

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ОБРАБОТАННЫХ В СИСТЕМЕ «КРИСТАЛЛ – ВОЗДУХ»

Описаны физические и химические характеристики аэрозольных частиц в атмосфере, а также взаимодействия между щелочно-галоидными аэрозольными частицами и малыми газовыми составляющими. Рассмотрен прогресс в изучении гетерогенных реакций на поверхности щелочно-галоидных аэрозольных частиц в атмосфере, указаны существующие проблемы и предложены новые направления исследования. Рассмотрены особенности кристаллического строения ионных кристаллов после воздействия рентгеновского и гамма-излучения на систему «кристалл – воздух». Дана характеристика структуры обработанных микрокристаллов и выявлена зависимость между структурой обработанных кристаллов и условиями облучения.

Ключевые слова: щелочно-галоидные кристаллы, гетерогенные реакции, ионизирующее излучение, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

Введение. Аэрозольные частицы оказывают серьезное влияние на состояние атмосферы, в частности, воздействуют на загрязнение атмосферы выбросами транспорта, а также могут влиять на энергетический баланс и климат Земли, поглощая и рассеивая солнечную и земную радиацию, изменяя оптические свойства облаков через облачные ядра конденсации. Большая площадь поверхности частиц служит местом для гетерогенных реакций, исследование которых является одной из граничных областей наук об атмосфере [1 – 4].

Исследования гетерогенных реакций на поверхности аэрозольных частиц связаны со многими научными вопросами. На поверхности частиц морской соли выявлены процессы образования нитратов щелочных металлов, атомов хлора и брома, изучаются механизмы этих реакций и их роль в атмосферной химии [5 – 7].

Из научных исследований в области радиационной физики твердого тела известно, что облучение ионизирующим излучением системы «кристалл – воздух» приводят к трансформации щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) [8 – 10]. Под действием ионизирующих излучений в системе «кристалл – воздух» инициируются радиационно-стимулированные гетерогенные реакции. С открытием радиационно-стимулированных реакций на основе системы «ЩГК – воздух» уделяется недостаточное внимание вопросам синтеза твердых продуктов взаимодействия. Известно, что свойства образцов зависят и от условий обработки. Одним из методов получения нитратов щелочных металлов является

радиационно-химический синтез, т. е. облучение смеси ЩГК и атмосферного воздуха. В литературе [17] имеются противоречивые сведения по оптимальным условиям синтеза и вопросам образования фаз продуктов реакций.

Таким образом, актуальна задача поиска оптимальных условий синтеза нитратов. Синтез нитратов щелочных металлов путем облучения системы «ЩГК – воздух» представляет собой совокупность разнообразных физико-химических процессов. Последовательный анализ открывает путь к пониманию механизма и определению оптимальных условий проведения этого процесса.

В настоящей работе рассмотрена последовательность образования фазы нитратов щелочных металлов, полученной в системе «ЩГК – воздух» в условиях воздействия рентгеновского излучения в темноте и в сочетании с дневным светом.

Эксперимент. Продукты взаимодействия получали методом воздействия на систему «кристалл – воздух» рентгеновского излучения в темноте и в условиях сочетания с дневным освещением. Облучение проводили в течение нескольких часов. Содержание фаз в обработанных образцах определяли рентгенографическим методом. Образцы подвергались облучению при одинаковом режиме, за исключением действия дневного света.

Для исследования и идентификации твердых продуктов реакций, образующихся на границе раздела фаз, использовались порошковые образцы. Для приготовления порошков использовались соли щелочно-галоидных соединений марки «ос. ч.», которые растирались

в агатовой ступке. Метод механического измельчения позволяет получить микрокристаллы соответствующих солей со средним диаметром около 5-10 мкм. Приготовленные порошки запрессовывались в кюветы из кварцевого стекла. Образец для исследования показан на рис. 1. Образец массой, равной 6,0 г, помещался в кювету для рентгеновского фазового анализа (РФА), затем образец вместе с кюветой помещался в специальную установку для облучения, где использовались два вида реакторов (металлический и стеклянный).

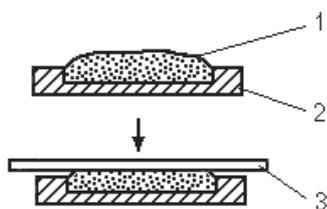


Рис. 1. Образцы щелочно-галогидных микрокристаллов для рентгеноструктурных исследований: 1 – порошок соли; 2 – кювета; 3 – пластина из стекла.

Для получения продуктов гетерогенного взаимодействия необходимо, чтобы система «кристаллы – воздух» подвергалась действию ионизирующего излучения. Для облучения использовалось рентгеновское излучение. Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка БХВ-7 (хромовый антикатод), питание которой осуществлялось от рентгеновского аппарата УРС-60. Режим работы рентгеновской трубки БХВ-7: $U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, мощность экспозиционной дозы = 500 Р·с⁻¹, мощность излучения в условиях эксперимента составляла 830 Р·с⁻¹·см⁻². Дозиметрические измерения выполнялись дозиметром ИДМД-1.

Методика рентгеновского фазового анализа сводится к следующему. Образец обрабатывали гамма-облучением в системе «кристалл – воздух», после обработки образцы проходили РФА. Образование новых фаз контролировали РФА. Измерение интегральной интенсивности на дифрактограммах проводили пропорциональным счетчиком в дискретном режиме с шагом $0,03^\circ$ (2θ) и временем счета в точке 10 с.

Оптимальные значения доз облучения были получены после некоторого времени облучения (минуты, часы). Облучение проводили с использованием специально разработанной

установки при комнатной температуре, при постоянном атмосферном давлении воздуха, относительная влажность которого составляла 40-50 %.

Концентрации и состав продуктов реакций в обработанных образцах определяли с РФА. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2 с использованием фильтрованного CuK α излучения (Ni-фильтр). Обработка рентгенограмм проводилась по стандартным методикам [11].

Результаты и обсуждение. По данным рентгеноструктурного анализа установлена последовательность образования фаз при синтезе нитратов в системе «ЩГК – воздух» в области температур 20 °С, давлении воздуха 1 атм, относительной влажности воздуха 50 %, при дозе облучения $1 \cdot 10^8$ Р·см⁻². Для образцов NaCl, KCl, KBr проведено облучение рентгеновским излучением в темноте и в сочетании с дневным освещением.

Исследование, проведенное рентгенофазовым анализом, показало, что исходные образцы содержат фазу, кристаллическое строение которой соответствует каждому типу ЩГК, в зависимости от химического состава. На рис. 2. показана рентгенограмма NaCl, из которой можно видеть, что для данного вещества наблюдаются полосы, характерные для кубических структур.

Периодическое расположение частиц в структуре кристаллов на расстояниях d , сопоставимых с длиной волны рентгеновского излучения λ , обуславливает появление дифракционных максимумов под углами скольжения Θ , определяемыми из уравнения Вульфа-Брегга.

После облучения без доступа дневного света на рентгенограммах обработанных образцов NaCl, KCl и KBr появляются дополнительные полосы, которые можно отнести к рефлексам, полученным от плоскостей (002), (013) и (103) фазы NaNO₃ и KNO₃.

Исследование, выполненное методом ЭМ, показало, что при темновом облучении на поверхности раздела фаз кристалл/воздух возникают ультрадисперсные зародыши новой фазы. Повышение дозы облучения приводит к росту кристаллитов и совершенствованию кристаллических решеток фаз, содержащихся на поверхности образцов. С увеличением дозы облучения удается идентифицировать рефлексы (002), (003), (012), (013) и (101) фазы NaNO₃ и фазы KNO₃. При дальнейшем облу-

чении образец покрывается поверхностной пленкой продуктов взаимодействия.

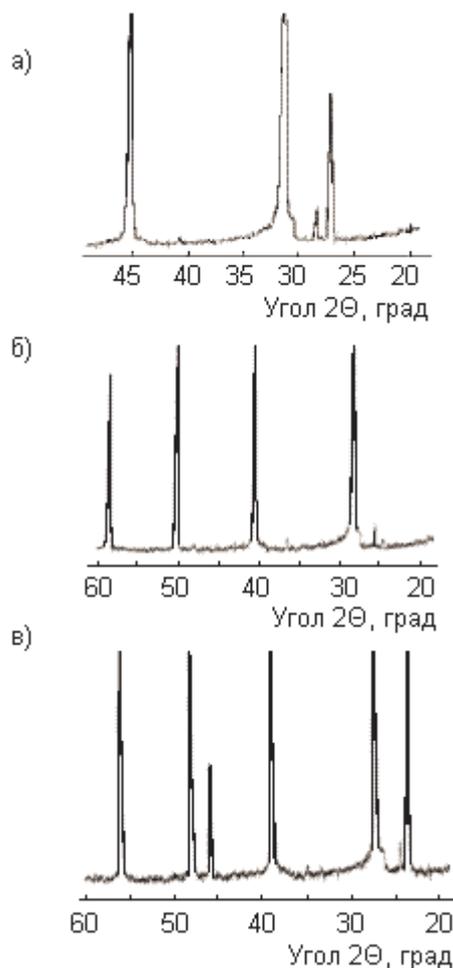


Рис. 2. Рентгенограммы порошков ЩГК при комнатной температуре: а – NaCl, б – KCl, в – KBr.

На дифрактограммах образцов ЩГК после облучения дозами до $1 \cdot 10^8 \text{ P} \cdot \text{см}^{-2}$, наряду с практически неизменными полосами исходного вещества, обнаружены новые полосы. На дифрактограммах образцов NaCl, KCl, KBr присутствует лишь по одному примесному рефлексу. Уверенная идентификация примесных фаз возможна лишь по совокупности данных разных методов исследования (ИК-анализ). На рис. 3 приведены дифрактограммы облученных образцов NaCl, KCl и KBr. В зависимости от дозы облучения, проведенного без доступа видимого света, можно видеть, что рентгенограмма обработанного образца NaCl изменяется. На рентгенограмме появляются дополнительные полосы, которые соответствуют полосам дополнительной фазы (нитрата натрия).

Дифрактограммы облученных NaCl приведены на рис. 3а. Примесные полосы 104 с межплоскостными расстояниями 3,05 отвечают самым сильным линиям соответствующих нитратов (NaNO₃).

На дифрактограммах облученных образцов KCl (рис. 3б) появляются примесные полосы с индексами 100 и межплоскостным расстоянием 3,78 Å (фаза KNO₃).

На дифрактограмме KBr (рис. 3в) новые полосы облучения образцов не обнаружены. Указанием на присутствие дополнительных фаз может служить наблюдаемое усиление интенсивности полос, характерных для основной фазы KBr. Полоса KBr с межплоскостным расстоянием 3,78 и индексами 111 усиливается за счет появления полосы дополнительной фазы KNO₃ с индексами 100. Усиление интенсивности полосы основной фазы KBr с межплоскостным расстоянием 3,30 Å.

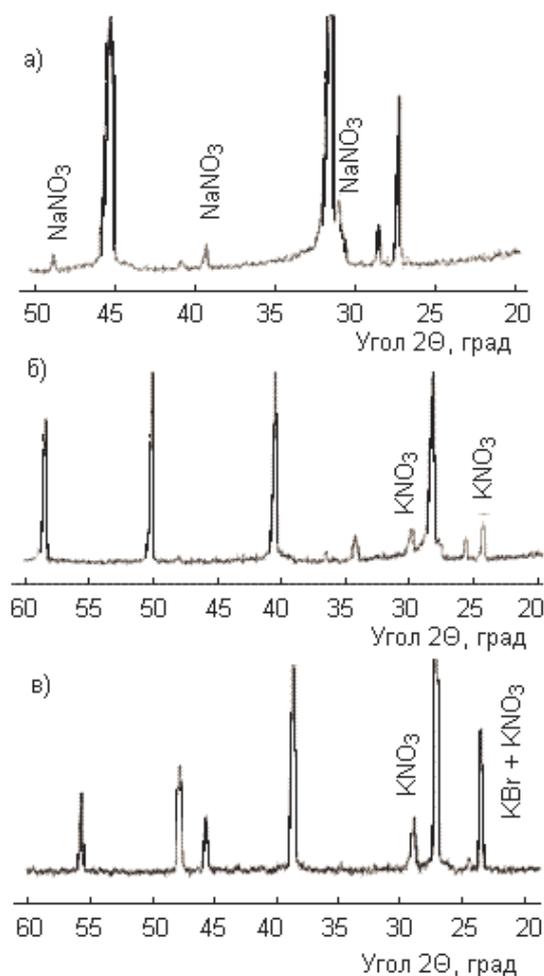


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, облученных рентгеновским излучением без доступа света (доза облучения $1 \cdot 10^8 \text{ P} \cdot \text{см}^{-2}$): а – NaCl, б – KCl, в – KBr.

На рентгенограммах обработанных образцов проявляются самые интенсивные полосы (рефлексы) дополнительных фаз (нитратов и нитритов соответствующих щелочных металлов). По справочным данным [11], нитраты щелочных металлов имеют всего по одному сильному рефлексу. Это рефлекс с индексами 100 для KNO_3 , с индексами 104 для $NaNO_3$. Относительная интенсивность остальных рефлексов находится в пределах 5-15 %.

Исследование, выполненное методом РФА, показало, что появляется кристаллическая структура. Анализ дифрактограмм выявил наличие фаз $NaNO_3$ и KNO_3 . Повышение дозы облучения до $1 \cdot 10^8 \text{ Р} \cdot \text{см}^{-2}$ вызывает изменение интенсивности полос дополнительной фазы по сравнению с предыдущим образцом в сторону увеличения значений интенсивности и проявления большего количества линий, соответствующих фазе $NaNO_3$ и KNO_3 . Полученные данные можно связать с распадом основной фазы ЩГК. Усиление интенсивности полос на дифрактограмме связано с увеличением количества продуктов реакций. Это позволяет считать, что внутри фазы ЩГК началось зарождение новой фазы.

Зависимость свойств МХ от облучения обусловлена тем, что при облучении системы «кристалл – воздух» происходит радиолиз как в газовой, так и в твердой фазе. По мере увеличения дозы облучения происходит увеличение количества реакционно-способных частиц и продуктов их взаимодействия, увеличиваются подвижность частиц и скорости структурных перестроек, направленные на достижение неравновесного при данной температуре состояния.

Микронеоднородное строение ЩГК

Согласно современным представлениям радиационной физикохимии для гетерогенной системы «ЩГК – воздух» и атмосферной гетерогенной химии систем ЩГК + NO_x , ЩГК как в лабораторных экспериментах, так и в условиях реальной атмосферы, приобретают микронеоднородное строение. Это строение характеризуется образованием в структуре кристаллов микрообластей размером от 1 до 20 нм, отличающихся химическим составом или геометрическим упорядочением в расположении частиц.

Дифрактограммы образцов $NaCl$, KCl и KBr после облучения рентгеновским излучением в сочетании с дневным светом при дозах $1 \cdot 10^8 \text{ Р} \cdot \text{см}^{-2}$ показаны на рис. 4. Дифрактограммы обработанных образцов не изменяют-

ся по сравнению с дифрактограммами исходных образцов (рис. 2), что свидетельствует об отсутствии процессов образования нитратов щелочных металлов. Если до обработки ЩГК имеют однородную структуру, то и после обработки фазовый состав соответствует составу исходных кристаллов.

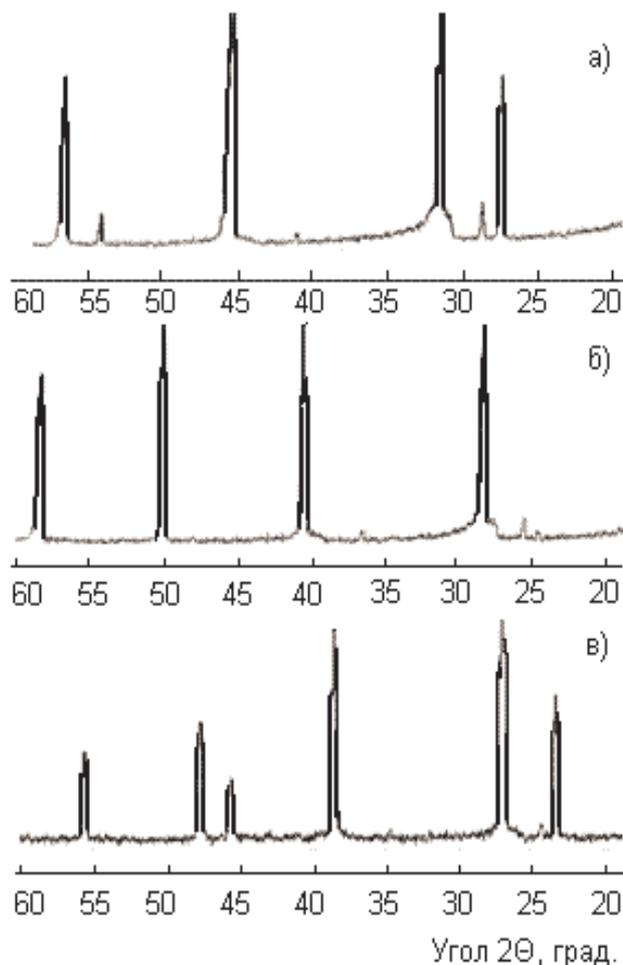


Рис. 4. Рентгенограммы образцов после облучения рентгеновским излучением в сочетании с дневным светом (доза облучения $1 \cdot 10^8 \text{ Р} \cdot \text{см}^{-2}$): а – $NaCl$, б – KCl , в – KBr .

Продукты реакций в составе обработанных ЩГК на воздухе при ТК по данным рентгеноструктурного анализа. Режим облучения: рентгеновская трубка БХВ-7, мощность экспозиционной дозы $8 \cdot 10^2 \text{ Р} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Результаты рентгеноструктурных исследований представлены в таблице 1.

Существуют направления решения проблемы изменения строения ЩГК в процессе гетерогенного взаимодействия в радиационной физике и в атмосферной химии.

Таблица 1

Результаты РФА
обработанных образцов

Исходные ЩГК	Доза облучения, $1 \cdot 10^8 \text{ P} \cdot \text{см}^{-2}$			
	Без доступа дневного света		В сочетании с дневным светом	
NaCl	Основная фаза	NaCl	Основная фаза	NaCl
	Появление	NaNO ₃	Появление	-
KCl	Основная фаза	KCl	Основная фаза	KCl
	Появление	KNO ₃	Появление	-
KBr	Основная фаза	KBr	Основная фаза	KBr
	Появление	KNO ₃	Появление	-

Радиационная физика

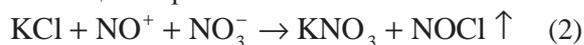
ЩГК принадлежат к классу диэлектриков, отличаются высокими значениями энергетического барьера (шириной запрещенной зоны ΔE) между валентной зоной и зоной проводимости, свободной от электронов. Тепловая энергия, а также энергия излучений оказываются недостаточными для возбуждения перехода электронов в зону проводимости. Этим объясняются высокая прозрачность, высокие электроизоляционные свойства, низкая теплопроводность ЩГК.

В работах, выполненных в 1980-х годах, для объяснения образования твердых продуктов радиолиза системы «ЩГК – воздух» были предложены механизмы образования нитратов щелочных, предполагающие следующие стадии:

1) адсорбция и автоионизация димеров N₂O₄ по реакции:



2) взаимодействие продуктов диссоциации с частицами кристалла:



Одним из продуктов взаимодействия N₂O₄ с ЩГК является нитрозилгалогенид, образование которого не допускает блокирования поверхности молекулами нитрата калия [19].

Активная функция ЩГК (адсорбента) проявляется в увеличении константы диссоциации N₂O₄ за счет поляризации молекул кристаллическим полем и относительно малым разложением образующегося нитрата калия.

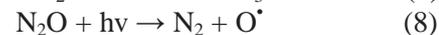
Авторы [19] отмечают, что механизм нитрования кристаллов без воздействия радиации при взаимодействии кристаллов с диоксидом азота совпадает с механизмом радиолиза системы «ЩГК – воздух». Обсуждая механизм радиолиза в системе «ЩГК – воздух», они допускают реализацию альтернативного механизма образования нитратов щелочных металлов, предложенного в работе [20]:



Атмосферная химия

Гипотеза о том, что гетерогенные химические реакции относительно активно участвуют в образовании или превращениях аэрозольных частиц в атмосфере, была высказана довольно давно. Возможные взаимодействия газообразных веществ с частицами морской соли представлены в таблице 2 [14].

Гетерогенные реакции оксидов азота на поверхности аэрозольных частиц – важные реакции для тропосферной химии. Реакции NO, NO₂, N₂O, N₂O₅, HNO₃ и, возможно, NO₃ с аэрозольными частицами NaCl – важные источники нитрата натрия в атмосфере, и образование HONO через эти реакции очень важно для атмосферной химии [17]. Гетерогенные реакции оксидов азота на поверхности аэрозольных частиц возможны при образовании оксидов в воздухе. Оксиды азота образуются в атмосфере и вступают в следующие реакции:



Морская соль – важный источник частиц аэрозоля в тропосфере, гетерогенные реакции окисей азота с NaCl частицами описаны следующим образом:

Из ранних публикаций известно, что кислотные газы реагируют с хлоридом натрия, входящим в состав морской соли. В результате этой реакции образуется серноокислый или азотнокислый натрий и выделяется хлористый водород [13].

Таблица 2
Возможные взаимодействия
газообразных веществ с частицами
морской соли [14]

Основной реагент	Частицы морской соли
ОН	Вероятна потеря в реакциях.
НО ₂	Прилипание и реакции вероятны.
RO ₂	Растворимость ограничивает прилипание?
O ₃	Важность прямого прилипания, которая устанавливается.
NO ₂	ClNO образуется на влажном NaCl.
NO ₃	Растворимость ограничивает реакцию.
N ₂ O ₅	ClNO ₂ , образуя другие галоген-содержащие вещества.
SO ₂	Окисление в загрязненной морской атмосфере.

Эта реакция исследовалась многими авторами в лаборатории для смесей с воздухом реагирующих паров и аэрозольных частиц. Многие исследователи приводили косвенные свидетельства того, что эта реакция действительно имеет место, основанные на уменьшении отношения содержания реакционно-способного хлорида к содержанию натрия в пробах морского воздуха.

Авторы [12] изучили реакции оксидов азота в лаборатории. Было показано, что в присутствии H₂O NaCl реагирует с NO₂ при комнатной температуре, образуя нитрозилхлорид, который очень легко подвергается гидролизу или фотолизу:



Двуокись азота быстро реагировала с кристаллами хлорида натрия с образованием нитратов. Первой стадией реакции является гидролиз NO₂, который связан с образованием паров азотной кислоты:



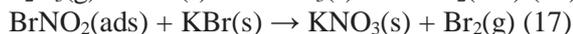
Затем HNO₃ реагирует с хлоридом натрия с образованием нитрата натрия и десорбцией некоторого количества образующегося хлористого водорода.

Реакции NO₂ с частицами морской соли изучалась авторами [16]. ИК спектры частиц показали, что Cl⁻ в частицах морской соли

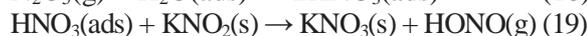
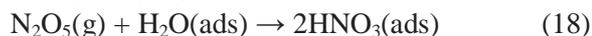
замещается NO₃⁻ (реакция 13). В то же время образуется газообразное соединение ClNO. Скорость образования NO₃⁻ увеличивается с увеличением парциального давления NO₂ и относительной влажности. Когда парциальное давление NO₂ составляло 3 mbar, при увеличении относительной влажности от 9 % до 27 % скорость образования NO₃⁻ увеличивается от 15 % до 80 %.



Авторы [17] предположили, что механизм гетерогенных реакций N₂O₅ с NaCl на поверхности частиц морской соли отличен от механизма реакций с KBr. N₂O₅ реагировал с NaCl согласно реакции (14). Для реакции с KBr вместо продукта реакции BrNO₂ был обнаружен газообразный продукт Br₂. Авторы предположили, что BrNO₂ образуется в адсорбированном виде BrNO₂(ads) согласно следующим реакциям:



KNO₂ может реагировать с HNO₃ с образованием HONO:



Гетерогенные реакции на поверхности аэрозольных частиц играют важную роль в атмосфере. Перспективы исследования гетерогенных реакций на поверхности аэрозольных щелочно-галогидных частиц связаны с необходимостью исследования влияния различных факторов на реакционную способность частиц и механизм гетерогенного процесса. В результате загрязнения воздуха, вызванного аэрозольными частицами и радиоактивными веществами, возможно образование вторичных радиоактивных частиц. Радиоактивные элементы, содержащиеся в аэрозольных частицах, важны для инициирования гетерогенных реакций ЩГК.

При радиационно-химических реакциях NOx на поверхности ЩГК (NaCl, KCl, KBr) могут образовываться нитраты на поверхности частиц в результате реакций, перечисленных выше. После смешивания с радиоактивными воздушными загрязнителями радиационно-химические гетерогенные реакции на поверхности аэрозольных частиц могут изменить концентрации окислителей в атмосфере и деградации и скорости образования различных загрязнителей и их концентраций в атмосфере и таким образом значительно влиять на

воздушные качества. Эти гетерогенные процессы делают составы аэрозольных частиц более сложными.

Выводы

1. Разработана методика определения содержания продуктов реакций в ЩГК и обнаружения образования продуктов на поверхности обрабатываемого кристалла. Содержание нитратов в ЩГК является важным экологическим показателем, характеризующим трансформацию аэрозольных частиц в атмосфере. На основании исследования динамики изменения рентгенограмм ЩГК в процессе их обработки в системе «кристалл – воздух» предлагается методика определения содержания продуктов реакций на основе подготовки пробы, которая может быть использована для рентгеноструктурного анализа.

2. Установлены корреляционные связи между результатами рентгеноструктурного анализа и физико-химическими характеристиками ЩГК, определенными рентгеноструктурным методом. Метод рентгеноструктурного анализа позволил оценить вид и интенсивность образования продуктов реакций для всех видов ЩГК при рентгеновском облучении, а также идентифицировать продукты реакций по рентгеновской РФА.

3. Наблюдение за состоянием ЩГК в течение времени обработки позволяет выявить особенности условий облучения и обнаружить стадии в самом механизме гетерогенного взаимодействия. В этих случаях можно определить причины ускорения или замедления образования продуктов реакций. Это позволит выявить эффективность разложения ЩГК в атмосфере за счет действия рентгеновского излучения и определить новый механизм эффективного функционирования природных систем (вторичных атмосферных аэрозолей) в условиях воздействия ионизирующего излучения без доступа и с доступом дневного света.

4. Фазовый состав обработанных ЩГК является определяющим фактором для обеспечения ресурса прозрачности кристаллов. Изучен процесс образования соединения NaNO_3 и KNO_3 методом РФА. Синтез нитратов происходит при темновом облучении рентгеновским излучением. Синтез нитратов не происходит при облучении рентгеновским излучением в сочетании с дневным светом. Особенностью строения этого микрокристаллического продукта является ромбическая кристалли-

ческая структура с выраженным ромбическим искажением.

Литература

1. Ravishankara A. R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science*. 1997. Vol. 276. P. 1058-1065.
2. Finlayson B. J., Hemminger J. C. Physical chemistry of airborne sea salt particles and their components. *J. Phys. Chem.* 2000. - Vol. 104. - P. 11463-11477.
3. Andreae M.O., Crutzen P.J. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*. 1997. – Vol. 276. - P. 1052-1058.
4. Ding J., Zhu T. Heterogeneous reactions on the surface of fine particles in the atmosphere. *Chinese Science Bulletin*. 2003. - Vol. 48. - № 21. - P. 2267-2276.
5. Leu M. T., Timonen R. S., Keyser L. F. et al. Heterogeneous reactions of $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ and $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{ClNO}_2(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$. *J. Phys. Chem.* 1995. - Vol. 99. - P. 13203-13212.
6. Губарева Т.В. Гетерогенные реакции в системе щелочно-галогидный кристалл/воздух при активации рентгеновским излучением. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2011. – Т. 54, – № 1/2. – С. 198-203.
7. Губарева Т.В. Разработка физической модели гетерогенного взаимодействия атмосферного аэрозоля. *Системы. Методы. Технологии*. - 2011. - № 2 (10). - С. 73-77.
8. Губарева Т.В. Изучение образования нитратов щелочных металлов в атмосфере. *Системы. Методы. Технологии*. 2011. - № 2 (10). - С. 149-154.
9. Губарева Т.В. Трансформация аэрозольных частиц в атмосфере. *Известия Томского политехнического университета*. - 2010. - № 2. - Т. 317. - С. 152-157
10. Губарева Т.В. Радиационно-стимулированные гетерогенные реакции и морской аэрозоль. *Известия высших учебных заведений. Физика*. - 2008. - № 11/3. - С. 181-185.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд-во физико-математической литературы. 1961. - 863 с.
12. Robbins R.C., Kaadle R.D., Eckhardt D.L. The conversion of sodium chloride to hydrogen chloride in the atmosphere. *Meteorol.* 1959. – Vol. 16. P. 53 - 56.

13. Рузер Л. С. Радиоактивные аэрозоли. М.: Энергоатомиздат. - 2001. - 231 с.
14. Schurath U., Naumann K. H., Heterogeneous process involving atmospheric particulate matter. Pure Appl. Chem. 1998. – Vol. 70(7). – P. 1353-1361.
15. Wahner A., Mentel T.F., Sohn M. et al. Heterogeneous reaction of N₂O₅ on sodium nitrate aerosol. Journal of Geophysical Research. 1998. – Vol. 103(D23). – P. 31103 - 31112.
16. Weis D.D., Ewing G.E. The reaction of nitrogen dioxide with sea salt aerosol. J. Phys. Chem. A. 1999. – Vol. 103. – P. 4865 - 4873.
17. Fenter F.F, Caloz F., Rossi M.J. Heterogeneous kinetics of N₂O₅ uptake on Salt, with a systematic study of the role of surface presentation (for N₂O₅ and HNO₃). J. Phys. Chem. 1996. – Vol. 100. – P. 1008 - 1019.
18. DING J., ZHU T. Heterogeneous reactions on the surface of fine particles in the atmosphere. Chinese Science Bulletin. 2003. - Vol. 48. - № 21. – P. 2267 – 2276.
19. Седов В. М., Александров А. Б., Валль А. И. и др. О природе радиационного нитрования поверхности хлорида калия. Письма в ЖТФ. - 1984. - Т. 10, вып. 5. - С. 310 - 313.
20. Кеффер Р. Г. Исследование физико-химических процессов, протекающих в системе «хлориды щелочных металлов - NO_x - O₂»: Автореф. дис. канд. хим. наук. Пермь. 1969. - 18 с

УДК 624.139

С.И. Васильев

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА РЕЗАНИЯ СЕЗОННО-МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Приводится обоснование модели мерзлого грунта с включениями по результатам экспериментальных исследований. Описаны возможные расчетные схемы взаимодействия резца с грунтом.

Ключевые слова: процесс резания мерзлых грунтов, зона пластических деформаций, прочность грунта усилие резания, подача, ширина резца, гранулометрический состав включений, размер включений.

Методикой экспериментальных исследований процесса резания сезонно-мерзлых грунтов предусмотрено принятие гипотезы состояния грунта и модели взаимодействия с ним рабочих органов роторных траншейных экскаваторов.

Процесс разрушения мерзлых грунтов поступательно движущимся инструментом землеройно-транспортных машин в соответствии с исследованиями [1, 2] может быть разбит на два этапа. Первый этап – образование и развитие зоны пластических деформаций перед инструментом или включением. Второй этап характеризуется отделением крупных элементов, вызванным повышением напряжений в упругой зоне до критической величины.

Для описания модели взаимодействия мерзлого грунта и поступательно движущегося инструмента предпочтительно использована модель плоской деформации жестко-

пластического тела при неустановившемся пластическом течении с геометрическим подбием [3].

Однородный мерзлый грунт, в зависимости от его типа и состояния, может вести себя, как материал, обладающий различной степенью сжимаемости, т. е. может быть практически несжимаемым или обладать способностью сжиматься в начальный период взаимодействия с резцом до перехода в пластическое состояние. Одной из особенностей роторных рабочих органов является переменная толщина стружки при движении резца из нижнего положения до точки выхода из грунтового забоя (рис. 1). В процессе движения резца в среде однородного мерзлого грунта возникает пластическая зона, а в момент достижения предельного напряженного состояния происходит смещение ядра уплотнения и его отрыв от массива грунта.