

Результаты многократного контроля показали, что за период работы турбины в течение 2,5-3 месяцев поверхностная плотность покрытия по сравнению с начальной (после диффузионной металлизации) снижается до 40-50%.

#### *Выводы*

1. Разработан ядерно-физический способ оценки жаростойкости алюминиевого покрытия по регистрации тормозного излучения, возбуждаемого  $\beta$ -частицами радионуклида  $^{147}\text{Pm}$ .
2. Исследованиями установлено, что дробеструйный наклеп подложки обеспечивает снижение удельной потери веса покрытия, повышая его жаростойкость.
3. Промышленный контроль жаростойкости лопаток турбин позволяет оценить скорость выгорания покрытия и его надежность.
4. Достоинством предлагаемого способа является портативность регистрирующей аппаратуры, стабильность измерительного тракта и высокая экспрессность (результат выдается за 2-3 минуты).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Камерон Дж., Роудс Дж. Применение радиоактивных источников в рентгеноспектрометрии. «Атомная техника за рубежом», 1962. № 2. С. 30-35.
2. Коломыцев П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Металлургия, 1979. 269 с.
3. Морозов В. И., Шубина Н. Б. Наклеп дробью тяжело нагруженных зубчатых колес М.: Машиностроение, 1972. 103 с.

*Борис Антонович БЕЗУГЛЫЙ —  
доцент кафедры радиофизики,  
кандидат физико-математических наук*

*Сергей Игоревич ЧЕМОДАНОВ —  
преподаватель кафедры радиофизики,  
кандидат физико-математических наук*

*Татьяна Владимировна ШАЛЯ —  
студентка 2 курса физического факультета*

*Сергей Владимирович ШАЛЯ —  
студент 3 курса физического факультета*

УДК 544.722.22

### **ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ДАВЛЕНИЯ МОНОСЛОЯ ГЕКСАДЕКАНОЛА НА ВРЕМЯ ЗАДЕРЖКИ ТЕРМОКАПИЛЛЯРНОГО ОТКЛИКА**

*АННОТАЦИЯ. Исследована зависимость времени задержки термокапиллярного (ТК) отклика слоя воды от площади, приходящейся на одну молекулу гексадеканола, нанесенного на ее свободную поверхность. На основе этой зависимости предложен способ контроля поверхностного давления монослоя ПАВ.*

*The dependence of the delay time of the thermocapillary (TC) response of a layer water on the area per molecule of hexadecanol that is charged liquid surface is studied. By using the above dependence the method of the evaluation of a surfactant monolayer surface pressure is proposed.*

### Введение

Возросший интерес к пленкам Ленгмюра-Блоджетт [1,2], метод получения которых был разработан еще в 30-х гг. прошлого века, связан с активным их внедрением в производство электрических, оптических и биологических компонентов нанометрового масштаба [2]. Эти пленки получают путем последовательного нанесения набора монослоев амфифильных молекул ПАВ (их еще называют пленками Ленгмюра [1]) на твердую подложку. Одной из основных характеристик состояния монослоя является его поверхностное давление  $\pi$  [3]. При производстве пленок Ленгмюра-Блоджетт необходим постоянный контроль этого давления для поддержания плотной упаковки монослоя. Поверхностное давление монослоя можно измерить непосредственно с помощью весов Ленгмюра, но чаще всего его оценивают, измеряя поверхностное натяжение (ПН) методом пластинки Вильгельми [3]. На основе эффекта задержки ТК-отклика [4] нами показан новый подход [5] к оценке состояния свободной поверхности воды и разработан метод определения концентрации ПАВ в воде [6]. В данной работе мы рассматриваем возможности этого метода для бесконтактного контроля поверхностного давления монослоя ПАВ.

#### Особенности возникновения термокапиллярной конвекции в воде

Молекулы ПАВ, адсорбируясь на свободной поверхности воды, подавляют ТК-течение [7]. Это связано с тем, что под действием центробежного ТК-течения молекулы ПАВ на поверхности жидкости уносятся из центра конвекции, освобождая место более чистой жидкости с большим ПН. Это в свою очередь создает концентрационно-капиллярные (КК) силы противоположного знака, препятствующие дальнейшему движению жидкости (эффект Гиббса-Марангони), (рис. 1). Так как градиент ПН, вызванный градиентом поверхностной концентрации —  $\gamma'_c \frac{\partial C_A}{\partial r}$ , даже при малых перепадах концентраций ПАВ велик по сравнению с градиентом ПН, возникающим вследствие нагрева —  $\gamma'_T \frac{\partial T}{\partial r}$ , то система вода/ПАВ является очень устойчивой по отношению к ТК-возмущению. Поэтому, чтобы компенсировать КК-силы, необходим больший перепад температуры на поверхности. Если фототермокапиллярная (ФТК) конвекция [8] возбуждается в непоглощающем излучение лазера слое воды на поглощающей подложке, то наличие ПАВ вызовет увеличение времени задержки ТК-отклика [5, 6]. В случае монослоя нерастворимого ПАВ считают, что его концентрация в объеме пренебрежимо мала, и этот факт используют при определении поверхностного давления с помощью весов Ленгмюра [3]. Таким образом, если возникло термокапиллярное течение, то в поступающей снизу в центре термокапиллярного течения порции воды практически нет молекул ПАВ [9]. Следовательно, перепад ПН между центром ТК-течения и периферийной областью практически равен поверхностному давлению, создаваемому этим монослоем, а значит, и задержка будет определяться этим давлением. Таким образом, наш метод основан на той же идее, что и весы Ленгмюра, но в отличие от последних здесь отсутствуют смещаемые твердые границы, наличие которых вызывает ряд проблем (например, трудноучитываемые адсорбцию ПАВ на поверхности твердой границы и ее трение о стенки канала).

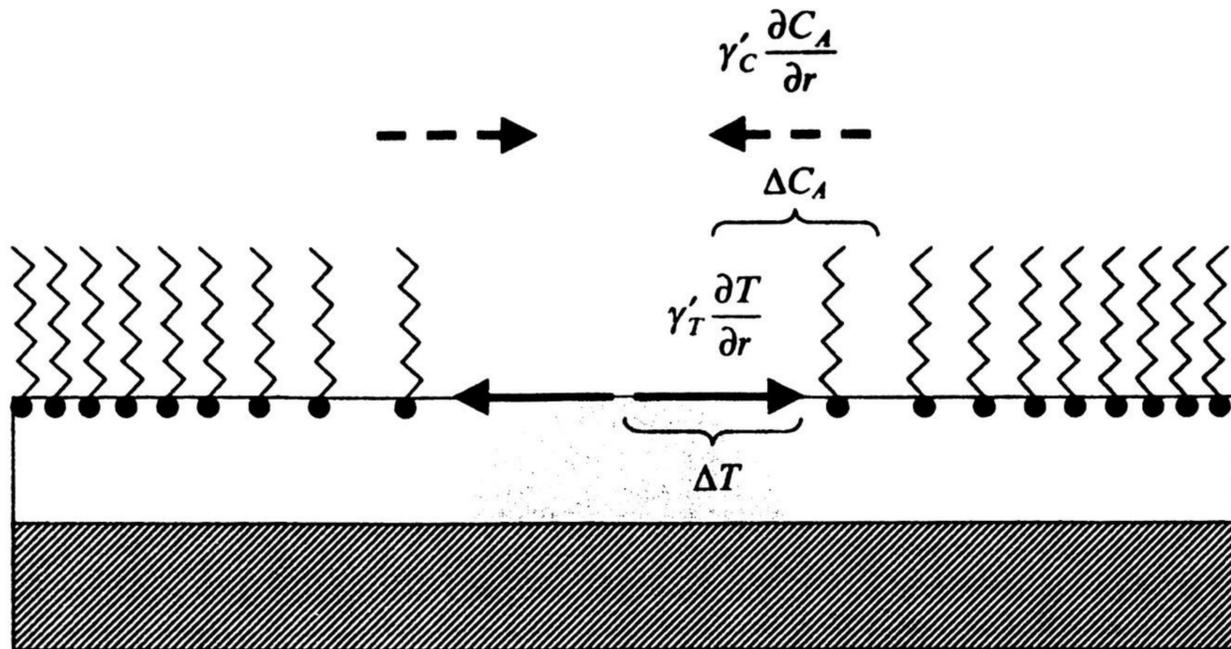


Рис. 1. Схема концентрационно-капиллярного механизма подавления ТК-конвекции

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### Эффект задержки термокапиллярного отклика в различных пробах воды

Экспериментальная установка и схема измерения времени задержки ТК-отклика подробно описана в [4]. Для исследований использовали предельно очищенную (доступными нам способами) от органики воду, а для практики было интересно сравнить результаты для воды, очищенной разными способами.

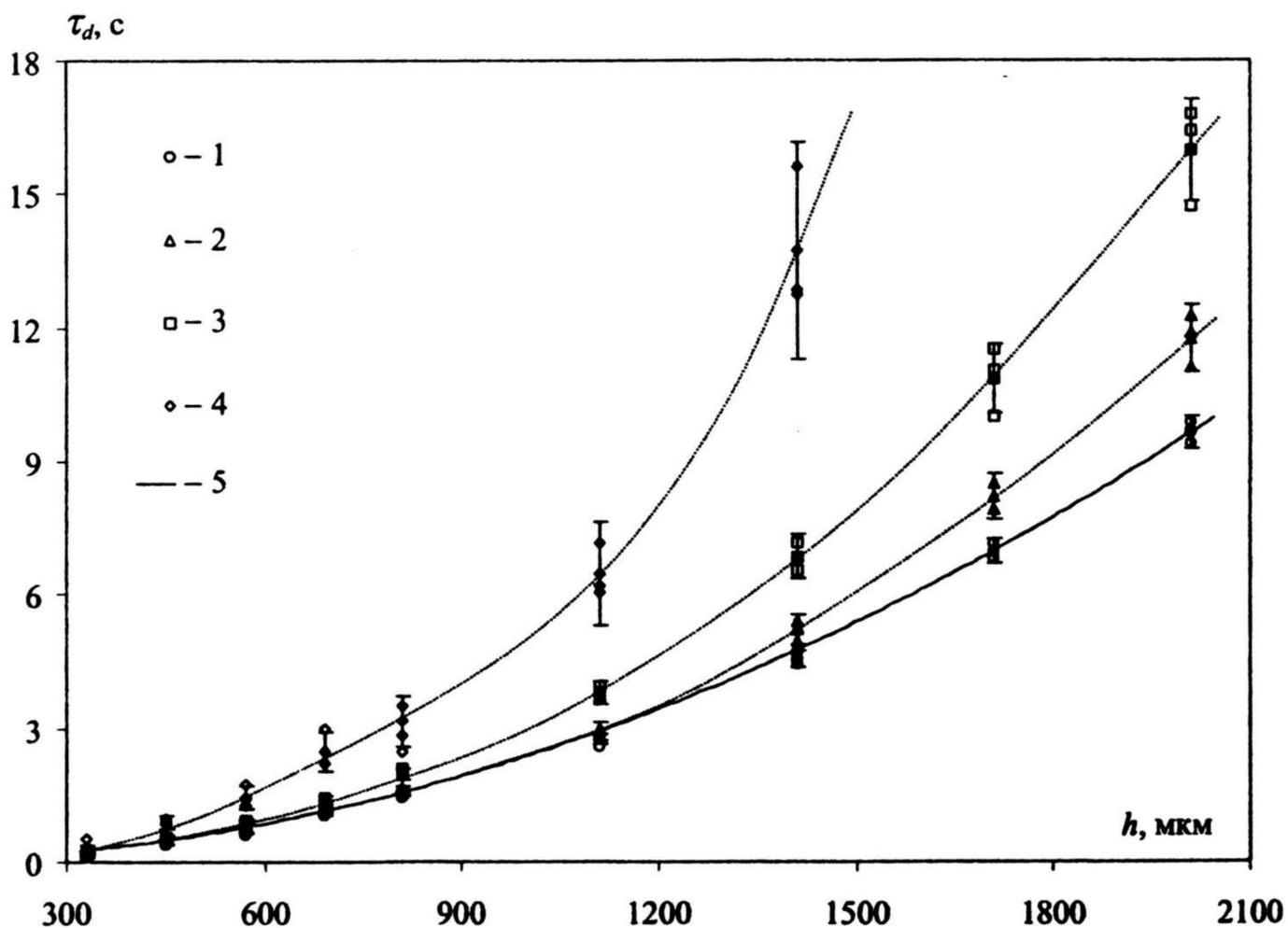


Рис. 2. Зависимость времени задержки ТК-отклика различных проб воды от толщины слоя: 1) вода, очищенная от органики, 2) вода дистиллированная, 3) вода для инъекций (ОАО «Новосибхимфарм»), 4) вода для инъекций (МПО «Панацея», Тюмень), 5) квадратичная аппроксимация. Сплошными маркерами обозначены средние значения по трем точкам. Для каждой пробы приведен доверительный интервал с доверительной вероятностью 0.80.

Исследовали следующие четыре пробы воды (рис. 2): 1) для внутривенных инъекций ОАО «Новосибхимфарм» и 2) МПО «Панацея» (Тюмень). Воду для инъекций выбрали потому, что она имеет большое практическое применение в фармакологии и должна удовлетворять высоким требованиям чистоты<sup>1</sup>; 3) дистиллированная вода, полученная с помощью промышленного дистиллятора; 4) специально очищенная от органики вода<sup>2</sup>.

Ясно, что чем чище вода, тем быстрее возникает в ней ТК-течение, и, соответственно, кривая  $\tau_d(h)$  должна лежать ниже. О степени чистоты также должна говорить лучшая воспроизводимость, а следовательно, меньшая относительная погрешность  $\varepsilon$ . По этим критериям самой чистой оказалась вода, специально очищенная от органики ( $\varepsilon=3.9\%$ ), (рис. 2), и только ее кривая  $\tau_d(h)$  хорошо аппроксимируется квадратичной функцией, имеющей простой физический смысл [4]. Кривая для дистиллированной воды, начиная с 1410 мкм, идет выше и ее воспроизводимость хуже,  $\varepsilon=6.5\%$ . Вода для инъекций «Новосибхимфарма» дает более высокую кривую ( $\varepsilon=7.2\%$ ). Намного выше всех остальных идет кривая  $\tau_d(h)$  для воды от МПО «Панацея», к тому же для нее получена самая плохая воспроизводимость,  $\varepsilon=17.8\%$ . Два последних случая говорят о низком качестве очистки воды. Вероятно, это связано с тем, что в медицинских целях главным критерием очистки воды для внутривенного введения является не ее химическая чистота, а стерильность и отсутствие токсичных веществ.

#### Методика эксперимента

В качестве ПАВ был выбран гексадеканол<sup>3</sup> ( $C_{16}H_{34}O$ ), обладающий ярко выраженными амфифильными свойствами. Таким образом, практически все молекулы гексадеканола размещаются на межфазной границе вода-воздух, образуя мономолекулярный слой. Для нанесения гексадеканола на поверхность воды необходимо транспортное вещество, в качестве которого выбрали хлороформ<sup>4</sup>. С одной стороны, он хорошо растворяет гексадеканол, а с другой — вследствие концентрационно-капиллярных сил разбегается по поверхности воды и, благодаря высокой летучести, быстро испаряется, оставляя молекулы растворенного в нем гексадеканола.

С помощью метода калиброванной проволочки [10] в эбонитовой кювете выставляли слой воды толщиной 1110 мкм. В опытах использовали 3.5 мМ раствор гексадеканола в хлороформе, который с помощью микрошприца наносили на поверхность воды порциями с шагом по 1 или 0.1 мкл. Процедуру нанесения необходимо выполнять как можно медленнее, чтобы слой не разрывался под действием сильного концентрационно-капиллярного течения. После нанесения раствора ждали около 5 минут до полного испарения хлороформа с поверхности воды. Затем кювету закрывали стеклянной крышкой с отверстием [4] и ждали еще 15 минут, чтобы газовая фаза в объеме кюветы пришла в равновесное состояние. Производили измерение  $\tau_d$ . Чтобы исключить влияние растворителя на результаты измерений, сначала провели тестовый эксперимент с хлороформом без гексадеканола, который показал, что хлороформ после своего испарения не оставляет примесей, способных повлиять на ФТК-эффект.

<sup>1</sup> Должна соответствовать ФС 42-2620-97 по химической чистоте и стерильности.

<sup>2</sup> Для окисления оставшихся в бидистиллированной воде органических примесей использовали перманганат калия и концентрированную серную кислоту.

<sup>3</sup> «Новочеркасского завода синтетических продуктов». Квалификация «чистый». Партия 10. ОТК-3. ТУ 6-09-3813-74

<sup>4</sup> Фирмы «Биомедхим». Квалификация «химически чистый». Партия 17. ОТК-1. ТУ 2412-017-04683480-2001.

### Результаты и их обсуждение

При добавлении даже 1 мкл раствора происходит незначительное, но четко регистрируемое увеличение  $\tau_d$ , рис. 3. Это количество гексадеканола соответствует поверхностной концентрации  $C_A = 1.05 \text{ мкМ/м}^2$ . При приближении к 8 мкл время задержки резко возрастает, и полное подавление наступает при  $8.00 \pm 0.05 \text{ мкл}$ . Однако в работе [9], в которой ФТК-эффект исследовали в воде, подкрашенной органическим красителем (кристаллический фиолетовый), с помощью стандартной термолинзовой установки, полное подавление ТК-конвекции происходит уже при 3 мкл, т.е. при концентрации в 2.7 раз меньшей, чем у нас.

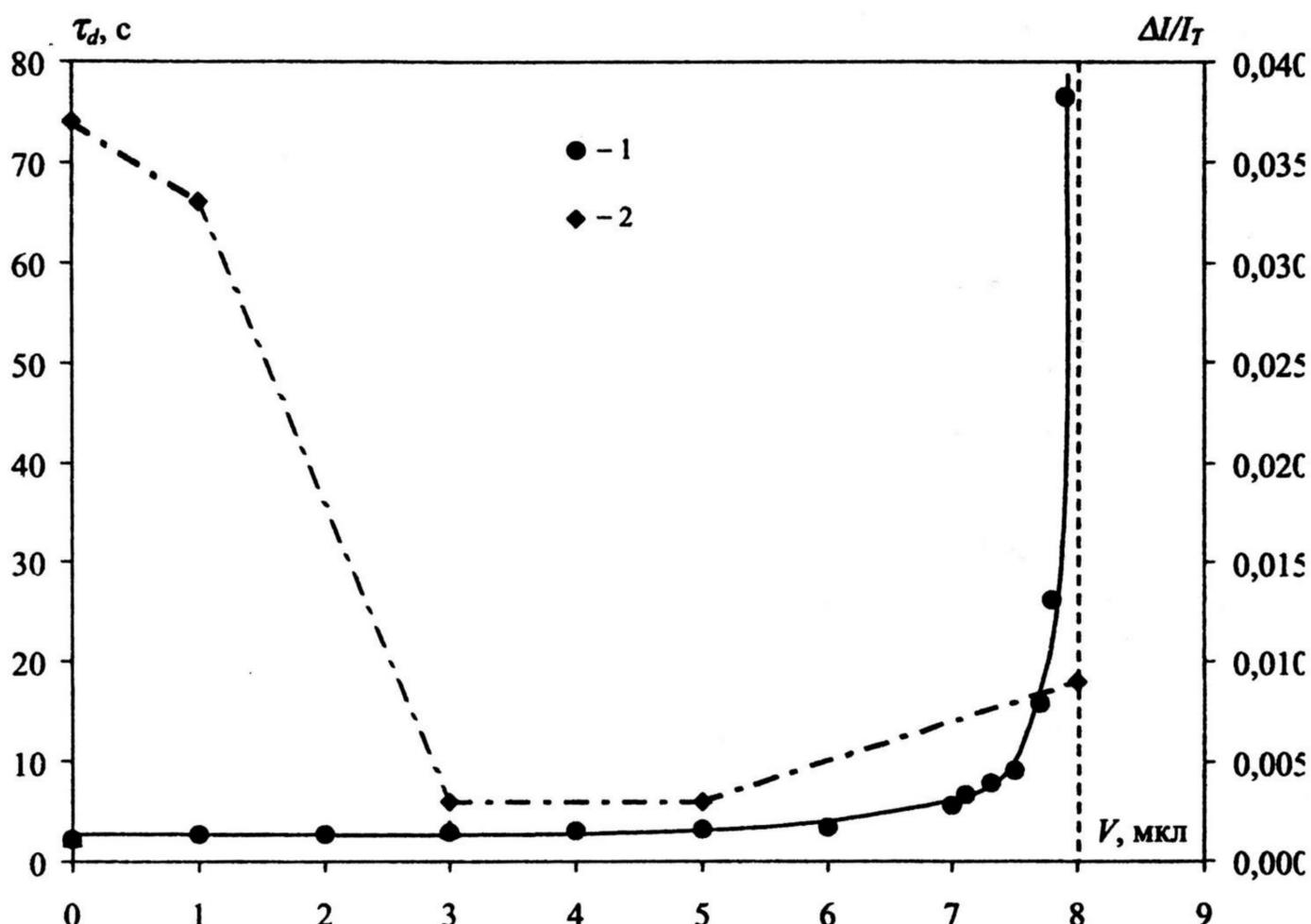


Рис. 3. Зависимости: (1) — времени задержки ТК-отклика слоя воды и (2) значений фототермического сигнала [9] от объема добавленного 3.5 мМ раствора гексадеканола в хлороформе. Штриховой линией показано значение  $\sigma$ , при котором, в нашем случае, происходит полное подавление ТК-конвекции

Чтобы определить, какой метод точнее, мы сравнили наши результаты с данными, приведенными в классической работе [3] и подтвержденными в работе [11]. Там приведена изотерма монослоя гексадеканола, так называемая  $\pi$ - $\sigma$ -кривая, где  $\sigma$  — это площадь, занимаемая одной его молекулой. Чтобы сопоставить эти данные с нашими, мы пересчитали значения объема добавляемого раствора гексадеканола в эту площадь

$$\sigma(\text{\AA}^2) = \frac{A_d(\text{\AA}^2)}{N_A C(\text{моль/дм}^3)V(\text{дм}^3)}$$

где  $A_d$  — площадь кюветы, равная  $33.18 \times 10^{16} \text{ \AA}^2$ ,  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $C$  — молярная концентрация гексадеканола в хлороформе,  $V$  — объем добавляемого раствора. На рис. 4 представлены результаты этого сравнения. Здесь  $\Delta\tau_d$  — это разность времени задержки ТК-отклика с ПАВ и без него. Для сопоставления кривых нулевому значению поверхностного давления приравняли время задержки в чистой воде, т.е. когда  $\Delta\tau_d = 0$ . Таким образом, все значе-

ния выше оси абсцисс для  $\Delta\tau_d$  являются полезным сигналом, определяющим влияние монослоя на развитие ТК-отклика. Видна хорошая корреляция значений  $\pi$  и  $\Delta\tau_d$ . Это доказывает что увеличение времени задержки ТК-отклика связано с концентрационно-капиллярным подавлением ТК-конвекции.

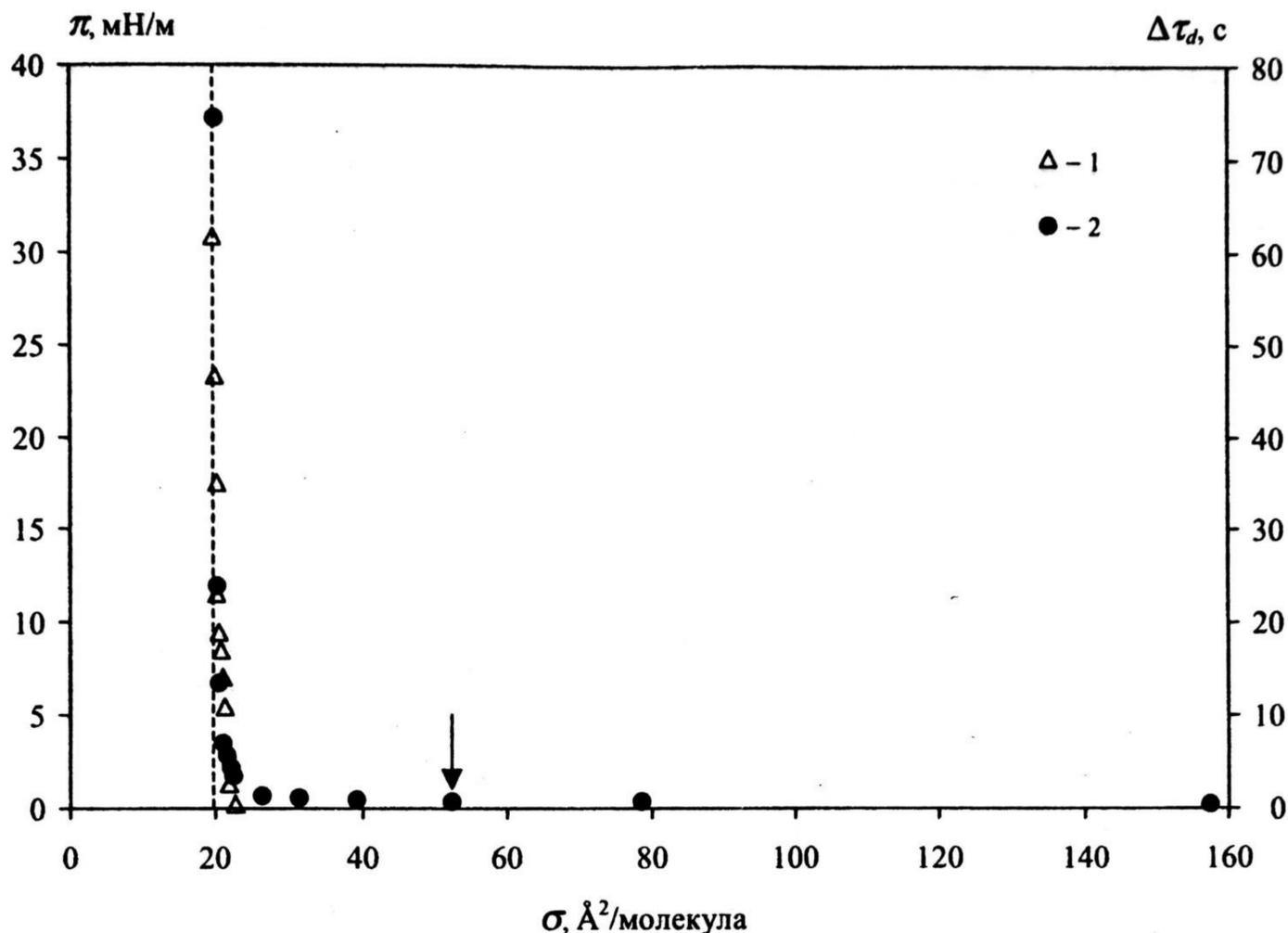


Рис. 4. Сравнение зависимости поверхностного давления и времени задержки ТК-отклика от площади, приходящейся на одну молекулу гексадекананола.

1 —  $\pi$ - $\sigma$ -кривая для монослоя гексадекананола при 20 °С построена по данным из [3], 2 — экспериментальная зависимость  $\tau_d(\sigma)$  для гексадекананола при 21±1 °С. Штриховой линией показано значение  $\sigma$ , при котором происходит полное подавление ТК-конвекции. Стрелкой отмечен момент полного подавления ТК-конвекции в работе [9]

Именно в области резкого роста поверхностного давления время задержки резко увеличивается, так как ПН освобождаемого ТК-течением участка намного меньше ПН его окружения, и требуется больший перепад температуры, чтобы его компенсировать, а следовательно, возрастает и время, необходимое для нагрева. Значение, при котором  $\pi$  максимально, соответствует плотной упаковке монослоя, так называемому твердому состоянию. Как видно из рис. 4, практически при этом же значении  $\sigma$  наблюдается полное подавление ТК-конвекции. Это объясняется тем, что при любом перепаде температур ТК-течение не способно сжать твердый монослой. С другой стороны, значение  $\sigma$ , при котором в [9] наступает полное подавление ТК-конвекции (на рис. 4 отмечено стрелкой), находится в области необнаружимых малых поверхностных давлений. Ясно, что при столь малом поверхностном давлении КК-силы не могут полностью подавить ТК-течение. Скорее всего, Гуглиотти и др. в [9] не учли влияния органического красителя на ТК-эффект, в то время как мы работали с чистой водой, что, несомненно, является преимуществом нашего метода.

Как видно из рис. 4, изменение  $\tau_d$  можно обнаружить уже при  $\sigma = 158 \text{ \AA}^2$ , тогда как в [3] последнее значение  $\sigma$ , при котором еще можно почувствовать изменение поверхностного натяжения, равно  $22.6 \text{ \AA}^2$ . Таким образом, наш метод позволяет определить влияние почти в 7 раз более слабого поверхностного давления, чем давление, еще определяемое с помощью пластинки Вильгельми.

**Вывод**

Предлагаемый метод контроля поверхностного давления монослоя ПАВ имеет ряд преимуществ перед традиционными методами, такими как пластинка Вильгельми и весы Ленгмюра. Такими преимуществами являются: 1) полная бесконтактность метода, 2) более высокая чувствительность. Таким образом, метод, основанный на ФТК-эффекте, можно успешно применять в различных исследованиях, связанных с монослоями ПАВ, например, для изучения процесса адсорбции ПАВ различной природы. На наш взгляд, этот метод может найти успешное применение в установках для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Блинов Л. М. // Успехи физических наук. 1988. Т. 155. Вып. 3. С. 443-480.
2. Ковальчук М. В., Ключковская В. В., Фейгин Л. А. // Природа. 2003. № 11. С. 11-19.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
4. Безуглый Б. А., Чемоданов С. И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 136-138.
5. Bezuglyi, B. A., Chemodanov, S. I., Tarasov, O. A. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 239. P. 11-17.
6. Безуглый Б. А., Тарасов О. А., Чемоданов С. И. Пат. 2247966 РФ. 2005.
7. Wu, T. C., Yang, Y. M. and Maa, J. R. // Int. Comm. Heat Mass Transfer. 2000. V. 27. № 5. P. 655-666.
8. Безуглый Б. А. Капиллярная конвекция, управляемая тепловым действием света и ее применение в способах регистрации информации. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.
9. Gugliotti, M., Baptista, M. S., Politi, M. J. // Langmuir. 2002. V. 18. № 25. P. 9792-9798.
10. Тарасов О. А. Бесконтактная диагностика жидкостей и их слоев на основе термокапиллярного эффекта, индуцированного пучком лазера. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Тюмень: ТюмГУ, 2004.
11. Park, S. Y., Chang, C. H., Ahn, D. J., Franses, E. I. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 3640- 3648.

**Геннадий Викторович БАХМАТ** —  
*профессор кафедры механики многофазных систем,*  
*кандидат технических наук*  
**Евгения Николаевна БАЖЕНОВА** —  
*аспирант кафедры механики многофазных систем*

УДК 665. 622.24; 532.537

**ПРИМЕНЕНИЕ ВИХРЕВОЙ КАМЕРЫ ДЛЯ ДЕЭМУЛЬСАЦИИ НЕФТИ**

**АННОТАЦИЯ.** В статье описана лабораторная установка вихревой камеры и методика проведения эксперимента.

*In the article the laboratory whirlwind cell and of the technique of the experiment are described*

Промысловая подготовка нефти необходима не только для обеспечения определенных показателей качества сырья для переработки на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях, но и для создания таких условий, при которых влияние вредных компонентов в нефти не будет оказывать серьезного отрицательного влияния на срок службы магистральных нефтепроводов.