеличение концентрации экстракта, но и изомеризация α - и β - кислот в более горькие, чем сами α - и β - кислоты продукты. Использование кипячения для получения экстракта является обычным приемом при изготовления пива [1]. Для заквасок, применяемых в хлебопечении, концентрация α - и β - кислот, обладающих антибактерицидными свойствами, может быть значительно ниже, а содержание собственных углеводов хмеля в водных экстрактах мало зависит от кипячения. Таким образом, единственным способом уменьшения горечи хлеба является отказ от кипячения при получении экстрактов при условии сохранения α - и β - кислот в водном экстракте.

Сложной проблемой при получении водных экстрактов хмеля является их стандартизация, совершенно необходимая для хорошо воспроизводимой технологии получения хлеба на основе хмелевых заквасок.

Существующая методика определения α - и β - кислот [1] недостаточна по чувствительности, а применение метода газо-жидкостной хроматографии для стандартизации [2] не обеспечивает получения нескольких параметров хроматографических пиков, необходимых для надежной идентификации компонентного состава водного экстракта хмеля.

Эти проблемы могут быть решены с помощью метода ОФ ВЭЖХ, реализованного на хроматографах серии «Милихром-5» с многоволновой детекцией при использовании универсального элюента [3].

Экспериментальная часть

Хроматографический эксперимент проводился на хроматографе «Милихром-5-3» со сканирующим УФ-детектором.

Хроматографические условия:

- 1) хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Диасорбом С16;
- 2) ступенчатое градиентное элюирование:

- буфер – 500 мкл, из них 400 мкл расходуется на регенерацию колонки;
- буфер – ацетонитрил в соотношении 15:85 – 1000 мкл;
- буфер – ацетонитрил в соотношении 30:70 – 500 мкл;
- буфер – ацетонитрил в соотношении 50:50 – 400 мкл.

Буфер: к 100 мл 0.02 М KH_2PO_4 прибавляют 0.5 мл диэтиламина и доводят раствор до $\text{pH} = 3.5$ ортофосфорной кислотой.

- 3) расход элюента 100 мкл/мин;
- 4) объем пробы 8 мкл;
- 5) длины волн 210, 220, 230, 254 и 280 нм.

Для подготовки аналитической пробы используется несколько вариантов:

1) 0.5 г гранулированного хмеля заливается 25 мл воды, нагретой до 87-90 °С. Смесь настаивается в течение 10 мин. Водная вытяжка фильтруется. Получается аналитическая проба № 1. 5 мл водной вытяжки заливается 5 мл раствора «гексан-изопропанол» в соотношении 9:1 по объему. Смесь встряхивается в течение 5 мин. После расслаивания анализируется водная вытяжка (аналитическая проба №2);

2) 0.5 г гранулированного хмеля заливается 25 мл раствора «гексан-изопропанол» в соотношении 9:1 по объему. Смесь настаивается в течение 10 мин. 5 мл гексан-изопропанольного экстракта заливается 5 мл воды. Смесь встряхивается в течение 5 мин. После расслаивания анализируется водная вытяжка (аналитическая проба № 3).

Обсуждение результатов

При отсутствии надежных стандартов α - и β - кислот было необходимо выяснить положение хроматографических пиков α - и β - кислот на обзорных хроматограммах водных экстрактов хмеля (аналитическая проба № 1), используемых для стандартизации.

Известно [1], что α - и β - кислоты экстрагируют из хмеля раствором «петролейный эфир – этиловый спирт» или аналогичными; α - кислоты фотометрируют на длинах волн 276 – 280 нм, при которых β - кислоты не поглощают. Таким образом, проэкстрагированный смесью «гексан-изопропанол» водный экстракт хмеля (аналитическая проба №2) должен содержать значительно меньшее количество α - и β - кислот, чем исходный водный экстракт, причем β - кислоты не должны поглощать на длине волны 280 нм.

Еще один способ определения положения α - и β - кислот на хроматограмме водного экстракта хмеля – анализ водного экстракта гексано-изопропанольной вытяжки из хмеля (аналитическая проба № 3). Такая проба должна содержать преимущественно α - и β - кислоты.

Действительно, как видно из рис.1, 2, 3, и 4 эти предположения подтвердились, и нам удалось точно определить положение α - и β - кислот на обзорной хроматограмме водного экстракта хмеля, используемой, в том числе для стандартизации экстрактов.

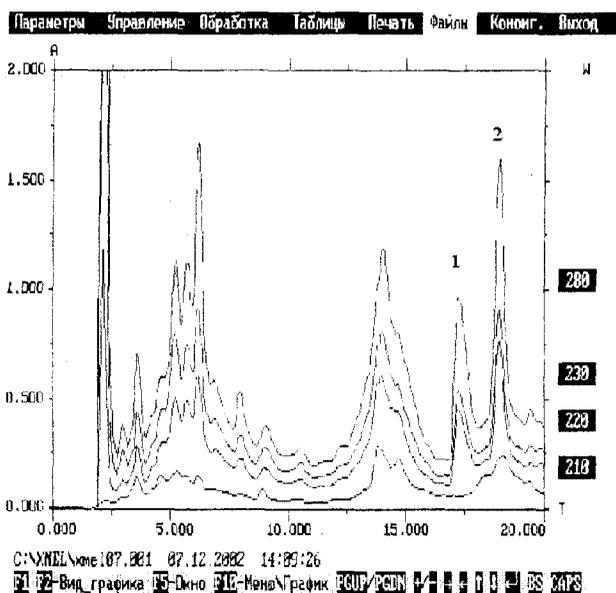


Рис.1. Хроматограмма водного экстракта хмеля (аналитическая проба № 1)

1 – β - кислоты, 2 – α - кислоты. Хроматографические условия по пп. 1,2,3,4,5 экспериментальной части. Оптическая плотность пика 1 на длине волны 210 нм – 0.96, оптическая плотность пика 2 на длине волны 210 нм – 1.57

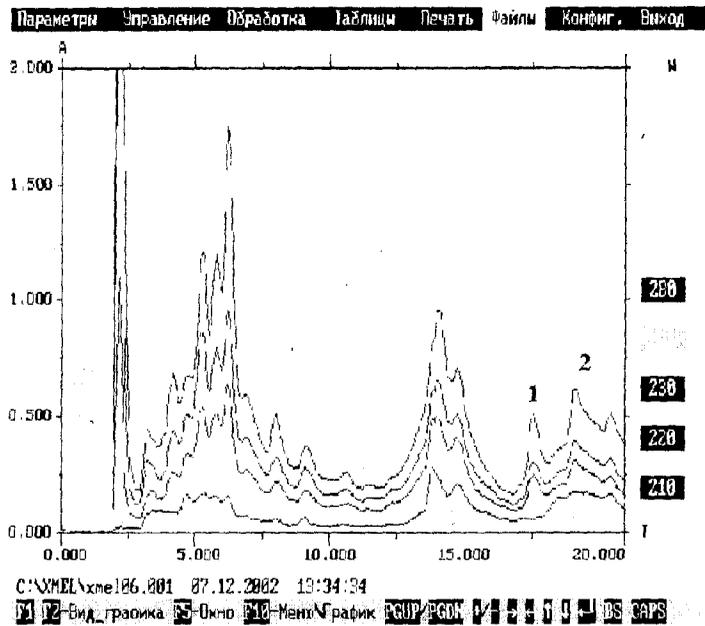


Рис.2. Хроматограмма водного экстракта хмеля (аналитическая проба № 2) проэкстрагированного гексано-изопропанольной смесью

1 – β- кислоты, 2 – α- кислоты. Хроматографические условия по пп. 1,2,3,4,5 экспериментальной части. Оптическая плотность пика 1 на длине волны 210 нм – 0.51, оптическая плотность пика 2 на длине волны 210 нм – 0.62

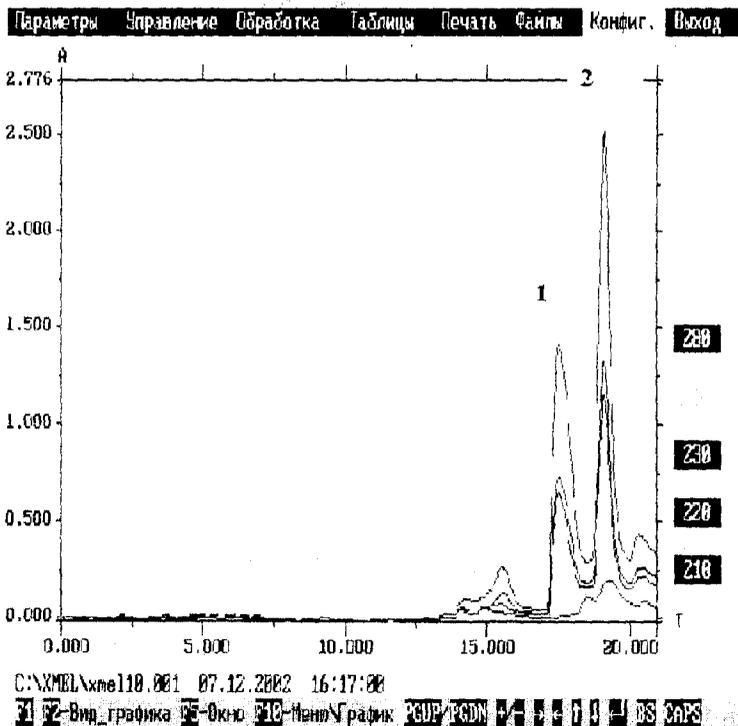


Рис.3. Хроматограмма водного экстракта (аналитическая проба № 3) из гексано-изопропанольного экстракта хмеля

1 – β- кислоты, 2 – α- кислоты. Хроматографические условия по пп. 1,2,3,4,5 экспериментальной части

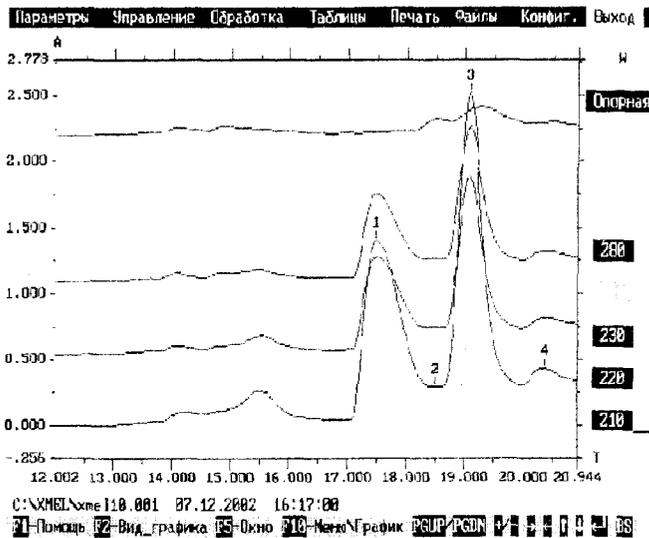


Рис 4. Увеличенная часть хроматограммы водного экстракта (от 12 до 21 мин., аналитическая проба № 3) из гексано-изопропанольного экстракта хмеля

1 – β- кислоты, 2,3,4 – α- кислоты. Хроматографические условия по пп. 1,2, 3, 4, 5 экспериментальной части

На рис. 5 показана хроматограмма сахарозы хмеля в водном экстракте и хроматограмма того же углевода после суточного брожения. Интенсивность хроматографического пика уменьшилась почти наполовину. Это свидетельствует о том, что, несмотря на добавку в экстракт глюкозы, дрожжи активно используют собственную сахарозу хмеля для питания.

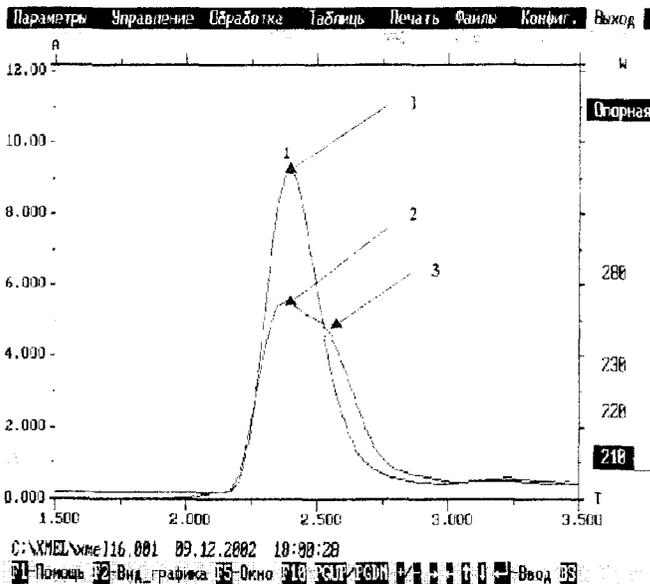


Рис. 5. Увеличенная часть хроматограммы водного экстракта (от 1.5 до 3.5 мин.) водного экстракта хмеля

1 – сахароза хмеля; 2 – сахароза хмеля после суточного брожения; 3 – глюкоза, добавленная в водный экстракт. Хроматографические условия по пп. 1,2, 3, 4, 5 экспериментальной части

Выводы:

- 1) на основе универсального элюента и многоволнового детектирования разработаны хроматографические условия ОФ ВЭЖХ для стандартизации водных экстрактов хмеля и анализа α- и β- кислот;
- 2) показано, что в водных экстрактах хмеля, полученных без кипячения, содержатся α- и β- кислоты;
- 3) показано, что содержащаяся в экстракте сахароза активно используется дрожжами для питания.

Библиографический список

1. Ежов, И.С. Хмель и его использование: – Киев: Урожай, 1990. – 336 с.
2. Миттер М. Изменения химических характеристик хмеля Теттангер в процессе приготовления пива. – Мир пива. – 1995. – № 1. – С. 27 – 38.
3. Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ. – Орел: ОрелГТУ. – 2000. – 216 с.

УДК 543.544

*Гаврилина В.А., канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Химия»
(Орловский коммерческий институт)*

Загурский И.Н., канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия»

Сычев С.Н., канд. хим. наук, профессор кафедры «Химия»

Сычев К.С., аспирант института элементоорганических соединений РАН (г.Москва)

Седов Ю.А., канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия»

Юрова С.А., аспирант кафедры «Химия»

(Орловский государственный технический университет)

(Институт элементоорганических соединений РАН)

г.Орел, тел. (0862) 419892, e-mail chemistry@ostu.ru

ОБНАРУЖЕНИЕ ПРИСАДОК В ОТРАБОТАННЫХ И СВЕЖИХ МОТОРНЫХ МАСЛАХ

Предлагаемый метод определения включает экстракцию присадок раствором «ацетонитрил – вода 80:20» и анализ экстракта методом обращенно-фазовой ВЭЖХ на жидкостном хроматографе серии «Милихром» со сканирующим многоволновым УФ-детектором.

Определение присадок в моторных маслах – сложная и важная аналитическая задача [1,2]. Особенно актуальной является проблема определения присадок в отработанных моторных маслах, что позволяет оценить эффективность присадок при повышении потребительских свойств моторных масел [3].

Наиболее перспективным методом анализа моторных масел, на наш взгляд [4], является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), применение которого и описано в предлагаемой работе.

Экспериментальная часть

Хроматографический эксперимент проводился на хроматографе «Милихром-5-3» со сканирующим УФ-детектором.

Хроматографические условия:

- 1) хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Сепароном С18;
- 2) элюент «ацетонитрил-вода» в соотношении 80:20 по объему;
- 3) расход элюента 150 мкл/мин.;
- 4) длины волн 210, 230, 254 и 280 нм;
- 5) температура окружающей среды 22±2°С.

Подготовка пробы

В зависимости от консистенции масла использовались два варианта подготовки пробы:

1) 5 г отработанного или чистого масла растворяют в 5 мл гексана. 2 мл полученного раствора и 10 мл раствора «ацетонитрил – вода» в объемном соотношении 80:20 помещают в делительную воронку на 25 мл с притертыми пробками и встряхивают на встряхивающей машине АБУ-6С (или аналогичной) в течение 10 мин. После расслаивания фаз водно-ацетонитрильный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу (синяя лента) для отделения неотстоявшихся частиц. В результате получают аналитическую пробу в смеси ацетонитрил – вода 80:20.

2) 1 г чистого или отработанного масла и 10 мл раствора «ацетонитрил – вода» в объемном соотношении 80:20 помещают в делительную воронку на 25 мл с притертыми пробками и встряхивают на встряхивающей

машине АБУ-6С (или аналогичной) в течение 10 мин. После расслаивания фаз водно-ацетонитрильный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу (синяя лента) для отделения неотстоявшихся частиц. В результате получают аналитическую пробу в смеси ацетонитрил – вода 80:20.

Определение присадок в отработанных и свежих маслах

Аналитическую пробу присадки вводят в хроматограф и получают хроматограмму при следующих условиях:

1. Элюент: «ацетонитрил-вода» в соотношении 95:5 по объему;
2. Элюент: «ацетонитрил-вода» в соотношении 80:20 по объему;
3. Элюент: «ацетонитрил-вода» в соотношении 70:30 по объему;

Примечание. Вид элюента выбирается в зависимости от вида моторного масла и условий получения хроматограммы присадки в банке данных.

4. Многоволновая детекция. Длины волн 210, 230, 254 и 280 нм; постоянная времени детектора 0.4 с.
5. Объем пробы – 6 мкл.
6. Объем элюента на анализ – 2100 мкл.
7. Объем элюента на регенерацию – 400 мкл.
8. Расход элюента – 150 мкл/мин.
9. Температура окружающей среды $20 \pm 2^\circ\text{C}$.
10. Хроматографические колонки 80x2, заполненные Сепароном С18 (5 мкм).
11. Вода дистиллированная, ацетонитрил для хроматографии «0»-го, «1» или «2» сорта фирмы «Криохром» (г.Санкт-Петербург).

В указанных условиях получают хроматограмму аналитической пробы и сравнивают с хроматограммой присадки из банка данных. Сравнение происходит по временам удерживания и спектральным отношениям хроматографических пиков.

Примечание. В случае сильного загрязнения масла для получения хроматограммы можно использовать ступенчатый градиентный режим элюирования с изменением содержания ацетонитрила от 55 до 85% по объему.

На рис. 1, 2, и 3 представлен пример обнаружения алкилсульфонатов кальция в свежем моторном масле М-8Г.

Анализ алкилсульфоната кальция

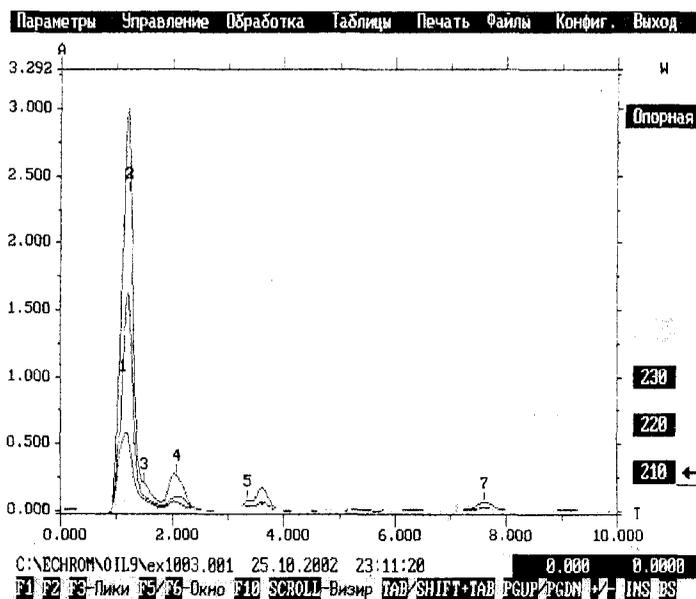


Рис. 1. Хроматограмма присадок в испытуемом масле М-8

Анализируется экстракт (ацетонитрил-вода 80:20 по объему). Колонка 80x2 заполнена Сепароном С18. Элюент «ацетонитрил-вода» 80:20 по объему. 1, 2, 3 – аналог алкил-сульфоната кальция

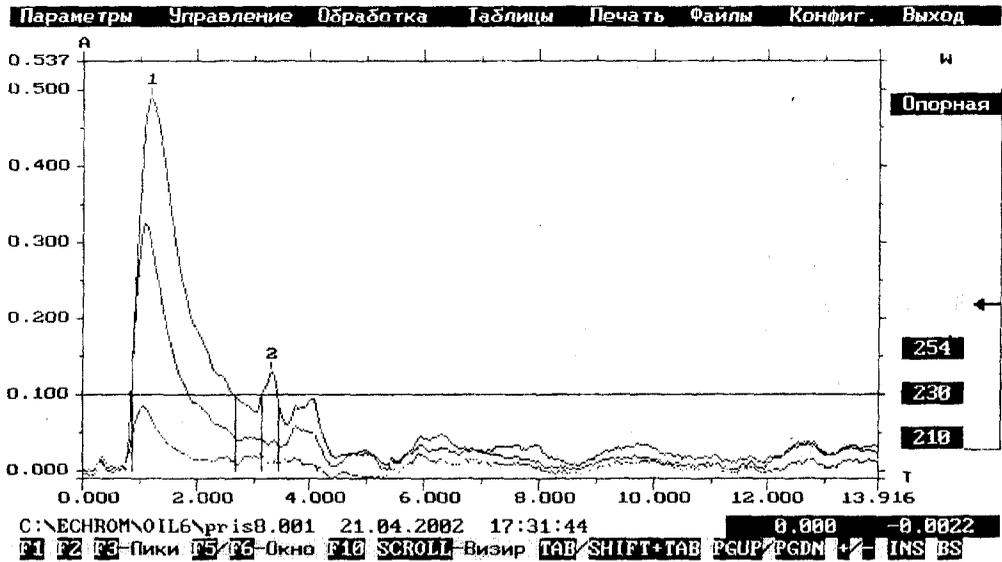


Рис.2. Хроматограмма алкилсульфоната кальция

Анализируется экстракт (ацетонитрил-вода 80:20 по объему). Колонка 80x2 заполнена Сепароном С18. Элюент «ацетонитрил-вода» 80:20 по объему

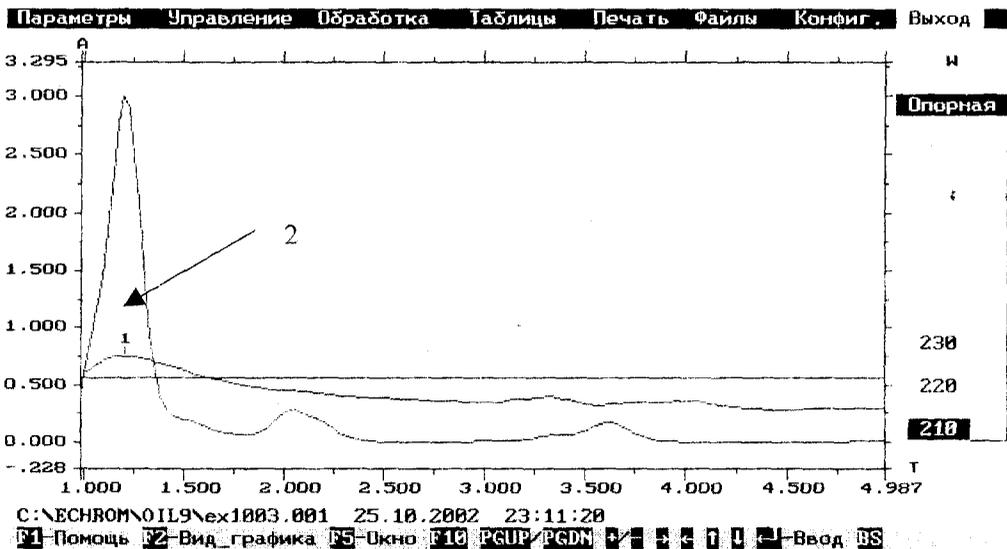


Рис. 3. Хроматограммы алкилсульфоната кальция

1 – образца алкилсульфоната РНПЗ, 2 – из масла М-8. Колонка 80x2 заполнена Сепароном С18. Элюент «ацетонитрил-вода» 80:20 по объему

Хроматограммы алкилсульфонатов достаточно близки, сходны и спектральные отношения. Распределение по молекулярной массе лучше в образце М-8.

На рис. 4 и рис. 5 показаны хроматограммы присадок в отработанном и свежем масле М-6Г.

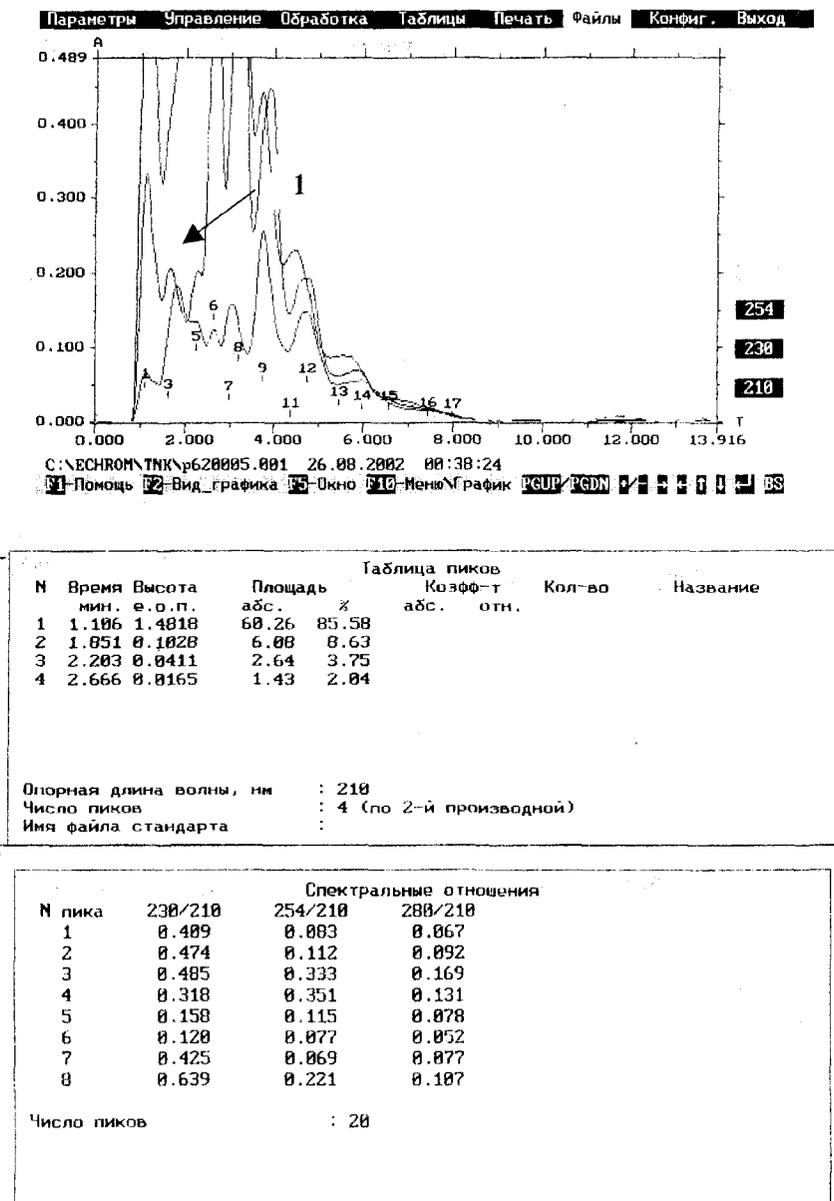
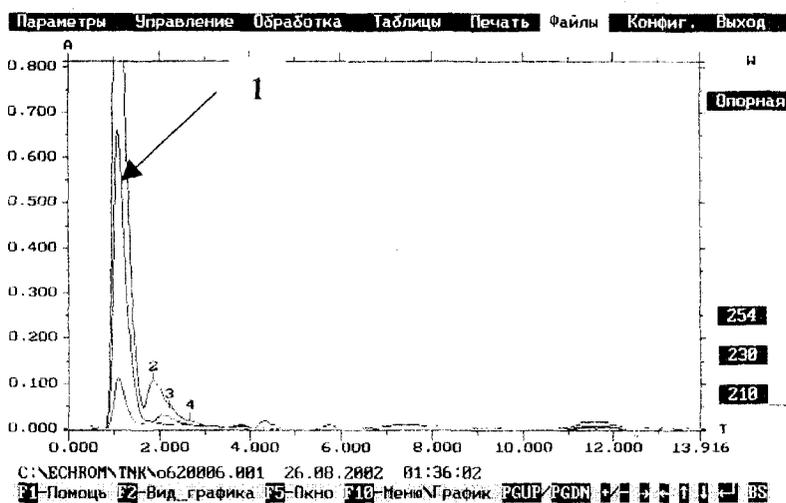


Рис.4. Хроматограмма экстракта отработанного масла (пробег 2000 км) M₆14Г производства Рязанского НПЗ

Пик №1 – алкилсульфонат кальция на длине волны 230 нм



N	Время мин.	Высота е.о.п.	Площадь		Коэфф-т		Кол-во	Название
			абс.	%	абс.	отн.		
1	1.106	0.6965	27.95	7.12				
2	1.304	0.2794	11.72	2.98				
3	1.666	0.1677	10.09	2.57				
4	1.859	0.2471	31.68	8.07				
5	2.188	0.5859	45.76	11.65				
6	2.329	1.0333	41.22	10.49				
7	2.688	1.6880	80.26	20.43				
8	2.996	0.3956	20.22	5.15				

Опорная длина волны, нм : 210
 Число пиков : 20 (по 2-й производной)
 Имя файла стандарта :

N пика	Спектральные отношения		
	230/210	254/210	280/210
1	0.449	0.075	0.033
2	0.155	0.098	0.089
3	0.498	0.201	0.311
4	0.543	0.436	0.309

Число пиков

Рис.5. Хроматограмма экстракта свежего масла М₆14Г производства Рязанского НПЗ

Пик №1 – алкилсульфонат кальция на длине волны 230 нм

Из рисунков 4 и 5 хорошо видно, что количество присадки при пробеге в 2000 км уменьшается вдвое, масло темнеет и теряет вязкость.

Выводы

Предложенная методика позволяет выполнять следующие анализы:

1. Определение подлинности присадок.
2. Определение подлинности моторных масел по составу и количеству присадок.
3. Определение количества присадок в отработанных моторных маслах.
4. Анализ хроматограмм отработанных моторных масел позволяет сделать предположения о причинах порчи моторного масла до окончания гарантийного срока масла.

Библиографический список

1. Масла, вырабатываемые предприятиями Миннефтехимпрома СССР. Каталог-справочник / Под ред. В.М.Школьникова, Н.А.Кузнецова. – М., 1986.
2. Золоторевская И.А., Илькова Э.Л., Киселева В.А. Ассортимент и рецептурный состав горючесмазочных материалов для автотранспорта. – М., 1982.
3. Бутрименко Г.Г., Галяшин В.Н., Золоторевская И.А., Карлин И.П. Комплексное криминалистическое исследование моторных масел для автотранспортных средств. – М.: МВД СССР, 1989.
4. Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ. – Орел: ОрелГТУ, 2000. – 212 с.

УДК 543.544

*Сычев С.Н., канд. хим. наук, профессор кафедры «Химия»
(Орловский государственный технический университет)
г.Орел, тел. (0862)419892; e-mail: chemistry@ostu.ru*

*Гаврилина В.А., канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Химия»
(Орловский коммерческий институт)*

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ЭЛЮЕНТЫ В НОРМАЛЬНОЙ И ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Обсуждены принципы построения и состав универсальных элюентов в нормально-фазовой (НФ ВЭЖХ) и обращенно-фазовой (ОФ ВЭЖХ) высокоэффективной жидкостной хроматографии. Приведены примеры использования универсальных элюентов для решения ряда аналитических задач.

Большинство аналитических методик с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), выполнены в обращенно-фазовом (ОФ ВЭЖХ) и нормально-фазовом (НФ ВЭЖХ) вариантах ВЭЖХ.

Основным недостатком НФ ВЭЖХ является низкая воспроизводимость результатов. Это привело к тому, что, несмотря на существующий методический задел по НФ ВЭЖХ, большую емкость силикагеля по сравнению с алкил-привитыми сорбентами (важно для препаративной хроматографии) и очевидные преимущества по селективности при разделении изомеров, имеющих разные дипольные моменты, большинство методик к настоящему моменту переведены в ОФ ВЭЖХ. В свою очередь, ОФ ВЭЖХ имеет весьма существенный недостаток: использование стандартных элюентов типа «ацетонитрил-вода» или «метанол-вода» приводит к уширению хроматографических пиков ионогенных соединений и потере эффективности хроматографической колонки. Такая ситуация привела к необходимости исследования причин нестабильности результатов в НФ ВЭЖХ и ОФ ВЭЖХ и на основе полученных результатов [1] – к выработке простых правил составления элюентов и составов элюентов, использование которых позволяют компенсировать указанные выше недостатки. Такие элюенты названы нами «универсальными».

Универсальные элюенты в НФ ВЭЖХ

При составлении универсальных элюентов в НФ ВЭЖХ использовались следующие приемы: 1) адсорбционное модифицирование поверхности силикагеля; 2) использование аномальной элюирующей силы растворов спиртов; 3) использование способности хлороформа и хлористого метилена к образованию неустойчивых комплексов с л-электронными системами анализируемых веществ.

Для того чтобы гарантировано избавиться от остаточной адсорбции анализируемого соединения и получить воспроизводимые времена удерживания и площади пиков, на поверхности силикагеля необходимо организовать адсорбционный слой со структурой, аналогичной структуре концентрированного раствора адсорбата в элюенте. Адсорбционный слой организуется введением в элюент полярных добавок, имеющих структуру растворов, близкую к структуре адсорбата в растворе. Такой адсорбционный слой блокирует поверхностные ОН- группы силикагеля и превращает поверхность силикагеля в однородно заряженную, причем молекулы адсорбата не могут ни деблокировать поверхность силикагеля, ни встроиться в адсорбционный поверхностный слой [2].

Адсорбционная модификация в НФ ВЭЖХ достигается путем добавления в элюент уксусной или пропионовой кислот [3], в меньшей степени – воды [4], диэтил-, триэтиламина или диметилформамида [5] (для анализа соединений, имеющих основной характер). Объемное содержание в элюенте для кислот и аминов – от 0,25% до 5%, воды – от 0,15 до 2%.

*Примечание. Применение адсорбционно-модифицированного силикагеля требует от хроматографиста выполнения одного очень важного условия: для каждого элюента, предназначенного для анализа определенного вещества, необходима индивидуальная хроматографическая колонка. Регенерация хроматографической колонки в данных условиях обходится значительно дороже, а результат регенерации не гарантирован.

При использовании хроматографических систем с адсорбционно-модифицированным силикагелем, вытеснительный режим десорбции, а, следовательно, и элюотропный ряд Снайлера, теряет свое значение. Более значимым становится десорбция анализируемых веществ за счет образования ассоциатов «полярная добавка в элюенте – адсорбат» и ухода десорбционного комплекса в объем элюента. Поэтому неудивительно, что в хроматографической системе, представленной на рис.1 изопропиловый спирт обладает значительно большей элюирующей силой, чем пропионовая кислота, хотя этот факт противоречит элюотропному ряду Снайлера. Таким

образом, в тех случаях, когда необходимо уменьшить время удерживания адсорбата без существенного ухудшения разрешения, в элюент добавляют вещества, способные образовывать цепочечные ассоциаты в растворе. К таким веществам, в первую очередь, относятся спирты – метанол и изопропанол. Содержание спиртов в элюенте может изменяться от 0.5% до 20% по объему.

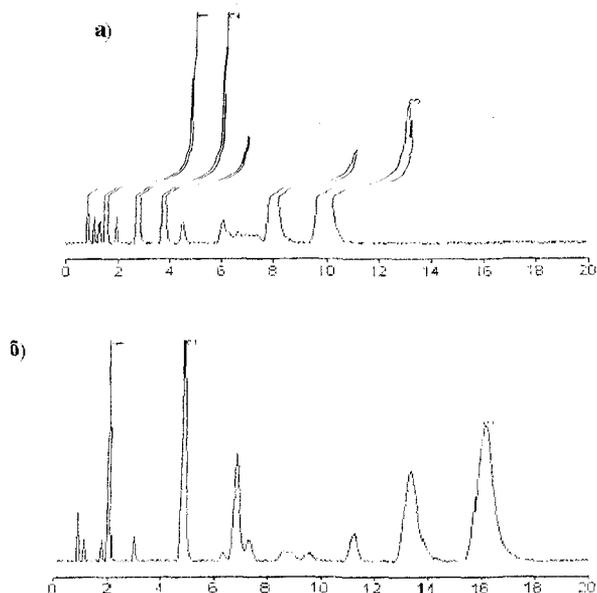


Рис.1. Хроматограммы маточника оксидата *p*-ксиола

- а) элюент гексан-изопропанол-пропионовая кислота в соотношении 98:1:1;
 б) элюент гексан-пропионовая кислота в соотношении 97:3. 1 – *p*-CH₃-бензальдегид, 2 – *p*-толуиловая кислота, 3 – *p*-СНО-бензойная кислота.

Для увеличения селективности разделения в элюент добавляются вещества, способные к образованию π-π комплексов (ассоциатов) в растворе с π-электронной системой адсорбатов [6]. Большой способностью к образованию такого рода ассоциатов обладают хлористый метилен и хлороформ (рис.2).

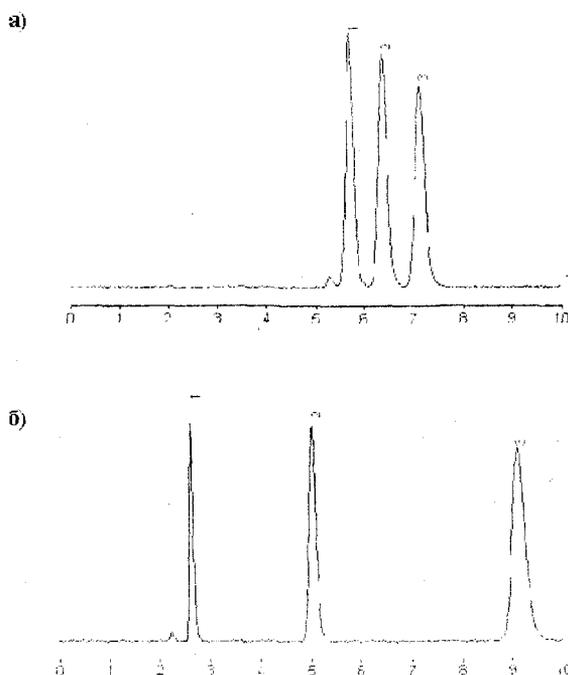


Рис.2. Хроматограмма *o*-, *m*- и *p*-нитроанизолов

- Колонка 100x2 заполнена Силасорбом 600. а) элюент гексан-изопропанол в соотношении 82:18;
 б) элюент гексан-хлороформ-изопропанол в соотношении 76:18:6.

Обобщая все приведенные правила, мы можем сконструировать достаточно универсальные элюенты для анализа среднеполярных соединений на силикагеле:

- а) гексан-хлороформ-изопропанол-уксусная к-та -- для кислых и нейтральных соединений;
- б) гексан-хлороформ-изопропанол-диэтиламин -- для основных соединений;
- в) гексан-хлороформ-изопропанол-вода -- для нейтральных и слабоосновных соединений.

*Примечание. Предпочтительнее использовать хлороформ, однако следует помнить, что хлороформ хорошо поглощает короткое УФ-излучение. При использовании спектрофотометрического детектора на УФ-область, использование хлороформа при длинах волн короче 245 нм понижает чувствительность анализа. В этом случае можно использовать более жесткий элюент типа гексан-изопропанол-уксусная кислота с наиболее часто встречающимся соотношением 98:1:1 (по объему).

Примеры использования универсальных систем приведены ниже.

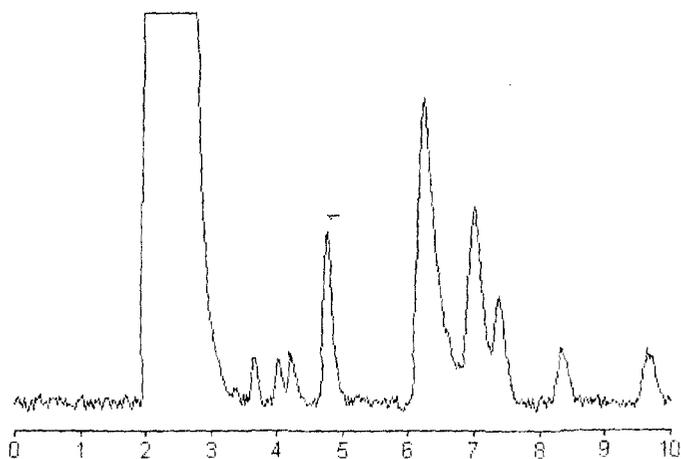


Рис.3. Хроматограмма экстракта арахиса

1 -- афлатоксин В1, в пике 5 нг. Хроматограф «Милихром-5-3», колонка 80x2 заполнена Силасорбом-600. Элюент «хлороформ-гексан-метанол-уксусная к-та» в соотношении 70:30:1:1. Расход 150 мкл/мин. Длина волны 358 нм [7]

Универсальные элюенты в ОФ ВЭЖХ

При составлении универсальных элюентов в ОФ ВЭЖХ использовались следующие приемы: 1) плавное регулирование элюирующей силы путем изменения концентрации модификатора (как правило -- метанола или ацетонитрила); 2) для увеличения селективности и улучшения разрешения полезно использовать смешанный модификатор в соотношении 1:1. Обычно в качестве смешанного применяется смесь метанола и ацетонитрила в соотношении 1:1 по объему, хотя могут использоваться смеси метанол-этанол или этанол-изопропанол; 3) оптимизация формы и ширины хромаатографического пика.

В отличие от хроматографии на силикагеле, где уширение хромаатографических пиков за счет межмолекулярных взаимодействий проявляется достаточно редко, для обращенно-фазового варианта ВЭЖХ уширение хромаатографических пиков средне- и сильно-полярных соединений -- правило. Основной причиной уширения хромаатографических пиков является существование на поверхности адсорбента сложных равновесных систем типа молекулярный ион-молекула-молекулярный ассоциат-молекулярный полиассоциат [1]. Каждая из этих форм ионогенного соединения имеет свое время удерживания -- в результате хромаатографический пик соединения уширяется и создается впечатление полной потери эффективности хромаатографической колонки.

Симметричная форма хромаатографических пиков и высокая эффективность разделения средне- и сильно-полярных соединений достигается несколькими способами, в зависимости от класса анализируемых соединений:

1) смещение равновесия «диссоциированная форма -- молекулярная форма» адсорбата в какую-либо одну сторону; достигается подкислением или слабым подщелачиванием (подщелачиванием можно пользоваться только при применении полимерных адсорбентов на основе полистирола!) элюента; одновременно при подкислении адсорбционно модифицируются остаточные силанольные группы на поверхности адсорбентов С8, С16, С18;

2) увеличение времени удерживания адсорбата достигается путем добавления неорганических солей в элюент. Смысл процедуры заключается в эффекте «высаливания» органических соединений на границу раздела «адсорбент -- элюент» и увеличении межфазного поверхностного натяжения «элюент-адсорбат», что, в свою

очередь, приводит к увеличению энергии взаимодействия «адсорбат-адсорбент». В сочетании с регулировкой pH для смещения равновесия «диссоциированная форма – молекулярная форма» (молекулярная форма в обращенно-фазовом варианте удерживается всегда сильнее, чем диссоциированная), высаливание позволяет резко увеличить удерживаемые объемы полярных соединений;

3) замена самоассоциата «адсорбат – адсорбат» на поверхности адсорбента на ассоциат «адсорбат – компонент элюента»; достигается путем использования смешанных модификаторов типа «ацетонитрил – алифатический спирт» или добавлением в элюент небольших количеств органических кислот или алифатических аминов. Например, при анализе терпенов, на поверхности адсорбента лучше иметь ассоциат «терпен – метанол», который дает меньшее уширение пика, чем «терпен – терпен». При одновременном анализе смесей веществ слабокислого и слабоосновного характера одновременно добавляют в элюент уксусную кислоту и алифатический амин при общем pH < 7, чтобы избежать самоассоциации анализируемых веществ любого характера на поверхности адсорбента. Наиболее универсальным элюентом в ОФ ВЭЖХ является смесь «ацетонитрил – 0.03 М KN_2PO_4 – диэтиламин – фосфорная кислота». Раствор диэтиламина в 0.03 М KN_2PO_4 подкисляется фосфорной кислотой до pH 2.6–3.0. Такой универсальный элюент особенно эффективен при анализе водных, водно-спиртовых или спиртовых растительных или животных экстрактов, содержащих ионогенные соединения как кислого, так и основного характера. Подкисление до pH 2.6-3.0 гарантирует, что все ионогенные соединения кислого характера находятся в молекулярной форме, а слабоосновные существуют в виде ионизированных соединений и сдвинуты в начало хроматограммы.

На рис. 4 показана зависимость качества хроматографической системы от состава элюента. Хорошо видно, что последовательное применение вышеуказанных правил позволяет резко улучшить качество хроматограммы.

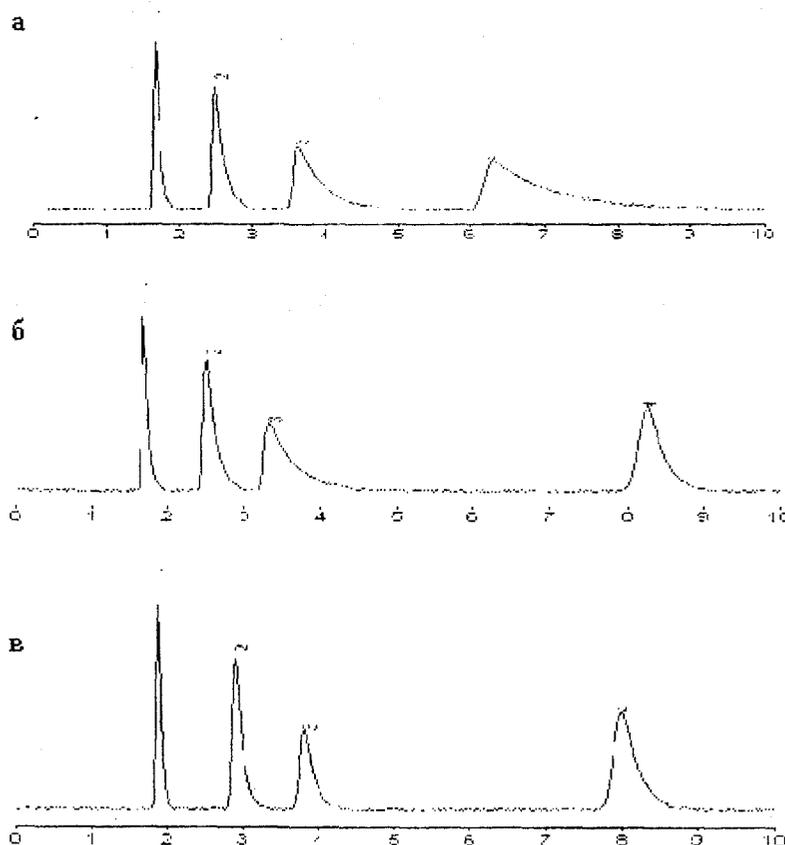


Рис.4. Хроматограммы смеси: 1 – сахарин, 2 – кофеин, 3 – аспартам, 4 – бензойная кислота

Колонка 80x2 заполнена Диасорбом С16. Элюенты: а – ацетонитрил – вода (15:85),

б – ацетонитрил – 0.125 М KN_2PO_4 (15:85), в – ацетонитрил – универсальный буфер (15:85).

Состав универсального буфера: 0.125 М KN_2PO_4 – 0.02М диэтиламин – фосфорная кислота (pH = 3)

На рисунке 5 приведен пример разделения тестовой смеси, содержащей кислотные и основные соединения.

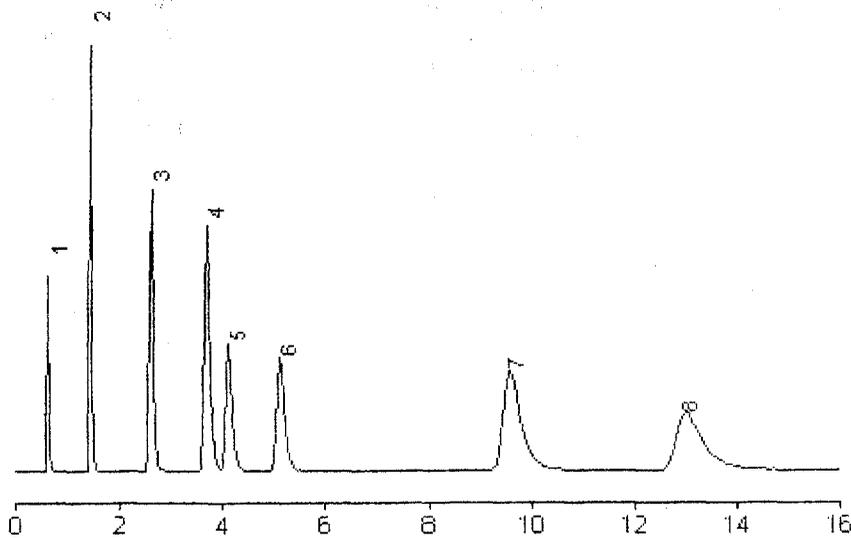


Рис.5. Хроматограмма тестовой смеси

1 – никотиновая кислота, 2 – пиндолол, 3 – *N*-ацетилтриптофан, 4 – алпренолол, 5 – фенол, 6 – бензойная кислота, 7 – дитиазем, 8 – прометазин. Колонка 150x3 заполнена Сепароном С18. Элюент: «водный буфер (1 об. % триэтиламина, рН 3.0 устанавливается фосфорной кислотой) – ацетонитрил» в соотношении 70:30

Примеры применения универсального элюента для решения прикладных задач приведены на рисунках 6 и 7.

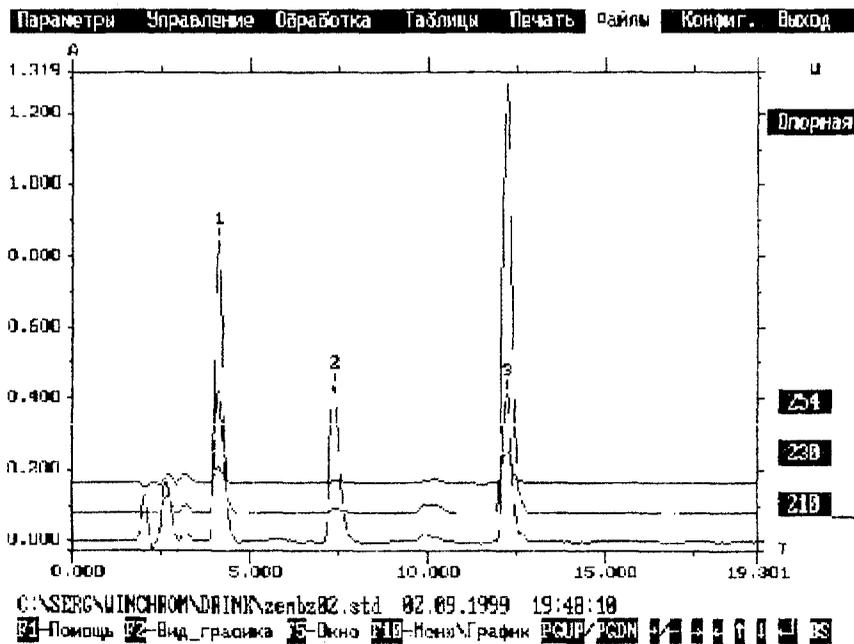


Рис.6. Хроматограмма напитка «Земляника»

Колонка 80x2 заполнена Диасорбом С16 (16% С). Элюент: буфер А – ацетонитрил в соотношении 82:18. Буфер А готовится следующим образом: в 100 мл 0.0125М KH_2PO_4 добавляется 1 мл ДЭА; раствор доводится до рН = 3 о-фосфорной кислотой. 1 – сахарин, 2 – аспартам, 3 – бензойная кислота

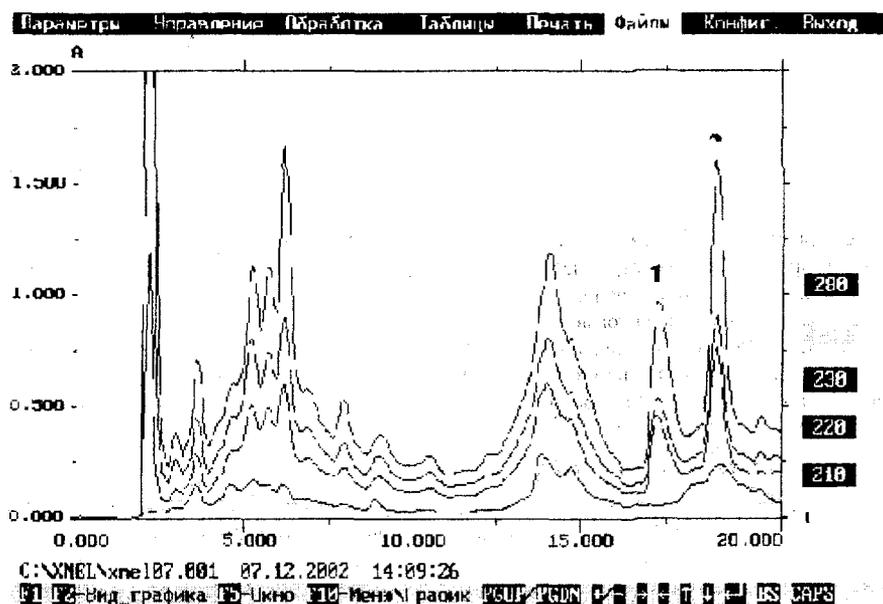


Рис. 7. Хроматограмма водного экстракта хмеля 1 – β -кислоты, 2 – α -кислоты. Колонка 80x2 заполнена Диасорбом С16. Универсальный элюент, градиент ацетонитрила

Выводы

Применение универсальных элюентов позволяет не только быстро подобрать хроматографическую систему для решения аналитической задачи, но и резко улучшить качество хроматограммы.

Библиографический список

1. Сычев С.Н., Сычев К.С. Исследование неравновесного колебательного процесса удерживания бензойной кислоты на поверхности обращенно-фазового адсорбента с помощью эффекта уширения хроматографического пика в режиме обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Конденсированные среды и межфазные границы. – Т.3. – № 1. – 2001. – С. 62-67.
2. Сычев С.Н., Аксенова Н.С., Криволапов С.С. Адсорбционное модифицирование в жидкостной хроматографии на силикагеле / Журн. физ. Химии. – Т. 59. – № 8. – 1986. – С. 1996-1998.
3. Сычев С.Н. Жидкостная хроматография изомеров монозамещенных бензойных кислот на силикагеле. Сборник «Аналитический контроль получения мономеров». – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – С. 73-78.
4. Методические указания по обнаружению, идентификации и определению содержания дезоксиваленола (вомитоксина) и зеараленона в зерне и зернопродуктах. – М.: Минздрав СССР, 1990. – 13 с.
5. Аксенова Н.С., Криволапов С.С. Использование жидкостной хроматографии в анализе продуктов синтеза 5(6)-амино-2(п-аминофенил)-бенз-имидазола // Сборник «Аналитический контроль получения мономеров». – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – С. 69-72.
6. Сычев С.Н., Сычев К.С., Гаврилина В.А. Высокоэффективная жидкостная хроматография на микроколоночных жидкостных хроматографах серии «Милихром». – Орел: ОрелГТУ, 2002. – 135 с.
7. Сычев С.Н., Сычев К.С. Определение афлатоксина В₁ в продуктах питания методом НФ ВЭЖХ с применением жидкостных микроколоночных хроматографов серии «Милихром». – Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – Т.68. – № 10. – 2002. – С.16-17.

Адрес серии «Естественные науки»:
 302020, г. Орел, Наугорское шоссе, 29
 Кафедра «Высшая математика»
 тел: (0862) 419848
 факс: (0862) 416684
 e-mail: Gordon@ostu.ru

Журнал публикует оригинальные и обзорные статьи по всем разделам математики, механики, физики, химии и их приложениям. Редколлегия серии приглашает к сотрудничеству отечественных и зарубежных авторов, занимающихся изучением научных проблем, которым посвящен настоящий журнал.

Журнал открыт для рекламы, оплата на договорной основе.

Объем материала, предлагаемого к публикации, измеряется страницами текста, напечатанного на листах формата А4, и, как правило, не должен превышать семи страниц для статьи, двух – для краткого сообщения, одной – для рекламного объявления. Материал принимается в **файловом виде** по электронной почте или на **дискетах** 3,5 дюйма, выполненный в любом из текстовых редакторов **MS Word**, с приложением распечатки.

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЬИ:

Размер шрифта **10 пт** (пунктов), междустрочный интервал одинарный, поля сверху, слева, снизу по 25 мм, справа 15 мм.

Рисунки представляются в черно-белом виде, преимущественно в одном из форматов приложений Microsoft (Word, Excel, Power Point или в форматах .gif, .wmf, .jpg). В порядке исключения допускается представление рисунков, выполненных качественно тушью.

Формулы: с использованием редактора формул **MS Equation 3.0**; размеры: обычный – 10 пт, крупный индекс – 7 пт, мелкий индекс – 5 пт, крупный символ – 12 пт, мелкий символ – 8 пт; стиль всех переменных наклонный.

В редакцию представляются:

1. Текст публикации.
2. Реферат (5-7 строк) **на русском и английском языке.**
3. Заглавие статьи, фамилии и инициалы авторов **на русском и английском языке.**
4. Экспертное заключение о возможности опубликования.
5. Рецензия.
6. Сведения об авторах.

К обязательным элементам оформления статьи относятся: индекс УДК, инициалы и фамилии авторов, название высшего учебного заведения (организации), заглавие, реферат (5-7 строк), название вуза (организации) – полное, в соответствии с последней редакцией устава.

В тексте все сокращения, за исключением общепринятых, расшифровываются. Физический смысл символов в формулах объясняется. Значения физических величин приводятся в единицах СИ или разрешенных к употреблению наравне с ними. Буквенные обозначения, цифры, знаки и их расположение должны быть четкими и различимыми.

Список **использованной** литературы оформляется согласно ГОСТ 7.1-84 «Библиографическое описание документа». Нумерация позиций – согласно очередности ссылок в тексте.

Иллюстрации выполняются с учетом последующего воспроизведения средствами оперативной полиграфии: штриховые (чертежи, схемы, графики, технические рисунки) – **в соответствии с требованиями ЕСКД** – программно, с использованием графических редакторов.

Реферат оформляется в соответствии с правилами ВИНТИ.

Сведения об авторах должны содержать: фамилию, имя, отчество, должность, название кафедры, вуза, организации, ученую степень и звание, домашний адрес, номера служебного и домашнего телефонов, а при возможности – e-mail.

Датой поступления статьи считается последняя после доработки.

Образец оформления статьи

УДК ????.???.?.??

Пробел 11 пт

Иванов А.А., докт. техн. наук, профессор кафедры «Высшая математика»

Петров В.В., канд. техн. наук, доцент кафедры «Высшая математика»

(Орловский государственный технический университет)

г.Орел, тел.(0862)419848; e-mail: Gordon@ostu.ru

Пробел 11 пт

Через 1 интервал
11 пт, курсив

НАЗВАНИЕ СТАТЬИ 13 ПТ, ШРИФТ ПОЛУЖИРНЫЙ, ВЫРАВНИВАНИЕ ПО ЦЕНТРУ, ПРОПИСНЫМИ БУКВАМИ

Пробел 10 пт

Реферат на английском языке 5-7 строк 10 пт выравнивание по ширине, отступ красной строки 1,25 мм (**никаких других отступов не допускается**)

Пробел 10 пт

Статья до 7 страниц Times New Roman 10 пт, выравнивание по ширине, отступ красной строки 1,25 мм (**никаких других отступов не допускается**)

Рисунок по центру статьи, положение перед текстом

Рис. 1. Название рисунка (11 пт, курсив, форматирование по центру)

Ответственные за выпуск:

Гордон В.А., Шоркин В.С., Разина Е.В.

Известия ОрелГТУ.

Серия «Естественные науки». – 2003. – № 1-2. – 105 с.

Лицензия № ИД 00670 от 05.01.2000

Подписано в печать 05.10.2003

Формат 69х90/8.

Бумага офсетная.

Печать ризография.

Гарнитура «Таймс».

Усл. печ. л. 13.0

Тираж 500 экз.

Заказ № 24/03м

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии ОрелГТУ
302030, г. Орел, ул. Московская, 65.