

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



**НГТУ
НЭТИ**

Новосибирск
2019

Всероссийская научная
конференция молодых ученых

НАУКА ТЕХНОЛОГИИ ИННОВАЦИИ

Сборник
научных трудов

Часть 3

г. Новосибирск, 02-06 декабря 2019 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

НАУКА ТЕХНОЛОГИИ ИННОВАЦИИ

**Сборник
научных трудов**

**г. Новосибирск, 02-06 декабря 2019 г.
в 9-и частях**

Часть 3

НОВОСИБИРСК
2019

УДК 62(063)
ББК 72.5я431
НЗ4

НЗ4 НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ //Сборник научных трудов в 9 ч. / под ред. Гадюкиной А.В. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019.

ISBN 978-5-7782-4006-3
Часть 3: – 405 с.
ISBN 978-5-7782-4009-4

В сборнике публикуются материалы по научным направлениям:
«Технология, оборудование и автоматизация машиностроительных производств. Материаловедение, технологические процессы и аппараты»

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель Оргкомитета:

Батаев А.А., д.т.н., профессор, ректор НГТУ

Зам. председателя Оргкомитета:

Вострецов А.Г., д.т.н., профессор, проректор по научной работе НГТУ

Филатова С.Г., к.т.н., доцент, директор ИТЦ

Программный комитет:

Драгунов В.П., д.т.н., профессор, начальник ОПК ВК

Корель И.И., к.ф.-м.н., доцент, декан ФТФ

Осьмук Л.А., д.соц.н., профессор, директор ИСТР

Рева И.Л., к.т.н., доцент, декан АВТФ

Мелехина Е.А., к.п.н., доцент, декан ФГО

Саленко С.Д., д.т.н., профессор, декан ФЛА

Тимофеев В.С., д.т.н., доцент, декан ФПМИ

Хайруллина М.В., д.э.н., профессор, декан ФБ

Хрусталева В.А., д.т.н., профессор, декан РЭФ

Вильбергер М.Е., к.т.н., доцент, декан ФМА

Янпольский В.В., к.т.н. доцент, декан МТФ

Чернов С.С., к.э.н. доцент, декан ФЭН

УДК 62(063)
ББК 72.5я431

ISBN 978-5-7782-4009-4 (Ч.3)
ISBN 978-5-7782-4006-3

© Коллектив авторов, 2019
© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

**НАУЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ – ТЕХНОЛОГИЯ,
ОБОРУДОВАНИЕ И АВТОМАТИЗАЦИЯ
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ.
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
И АППАРАТЫ**

**Секция ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ,
БИОЛОГИЧЕСКИХ И ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.
ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ДЕТОНАЦИОННЫХ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

^{1,2}**Д.В. Алексеев**, ^{1,2,3}**Ю.Г. Матейшина**

¹**Новосибирский национальный исследовательский государственный Университет,**

²**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,**

³**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: d.alekseev1@list.ru**

В данной работе представлены результаты исследования влияния функционализации инертной добавки наноалмазов на транспортные и электрохимические свойства композиционных твердых электролитов.

This paper presents the results of a study of the effect of the functionalization of an inert additive of nanodiamonds on the transport and electrochemical properties of composite solid electrolytes.

Химические источники тока уже давно нашли широкое применение в портативной электронике и инструментах. Все время растущие требования к источникам питания неизбежно приводят к появлению новых и развитию существующих химических источников тока. При этом важную роль в каждом из видов современных химических источников тока играет твердый электролит. В качестве электролита чаще всего применяются различные водные или органические растворы кислот/щелочей или солей. Тем не менее основные ограничения таких электролитов – низкий диапазон рабочих температур и низкая механическая прочность. Эти проблемы можно решить, переходя к твердым электролитам, характеризующимся механической и термической прочностью, но недостаточной проводимостью и плохим контактом. Для частичного устранения этих недостатков используются твердые электролиты МХ – А, где

традиционно используются в качестве МХ – ионные соли, а А – оксидные инертные добавки [1]. Тем не менее в данной работе представлен новый перспективный вариант инертной добавки – ультрадисперсные детонационные наноалмазы, которые в ходе работы были модифицированы различными методами.

Для увеличения адгезии соли к поверхности алмазов была проведена окислительная и восстановительная функционализация наноалмазов. Окислительная модификация проводилась в растворе $1\text{HNO}_3 - 4\text{H}_2\text{SO}_4$ при нагревании до 120°C в течение 10 мин – 48 ч., на воздухе при температурах 200°C , 300°C и временах выдержки 10 ч – 27 ч. Восстановительная модификация проводилась в трубчатой печи в токе водорода при 650°C в течение 0,5 ч – 4 ч. Полученные функционализированные наноалмазы были исследованы комплексом физико-химических методов: РФА, БЭТ, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия. Согласно данным ИК – спектроскопии было показано, что окислительная функционализация приводит к росту концентрации альдегидных и нитрогрупп, что ведет к уменьшению Суд, (согласуется с данными БЭТ). На основе функционализированных наноалмазов были синтезированы композиты $0,1\text{CsNO}_2 - 0,9\text{C}_{\text{НА}}$ и исследованы их транспортные свойства методом импедансной спектроскопии. Было показано, что окислительная модификация исходных наноалмазов приводит к увеличению проводимости более, чем на 1 порядок ($1,0 \cdot 10^{-3}$ См/см при $T = 150^\circ\text{C}$). Восстановительная модификация приводит к увеличению проводимости в 2 раза ($8,3 \cdot 10^{-4}$ См/см при $T = 150^\circ\text{C}$). Циклические вольтамперограммы композитов показали стабильность в диапазоне до 1,7 В. Следовательно, композиты на основе функционализированных наноалмазов методом восстановления в токе водорода в течение 2 часов и методом газофазного окисления в течение 15 часов при 300°C на кислороде могут быть рекомендованы для применения в качестве твердого электролита в электрохимических устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках исследовательского проекта № 18-43-543030 г_mol_a.

Литература:

1. Композиционные твердые электролиты: монография / Н. Ф. Уваров. -: Новосибирск, Изд. СО РАН, 2008. - 258 с.
2. Ionic conductivity of alkali nitrites / Y. G. Mateyshina, N. F. Uvarov // Solid State Ionics/ - 2017. - Vol. 302. - P. 77-82. - doi:10.1016/j.ssi.2016.11.023.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОЛИБДАТА МАГНИЯ MgMoO_4 И ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ НЕГО ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МОЛИБДЕНА

^{1,2}М.П. Андрейчикова, ^{1,2}Т.А. Удалова

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

²Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: marinaandre98@gmail.com

Методом рентгенофазового анализа исследованы механохимический синтез молибдата магния и механохимическое восстановление молибдата магния магнием с формированием композита Mo/MgO и отделением из него высокодисперсного молибдена. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что молибден, отделенный от оксида магния, является высокодисперсным и состоит из первичных частиц, по форме близких к сферической, с размерами от 50 до 100 нм, агрегированных во вторичные частицы с размерами от 1 до 10 мкм. Содержание магния в высокодисперсном порошке вольфрама, определенное методом энергодисперсионного анализа, менее 2%.

The X-ray phase analysis was used to study the mechanochemical synthesis of magnesium molybdate and the mechanochemical reduction of magnesium molybdate by magnesium with the formation of a Mo/MgO composite and the separation of highly dispersed molybdenum from it. Using scanning electron microscopy, it was shown that molybdenum separated from magnesium oxide, is highly dispersed and consists of primary particles, similar in shape to spherical, with sizes from 50 to 100 nm, aggregated into secondary particles with sizes from 1 to 10 μm . The magnesium content in the fine tungsten powder, determined by energy dispersive analysis, is less than 2%.

Благодаря широкому спектру физико-химических и механических свойств, таких как высокая температура плавления, высокая твердость, коррозионная стойкость, молибден является перспективным и широко используемым металлом [1].

Из молибдена изготавливают сотовые панели космических летательных аппаратов, теплообменники, оболочки возвращающихся на землю ракет и капсул, тепловые экраны, обшивку кромок крыльев, стабилизаторы в сверхзвуковых самолетах. При этом от материала требуется не только высокое сопротивление окислению и газовой эрозии, но и высокая длительная прочность и сопротивление удару. При температурах ниже 1370 °С для изготовления данных деталей используют молибден и его сплавы. Соединения молибдена — сульфиды, оксиды, молибдаты — являются катализаторами химических реакций, пигментами красителей, компонентами глазурей [2].

Существуют различные методы получения высокодисперсных порошков металлов, одним из которых является механохимический синтез

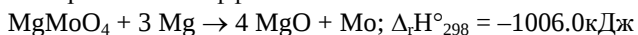
из твёрдых смесей, приводящий к одновременному измельчению вещества, ускорению массопереноса, увеличению площади контактной поверхности, деформационному перемешиванию компонентов смесей и, соответственно, активации их механохимического взаимодействия с формированием механохимического композита $(\text{Me}/(\text{Me}_{\text{акт}})_x\text{O}_y)$ – порошковой смеси высокодисперсных частиц металла и оксида активного металла. Преимуществами механической активации твердых смесей оксидов металлов с активным металлом являются короткие времена синтеза материалов монофазного состава с необходимой стехиометрией и устранением ряда проблем загрязнения окружающей среды.

В наших исследованиях в качестве активного металла выбран магний, поскольку в процессе механохимической окислительно-восстановительной высоко экзотермической реакции формируется фаза MgO , препятствующая спеканию продуктов активации, хорошо растворимая в растворах серной и соляной кислот [3], технология получения чистого Mg относительно недорогая.

Из литературных данных известен способ получения высокодисперсного молибдена магнием методом СВС из молибдата магния [4], который в свою очередь получают методом спекания [5]. И тот и другой методы занимают несколько десятков часов.

Поскольку механохимические синтезы могут быть реализованы за короткие времена, то представляло интерес исследовать возможности синтезировать молибдат магния и его восстановление с получением высокодисперсного молибдена в процессе механической активации.

Механохимическое восстановление MgMoO_4 магнием, протекает с большим экзотермическим эффектом:



В свою очередь синтез молибдата магния (MgMoO_4) также возможен в результате механохимической активации, поскольку взаимодействие между оксидами магния и молибдена является экзотермическим:



Извлечение молибдена из механохимического композита $(\text{Mo}/(\text{MgO}))$ без нарушения его высокодисперсного состояния возможно при кислотном растворении оксида магния разбавленными растворами соляной или серной кислот.

Цель данной работы – исследовать возможность механохимического синтеза молибдата магния из оксидов магния и молибдена (VI) и механохимического восстановления молибдата магния магнием с отделением высокодисперсного молибдена.

Механическая активация смеси порошков оксидов молибдена MoO_3 и магния MgO в строгой стехиометрии (1:1), а также восстановление

синтезированного MgMoO_4 магнием, проводились в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2. Объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси $1000^\circ/\text{мин}$, атмосфера Ar. Для рентгенофазового анализа образцов применялся дифрактометр D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$). Исследования морфологии полученных образцов выполнялись методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM 1000, Hitachi S3400N (Япония)).

Рентгенофазовые исследования (Рисунок 1 а) показали, что уже

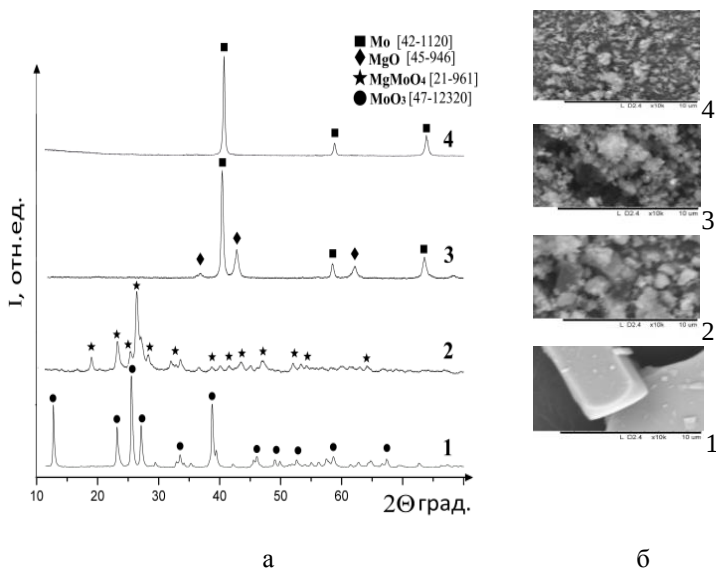


Рисунок 1– а) Дифрактограммы: 1- исходного оксида молибдена (VI);

2 – механохимически синтезированного MgMoO_4 ; 3 – композита Mo/MgO – продукта механохимического восстановления MgMoO_4 магнием; 4 – молибдена, отделенного из композита Mo/MgO ;

б) СЭМ: 1- исходного оксида молибдена (VI); 2 – механохимически синтезированного MgMoO_4 ; 3 – композита Mo/MgO – продукта механохимического восстановления MgMoO_4 магнием; 4 – молибдена, отделенного из композита Mo/MgO

при достижении времени активации 8 минут происходит образование молибдата магния (MgMoO_4) – на дифрактограмме

регистрируются его рефлексы (PDF2 [21-961]) при этом исчезают рефлексы оксидов молибдена и магния (Рисунок 1 а, кривая 2).

Механохимическое восстановление оксида молибдена магнием завершается к 8 минутам активации с формированием композита Мо/MgO. На дифрактограмме (Рисунок 1 а, кривая 3) регистрируются только рефлексы молибдена и оксида магния.

Отделение молибдена от оксида магния (Рисунок 1 а, кривая 4) проведено 1М раствором H_2SO_4 и последовательной обработкой дистиллированной водой, HF (4%), ацетоном.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, частицы высокодисперсного молибдена, отделенного из композита Мо/MgO, имеют размеры ~ 100нм.

Литература:

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: монография – М.: изд-во ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 с.
2. Никонов Н. В. Молибден. Свойства, применение, производство, продукция – М.: «Метотехника», 2014. С. 5 – 7.
3. Raschman P., Fedorockova A. Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite// Hydrometallurgy – 2004. –N 71. – P. 403-412.
4. Орлов В. М., Колосов В. Н. Магнитоермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // Доклады академии наук – 2016. – № 3, –С. 288–292.
5. Синтез молибдатов и вольфраматов кальция и магния / М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов. Т.И. Макарова, В.М. Орлов // Известия СПбГТИ (ТУ). –2017. – №38. – С. 44 – 46.

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРЫВА ЦЕПИ АКРИЛОИЛЬНОГО ДИТИААЗОСПИРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДНОГО МОНОМЕРА

^{1,2}**А.С. Байраш, ¹Е.В. Васильев**

¹**Новосибирский институт органической химии СО РАН,**

²**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: bajrash.al@yandex.ru**

С помощью голографического метода определения констант скоростей полимеризации и обрыва цепи были найдены данные константы для акрилоильного дитиаазоспирогетероциклического производного мономера: 1-(1,4-дитиа-8-

азаспиро[4.5]декан-8-ил)проп-2-ен-1-он. Данный мономер обладает высоким показателем преломления и имеет большой потенциал применения в различных приложениях оптики и фотоники.

The rate constants of polymerization and chain termination of the acryloyl dithiaazospiroheterocyclic derivative monomer: 1-(1,4-dithia-8-azazpiro[4.5] decan-8-yl)prop-2-en-1-on were found using a holographic method. This monomer has a high refractive index and has great potential for use in various applications of optics and photonics.

В связи с интенсивной разработкой и широким применением полимерных материалов представляется актуальной задачей нахождение их физико-химических характеристик. Определенный интерес представляют физико-химические константы мономеров такие как: константы скорости полимеризации и обрыва цепи, определяющие их характер протекания реакции полимеризации.

На основании кинетической модели импульсной голографической записи [1] разработана методика формирования голограмм в импульсном режиме, где путем соотнесения экспериментальных и теоретических данных по динамике изменения уровня дифракционной эффективности голограмм в импульсном режиме определяются константы скорости полимеризации и обрыва цепи, в мономерах полимеризуемых по свободно-радикальному механизму.

В данной работе были проведены измерения констант скоростей полимеризации и обрыва цепи в фотополимерной композиции на базе акрилоильного дитиаазоспирогетероциклического производного мономера: 1-(1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан-8-ил)проп-2-ен-1-он. Данный мономер характеризуется большим показателем преломления и полимеризуется по свободно-радикальному механизму. Показатель преломления данного мономера составляет $n = 1.583 \pm 0.003$, показатель преломления полимера $n = 1.6396 \pm 0.0008$.

В ходе работы были решены следующие задачи:

- Оработка методики приготовления экспериментальных образцов;
- Запись фазовых пропускающих дифракционных решеток в экспериментальные образцы в импульсном режиме, регистрация кинетики дифракционной эффективности (DE) формируемых решеток;
- Измерение толщин образцов, квантового выхода фотообесцвечивания, регистрация спектров;
- Расчет констант скоростей полимеризации и обрыва цепи;

Запись тестовых пропускающих фазовых дифракционных решеток в экспериментальные образцы осуществлялось излучением импульсного Nd:YAG лазера (532 нм, 10 нс, 0.5-2.5 мДж). Формирование дифракци-

онных решеток производилась на экспериментальной установке, представленной на Рисунке 1.

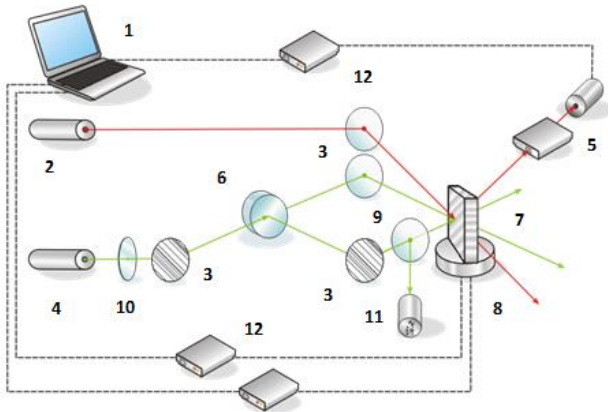


Рисунок 1– экспериментальная установка для записи фазовых пропускающих дифракционных решеток. 1 – компьютер; 2 – DPSS лазер (690 нм); 3 – зеркала; 4 – импульсный Nd:YAG лазер (532 нм); 5 – измеритель мощности; 6 – светоделительное зеркало; 7 – образец, 8 – держатель образцов, 9 – стеклянная пластина, 10 – неселективный фильтр, 11 – измеритель энергии импульса, 12 – блоки управления [1]

Кинетическая модель импульсной голографической записи позволяет оценить величины констант скорости полимеризации и обрыва цепи. Регистрируется кинетика DE данных формируемых решеток в режиме импульсной записи (в темновом режиме).

В установке происходило измерение экспериментальной зависимости $DE(t)$, эту экспериментальная зависимость была аппроксимирована с помощью теоретической зависимостью (из модели) [1]:

$$DE(t) = K([M] \frac{k_p}{k_{t_1}} (\ln(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} \frac{[R_0^*]}{[Q]} + 1) \exp[[Q]k_{t_2}t] - \frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} \frac{[R_0^*]}{[Q]}) - [Q]k_{t_2}t)^2, (1)$$

где $K = [\frac{\pi d(n_0^2 + 2)^2 \Delta R}{12 n_0 \lambda \cos \Theta}]^2$ – коэффициент пропорциональности,

ΔR – изменение молярной рефракции вследствие перестройки связей и увеличения плотности, d – толщина образца, n_0 – среднее значение коэффициента преломления, λ – длина волны записывающего излучения; Θ – угол между записывающими пучками; $[M]$ – концентрация мономера;

$[R_0^{\bullet}]$ – концентрация первичных радикалов; $[Q]$ – концентрация примеси; k_p, k_{t1}, k_{t2} – эффективные константы скоростей реакций; t – время.

(1) - это основное уравнение, оно выводится из уравнения Когельника, уравнения Лорентц-Лоренца, а также из кинетических уравнений полимеризации при импульсном фотоиницировании.

$$\text{Уравнение Когельника [2]: } DE(t) = \frac{I_D}{I} = \sin^2 \left[\frac{\pi \cdot n_1(t) \cdot d}{\lambda \cdot \cos \theta} \right], \quad (2)$$

где I, I_D – интенсивности падающего и дифрагировавшего пучка соответственно; d – толщина образца; где λ – длина волны записывающего излучения; θ – угол между записывающими пучками; $n_1(t)$ – амплитуда модуляции коэффициента преломления дифракционной решетки.

$$\text{Уравнение Лорентц-Лоренца [3]: } R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (3)$$

где ρ – плотность в-ва; M – молекулярная масса вещества; n – показатель преломления; R – молярная рефракция.

В результате аппроксимации методом наименьших квадратов, полученных экспериментальных данных, теоретическими уравнениями были получены значения констант k_p, k_{t1} для 1-(1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан-8-ил)проп-2-ен-1-он.

Литература:

1. Шелковников В.В., Васильев Е.В., Плеханов А.И., Герасимова Т.Н., Пен Е.Ф. Динамика импульсной записи голографических дифракционных решеток в фотополимерном материале. М.: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 2005. – 838-847.
2. Кольер Р., Беркхард К., Лин Л. Оптическая голография. — М.: "Мир", 1973. – 450 с.
3. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. — М.: "Химия", 1974. – 400 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИИ ИОНОВ Na^+/Li^+ В $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОБМЕНЕ В ГИБРИДНОЙ (Na/Li) ЯЧЕЙКЕ

В.А. Белоцерковский, Н.В. Косова, И.И. Гайнутдинов
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: v.belotcerkovskiy@yahoo.com

Орто-пирофосфаты Na на основе d-металлов могут быть использованы в качестве катодных материалов в натрий-ионных аккумуляторах. Так орто-пирофосфат натрия на основе железа $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP) обладает относительно низкой стоимостью синтеза, высоким рабочим напряжением (3.2 В в Na-ячейке), низкой деградацией емкости от номера цикла. В предыдущей работе было установлено, что NFPP может работать в гибридной Li-ячейке. Но пока не до конца понятен механизм совместной интеркаляции Na и Li. В данной работе методами атомистического моделирования было рассчитано распределение ионов Li по позициям Na в структуре в ходе электрохимического обмена. А также определены коэффициенты диффузии ионов Na^+ и Li^+ . Установлено, что неполный электрохимический обмен связан с низким коэффициентом диффузии Li^+ через границу раздела электролит/катод.

Na polyanions based on d-metals can be used as cathode materials in sodium-ion batteries. In particular sodium iron ortho-pyrophosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP) has a low cost of synthesis, a high operating voltage (3.2 V vs. Na/Na^+) and a high specific capacity. In previous work, it was found that NFPP can function in a hybrid Li-cell. But the mechanism of joint intercalation of Na and Li is not fully understood. In this paper the distribution of Li ions over Na positions in the structure after electrochemical exchange was calculated by the methods of atomistic modeling. Diffusion coefficients of Li and Na ions were determined. It was found that incomplete electrochemical exchange is associated with a low diffusion coefficient of Li^+ across the solid/electrolyte interface (SEI).

Ортопирофосфаты натрия на основе железа (NFPP) являются новым перспективным классом катодных материалов для Na-ионных аккумуляторов [1]. NFPP имеет орторомбическую структуру и трехмерные каналы диффузии, теоретическая удельная емкость равна $129 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, а рабочее напряжение 3,2 [В] относительно Na/Na^+ металлического анода [2]. В предыдущей работе [3] авторами было показано, что NFPP может использоваться в ячейке с литиевым электролитом (LiPF_6) и литиевым металлическим анодом. При циклировании в гибридной Li-ячейке наблюдалось меньшее падение емкости при увеличении скорости циклирования (C/5, C/3, C/2), а так же от номера цикла. Это может быть связано с меньшим ионным радиусом Li (0.76 Å) по сравнению с радиусом Na (1.02 Å). Сравнение химического и электрохимического Na^+/Li^+ ионного обмена показало, что в обоих случаях часть ионов Na не обме-

нивается на Li, что может указывать на неустойчивость ионов Li в структуре NFPP.

В данной работе явления переноса ионов Li^+ изучались с помощью комбинации подходов минимизации энергии структуры, молекулярной динамики [4] и DFT (density functional theory) расчетов (VASP). Были установлены позиции в структуре, занимаемые ионами Li^+ , коэффициенты диффузии, энергетические и электронные характеристики десодированной структуры. Результаты расчетов были сравнены с данными РФА, ЭДС и гальваностатического циклирования.

Литература:

1. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M. and Komaba S. Chem. Rev. -2014, -Vol. 114, N 23, -P. 11636–11682.
2. Kim H., Park I., Seo D.-H., Lee S., Kim S.-W., Kwon W.J., Park Y.-U., Kim C.S., Jeon S., Kang K., J. Am. Chem. Soc. -2012, -Vol. 134, -P. 10369–10372.
3. Kosova N.V., Belotserkovsky V.A. ELECTROCHIMICA ACTA. - 2018. -Vol. 278, -P. 182-195. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.034.
- Gale J.D., Rohl A.L. Molecular Simulation. -2003, -Vol. 29, -P. 291–341, DOI:10.1080/0892702031000104887.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ВОЛЬФРАМА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОЛЬФРАМАТА МАГНИЯ

^{1,2}**Д.А. Белякова**, ^{1,2}**Г.А. Удалова**

¹**Новосибирский государственный технический университет,**

²**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: belyakovadayana@gmail.com**

Методом рентгенофазового анализа исследовано влияние условий механической активации на формирование вольфрамата магния MgWO_4 с последующим его механохимическим восстановлением магнием. Механическая активация в течении 8 минут смеси оксида вольфрама (VI) с оксидом магния ($\text{WO}_3:\text{MgO} = 1:1$) приводит к формированию вольфрамата магния. Механохимическое восстановление вольфрамата магния магнием завершается к 8 минутам активации с формированием механохимического композита W/MgO . Отделение вольфрама от оксида магния из механохимических композитов W/MgO проводилось $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Методом СЭМ показано, что порошок вольфрама является высокодисперсным с размерами частиц $\approx 100\text{нм}$, которые агрегированы в более крупные частицы с размерами до 4мкм .

By the method of x-ray phase analysis, the influence of mechanical activation conditions on the formation of magnesium tungstate $MgWO_4$ with its subsequent mechanochemical reduction with magnesium was studied. Mechanical activation for 8 minutes of a mixture of tungsten (VI) oxide with magnesium oxide ($WO_3:MgO = 1:1$) leads to the formation of magnesium tungstate. The mechanochemical reduction of magnesium tungstate with magnesium is completed by 8 minutes of activation with the formation of the mechanochemical W/MgO composite. Separation of tungsten from magnesium oxide from mechanochemical W/MgO composites was carried out with 1 M H_2SO_4 . It was shown by SEM that tungsten powder is highly dispersed with particle sizes of ~ 100 nm, which are aggregated into larger particles with sizes up to $4\text{ }\mu m$.

Превосходные свойства вольфрама – высокие $T_{пл}$ и $T_{кип}$, плотность, твердость, низкие коэффициент линейного теплового расширения, давление пара, хорошие электро- и теплопроводность [1-2], приводят к тому, что он находит чрезвычайно широкую область применения от металлургии до электроники [3].

Многие соединения вольфрама являются отличными катализаторами [4], а вольфраматы используются как сцинтилляционные детекторы рентгеновского излучения и других ионизирующих излучений в ядерной физике и ядерной медицине. Вольфрамат магния ($MgWO_4$) это люминофор (голубое свечение, излучение в спектральном диапазоне 0,5-0,7мкм, возбуждается гамма-катодными, рентгеновскими и ультрафиолетовыми лучами). Традиционный метод синтеза $MgWO_4$ – спекание [5], его недостатками являются длительность (~ 10 час) и высокая температура синтеза ($\sim 1173K$). Поэтому интерес представляет исследование возможности синтеза вольфрамата магния механохимическим методом из оксидов вольфрама и магния.

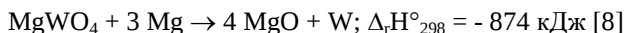
В свою очередь интерес представляет применение $MgWO_4$ в качестве прекурсора для получения высокодисперсных порошков вольфрама механохимическим методом.

Существуют различные методы получения высокодисперсных порошков металлов [6], одним из которых является механохимическое восстановление оксидов металлов активным металлом, приводящее к одновременному измельчению вещества, ускорению массопереноса, увеличению площади контактной поверхности, деформационному перемешиванию компонентов смесей и, соответственно, активации их механохимического взаимодействия с формированием механохимических композитов ($Me/(Me_{акт})_xO_y$) – порошковых смесей высокодисперсных частиц металла и оксида активного металла.

Из активных металлов магний имеет ряд преимуществ: в процессе механохимической окислительно-восстановительной, как правило, высоко экзотермической реакции формируется фаза MgO ($T_{пл.} \approx 3100K$),

препятствующая спеканию продуктов активации, хорошо растворимая в растворах серной и соляной кислот [7].

Механохимическое восстановление MgWO_4 магнием, протекающее с большим экзотермическим эффектом



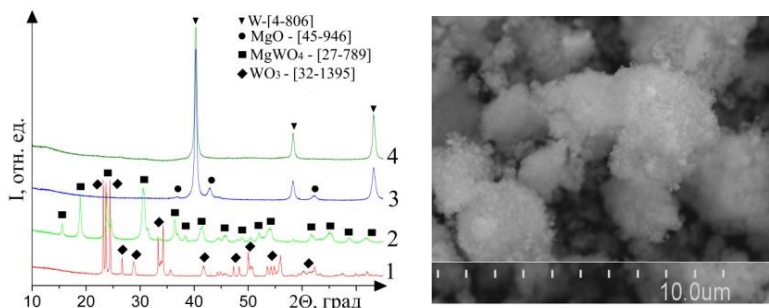
может быть проведено в процессе одной только механической активации с формированием механохимического композита W/MgO .

Извлечение из механохимического композита (W/MgO) восстановленного вольфрама без нарушения его высокодисперсного состояния возможно растворением оксида магния разбавленными растворами HCl или H_2SO_4 [7] с которыми вольфрам не взаимодействует.

Целью данной работы было исследование возможности механохимического синтеза вольфрамата магния и его механохимического восстановления магнием с получением высокодисперсного вольфрама.

Синтез MgWO_4 механической активацией смеси порошков оксидов вольфрама WO_3 и магния MgO в строгой стехиометрии (1:1) и восстановление MgWO_4 магнием при различных стехиометрических составах проводили в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси $1000^\circ/\text{мин}$, атмосфера Ar). Для проведения рентгенофазового анализа применялся дифрактометр D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$). Исследования морфологии полученных образцов выполнялись методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM 1000, Hitachi S3400N (Япония)).

Рентгенофазовые исследования показали, что формирование вольфрамата магния из смеси $\text{WO}_3:\text{MgO} = 1:1$ завершается к 8 минутам активации (Рисунок 1а, кривая 2). На дифрактограмме регистрируются рефлексы MgWO_4 (PDF2 [27-789]) и отсутствуют рефлексы оксидов вольфрама и магния.



а

б

Рисунок 1- а) – Дифрактограммы, кривые: 1 – WO_3 ; 2 – MgWO_4 ; 3 – W/MgO ; 4 – вольфрам, полученный из механокомпозиата при кислотной обработке; б) – СЭМ высокодисперсного вольфрама после кислотной обработки механохимического композиата W/MgO , увеличение 10000

Механохимическое восстановление MgWO_4 магнием завершается к 8 минутам активации (Рисунок 1а, кривая 3) с формированием композиата W/MgO . При этом на дифрактограмме регистрируются только рефлексы MgO и W . При последовательной обработке 1М H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$, 4% HF , $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$, ацетоном композиата W/MgO (Рисунок 1а, кривая 4), рефлексы оксида магния исчезают, регистрируются только рефлексы вольфрама.

Определение размера частиц высокодисперсного вольфрама выполнено методом сканирующей электронной микроскопии. Частицы высокодисперсного вольфрама имеют размеры $\approx 0,1$ мкм, агрегированные в более крупные, с размерами 2 – 4 мкм (Рисунок 1б).

Литература:

1. H. Wang, Z.Z. Fang, K.S. Hwang, H. Zhang, D. Siddle, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Metaterials, 28 (2010) 312-316.
2. E. Lassner, W.D. Schubert, Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
3. R. Ricceri, P. Matteazzi, Journal of Alloys and Compounds, 358 (2003) 71-75.
4. Schubert W.D., Lassner E. Tungsten: properties chemistry technology of the element alloys and chemical compounds. N.Y.: Kluwer Academics, 1999. 288 p.

5. Локшин Е.П., Иваненко В.И., Громов О.Г., Калинин В.Т., Синтез сложных оксидов редких элементов группы IV и V (обзор). – «Стекло и керамика», 2005 – Т 62. Часть 7-8. С. 243-247

6. Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, И. И. Будко, Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (ОБЗОР). – «ИЗВЕСТИЯ ВолгГТУ № 7(134)», 2014 – С. 5-44.

7. Raschman P., Fedorovsková A. “Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite” Hydrometallurgy, – 2004. V. 71. P. 403-412.

8. В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, В. М. Орлов, Восстановление сложных оксидов вольфрама и молибдена парами магния и кальция. – «Труды Кольского научного центра РАН», 2018 (2-1) – С.289-294.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БЕРЕЗОВОГО ГРИБА ЧАГА ПРИ ПОМОЩИ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО АППАРАТА

**Д.М. Бородулин, М.В.Просин, А.А. Моисеев
Кемеровский государственный университет,
г. Кемерово, aleksandar.m0iseev@yandex.ru**

Проведено исследование эффективности применения роторно-пульсационного аппарата при получении экстрактов из растительного сырья березового гриба чага Inonotus obliquus (Pers.) Pil., имеющего высокую биологическую ценность.

Study of the effectiveness of the use of a rotary pulsation apparatus in obtaining extracts from plant materials, birch fungi of the chaga Inonotus obliquus (Pers.) Pil., which has a high biological value is presented.

Процесс экстрагирования занимает одну из лидирующих позиций в различных отраслях производства. Современная пищевая и фармацевтическая промышленности предъявляют высокие требования к способам производства выпускаемой ими продукции, в особенности к наиболее полноценному использованию сырья с высоким выходом экстрактивных веществ.

Для фармацевтической и пищевой промышленности наиболее актуально совершенствование способов получения различных добавок и препаратов на основе растительного сырья, так как в большинстве случаев применяются традиционные способы производства: мацерация,

перколяция и другие. В свою очередь данные способы отличаются длительностью и неполнотой извлечения полезных биологически активных веществ (БАВ), что делает их экономически невыгодными [1].

В последнее время большой популярностью среди населения пользуются добавки на основе растительного сырья. Особый интерес представляют добавки и препараты на основе березового гриба чага *Inonotus obliquus* (Pers.) Pil. Во многом это связано с широким спектром свойств, которыми обладает данный гриб: антибактериальными, антисептическими, общеукрепляющими, тонизирующими, терапевтическими, противовоспалительными, кровоостанавливающими, потогонными, адаптогенными, иммуномоделирующими свойствами, а так же он снижает холестерин и сахар в крови и положительно влияет на центральную нервную систему человека.

Данный гриб чаще всего образуется на березе и в редких случаях на других лиственных породах деревьев. Развивается данный нарост в местах первоначального проникновения гриба в ткани дерева, т.е. к тем частям ствола дерева, которые имеют какие-либо повреждения [2].

На основе березового гриба чага производятся различные пищевые добавки, а также изготавливаются разнообразные медицинские препараты (бальзамы, мази, желудочные сборы, сиропы, настойки, «Бефунгин» и другие).

В большинстве случаев при использовании имеющейся технологии производства спиртовых настоек, БАД «Чаговит» и других препаратов в оставшемся сырье может оставаться от 35% до 15% полезных веществ.

На скорость протекания процесса экстрагирования влияет большое количество факторов, а именно:

- измельченность сырья;
- гидромодуль;
- гидродинамические условия процесса;
- температуры, давления и относительной скорости и др.

В традиционных конструкциях экстракторов были выявлены следующие недостатки: длительность обработки сырья, энергозатраты и габаритные размеры оборудования. При данных условиях имеется необходимость в применении высокоэффективных аппаратов или модернизации имеющегося оборудования.

На наш взгляд, наиболее перспективным оборудованием является роторно-пульсационный аппарат (РПА), он широко применяется при экстрагировании, смешивании, измельчении, диспергировании и гомогенизации. Использование РПА в технологической линии позволяет убрать стадию измельчения сырья. Роторно-пульсационные экстракторы позволяют сократить энергоёмкость производства продукции при

уменьшении продолжительности экстрагирования с одновременным увеличением выхода полезных веществ без потери качества продукции.

Для данного исследования был использован роторно-пульсационный экстрактор с направляющими лопастями, разработанный на кафедре Технологического проектирования пищевых производств Кемеровского государственного университета, представленный на Рисунке 1 [3].

Аппарат работает по следующему принципу. Через входной патрубок происходит подача компонентов жидкой и твердой фаз, под действием центробежных сил поток движется через прорези зубьев ротора и статора. Далее поток прямоугольными лопастями направляется в нижнюю часть рабочей зоны, где за счет насосного эффекта проходит через отверстия в ступице ротора. При перекрывании зубьев ротора и статора во время работы аппарата происходит механическое воздействие на продукт, так же в потоке вещества возникают пульсации и его турбулизация. Внутри рабочей зоны аппарата за счет расположенных на внутренней стенке корпуса лопастей происходит многократная, направленная и интенсивная циркуляция потока.

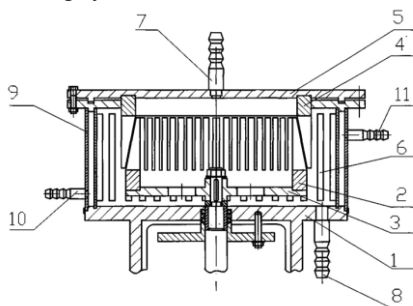


Рисунок 1– Роторно-пульсационный экстрактор с направляющими лопастями: 1 – корпус; 2 – ротор; 3 – отверстия; 4 – статор; 5 – крышка; 6 – лопасти; 7, 8 – патрубки; 9 – тепловая рубашка; 10, 11 – патрубки тепловой рубашки

В качестве сырья для исследования выступал березовый гриб чага, предварительно очищенный и нарубленный на кусочки размером 3-5 см, затем подвергшийся сушке в духовке. Полученные образцы подвергались экстрагированию в течении 15 минут 40% водно-спиртовым раствором при принятых гидромодулях 1:4 и 1:6. В качестве контрольного образца использовалось традиционное экстрагирование путем настаивания с периодическим перемешиванием. Определение концентрации сухих веществ производилось при помощи высушивания с последующим взвешиванием сухого остатка [4].

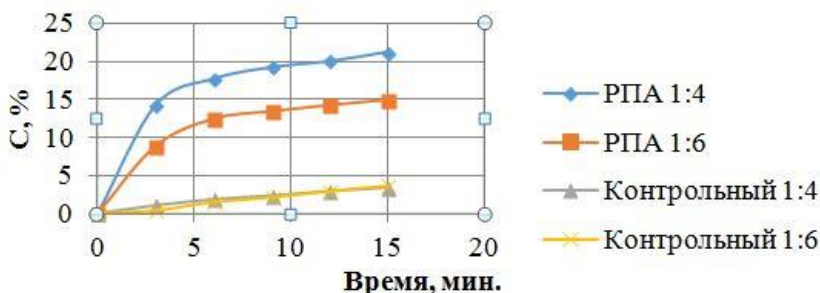


Рисунок 2 – Зависимость концентрации экстрактивных веществ от продолжительности процесса и гидро модуля

В ходе эксперимента были получены следующие результаты выход целевых компонентов при гидро модуле 1:6 при экстрагировании при помощи РПА в течении 15 минут составил 15 %, а при гидро модуле 1:4 достигло 22%. Полученные данные свидетельствуют о том, что при использовании данного способа целесообразно принимать гидро модуль равным 1:4, так как при том же времени экстрагирования используется меньшее количество водно-спиртового раствора на единицу сырья. В сравнении с традиционным способом экстрагирования выход веществ увеличился приблизительно в 7 раз, данные представлены на Рисунке 2. Последующий анализ исходного сырья показал, что полнота извлечения при использовании роторно-пульсационного экстрактора составила 95-97%. Это можно объяснить тем, что активный гидродинамический режим и механическая обработка сырья, обеспечиваемые при работе РПА, сочетает в себе сразу несколько методов повышения эффективности процесса экстрагирования. Зазор между зубьями ротора и статора размером 0,1 мм позволяет воздействовать на клеточную структуру сырья, разрушая оболочку клеток и приводя к большему выходу целевых веществ.

Основываясь на полученных данных можно сделать вывод о том, что применение роторно-пульсационного аппарата с направляющими лопастями интенсифицирует процесс экстрагирования биологически активных веществ из березового гриба чага. При применении данного способа сокращается время извлечения компонентов и общее время на подготовку сырья, что позволяет исключить стадию измельчения при увеличении выхода экстрактивных веществ.

Литература:

1. Гнездилова, А. И. Процессы и аппараты пищевых производств : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. И. Гнезди-

лова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 270 с.

2. Грибы. Полная иллюстрированная энциклопедия / автор составитель И.П. Куреннов. — М.: Мартин, 2014. — 320 с.: ил.

3. Патент № 2397793. Роторно-пульсационный экстрактор с направляющими лопастями / А.Н. Потапов, Е.А. Светкина, А.М. Попик, М.В. Просин.

4. Никитина Н.Г. Аналитическая химия — М.: Издательство Юрайт, 2018. — 394 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФЛИККЕР-ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПУЛЬСАЦИЙ ДАВЛЕНИЯ ПРИ КИПЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

А.Е. Брестер, А.С. Бутько, А.А. Азарьева, В.И. Жуков
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: brester.2011@stud.nstu.ru

В работе представлены экспериментальные данные пульсаций давления в процессе испарения/кипения тонкой пленки n-додекана в условиях пониженного давления. Предложено использовать метод фликкер-шумовой спектроскопии для анализа полученных данных по пульсациям давления.

The paper presents the experimental data of pressure pulsations during evaporation/boiling of a thin film of n-dodecane under reduced pressure. It is proposed to use the flicker-noise spectroscopy method to analyze the obtained data on pressure pulsations.

В разных областях науки все чаще находит применение фликкер-шумовая спектроскопия. Сущность данного метода заключается в том, что появление в сложных динамических системах фликкер-шума связывается с эффектом интермиттанса [1]. Эффект интермиттанса (или перемежаемости) в свою очередь заключается в том, что участки характеристик неравновесной динамической системы с регулярным поведением во времени прерываются хаотическими (случайно распределенными) всплесками и скачками [2].

Методом фликкер-шумовой спектроскопии авторы [3] определили зависимость характеристик микрорельефа поверхности мембраны и шумовой составляющей колебаний концентрационного поля в растворе на границе с мембраной.

В работе [4] фликкер-шумовая спектроскопия использовалась для изучения гомогенной колебательной реакции, протекающей в системе

цистеин – оксигенированные комплексы кобальта(II) с о-дисульфидифенилендиамином и цитозином.

Цель данной работы, определить возможность использования фликкер-шумовой спектроскопии для анализа пульсации давления, полученного при экспериментальном исследовании процессов испарения/кипения в горизонтальных тонких пленках н-додекана в условиях пониженного давления.

На (Рисунке 1) представлены экспериментальные данные пульсаций давления, полученные при различных тепловых потоках для процесса испарения пленки н-додекана толщиной 2,5 мм при давлении $P = 0,5$ мм. рт. ст.

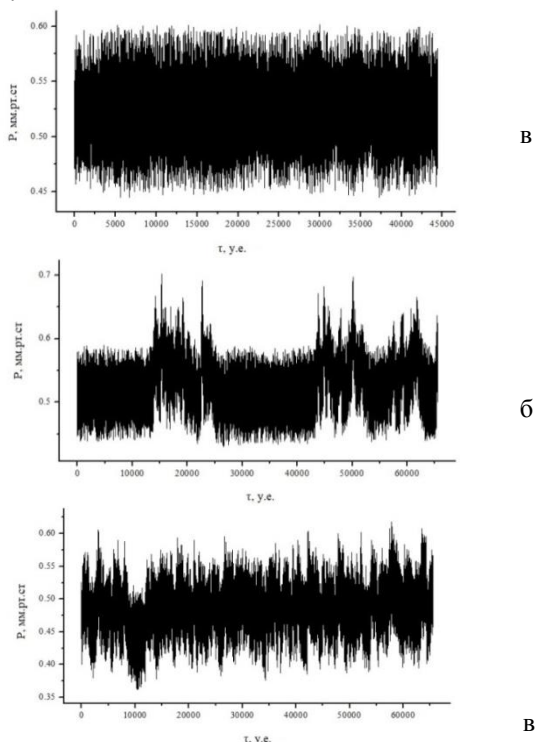


Рисунок 1 – Пульсации давления для процесса испарения тонкой пленки н-додекана, толщина пленки 2,5 мм при давлении $P = 0,5$ мм. рт. ст.:

а) конвективный нагрев; б) периодическое образование в слое структур в форме “воронки” и “кратеров”; в) постоянное образование в слое структур в форме “воронки” и “кратеров”

Эффект перемежаемости хорошо прослеживается на (Рисунке 1), в момент конвективного нагрева пульсации давления распределены равномерно во времени (Рисунок 1а), с увеличение теплового потока их начинают прерывать хаотические всплески давления (Рисунок 1б), при дальнейшем увеличении теплового потока пульсации становятся полностью хаотичными (Рисунок 1б).

В работе [5] показано, что основная идея метода фликкер-шумовой спектроскопии, это придание информационной значимости шумам, пульсациям, всплескам анализируемых сигналов на определенном временном участке анализируемых систем.

Одним из возможных инструментов извлечения полезной информации из пульсаций давления, это анализ спектров мощности шумов. С помощью Фурье-анализа будут получены данные по спектральной мощности пульсаций давления при испарении/кипении тонких слоев н-додекана в условиях пониженного давления в широком диапазоне давлений и высоты слоя н-додекана.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 19-19-00180).

Литература:

1. Рябинин Г.В., Хаткевич Ю.М. Использование метода фликкер-шумовой спектроскопии в задаче идентификации гидрогеохимических предвестников землетрясений // Геофизический мониторинг и проблемы сейсмической безопасности Дальнего Востока России. - Петропавловск-Камчатский: КФ ГС РАН, 2008. – Т. 2. – С. 44-48
 2. Лукк А.А., Дещеревский А.В., Сидорин А.Я., Сидорин И.А. Вариации геофизических полей как появление детерминированного хаоса во фрактальной среде. М.: ОИФЗ РАН, 1996. – С. 43-44.
 3. Колганов В.И., Акберова Э.М., Малыхин М.Д., Бабичев С.В. Анализ спектрального состава оптических шумов в растворе на границе с сульфокатионообменной мембране МК-40 после температурного воздействия методом фликкер-шумовой спектроскопии // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2015. – № 3. – С. 25-30.
 4. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М. Анализ динамики процесса каталитического окисления цистеина в колебательном режиме по методу фликкер-шумовой спектроскопии // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 3-2. – С. 133-138.
- Тимашев С.Ф., Встовский Г.В. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических временных рядов динамических переменных и проблема отношения «сигнал шум» // Электрохимия. 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 156-169.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АНОДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ОЛОВА

^{1,2}Т.А. Васильева, ²Б.Б. Бохонов, ^{1,2,3}Н.Ф. Уваров

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

³Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, tanyushavasileva12@gmail.com

Нанопористые слои соединений олова были получены на оловянной фольге высокой чистоты в 0.3М растворе электролита $H_2C_2O_4$ при различных режимах анодирования. Показано, что определенных условиях удается получить нанопористые пленки со средним размером пор 30-40 нм. Установлено, что напряжение влияет на фазовый состав и морфологию анодных пленок.

Nanoporous tin oxide layers were obtained on high-purity Sn foils in a 0.3M $H_2C_2O_4$ electrolyte in various anodizing modes. It was demonstrated that the change in process conditions made it possible to obtain nanoporous films with average size of pores of 30-40 nm. It was found that applied voltage value affects the phase composition and morphology of the anode films.

Наноматериалы на основе соединений олова находят широкое применение в качестве электродных материалов в солнечных батареях и жидкокристаллических дисплеях, в газочувствительных сенсорах, в органическом синтезе в качестве катализаторов, в керамической промышленности для изготовления эмалей и глазурей [1-3].

В настоящей работе пористые анодные слои были получены одностадийным анодным окислением Sn-фольги (спецификация О1, ГОСТ 2179-75, толщина 40 мкм) в электролите 0,3М $H_2C_2O_4$. Важнейшей стадией данного метода синтеза наноструктур является предварительная подготовка металла, которая заключается в очистке поверхности от возможных механических и химических загрязнений. Очистка рабочей поверхности оловянной фольги проводилась с помощью раствора этанола C_2H_5OH и дистиллированной воды.

Напряжение контролировалось источником напряжения Б5-31, ток измерялся с помощью вольтметра универсального цифрового В7-78/3, результаты записывали помощью компьютерной программы в файл. Была проведена серия опытов, в которых варьировались величина напряжения 2-30 В и длительность анодирования 5-60 мин. После завершения процесса анодирования образцы были промыты в деионизированной воде, высушены и исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Анализ образцов методом СЭМ показал, что анодное окисление Sn фольги в электролите $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приводит к образованию пленки нанопористого слоя на поверхности металла. На электронно-микроскопических фотографиях видно, что пористая структура имеет нерегулярные случайно распределенные наноканалы разного размера (Рисунок 1). Наряду с нанопорами, на поверхности пленки видны трещины и микропоры округлой формы. Количество трещин зависит от времени анодирования и величины подаваемого напряжения. При малых временах и относительно низких значениях напряжения удается получить пленки, практически не имеющие трещин.

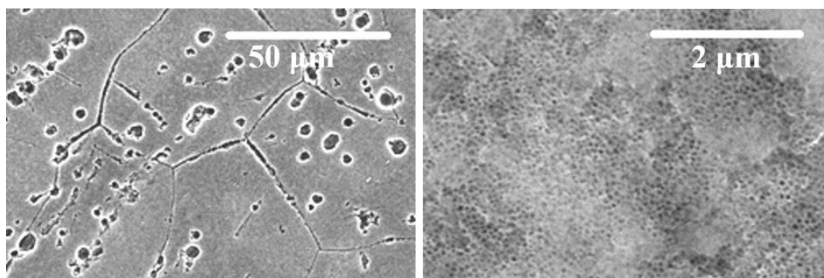


Рисунок 1 – Изображения нанопористого слоя, полученного в электролите 0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 10 В: микро-структура пленки (слева) и снимок слоя, полученный при большем увеличении, на котором видны поры (справа)

Непосредственно после анодирования с поверхности образца была получена дифрактограмма. Идентификацию фаз проводили с помощью программы SearchMatch 2.0 с использованием базы данных PDF-2. По данным РФА, на дифрактограмме образца (Рисунок 2а), полученного непосредственно после анодирования, регистрируются рефлексы металлического олова (очевидно от подложки) и оксалата олова SnC_2O_4 (файл 14-743 базы данных PDF-2). При увеличении напряжения анодирования ($U > 2$ В) образования кристаллических частиц не происходит (Рисунок 2б). Вместо этого в результате анодирования образуется рентгено-аморфный слой со ступенчатой внешней поверхностью, пронизанный мезопорами, со средним размером около 50 нм.

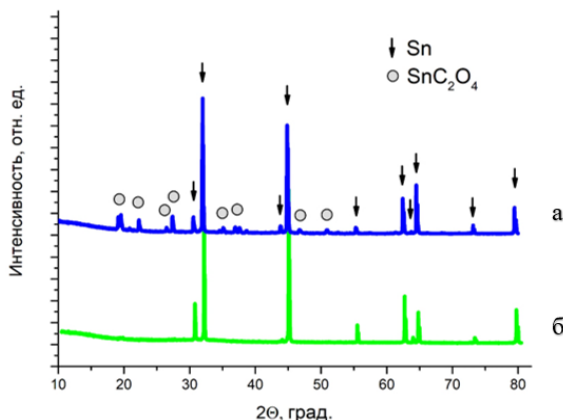


Рисунок 2 – Рентгенофазовый состав олова после анодирования в 0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжениях (а) 2 и (б) 30 В

Были проанализированы зависимости тока от времени анодирования при различных условиях процесса. Исследовано влияние величины напряжения на диаметр пор. При увеличении напряжения выше 2 В образования SnC_2O_4 не происходит. Вместо этого на поверхности образуются однородные мезопористые пленки. Нанопоры, образовавшиеся в различных режимах анодирования, имеют диаметр 30-40 нм. При длительном анодировании в поле высоких напряжений нанопористая структура полностью разрушается.

Работа проведена в рамках Тематического плана НГТУ, проект № ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Нанокomпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров / М.Н. Румянцева, В.В. Коваленко, А.М. Гасков, Т. Панье // Российский химический журнал (Жур. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2007. Т. L1. № 6. – С. 61–70.
2. Synthesis of tin oxide (SnO & SnO_2) micro/nanostructures with novel distribution characteristic and superior photocatalytic performance / J. Wang, C. Lu, X. Liu, Y. Wang, Z. Zhu, D. Meng // Materials & Design. – 2017. –V. 115 – P. 103–111.
3. Water-enabled crystallization of mesoporous SnO_2 as a binderfree electrode for enhanced sodium storage / Bian H., Dong R., Shao Q., Wang S. et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. –V. 5 – P. 23967–23975.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОГЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ МАЙЕНИТА

¹Ю.Ю. Герус, ²Е.В. Ильина, ²А.Ф. Бедило

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

г. Новосибирск, e-mail: yurygerus@yandex.ru

В настоящей работе синтезированы аэрогельные нанокристаллические образцы алюмината кальция со структурой майенита и проанализированы физико-химическими методами.

Nanocrystalline calcium aluminate aerogels with mayenite structure were synthesized and studied by various physical methods.

Алюминат кальция состава $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, известный как майенит – природный минерал, который описывается кубической кристаллической решёткой (пространственная группа $I-43m$) с параметром 11.989 Å. Интерес к этому классу материалов вызван обнаружением уникальных химических и электрофизических свойств показанных в работах группы Хосоно [1]. Впервые его структура изучалась после открытия залежей природной формы данного материала близ немецкого города Майен. Она состоит, подобно цеолитам, из сферических полых элементов (кэй-джей), но последние имеют меньший размер, нежели в цеолитах, а каркас майенита имеет положительный заряд, скомпенсированный системой подвижных анионов. Катионный каркас имеет формулу $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$, ему соответствует подвижная анионная подрешетка 4X^- . Химические и электрофизические свойства майенита можно варьировать в широких пределах путем замещения X^- на определенные анионы. Наибольший интерес представляют материалы, в которых X^- замещен на O^- , вследствие чего они могут выступать донорами анион-радикалов $\text{O}^\cdot$, активных в реакциях каталитического окисления; а также материалы с $\text{X}^-=\text{e}^-$, выступающие в роли доноров электронов в органических реакциях, а также играть роль суперосновных носителей гетерогенных катализаторов.

Для получения майенита в литературе известны несколько различных подходов твердофазного, гидротермального и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и др. В данной работе предложен аэрогельный метод получения алюминатов кальция. В его основе лежит золь-гель технология, включающая в себя стадию гидролиза метилата кальция (получаемого *in situ* из металлического кальция и метанола) и изопропилата алюминия. Отличительной особенностью аэрогельного метода является то, что последующее удаление растворителей происходит в автоклаве в сверхкритических условиях ($P=80$ атм, $T=265$ °C).

Данный подход позволяет сохранить пористый каркас геля и обеспечить высокую поверхность и пористость получаемых алюмокальциевых материалов.

В ходе синтезов нами варьировалось соотношение Ca/Al , необходимое количество воды для гидролиза и последовательность добавления реагентов. Были изучены текстурные характеристики полученных образцов: удельная поверхность, прокалённых при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, составляла от 60 до $330\text{ м}^2/\text{г}$. Было установлено, что увеличение количества воды, используемой для гидролиза, в 5 раз от стехиометрического количества приводит к кристаллизации фазы майенита уже в автоклаве. Однако при этом существенно снижается удельная поверхность образцов. Методом просвечивающей микроскопии было показано, что образцы состоят из пластинок $10\text{--}20\text{ нм}$, которые увеличиваются при прокаливании до более высоких температур (Рисунок 1). При этом удельная поверхность образцов заметно снижается при увеличении температуры прокалики.

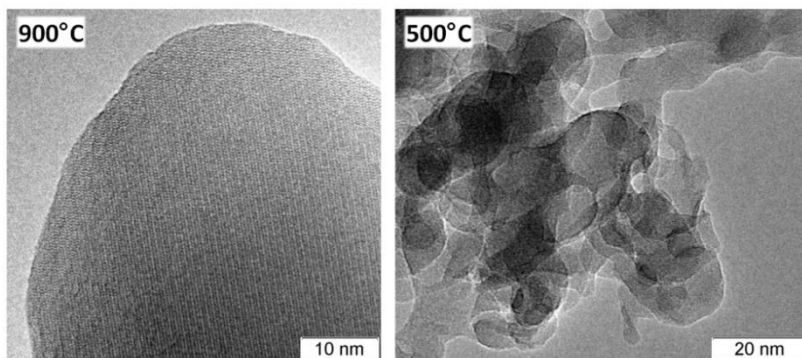


Рисунок 1– Микроснимки просвечивающей микроскопии высокого разрешения для фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$) и её аморфного «предшественника» – аэрогеля прокаленного до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Активные центры на поверхности синтезированных оксидов исследовали методом ЭПР с использованием перилена и дифениламина в качестве спиновых зондов. Перед адсорбцией зондов образцы активировали при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов. Адсорбцию зондов проводили из растворов в толуоле с концентрацией $2 \times 10^{-2}\text{ М}$. Перилен используется в качестве зонда на слабые электроноакцепторные центры, способные ионизовать молекулы перилена до катион-радикалов. Оказалось, что такие центры, присутствующие в значительных концентрациях на поверхности Al_2O_3 , на поверхности всех исследованных образцов алюмината кальция отсутствуют.

Известно, что дифениламин образует стабильные дифенилнитрокси-сильные радикалы в растворе в присутствии пероксидов. Недавно было показано [2], что такие радикалы также образуются при адсорбции дифениламина на поверхности образцов с фазой майенита. Нами такие радикалы также были обнаружены при адсорбции дифениламина на поверхности образцов аэрогелей $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, прокалённых при температурах 500 и 900 °С (Рисунок 2). Их образование, по-видимому, свидетельствует о существовании заметных концентраций радикалов OH или $\text{O}^\cdot$ на поверхности высокодисперсных образцов майенита. Большая концентрация активных центров на поверхности образца, прокаленного при температуре 500 °С, связана с его более высокой удельной поверхностью.

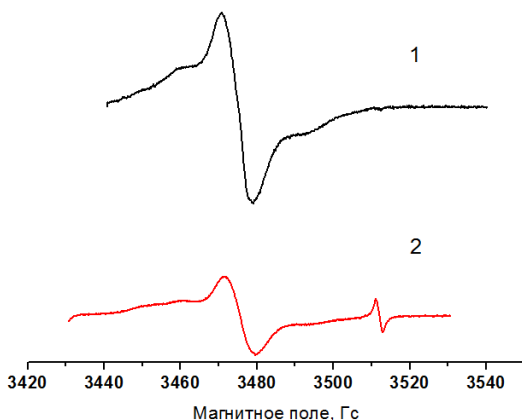


Рисунок 2 – Спектры ЭПР, наблюдаемые на образцах аэрогелей $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, прокалённых при температурах 500 °С (1) и 900 °С (2), после адсорбции дифениламина

Работа выполняется при поддержке РФФИ (Грант 19-03-00834).

Литература:

1. High-intensity atomic oxygen radical anion emission mechanism from $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal surface // Q.X. Li, H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata. // Surface Science. – 2003. – 527. – P. 100–112. doi: 10.1016/S0039-6028(02)02575-X.
2. A.M. Volodin, A.F. Bedilo, V.O. Stoyanovskii, V.I. Zaikovskii. High-temperature synthesis of finely dispersed oxide materials and C12A7: electrides in carbon nanoreactor conditions // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – 9. – P. 558–567. doi: 10.17586/2220-8054-2018-9-4-558-567.

МЕХАНОКОМПОЗИТЫ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С СИЛИКАТАМИ

^{1,2}Ю.С. Горюнова, ²С.В. Восмериков, ²Т.Ф. Григорьева

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

г. Новосибирск, e-mail: juliasg97@mail.ru

Методами ИК – КР-спектроскопии и рентгенофазового анализа изучены механохимические реакции в системах янтарная кислота – силикат (талк, пиррофиллит, каолинит). Установлено образование механокомпози́тов с химической связью между компонентами. Исследования кинетики растворения компози́тов янтарной кислоты показали, что в условиях эксперимента процесс отщепления и перехода анионов кислоты в раствор в случае компози́тов на основе талка происходит в течение ~1 мин, а из компози́тов на основе каолинита – в течение ~20 мин.

Mechanochemical interaction in systems succinic acid – silicate (talс, pyrophyllite, kaolinite) was studied by means of IR-, Raman-spectroscopy and X-ray phase analysis. It was established that mechanical activation of mixtures results in the formation of mechanocomposites in which succinic acid and silicate were bound with a chemical bond. Investigation of the dynamics of dissolution of the mechanocomposites of succinic acid showed that the debonding of acid anions and their transition into solution from talc-based composites occurred within ~1min and from kaolinite-based – within ~20 min.

Биологически важная янтарная кислота играет огромную роль в обмене веществ живых организмов и растений. Быстро окисляясь и давая много энергии, она также быстро и расходуется. Вводимая извне в виде биологически активной пищевой добавки, янтарная кислота может быть мощным регулятором защитных сил организма и существенно улучшать его энергетический обмен [1]. В связи с этим понятно появление различных препаратов янтарной кислоты. Однако существующие препараты кислоты противопоказаны больным язвенной болезнью желудка и двенадцатиперстной кишки, кроме того, они неблагоприятно влияют на зубную эмаль. Отрицательного действия янтарной кислоты можно избежать в случае использования соли кислоты с различными катионами. Цель настоящей работы – получение и исследование механокомпози́тов янтарной кислоты со слоистыми силикатами типов 2:1 и 1:1.

В работе использованы: слоистые силикаты типа 1:1 – диоктаэдрический каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ и изоморфные силикаты типа 2:1 – диоктаэдрический пиррофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и триоктаэдрический Mg-талк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; дикарбоновая янтарная кислота $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$. Мольное соотношение (м. с.) компонентов в исходных смесях силикат + кислота составляло 1:1. Механическую активацию

(МА) проводили в шаровой мельнице планетарного типа с водяным охлаждением марки АГО-2. ИК-спектры поглощения (ИКС) регистрировали на спектрометре Tensor-27. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8-Advance Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Кристаллическая структура органических кислот в процессе МА (до 7 мин) не нарушается. МА слоистых силикатов приводит к быстрому разрушению их структур и образованию активных центров на поверхности. В процессе активации слоистых силикатов с органическими кислотами протекает механохимическая реакция нейтрализации основных активных центров силикатов протонами кислот с формированием композитных структур слоистый силикат/анион органической кислоты [2].

Согласно данным ИКС в смеси талька и янтарной кислоты (м. с. = 1:1) после МА в течение 3 минут практически исчезают полосы поглощения ν OH-групп талька и кислоты, а также полоса $\nu\text{C=O}$ кислоты (1690 см^{-1}). Появляются полосы карбоксилат-иона янтарной кислоты ν_{as} , 1590 см^{-1} , ν_{s} , 1440 см^{-1} и молекулярной воды $\nu\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$, $\sim 3430\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 1, кривая 2). Одновременно наблюдается изменение параметров полос талька νSiO_4^- , а также полосы δ кремнекислородного слоя. В механохимической реакции нейтрализации участвуют как Mg-OH , так и Si-OH группы талька. В результате в ИКС механокомпозита не наблюдаются полосы ν OH-групп силиката и карбоксильных групп кислоты (Рисунок 1, кривая 2).

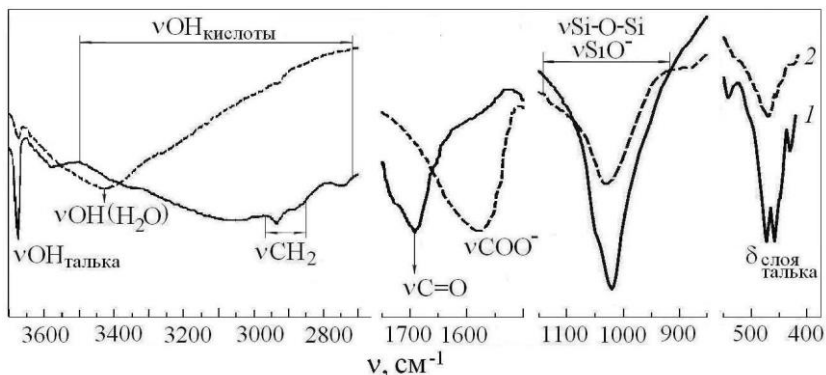


Рисунок 1 – ИК спектры

Образование механокомпозита подтверждается и данными РФА. На дифрактограмме механоактивированного образца рефлексы янтарной кислоты отсутствуют, а талька – значительно уширены и смещены. Это

позволяет предположить, что в ходе МА образуется механокомпозит, который «наследует» тип кристаллической структуры талька.

В случае МА смеси пиррофиллит + янтарная кислота протекает механохимическая реакция нейтрализации основных активных центров силиката не только протонами кислоты, но и кислотными центрами самого силиката. Только таким образом можно объяснить наблюдаемые изменения в ИКС смеси после ее активации более 3 минут. На дифрактограмме такого образца отсутствуют рефлексы как силиката, так и кислоты.

Различие в механохимическом взаимодействии янтарной кислоты с изоморфными тальком и пиррофиллитом в процессе их совместной МА связано с различием свойств катионов октаэдрической сетки силикатов. В структуре талька все три катионные позиции сетки заняты ионами Mg^{2+} , в структуре пиррофиллита – только две из трех заняты ионами Al^{3+} [3]. В ряду электрохимической активности алюминий стоит правее магния. Это позволяет предположить, что образующиеся на поверхности силиката активные центры основного характера в случае пиррофиллита являются более слабыми основаниями, чем анионы янтарной кислоты, и появляется возможность одновременного протекания реакции нейтрализации основных центров пиррофиллита кислотными центрами самого силиката.

В случае МА в течение 7 минут смеси каолинит + янтарная кислота, согласно данным ИКС и РФА, можно констатировать, что, как и для рассмотренных выше смесей, происходит механохимическое взаимодействие с образованием механокомпозита каолинит/анион янтарной кислоты. Кроме того, как и в случае с пиррофиллитом, в процессе МА смеси каолинит + кислота происходит механохимическая реакция нейтрализации основных активных центров силиката не только протонами кислоты, но и активными кислотными центрами самого силиката.

Различие в механохимическом взаимодействии каолинита и талька с янтарной кислотой связано не только с различием свойств катионов в октаэдрических сетках, но и с различием их структур. Каолинит принадлежит к диоктаэдрическим силикатам типа 1:1 и имеет четыре сорта ОН-групп. В отличие от талька и пиррофиллита, и Al-OH, и Si-OH группы каолинита располагаются не только на боковых, но и на базальных (001) гранях. Гидроксильные группы базальных граней полностью лишены свойств оснований [3].

Анионы янтарной кислоты, химически связанные с ионами металла, легко отщепляются в водных растворах HCl с кислотностью, близкой к кислотности среды желудка человека.

Исследования кинетики растворения композитов янтарной кислоты показали, что в условиях эксперимента процесс отщепления и перехода анионов кислоты в раствор в случае композитов на основе талька проис-

ходит в течение 1 минуты; в случае каолинита процесс замедляется и осуществляется в течение 20 минут. Этот факт свидетельствует о возможности создания препаратов янтарной кислоты пролонгированного действия. Фармацевтический препарат «Янтарь-антитокс» растворяется как композит на основе талька в течение 1 мин.

Установленные закономерности растворимости композитов янтарной кислоты на основе талька и каолинита обусловлены силой связи ее анионов с носителем.

Литература:

1. Кондрашова М.Н. Янтарная кислота в медицине, пищевой промышленности и сельском хозяйстве. – М.: Наука, 1997. – 300 с.
2. Григорьева Т.Ф., Ворсина И.А., Баринова А.П., Болдырев В.В. Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и высших карбоновых кислот // Доклады Академии наук СССР – М.: Российская академия наук, 1995. – С. 66-68.
3. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ $B_4C - TiB_2$, $B_4C - ZrB_2$

Т.С. Гудыма, Ю.Л. Крутский

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: gudymatan@mail.ru**

Керамика на основе карбида бора является перспективной для ряда применений, например в качестве износостойких изделий, эксплуатируемых при высоких температурах. Однако, получение плотной керамики с повышенной трещиностойкостью из этого соединения является затруднительным. Использование композиций $B_4C - TiB_2$, $B_4C - ZrB_2$ позволяет наряду с сохранением высоких эксплуатационных характеристик увеличить значение трещиностойкости получаемой керамики.

Boron carbide based ceramics are promising for a number of applications, for example, wear-resistant products operating at high temperatures. However, obtaining dense ceramics with enhanced crack resistance from this compound is difficult. The use of compositions $B_4C - TiB_2$, $B_4C - ZrB_2$ fundamentally allows, along with maintaining high performance characteristics, to increase the value of crack resistance.

Боросодержащие соединения – бориды некоторых переходных d-элементов и карбид бора B_4C – обладают помимо тугоплавкости и высокой твердости повышенной электропроводностью (TiB_2 , ZrB_2) и

улучшенными полупроводниковыми характеристиками (B_4C). Эти соединения лежат в основе получения большой группы спеченных материалов для широкого применения в технике – абразивов, конструкционной, функциональной, инструментальной керамики для машиностроения, атомной энергетики, электроники и других отраслей. Большой интерес представляют композиционные гетерофазные материалы на основе этих борсодержащих соединений [1]. В керамике $B_4C - MeB_2$ можно при ее спекании исключить аномальный рост зерен карбида бора и сформировать мелкозернистую структуру с высоким уровнем механических свойств. Такая керамика, даже при изготовлении относительно крупногабаритных изделий, имеет значительную прочность при изгибе, а ее твердость при высоких температурах ($\geq 1000\text{ }^\circ\text{C}$) может превышать твердость алмаза. Бори́ды имеют более высокий линейный коэффициент термического расширения, чем карбид бора, и поэтому в композите зерна бори́дов и матрица карбида бора находятся в состоянии всестороннего растяжения и сжатия соответственно. Установлено, что материалы, содержащие до 30 об. % бори́дов, должны иметь повышенную трещиностойкость и прочность. Сведения по получению керамических материалов в системах B_4C-MeB_2 ($Me = Ti, Zr$) немногочисленны.

Композит $B_4C - TiB_2$. Состав эвтектики, мол. %: 75-78 B_4C и 25-22 TiB_2 ; температура плавления $2200 \pm 40\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Такой композит сочетает высокую твердость карбида бора и высокую трещиностойкость диборида титана. Кроме того, он является перспективным для разработки термоэлектрических материалов. В работе [2] проанализированы различные методы получения данной керамики: электроискровое плазменное спекание (spark plasma sintering), горячее прессование (hot pressing), спекание без приложения давления или безнапорное спекание (pressureless sintering). Исходными материалами служили: $B_4C + TiB_2$; $B + C + Ti$; $B_4C + TiO_2 + C$. При электроискровом плазменном спекании температура процесса составляла $1700-2000\text{ }^\circ\text{C}$, давление 60-100 МПа. Полученная керамика имела твердость 22-34 ГПа и трещиностойкость $2,5-5,0\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. При горячем прессовании температура процесса была выше ($2050-2200\text{ }^\circ\text{C}$), давление 30-37 МПа. Полученная керамика имела твердость 24,5-29,5 ГПа и трещиностойкость $3,9-4,8\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. При безнапорном спекании предварительное прессование осуществлялось при высоком давлении ($\sim 200\text{ МПа}$). Спекание осуществлялось при температурах $2100-2150\text{ }^\circ\text{C}$. Относительная плотность полученных образцов была сравнительно невысокой (90-96 %). Невысокими были также значения твердости (17-23 ГПа) и трещиностойкости (не более $4,6\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Авторы работы [2] считают, что наличие TiB_2 предотвращает рост зерен B_4C , снижа-

ет температуру спекания, улучшает механические свойства образующегося композита.

Композит $B_4C - ZrB_2$. Состав эвтектики, мол. %: 75 B_4C - 25 ZrB_2 ; температура плавления 2280 ± 30 °C [1]. В работе [3] реагентами служили карбид бора ($D_{90} = 6$ мкм) и диборид циркония ($D_{90} = 4$ мкм). Содержание диборида циркония в смеси в одном случае составляло 3,7 масс. %, в другом 6,2 масс. %. Некоторые образцы были изготовлены из одного только карбида бора. Порошковые смеси были смешаны в этиловом спирте, после чего суспензия подвергалась сушке в течение 16 часов при температуре 90-110 °C. Горячее прессование осуществлялось при температуре 2100-2140 °C и давлении 40 МПа. Для удаления термических напряжений и гомогенизации образцы были подвергнуты отжигу в вакууме (34 Па) при температуре 1800 °C. По сравнению с образцами из одного только карбида бора в образце с добавлением 3,7 масс. % ZrB_2 на 10 % (с 5,0 до 4,5 мкм) снижен средний размер частиц этого соединения и на 8 % (с 2,56 до 2,76 МПа·м^{1/2}) увеличена величина трещиностойкости.

Анализ литературных данных позволил сделать следующие выводы. Керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений в системах $B_4C - MeB_2$ ($Me = Ti, Zr$) является перспективным материалом. Сравнительно небольшие (до 20 масс. %) добавки диборидов титана и циркония к карбиду бора увеличивают эксплуатационные характеристики керамики.

В связи с этим предполагается провести синтез порошковых композиционных материалов $B_4C - MeB_2$ карбидоборным восстановлением оксидов TiO_2 , ZrO_2 с использованием в качестве других реагентов нановолокнистого углерода с развитой удельной поверхностью (~ 150 м²/г) [4] и высокодисперсного карбида бора [5]. Содержание второй фазы (MeB_2) в композитах будет близким к эвтектическому [6]. Предполагается, что использование таких реагентов позволит снизить параметры процессов синтеза композиционных материалов и вследствие этого получить их в виде высокодисперсных порошков, причем продукты реакции будут иметь высокую степень гомогенности. Использование такой шихты предположительно позволит получить керамику с высокими физико-механическими характеристиками при сравнительно невысоком давлении прессования (30-35 МПа).

Был проведен расчет состава шихт смесей $B_4C - TiB_2$, $B_4C - ZrB_2$ соответствующий 10, 20, 25 и 30 мол.% TiB_2 и ZrB_2 соответственно. Для определения температуры начала процесса получения композитов $B_4C - TiB_2$ и $B_4C - ZrB_2$ по карбидоборным реакциям с избытком в шихтах карбида бора был выполнен термодинамический анализ по соответ-

ствующей методике [7]. Для системы $B_4C - TiB_2$ расчет проводился для составов 10, 20 мол.% TiB_2 при температурах 1000 и 1800 К. Было выяснено, что температуры начала процесса не зависят от состава шихты. При давлении СО 0,1 МПа температура начала восстановления для реакции равна $\sim 1250\text{ К} \approx 980\text{ }^\circ\text{C}$. При снижении давления СО до 0,001 МПа ее величина снижается до $\sim 1020\text{ К} \approx 750\text{ }^\circ\text{C}$.

Для системы $B_4C - ZrB_2$ термодинамический расчет проводился для температур 1200 и 1800 К. При давлении СО 0,1 МПа температура начала восстановления для реакции равна $\sim 1660\text{ К} \approx 1390\text{ }^\circ\text{C}$. При уменьшении давления СО до 0,0001 МПа эта температура становится равной $\sim 1240\text{ К} \approx 970\text{ }^\circ\text{C}$.

Эксперименты по получению композиционных порошков $B_4C - TiB_2$ и $B_4C - ZrB_2$ планируется проводить при более высоких температурах для обеспечения полноты протекания реакций.

Работа проведена в рамках Тематического плана НГТУ, проект ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С.С. Орданьян, В.И. Румянцев, Д.Д. Несмелов, Д.В. Кораблев // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 153–156.
2. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effect of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B_4C-TiB_2 nanocomposites // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 61. – P. 224–232.
3. Thermal and mechanical properties of B_4C-ZrB_2 ceramic composite / Z. Mestvirishvili, I. Bairamashvili, V. Kvatchadze, N. Rekhviashvili // Journal of Material Science and Engineering B 5. – 2015. – V. 9-10. – P. 385–393.
4. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1239–1246.
5. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, К.Д. Дюкова, В.В. Шинкарев, А.В. Ухина, Е.А. Максимовский, А.Ю. Пичугин, Е.А. Соловьев, Т.М. Крутская, Г.Г. Кувшинов // Российские Нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 3-4. – С. 22–27.

6. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах $B_4C-Me^{IV-VI}B_2$ // Огнеупоры, 1993. – № 5. – С. 15–17.

7. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, С.Б. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

^{1,2}**К.В. Гурин**, ¹**В.И. Сысоев**, ¹**А.В. Окотруб**

¹Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН,

²Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, gurin.kirill@yandex.ru

Композитный материал на основе окисленных двустенных углеродных нанотрубок и сульфида кадмия (CdS) был использован в качестве сенсорного материала для детектирования диоксида азота (NO₂). Экспериментальные данные показали, что композитный материал значительно превосходит сенсорные свойства немодифицированных двустенных углеродных нанотрубок.

A composite material based on oxidized double-walled carbon nanotubes (ox-DWNT) and cadmium sulfide has been used as a sensor material for detection of nitrogen dioxide. The experimental data showed higher performance comparing to the unmodified double-walled carbon nanotubes.

Углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть использованы в качестве чувствительного элемента газовых сенсоров для обнаружения опасных газов, такие как диоксид азота, аммиак, сероводород и другие летучие соединения. Поэтому создание датчиков на основе углеродных нанотрубок является актуальной задачей. В литературе хорошо изучены сенсоры на основе УНТ, и показано, что модификация поверхности, например, ковалентная и нековалентная функционализация, осаждение наночастиц и другие, позволяет изменить электронную структуру УНТ, что в свою очередь может привести к улучшению сенсорных характеристик. В настоящей работе исследованы сенсорные свойства УНТ, на которые осаждены частицы сульфида кадмия для детектирования низких концентраций диоксида азота.

В качестве активного элемента использовались тонкие пленки УНТ на подложке из стекла. Для приготовления плёнки, окисленные двустенные углеродные нанотрубки (ДУНТ) диспергировали в водном растворе додецилсульфата натрия ультразвуковым щупом (P=300 Вт), центрифугировали и фильтровали на мембране из нитрата целлюлозы (CN).

Получаемую пленку ДУНТ переносили на целевую подложку (стекло, SiO₂/Si) методом горячего прессования при температуре 120 °С и давлении 1 кг/см², а CN-мембрану растворяли в ацетоне. Три серии образцов были получены для измерения сенсорных свойств. Первая серия была получена следующим образом: осаждённые двустенные углеродные нанотрубки на стекле помещались на 5 минут в 0,1 М раствор хлорида кадмия (CdCl₂), затем на 5 минут в 0,1 М раствор сульфида натрия (Na₂S), таких циклов было сделано от 1 до 4 для исследования разных образцов. Вторая серия образцов была получена таким же методом, только после каждой обработки реактивом проходила промывка водой [1]. И последний образец готовился путём пропитывания образца 5 мкл 0,1 М хлорида кадмия, после полного его высыхания добавляли 5 мкл 0,1 М сульфида натрия. Цикл повторяли 3 раза.

На полученный композитный материал наносились серебряные электроды. Образец помещался в испытательную камеру, где отжигался в течение 30 минут для высушивания серебряных электродов. Изменение тока устройства записывалось при периодическом воздействии аналита (NO₂) в течение 3 минут и аргона в течение 12 минут. Ток был измерен с помощью пикоамперметра Keithley 6485 при постоянном напряжении равном 0,1 В, задаваемого источником тока OWON AG 1022. Проводилось 5 последовательных циклов воздействия. Эффективность сенсора определяется по характеристикам (1) и (2):

$$Отклик = \frac{R_g - R_0}{R_0}, \quad (1)$$

где, R_g – сопротивление сенсора после воздействия диоксида азота;
 R_0 – начальное сопротивление сенсора (базовая линия).

$$Регенерация = \frac{R_g - R_a}{R_g - R_0}, \quad (2)$$

где, R_a – сопротивление сенсора после регенерации аргоном.

Из первой серии наилучшим оказался образец, полученный двумя циклами осаждения наночастиц CdS. Его отклик и регенерация значительно лучше, чем эти же показатели для исходных ДУНТ в ≈ 3 и ≈ 2 раза соответственно. При большем количестве циклов осаждения CdS ухудшаются отклик и регенерация по сравнению с исходной плёнкой ДУНТ из-за образования слишком толстого слоя сульфида кадмия. Во второй серии, образцы показали примерно похожее поведение и их характеристики были близки к исходным ДУНТ, что, вероятно, обусловлено малым количеством осажденного сульфида кадмия. Последний образец показал хуже свойства, чем исходный образец, из-за слишком толстой плёнки CdS, которая перекрывала углеродные нанотрубки. В

целом нанесение покрытия сульфида кадмия улучшает сенсорные свойства двустенных углеродных нанотрубок.

Литература:

1. Robel I., Bunker B.A., Kamat P.V. Single-Walled Carbon Nanotube–CdS Nanocomposites as Light-Harvesting Assemblies: Photoinduced ChargeTransfer Interactions // Advanced materials. – 2005. – Vol. 17, № 20. – P. 2458–2463.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$

^{1,2}Р.Д. Гуськов, ¹В.Г. Пономарева, ¹И.Н. Багрянцева

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

²Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru

Данная работа направлена на изучение возможности создания материалов с высокими протон проводящими свойствами в среднетемпературной области с использованием металлоорганических координационных полимеров. Впервые синтезированы гибридные соединения на основе $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ и металлоорганических координационных полимеров, в частности, Cr-MIL-101. Исследованы протонная проводимость, структурные и термические свойства нанокompозиционных электролитов $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x\text{Cr-MIL-101}$ в широком диапазоне составов ($x=0.02-0.2$). Также, синтезированы полимерные соединения на основе $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ и Butvar (поливинилбутираль) в спиртовых растворителях. Исследована протонная проводимость ряда соединений $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x\text{Butvar}$ в узком диапазоне составов ($x=0.1-0.2$). Хотя исследования электротранспортных и структурных свойств данного соединения еще находится в незавершенном состоянии, промежуточные результаты свидетельствуют о возможности его использования в топливных элементах.

This work is aimed at studying the possibility of creating materials with high proton conductive properties in the intermediate temperatures using organometallic coordination polymers. For the first time, hybrid compounds based on $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ and organometallic coordination polymers, in particular Cr-MIL-101, were synthesized. The proton conductivity, structural and thermal properties of nanocomposite electrolytes $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x\text{Cr-MIL-101}$ in a wide composition range ($x = 0.02-0.2$) were studied. Also, polymer compounds based on $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ and Butvar (polyvinyl butyral) in alcohol solvents were synthesized. The proton conductivity of a number of $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x\text{Butvar}$ compounds was studied in a narrow composition range ($x = 0.1-0.2$). Although studies of the electric transport and structural properties of this compound are still incomplete, intermediate results indicate the possibility of using it in fuel cells.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) между компонентами обеих систем не наблюдается химического взаимодействия. Данные РФА, дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной микроскопии показывают значительное изменение структурных и термодинамических свойств соли $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ в наноккомпозитах вследствие диспергирования и практически полной аморфизации с ростом доли Cr-MIL-101. Данные РФА в системе $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x$ Butvar также свидетельствуют о структурных изменениях соли и об изменении степени ее распределения в полимере. Показано значительное увеличение протонной проводимости вследствие сильного межфазного поверхностного взаимодействия мезопористого Cr-MIL-101 и $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$, в результате чего проводимость наноккомпозитов $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x\text{Cr-MIL-101}$ значительно превышает значения для исходной соли и дисперсной матрицы. Протонная проводимость зависит от состава, возрастает на 1-3 порядка в сравнении с исходной солью при росте мольной доли Cr-MIL-101. Концентрационная зависимость проходит через максимум при $x \sim 0.07-0.09$ ($f_{\text{vMIL}} = 54-61\%$), достигая значений 10^{-2} См/см при 130°C в условиях низкой влажности.

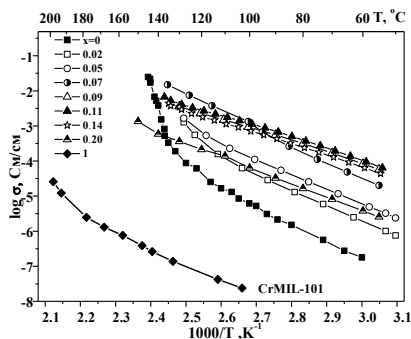


Рисунок 1 – Температурная зависимость протонной проводимости системы $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x\text{Cr-MIL101}$ различных составов

Для системы $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x$ Butvar наблюдается высокая протонная проводимость, значения которой достигают порядка 10^{-2} См/см при 135°C в условиях низкой влажности с увеличением содержания полимера до $x=0.2$ для системы, синтезированной в среде этанола. В случае использования в качестве растворителя, при синтезе данной системы, изопропанола, итоговая проводимость падает на 2 порядка величины при равном содержании полимера в системе.

Это связано с более лучшим распределением частиц соли в системе в среде этанола.

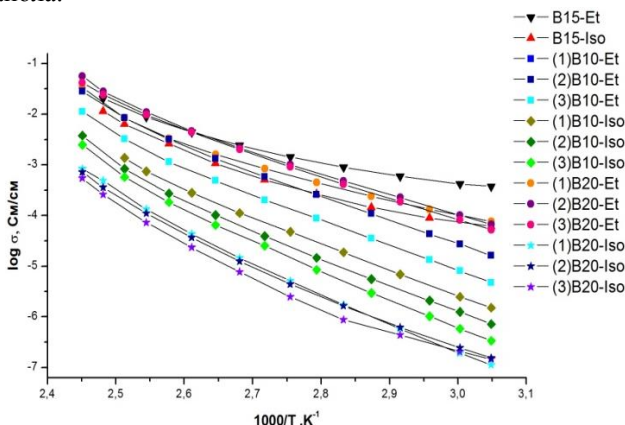


Рисунок 2 – Температурная зависимость протонной проводимости системы $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2-x$ Butvar различных составов

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №18-29-03940.

Литература:

1. Лаврова Г.В., Матвиенко А.А., Бургина Е.Б., Пономарева В.Г. Поверхностные и объемные свойства ионной соли $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – №4. – С. 479–486.
2. Ponomareva V.G., Matvienko A.A., Lavrova G.V., Burgina E.B. Поверхностные и объемные свойства ионной соли $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ // Электрохимия. – 2006. – Т. 177. – С. 479–486.
3. Otomo J., Minagawa N., Wen C., Eguchi K., Takahashi H. Proton Conducting Membrane Fuel Cells IV: Proceedings of the International Symposium // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 156. – 357 p.
4. Ramaswamy P., Wong N.E., Shimizu G.K.H. MOFs as proton conductors – challenges and opportunities // Chemistry Society Review. – 2014. – Vol. 43. – №16. – P. 5913–5932.

БИЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

¹М.Е. Дубинин, ²М.О. Казаков

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова,

г. Новосибирск, e-mail: oak987@mail.ru

Целью данного исследования было изучение влияния сочетания двух цеолитов USY и ZSM-23 в катализаторе гидрокрекинга на основе Pt / цеолит на каталитические свойства. Носители были приготовлены смешением исходного цеолита с псевдобемитом. Катализаторы на основе цеолитсодержащих носителей готовили пропиткой по влагоемкости. Активность катализаторов оценивали по конверсии ВГО. В результате была получена и охарактеризована серия катализаторов Pt / цеолит-Al₂O₃ с USY и ZSM-23.

The aim of this research was a study of influence of combination two zeolites USY and ZSM-23 in a Pt / zeolite-based hydrocracking catalyst on catalytic properties. Carriers were prepared by mixing the starting zeolite with pseudoboehmite. Catalysts based on zeolite-containing carriers were prepared by impregnation in moisture capacity. The activity of the catalysts was evaluated by the conversion of VGO. As a result, a series of Pt / zeolite-Al₂O₃ catalysts with USY and ZSM-23 was obtained and characterized.

Гидрокрекинг является одним из ключевых углубляющих процессов нефтепереработки, так как позволяет получать высококачественные нефтепродукты из вакуумных дистилятов. Наиболее широко используемым сырьем для гидрокрекинга является прямогонный вакуумный газойль (ВГО). Вовлечение в гидропереработку вакуумных дистилятов представляется актуальным так как позволяет увеличить глубину переработки нефти и получить дополнительное количество ценных продуктов. Целью данного исследования было изучение влияния сочетания двух цеолитов USY и ZSM-23 в катализаторе гидрокрекинга на основе Pt / цеолит на каталитические свойства.

Для приготовления катализаторов использовали образцы коммерческих цеолитов USY(30) (Zeolyst; SiO₂/Al₂O₃ = 29), USY(80) (Zeolyst; SiO₂/Al₂O₃ = 80) и ZSM-23 (Zeolyst; SiO₂/Al₂O₃ = 48).

Носители были приготовлены смешением исходного цеолита с псевдобемитом с последующей сушкой и прокаливанием при 550°C. Катализаторы на основе цеолитсодержащих носителей готовили пропиткой по влагоемкости раствором, приготовленным из гексахлорплатиновой кислоты. Образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, РФЭС.

Тестирование катализаторов гидрокрекинга проводилось в однопроводном режиме. Для испытаний использовали гексадекан. Испытания проводили при температурах 200-260°C, давлении 35 МПа и соотношении H_2 /сырьё 428 мл/л [1].

Кислотные свойства цеолитов, используемых для приготовления катализаторов, представлены в (Таблице). Концентрация кислотных центров Бренстеда в образцах цеолитов уменьшается в следующем порядке: USY (30) > ZSM-23 >> USY (80). Кроме того, ZSM-23 имеет гораздо более низкую концентрацию кислотных центров Льюиса. Эти образцы цеолита были использованы для приготовления моноцеолитных и биецеолитных катализаторов Pt / цеолит- Al_2O_3 , имеющих различное отношение крекинга к активности изомеризации. USY рассматривается как компонент крекинга, тогда как ZSM-23 рассматривается как изомерирующий компонент вследствие реакций, которые преимущественно протекают над этими цеолитами.

Таблица. Кислотные свойства цеолитов

Цеолит	Кислотные центры Бренстеда		Кислотные центры Бренстеда/ кислотные центры Льюиса
	150°C	350°C	
USY(30)	290	163	3,5
USY(80)	121	75	3,3
ZSM-23	208	149	19

Активность катализаторов оценивали по конверсии гексадекана. Результаты отражены на Рисунке 1. Состав биецеолитных катализаторов был выбран для получения различного соотношения крекинга и активности изомеризации: крекинг > изо (Pt / 20% USY (30) -40% ZSM-23); крекинг $\approx$ изо (Pt / 20% USY (80) -40% ZSM-23 и Pt / 10% USY (80) -20% ZSM-23); крекинг < изо (Pt / 5% USY (80) -40% ZSM-23).

Результаты конверсии гексадекана биецеолитных катализаторов показывают, что объединение двух цеолитных компонентов с существенно различной активностью (Pt / 20% USY (30) -40% ZSM-23 и Pt / 5% USY (80) -40% образцов ZSM-23) практически не влияет на каталитические свойства и распределение продукта. В этом случае каталитические свойства определяются компонентом, который является более активным, в то время как менее активный компонент не способствует превращению гексадекана. Вклад обоих цеолитов в конверсию гексадекана наблюдается при использовании образцов USY (80) и ZSM-23 в соотношении 1: 2 (Pt / 20% USY (80) -40% ZSM-23 и Pt / 10% USY (80) -20% образцов ZSM-23). Каталитические испытания в гидрокрекинге с использованием реального сырья подтвердили высокую эффективность биецеолитного катализатора Pt/USY-ZSM-23- A_2O_3 .

За счет совместного использования цеолитов USY и ZSM-23 в составе катализатора гидрокрекинга удалось снизить предельную температуру фильтруемости полученной дизельной фракции с -1°C до -44°C [2].

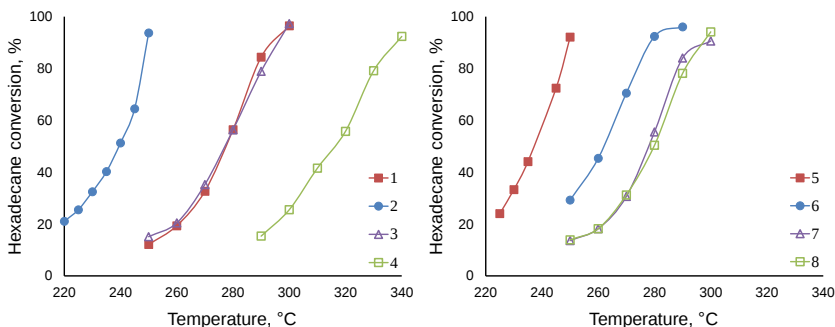


Рисунок 1— Конверсия гексадекана на катализаторах Pt / цеолит- Al_2O_3 . Моноцеолитные катализаторы: 1 - Pt / 40% ZSM-23; 2 - Pt / 20% USY (30); 3 - Pt / 20% USY (80); 4 - Pt / 5% USY (80). Бицеолитные катализаторы: 5 - Pt / 20% USY (30) -40% ZSM-23; 6 - Pt / 20% USY (80) -40% ZSM-23; 7 - Pt / 5% USY (80) -40% ZSM-23; 8 - Pt / 10% USY (80) -20% ZSM-23

В результате была получена и охарактеризована серия катализаторов Pt / цеолит- Al_2O_3 с USY и ZSM-23. Определен состав катализатора гидрокрекинга бицеолита с улучшенной активностью изомеризации.

Литература:

1. Гидрокрекинг смесевых вакуумных дистиллятов на многослойных пакетах NiMo(W) катализаторов / Казаков М.О., Дик П.П., Надеина К.А., Климов О.В., Данилова И.Г., Корякина Г.И., Перейма В.Ю., Провсирин И.П., Герасимов Е.Ю., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Носков А.С. -2016. – С.124.
2. M.O. Kazakov, M.Yu. Smirnova, K.A. Nadeina, Yu.S. Brester, P.P. Dik, E.Yu. Gerasimov, O.V. Klimov, A.S. Noskov. Pt/zeolite-based hydrocracking catalysts with improved isomerization activity due to the combined use of two zeolites // International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions, ISAHOF 2019, México City, June 9th-12th, 2019 (J. Ancheyta and M. Al-Dahhan, Editors) –P. 12.

ВЫБОР СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

М.В. Дубровская, Ю.Л. Крутский

Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: Rita-8.09@mail.ru

Представлены результаты выбора спекающей добавки для получения композиционной керамики на основе карбида бора B_4C . Спекающие добавки позволяют улучшить качество такой керамики. Перспективными добавками являются тугоплавкие карбиды, например карбид хрома. Сведения о другой спекающей добавке – карбид ванадия $VC_{0,88}$ отсутствуют. Цель исследования – получение керамики $B_4C - VC_{0,88}$ горячим прессованием и изучение её характеристик.

The results of choosing a sintering additive for producing composite ceramics based on boron carbide B_4C are presented. Sintering additives can improve the quality of such ceramics. Promising additives are refractory carbides, for example chromium carbide. There is no information on another sintering additive - vanadium carbide $VC_{0,88}$. The aim of the study is to obtain $B_4C - VC_{0,88}$ ceramics by hot pressing and to study its characteristics.

Сочетание высокой температуры плавления и твердости, износостойкости, жаростойкости и химической инертности делает бескислородные тугоплавкие соединения привлекательным материалом для многочисленных применений. Одним из наиболее важных соединений этого типа является карбид бора, сочетающий высокую твердость (третий по твердости материал после алмаза и кубического нитрида бора) с низким удельным весом ($2,52 \text{ г/см}^3$). Температура плавления карбида бора 2450°C ; карбид бора обладает высокой износостойкостью и химической инертностью. Кроме того, относительно низкая плотность в сочетании с высокими механическими характеристиками обуславливают широкое использование этого материала. Керамика на основе B_4C применяется в качестве режущего инструмента, шлифовальных порошков, износостойких покрытий [1]. Получение высокоплотной керамики из B_4C довольно трудно из-за наличия сильных ковалентных В-С связей. В связи с этим применяют различные виды спекающих добавок для получения продукта с высокой плотностью. Ни одно исследование в отношении использования малых количеств карбида ванадия $VC_{0,88}$ в качестве добавки для спекания B_4C керамики ранее не описывалось [2,3]. При синтезе карбидов использовался нановолокнистый углерод (НВУ), технология получения которого была разработана на кафедре Химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета.

Основным методом получения керамики на основе B_4C является горячее прессование при температуре около 2300 К. Данная технология получила наибольшее распространение в промышленности, в силу простоты реализации. При спекании увеличивается плотность и прочность пористой заготовки, благодаря направленному переносу массы, приводящему к росту контактов между частицами. Для получения изделий из карбида бора широко используется метод безнапорного спекания, который позволяет проводить процесс при более низких температурах 2300°C и получать изделия сложной формы. Разновидностью безнапорного спекания является метод реакционного спекания керамики. Для получения так называемого "самосвязанного" карбида бора проводят спекание прессовок из B_4C и углерода в присутствии кремния. Также широко используется для получения B_4C керамики метод спекания в искровой плазме.

Для получения керамики и карбида бора – методом горячего прессования, не требуется сложное в эксплуатации оборудование и дорогое сырье, кроме того данный метод высокопроизводителен, а полученный продукт не нуждается в последующей обработке.

Поэтому планируется проведение получения керамики методом горячего прессования с изготовленными шихтами следующего состава: 90 мол. % B_4C – 10 мол.% $VC_{0,88}$ (образец 1), 80 мол. % B_4C – 20 мол.% $VC_{0,88}$ (образец 2).

Карбиды бора и ванадия характеризуются высокой чистотой и дисперсностью [4,5].

Работа выполнена по тематическому плану НГТУ ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И. Карбид бора. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 216 с.
2. H Li, D. Jiang, J. Zhang. Pressureless sintering of boron carbide with Cr_3C_2 as sintering additive / Journal of the European Ceramic Society, 2014. – V. 34. – P. 1073–1081.
3. R Wei, Y. Zhang, H. Gong. The effect of rare-earth oxide additives on the densification of pressureless sintering of B_4C ceramics / Ceramics International, – 2013. – V. 39. – P. 6449–6452.
4. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода. – Новосибирск: Российские Нанотехнологии, 2013. – Т. 8. – № 3-4. – С. 22–27.
5. Дубровская М. В., Крутский Ю. Л. Синтез высокодисперсного карбида ванадия ($VC_{0,88}$) с использованием нановолокнистого углерода / М. В. Дубровская, [науч. рук. Ю. Л. Крутский] // 5 международные Фа-

рабиевские чтения. Химические технологии функциональных материалов : материалы 4 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., 2018. – С. 92-94. – 40 экз. – ISBN 978-601-04-3299-4.

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПАЛЛАДИИ МЕТОДОМ OPERANDO РФА

¹**В.В. Загузова**, ^{2,3}**А.А. Сараев**, ^{2,3}**З.С. Винокуров**

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт Катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,

³Новосибирский государственный университет,

г. Новосибирск, e-mail zaguzova.vv@mail.ru

Исследованы кинетические автоколебания при каталитическом окислении метана на палладиевой фольге при атмосферном давлении с помощью рентгеновской дифракции и масс-спектрометрии. Показано, что регулярные осцилляции скорости реакции возникают в условиях недостатка кислорода, при этом период осцилляций варьируется в диапазоне от 30 до 1000 с.

The self-sustained kinetic oscillations in the catalytic oxidation of methane over Pd foil have been studied at atmospheric pressure using X-ray diffraction and mass spectrometry. It has been shown that the regular reaction-rate oscillations appear under oxygen-deficient conditions and the period of oscillations varies between approximately 30 and 1000 s.

Исследование методом operando РФА проводилось на станции «Прецизионная дифрактометрия» Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (источник синхротронного излучения ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия). Станция оборудована дифрактометром HUBER, системой коллимации рентгеновского излучения, позиционно-чувствительным линейным безпаралаксным детектором ОД-3М [1], высокотемпературной проточной реакционной камерой, регуляторами массового потока газов Horiba SEC Z500, квадрупольным газоанализатором SRS UGA-100 [2]. Реакционная камера была изготовлена из нержавеющей стали и имела конструкцию, аналогичную конструкции XRK-900 (Anton Paar GmbH). Для уменьшения вклада «паразитных» реакций, протекающих на стенках реакционной камеры, стенки были покрыты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с помощью детонационного напыления. Длина волны рентгеновского излучения $1.0102\text{\AA}$ задавалась одиночным отражением "белого луча" синхротронного излучения от монокристаллического монохроматора Si(220). Температуру катализатора измеряли

с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной непосредственно к образцу.

С помощью метода рентгеновской дифракции в режиме *operando* было обнаружено периодическое изменение фазового состава образца в приповерхностной области на глубине до 10 нм (Рисунок 1). Установлено, что интенсивности дифракционных пиков, соответствующие металлическому палладию и оксиду палладия PdO, изменяются в противофазе, т.е. увеличение интенсивности дифракционных пиков оксида палладия PdO сопровождается уменьшением интенсивности дифракционных пиков металлического палладия, причем период изменений соответствует периоду осцилляции температуры катализатора и масс-спектроскопических сигналов от реагентов и продуктов реакции окисления метана. Также было обнаружено, что у дифракционных пиков, соответствующих металлическому палладию, в области меньших углов возникают дополнительные дифракционные пики – данный эффект происходит в начальный момент времени перехода системы из состояния низкой активности в состояние высокой активности. Появление данных пиков связано с растворением углерода в дифракционной решетке металлического палладия, что приводит к увеличению параметра решетки и, как следствие, к смещению дифракционных пиков в область меньших углов [3]. Метод рентгеновской дифракции позволил установить, что в период высокой активности системы палладий находится в металлическом состоянии. Другими словами, в реакции каталитического окисления метана металлический палладий проявляет более высокую активность, чем оксид палладия PdO. Полученные данные представляют значительную научную ценность и являются необходимыми для детального построения механизма реакции окисления метана на палладии.

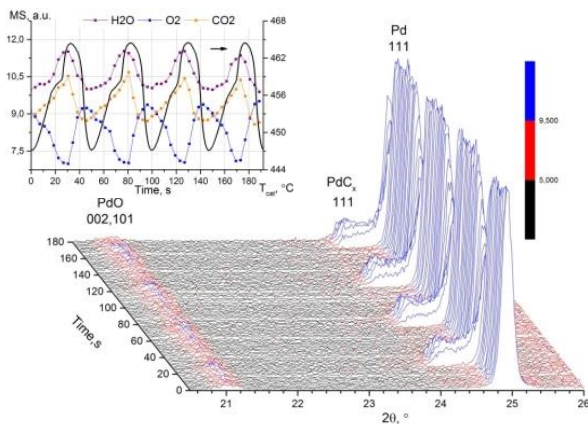


Рисунок 1 – МС / колебания температурного сигнала (слева) и соответствующие рентгеновские дифракционные картины (справа) полученные для реактивов с молярными соотношениями $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 5:1:25$. Общий поток составляет 60 сссм (стандартных кубических сантиметров в минуту). Длина Волны 1.0102 Å

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00419.

Литература:

1. One-coordinate X-ray detector OD-3M / V. M. Aulchenko, O. V. Evdokov, V. D. Kutovenko, B. Ya. Pirogov, M. R. Sharafutdinov, V. M. Titov, B. P. Tolochko, A. V. Vasiljev, I. A. Zhogin, V. V. Zhulanov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2009. – Vol. 76, – P. 603.
2. The Origin of Self-Sustained Reaction-Rate Oscillations in the Oxidation of Methane over Nickel: An Operando XRD and Mass Spectrometry Study / A. A. Saraev, Z. S. Vinokurov, V. V. Kaichev, A. N. Shmakov, V. I. Bukhtiyarov // Catalysis Science and Technology. – 2017. – Vol. 7, – P. 1646.
3. Selman G. L., Ellison P. J., Darling A. S. Platinum Metals Review // Carbon in Platinum and Palladium. – 1970. – Vol. 14, – P. 14-20.

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМИРОВАНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ ПО БЕНЗОЛЬНОМУ КОЛЬЦУ ХИОЛИН-2-ОНОВ

^{1,2}Е.Е. Калижникова, ²А.Д. Сколяпова

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: zhe2712@gmail.com

Хинолин-2-он является ценным строительным блоком в органическом синтезе. Данная работа посвящена подбору условий бромирования фторированных по бензольному кольцу хинолин-2-онов. Подобрана эффективная бромлирующая система: K_2BrO_3 в бромоводородной кислоте.

Quinolin-2-one is a valuable building block in organic synthesis. This work is devoted to bromination of quinolin-2-ones fluorinated on the benzene ring. The system K_2BrO_3 in hydrobromic acid was selected as an efficient brominating agent.

Соединения, содержащие структурный фрагмент хинолин-2-он, находят применение как лекарственные средства с широким спектром биологической активности (например, типифарниб, довитиниб – противораковые препараты, индакатерол – бронхолитик, и др.). Разработка эффективных методов получения хинолин-2-онов, как важных промежуточных продуктов в органическом синтезе, является предметом активных исследований в области органического синтеза и медицинской химии [1-3]. Фторированные по бензольному кольцу хинолин-2-оны – перспективные строительные блоки, поскольку наличие атомов фтора, помимо их возможного специфического влияния на биоактивность, открывает широкие перспективы для функционализации хинолинового фрагмента реакциями нуклеофильного замещения. Наличие атома брома в хинолиновом ядре позволяет легко вводить его в структуру более сложных молекул посредством реакции кросс-сочетания [4]. При бромировании фторированных по бензольному фрагменту хинолин-2-онов можно ожидать присоединения атома брома как по бензольному, так и по пиридиновому фрагменту. В данной работе проводится изучение бромирования фторированных по бензольному кольцу хинолин-2-онов с целью получения новых бромпроизводных и установления факторов, определяющих направление электрофильной атаки.

Условия для бромирования подбирали на примере 5,6,7,8-тетрафторхинолин-2-она (1).

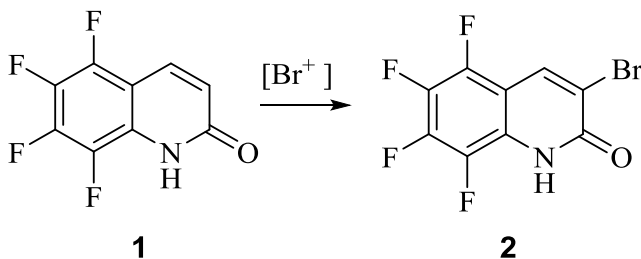


Схема 1.– получение 3-бром-5,6,7,8-тетрафторхинолин-2-она

При взаимодействии **1** с Br_2 в качестве растворителя в присутствии порошка Fe, при температуре $25^\circ C$ в течении 3 часов, образуется 3-бром-5,6,7,8-тетрафторхинолин-2-он (**2**), соотношение исходного вещества и продукта составило 7:1 (Схема 1). Такое же соотношение 1:2 наблюдается при бромировании 4-х кратным избытком Br_2 в растворе HSO_3Cl при $60^\circ C$ в течении 2 ч, однако выход технического продукта в первом случае значительно выше. При увеличении температуры и времени реакции, исходное **1** расходуется полностью, однако продукт **2** не образуется. Реакция **1** с NBS в ДМФА при $125-130^\circ C$ за 3 ч приводит к образованию незначительного количества продукта. Под действием K_2BrO_3 в водной 48% HBr в тех же условиях образуется только хинолон **2** с выходом 49%.

Таблица - Подбор условий бромирования хинолона 1

№	Реактивы	$T^\circ C$	Время, ч	Соотношение 1:2 по данным ЯМР 1H
1	Br_2 , Fe	25	3	7:1
2	Br_2 , HSO_3Cl	60	2	7:1
3	Br_2 , Fe	60	4	–
		25	20	
4	Br_2 , Fe	25	27	–
4	NBS, ДМФА	125-130	3	14:1
5	HBr , K_2BrO_3	120-130	3	2 , 49%

В условиях окислительного бромирования из 6,8-дифторхинолин-2-она (**3**) образуется смесь 3-бром- (**4**) и 3,5-дибром- (**5**) 6,8-дифторхинолин-2-онов в соотношении 1:2 (Схема 2). Структуры соединений **2**, **4**, **5** установлены на основании данных ЯМР спектроскопии.

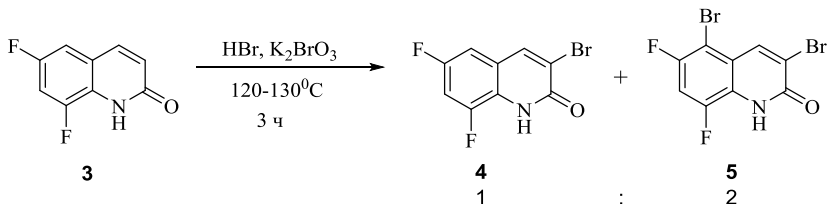


Схема 2 – получение смеси 3-бром- (**4**) и 3,5-дибром- (**5**) 6,8-дифторхинолин-2-онов

Таким образом, найдены эффективные условия бромирования фторированных по бензольному кольцу хинолин-2-онов.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Литература:

1. Fan H. et al. Regioselective ring expansion of isatins with in situ generated α -aryldiazomethanes: direct access to viridicatin alkaloids // Org. Lett. - 2018. – Vol. 20, N 24. - P. 7929-7932.
2. Tangella Y. et al. Synthesis of 2-quinolinones via a hypervalent iodine(III)-mediated intramolecular decarboxylative Heck-type reaction at room temperature // Org. Lett. - 2018. -Vol. 20, N 12. – P. 3639-3642.
3. Peng J.-B. et al. Palladium-catalyzed synthesis of quinolin-2(1H)-ones: the unexpected reactivity of azodicarboxylate // Org. Biomol. Chem. – 2018. – Vol. 16. – P. 1632-1635.
- Syniugin A. R. Design, synthesis and evaluation of 3-quinoline carboxylic acids as new inhibitors of protein kinase CK2 // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. – 2016. – Vol. 31, S4. – P. 160–169.

СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА В УСТАНОВКЕ ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

²Т.С. Квашина, ^{1,2}Н.Ф. Уваров

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

²Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: k.tatiana3105@gmail.com

В рамках данного исследования был проведён синтез карбида титана из элементов в установке горячего прессования при температурах 900 и 1000 °С в

инертной среде. Основной фазой полученных образцов являлся карбид титана кубической модификации.

In this study, titanium carbide was synthesized from elements in a hot-pressing plant at temperatures of 900 and 1000 °C in an inert atmosphere. The main phase of the obtained samples was cubic titanium carbide.

Карбид титана является соединением, совокупность свойств которого позволяет отнести его к группе тугоплавких. Эти соединения имеют температуры плавления $>3000^{\circ}\text{C}$, высокую твердость, химическую инертность и фазовую стабильность в широком интервале температур [1, 2].

Среди методов синтеза высокодисперсного карбида титана следует выделить методы плазмохимического синтеза, карботермического восстановления и синтеза из элементов. Первые два метода отличаются сложностью аппаратного оформления процесса и относительно высокими температурами синтеза. Получение карбида титана из элементов отличается простотой и невысокими температурами процесса.

В рамках данной работы были проведены эксперименты по синтезу карбида титана из элементов. В качестве исходной смеси были взяты порошки титана и графита. Смесь подвергалась механической активации в шаровой мельнице планетарного типа АГО-2 при ускорении 20 g шарами из нержавеющей стали в течение 10 мин. Из полученной механически активированной смеси прессовались таблетки размерами $\sim 10 \times 5$ мм, которые помещались в установку для горячего прессования ТСТ.017.000.00 ПС, разработанную в Институте Автоматики и Электрометрии СО РАН. Процесс синтеза проводился в течение 30 минут при температурах 900 и 1000 °C в инертной атмосфере аргона.

В результате спекания получены образцы, фазовый анализ которых был проведен с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Полученные дифрактограммы представлены на Рисунке 1. Анализ показал, что основной фазой в образцах является карбид титана с кубической структурой. Также образцы содержат небольшое количество непрореагировавшего титана и графит. В образце, полученном при 900 °C также присутствует диоксид титана. Так как процесс проводился в инертной среде, то оксид, по-видимому, образовался в результате окисления непрореагировавшего титана на воздухе непосредственно после синтеза.

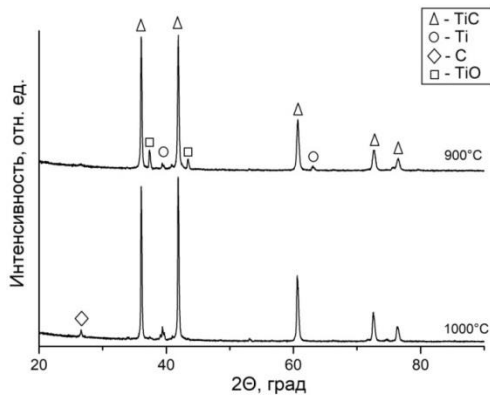


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов

В дальнейшем полученные образцы карбида титана будут использоваться в качестве прекурсора для синтеза Ti_3AlC_2 , тройного карбида, относящегося к семейству MAX-фаз – уникальных соединений, сочетающих свойства металлов и керамики, свойства и области применения которых в настоящее время активно изучаются в России и за рубежом [3].

Работа выполнена по тематическому плану НГТУ ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Pierson H. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications. Westwood, USA: Noyes Publications, 1996. - 340 p.
2. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968. - 384 с.

Barsoum M. W. MAX Phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides / M. W. Barsoum. – Weinheim, Germany, 2013. – 437 p.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА БОРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ.

Е.Л. Кисорец, Ю.Л. Крутский.

Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, zhenya.kisorets@gmail.com

Представлен процесс получения высокодисперсного порошка карбида бора методом простого синтеза из элементов с использованием аморфного бора и нановолокнистого углерода (НВУ) в индукционной печи в инертной газовой среде (аргоне). Изучено применение карбида бора и НВУ для синтеза высокодисперсного диборида циркония. Представлена информация об основных физических и химических свойствах, о применении и способах получения диборида циркония. Определены параметры синтеза высокодисперсного диборида циркония.

The process of producing finely dispersed boron carbide powder by the method of simple synthesis from elements using amorphous boron and nanofibrous carbon (NFC) in an induction furnace in an inert gas medium (argon) is presented. The use of boron carbide and NFC for the synthesis of highly dispersed zirconium diboride has been studied. Information is provided on the basic physical and chemical properties, on the use and methods for producing zirconium diboride. The synthesis parameters of finely divided zirconium diboride are determined.

В настоящее время возрастает интерес к тугоплавким соединениям, благодаря широкому спектру физико-химических и механических свойств. Важное место среди них занимает карбид бора. Прежде всего, он отличается высокими значениями твердости, прочности, широким набором электрических свойств, химической стойкостью [1]. Он находит широкое применение в различных областях промышленности: машиностроении, энергетике, электронике, химической промышленности. Применяется он также как реагент для синтеза боридов, в частности диборида циркония.

В данной работе представлены результаты исследования процесса синтеза карбида бора из элементов и изучения возможности получения диборида циркония на его основе.

Диборид циркония является достаточно перспективным среди тугоплавких соединений. На Рисунке 1 [2] видно, что соединение обладает достаточно узкой областью гомогенности, поэтому шихта для синтеза должна строго соответствовать стехиометрической. Температура плавления диборида циркония достаточно высока ($\sim 3200^{\circ}\text{C}$), поэтому при синтезе он будет заведомо получаться в порошкообразном состоянии.

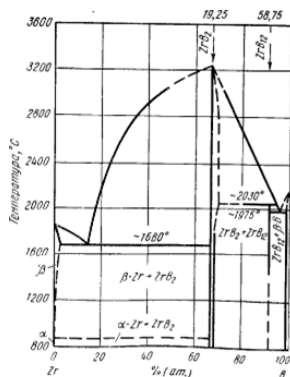


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы Zr-B

Диборид циркония, благодаря очень высокой температуре плавления, высокой теплопроводности (57,9 Вт/м · К), хорошей термостойкости, низкому коэффициенту теплового расширения ($5,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), сохранению прочности при повышенных температурах, превосходным механическим свойствам и стойкости к окислению [3,4], получает все больше различных областей применения.

Он используется в качестве абразива при свободном шлифовании, полировании и притирке. Немного превосходит традиционные абразивные материалы, вследствие высокой теплопроводности, что позволяет вести обработку при более высоких температурах. Диборид циркония является ведущим материалом для создания ультравысокотемпературной керамики, области применения которой: авиация и космонавтика, газотурбинные двигатели с рабочими температурами деталей и агрегатов 1600 – 1800°C, энергетика, получение базальтовых волокон и другое. Так же диборид циркония является перспективным материалом для чехлов термпар погружения, предназначенных для измерения температуры стали, чугуна, черных металлов. Бор имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов, поэтому диборид циркония, как соединение, в состав которого входит бор, используется в атомной энергетике для изготовления замедляющих стержней.

Кроме карбидоборного метода существуют следующие способы получения диборида циркония: метод прямого синтеза из элементов; боротермический метод; карботермический метод; карбидоборный метод; металлотермический метод; борокарботермическое восстановление; золь-гель метод; методы основанные на использовании прекурсоров; метод электролиза из расплавленных сред; синтез из газовой фазы. Все они отличаются составом исходных реагентов, имеют различные темпе-

ратуры протекания реакций, характеристики полученного вещества, а так же для синтеза используется разное оборудование.

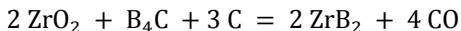
Известно, что качество вещества напрямую зависит от дисперсности исходного порошка, т.е. от размеров зерен. Качество повышается с уменьшением размера зерен порошка. А так же в статье [5] было доказано, что более дисперсные исходные реагенты позволяют снизить параметры (температуру и время) процесса. Поэтому для решения задачи получения мелких частиц диборида циркония высокой чистоты был использован карбидоборный способ с использованием нановолокнистого углерода (НВУ), полученного при каталитическом пиролизе легких углеводородов. А так же, карбида бора, полученного на его основе. Кроме того, об использовании данных реагентов практически полностью отсутствует информация.

Синтез высокодисперсного порошка карбида бора проводился в индукционной печи косвенного нагрева в среде инертного газа – аргона. Оптимальные параметры процесса: массовое соотношение бор: НВУ = 4:1, выдержка при температуре 1800°C в течение 15 мин.

По совокупности рентгенофазового и рентгеноспектрального флуоресцентного методов анализа установлено, что полученные продукты содержат преимущественно фазу карбида бора с незначительным количеством примесей (не более 1,5 масс. %).

По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено, что порошки карбида бора агломерированы и имеют размер 80–900 нм. По изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота определены: удельная поверхность порошков (находится на уровне 4,2–5,4 м²/г), удельный объем пор(ему соответствует пористость 3–4 %) и средний диаметр пор (110–120 нм).

В состав шихты для синтеза высокодисперсного диборида циркония входит диоксид циркония, карбид бора и НВУ в соответствии со стехиометрией по реакции:



С помощью термодинамического расчета была определена температура проведения процесса. Исходя из зависимости изобарно-изотермического потенциала реакции образования диборида циркония от температуры было выявлено, что температура начала реакции ~1400°C. Однако сам синтез решено было проводить при температуре 1800°C ввиду того, что реакция получения диборида циркония карбидоборным методом является эндотермической и при синтезе могут иметь место кинетические затруднения.

Следующим этапом работы будет проведение синтеза диборида циркония карбидоборным методом с определенными параметрами, а так же исследование полученного вещества различными методами исследования поверхности и состава.

Работа выполнена по тематическому плану НГТУ ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Кислый П.С, Кузнецова М.А. Карбид бора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.
2. Самсонов Г.В, Виницкий И.М, Тугоплавкие соединения: справочник. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
3. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
4. Fahrenholtz W. G, Hilmas G. E. Refractory diborides of zirconium and hafnium // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – 90(5). – P. 1347–1364.

Кисорец Е. Л. Крутский Ю. Л. Синтез карбида бора с использованием нановолокнистого углерода // Наука. Технологии. Инновации : сб. науч. тр. : в 9 ч. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2018. – Ч. 3. – С. 44-47.

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЕРЕМЕННОГО И ПОСТОЯННОГО ТОКА
НА ПРОЦЕСС КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА
В РЕЗИСТИВНО НАГРЕТЫХ МИКРОТРУБЧАТЫХ
КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАНАХ
НА ПРИМЕРЕ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.7}Fe_{0.2}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$**

^{1,2}**И.В. Ковалев**, ¹**М.П. Попов**, ¹**А.С. Багишев**

¹**Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,**

²**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com**

Кислородопроницаемые (КП) мембраны на основе оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) находят применение в различных инновационных технологиях. В данной работе была исследована стабильность микротрубчатых (МТ) КП мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.7}Fe_{0.2}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ (BSCFM10), нагретых постоянным/переменным током. Показано, что использование постоянного тока для резистивного нагрева таких мембран оказывает негативное воздействие на стабильность их структуры и не влияет на процесс кислородного транспорта

Oxygen-permeable (OP) membranes based on oxides with mixed oxygen-electronic conductivity are used in various innovative technologies. In our work we studied long term stability of AC/DC heated OP microtubular membranes of BSCFM10 composition. It is shown that using of direct current for resistive heating of

such membranes has a negative effect on the stability of their structure and does not affect the process of oxygen transport.

Перовскитоподобные СКЭП оксиды интересны для изучения, так как могут применяться в различных современных областях, таких как: парциальное окисление углеводородов; мембранная сепарация кислорода; катодные материалы для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – за счет своих высоких ион-транспортных характеристик. В частности, СКЭП оксиды применяются в виде МТ КП мембран для отделения кислорода из воздуха, обладая 100%-ой селективностью по отношению к кислороду, в процессах получения синтез-газа, который в дальнейшем может применяться в качестве топлива в ТОТЭ. Это особенно актуально в условиях сокращения энергетических природных ресурсов, что требует повышения эффективности их использования.

Наиболее высокой кислородной проницаемостью на данный момент обладает состав $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), улучшить свойства которого можно, например, введением высокозарядных катионов Mo^{6+} в структуру, тем самым повысив фазовую стабильность при $T < 850^\circ\text{C}$ и химическую стабильность в атмосфере CO_2 . На основании перечисленных преимуществ в работе используется материал перспективного состава: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Рабочая область температур МТ КП мембран начинается выше 600°C , что позволяет легко их встраивать в высокотемпературные процессы. В связи с этим возникает проблема выбора способа нагрева. В классическом варианте нагрев осуществляется внутри трубчатой печи, однако данный способ усложняет доступ к поверхности мембраны для ее изучения, а также затрудняет герметизацию мембраны в высокотемпературной области.

Для того чтобы избежать перечисленных недостатков, лабораторией №7 ИХТМ СО РАН был предложен способ резистивного нагрева МТ КП мембран переменным электрическим током, что не только устранило минусы печного нагрева, но и увеличило общую энергоэффективность [1,2]. Все это дало повод для дальнейшего исследования влияния электрического тока на процесс кислородного транспорта, общую стабильность и структуру данных мембран.

Целью данной работы является исследование и сравнение влияний переменного и постоянного тока на кислородные потоки для оксида состава BSCFM10.

Для изучения высокотемпературной кислородной проницаемости были проведены измерения с использованием газоплотных МТ BSCFM10 мембран при одинаковых условиях. Диапазон температур: $650\text{--}850^\circ\text{C}$ с шагом 50°C ; парциальных давлений кислорода – 0,1–1 атм

с шагом 0,1 атм. Геометрический размер мембран: внешний диаметр ~2 мм, внутренний диаметр ~1 мм, длина ~35 мм.

Для данного эксперимента в установке был использован реактор, представленный на Рисунке 1.

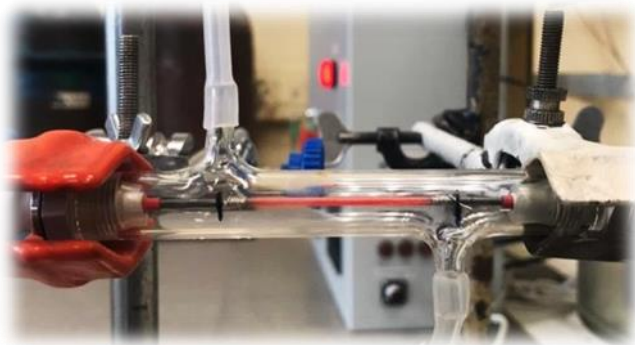


Рисунок 1 – Реактор для измерения кислородной проницаемости МТ КП мембран

На основе полученных данных была проведена линеаризация кислородных потоков и рассчитана энергия активации кислородного транспорта в МТ мембранах, нагретых переменным и постоянным током, составившая 66 ± 9 кДж/моль и 50 ± 12 кДж/моль, соответственно.

Показано, что в рамках непродолжительного эксперимента с постоянным током заметное влияние на кислородный транспорт не обнаружено, тогда как выдержка образца под воздействием постоянного тока в течение большого промежутка времени оказывает существенное воздействие на микроструктуру мембраны.

Литература:

1. М. П. Попов, С. Ф. Бычков, А. П. Немудрый, Увеличение производительности кислородпроводящих мембран при их нагреве электрическим током // Доклады академии наук. 2018. Т. 478. № 3. С. 306–309.
2. M.P. Popov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry, Direct AC heating of oxygen transport membranes // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 312. – P. 73–79.

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИЛОЦИАНИНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АМИНОКИСЛОТАМИ И БЕЛКАМИ

¹П.А. Козлаков, ²И.Ю. Каргаполова, ^{1,2}В.В. Шелковников
¹Новосибирский государственный технический университет,
²Новосибирский институт органической химии СО РАН,
г. Новосибирск, pavelkozlov333@gmail.com

Синтезированы три новых пирилиевых красителя для использования в качестве биологических меток. Показано, что пирилоцианины реагируют с белками и аминокислотами и приводят к пиридоцианинам, обладающим флуоресценцией с максимумом в области 590 – 600 нм.

Three new pyrylium dyes as biolabels were synthesized. Pyrylocyanines react with proteins and amino acids, leading to pyridocyanines with fluorescence at 590 - 600 nm.

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) — избирательное уничтожение клеток злокачественных опухолей путём накопления в них стабильного изотопа бор-10 и последующего облучения эпителиевыми нейтронами. Данный метод предполагает целенаправленное уничтожение только раковых клеток без хирургического вмешательства.

Наиболее вероятными элементами, которые необходимо внедрить в клетку опухоли, считаются малотоксичные изотопы гадолиния и бора из-за чрезвычайно высокого сечения поглощения тепловых нейтронов: 254000 и 3837 бэр соответственно. При поглощении нейтронов изотопом гадолиния основным продуктом является жесткое гамма-излучение 2-3МэВ со средним пробегом в биологической ткани 40 см, т.е. непосредственно в опухоли поглощается лишь малая доля энергии.

Таким образом, в реальной клинической онкологии практически единственным инструментом для НЗТ остаются соединения на основе бора, дающие при захвате нейтронов альфа-частицу с энергией 1.78 МэВ. Образующаяся при этом альфа-частица имеет пробег 5-9 мкм, поскольку размер клетки 10 мкм, и вся выделившаяся энергия не выходит за пределы клетки, поражая тем самым опухоль. Ясно, что чем больше будет разница в поглощении борсодержащих препаратов между здоровыми и больными клетками, тем эффективнее будет лечение [1].

Важным является введение в пораженную ткань как флуоресцентной метки для детектирования размеров опухоли, так и атомов бора для лечения. Пирилоцианины широко исследуются как метки на аминокислоты и структуры, их содержащие [2-4].

Нами синтезированы три новых пирилиевых красителя конденсацией тетрафторбората триметилпирилия с ароматическими альдегидами.

Реакцию проводили кипячением реагентов в метаноле (Схема 1). Выходы пирилоцианинов составили 72 - 95%.

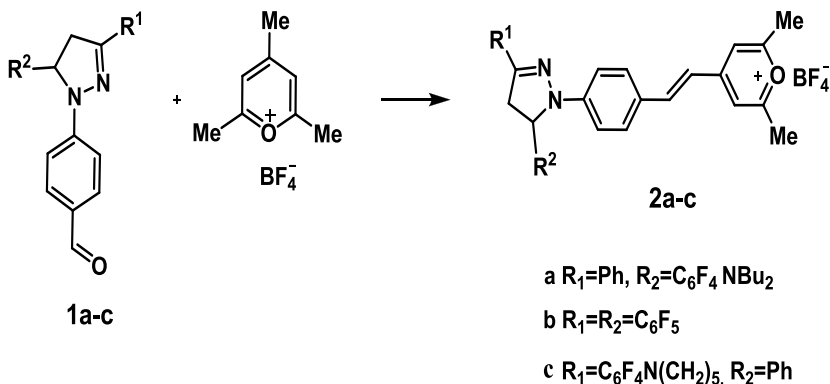


Схема 1 – Синтез пирилоцианиновых красителей **2a-c**

Для синтезированных красителей исследованы растворимость в воде, физрастворе, буферных растворах, скорость реакции с альбумином и аминокислотами (аргинином, лизином, фенилаланином, цистеином, глутамином), а также устойчивость флуоресцентных продуктов. Наиболее подходящим под эти критерии оказался дибутиламинозамещенный краситель **2a**.

Показано, что пирилоцианин **2a** реагирует с белками и приводит к продуктам, обладающим флуоресценцией с максимумом в области 590-600 нм. В этой же области флуоресцируют продукты реакции **2a** с лизином и аргинином. Очевидно, взаимодействие именно с этими кислотами отвечает за флуоресценцию белка, обработанного пирилоцианином. Среди аминокислот самой реакционноспособной кислотой оказался лизин (Схема 2).

В настоящее время проводятся исследования по взаимодействию красителя **2a** с эфирами аминокислот.

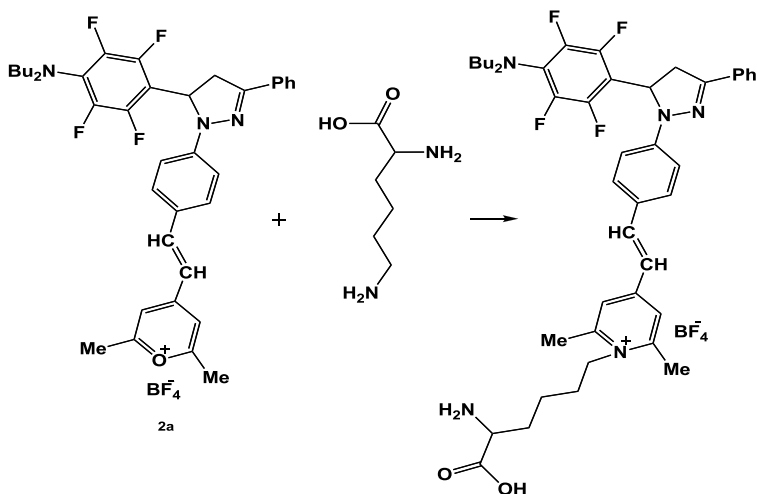


Схема 2 – Взаимодействие пирилоцианина **2a** с лизином

Структуры синтезированных соединений устанавливали по данным спектров ЯМР, ЭСП, ВЭЖХ и результатам элементного анализа.

Спектральные и аналитические исследования проводились в Исследовательском химическом центре коллективного пользования СО РАН.

Литература:

1. Довбня А.Н., Куленников Э.Л., Кандыбей С.С. Нейтроны против рака // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2014. – Т. 45. С. 1750–1786.
2. Höfelschweiger B.K. The pyrylium dyes: a new class of biolabels. Synthesis, spectroscopy, and application as labels and in general protein assay: Ph.D. Diss. / Universität Regensburg. – Regensburg, 2005. – 136 p.
3. Monitoring of amino functionalities on plasma-chemically modified polypropylene supports with a chromogenic and fluorogenic pyrylium reporter / K. Hoffmann, R. Mix, U. Resch-Genger, J.F. Friedrich // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 8411 – 8416.
4. Chameleon labels for staining and quantifying proteins / B.K. Wetzl, S.M. Yarmoluk, D.B. Craig, O.S. Wolfbeis // Angewandte Chemie. – 2004. – Vol. 43. – P. 5400 – 5402.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА ЛИТИЯ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

^{1,2}А.В. Козлова, ^{1,2}Н.Ф. Уваров

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: koza0707@yandex.ru

В работе представлен способ синтеза и результаты исследований физико-химических и электрохимических характеристик титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и композитов на его основе LTO – Li_2TiO_3 с различным содержанием Li_2TiO_3 в качестве дополнительной фазы. Данные материалы являются перспективной альтернативой коммерческому графиту в литий ионных аккумуляторах.

The synthesis and the results of the studied chemical and electrochemical characteristics of lithium titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and composites based on it LTO – Li_2TiO_3 with different contents of Li_2TiO_3 as an additional phase are presented. These materials are a promising alternative to commercial graphite in lithium-ion batteries.

Выбор подходящих электродных материалов является ключом к улучшению производительности литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Использование коммерческого графита в качестве анодного материала в ЛИА, наиболее распространено, но имеет ряд ограничений связанных с проблемами безопасности и плохой стабильностью цикла вызванного изменением объема (около 9-13%) во время процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития [1]. Материалы на основе Ti являются потенциальными альтернативными анодными материалами для ЛИА [2]. Титанат лития со структурой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) активно исследуется в последние десятилетия из-за присущих этому материалу ряда преимуществ, к которым можно отнести: стабильное напряжение, следовательно, безопасность использования, незначительное изменение объема кристаллической решетки при интеркаляции ионов лития, что в свою очередь, приводит к хорошей обратимости и стабильности при циклировании [3]. Однако этот материал имеет и существенные недостатки, такие как низкая электронная и ионная проводимость, что не позволяет массово внедрять их в ЛИА. Одной из стратегий улучшения свойств этих материалов является создание композитов на основе LTO, путем интеграции структурно совместимого компонента Li_2TiO_3 для стабилизации структуры электродных материалов. Целью данной работы является сравнение электрохимических свойств LTO и композитов на его основе. Определить влияние добавки Li_2TiO_3 на электрохимические свойства LTO

Для получения керамических образцов использован твердофазный синтез. Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрак-

ции проанализирована кристаллическая структура синтезированных LTO и LTO – Li_2TiO_3 . СЭМ изображения позволяют утверждать, что в композите средний размер зерна Li_2TiO_3 меньше, чем у LTO, и, что более мелкие частицы Li_2TiO_3 располагаются вокруг более крупных зерен LTO.

Для оценки электрохимических характеристик в сохранении емкости для образцов LTO и LTO – Li_2TiO_3 , подготовленных в качестве активных материалов анода, были получены кривые гальваностатического заряда-разряда при 25 °С в интервале напряжений от 3,0 до 1,0 В (в сравнении с Li / Li^+).

Чистый LTO имеет среднее напряжение 1,56 В и емкость разряда 148 мАч / г, эти значения типичны для анодных материалов LTO. Ком-
позитная емкость LTO – Li_2TiO_3 составляет 170 мАч / г, что выше, чем для чистого LTO, и близко к теоретическому пределу для LTO (175 мАч / г). Этот эффект может быть объяснен только резким увеличением парциальной емкости Li_2TiO_3 в композите, которое вызвано взаимодействием на границе раздела между фазой Li_2TiO_3 и LTO.

Работа выполнена по тематическому плану НГТУ ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Guo Y.G., Hu J.S., Wan L.J. Nanostructured materials for electro-chemical energy conversion and storage devices // Adv. Mater. – 2008. – № 20. – С. 2878–2887.
2. Yi T. F., Yang S. Y., Xie Y. Recent advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries // J. Mater. Chem. – 2015. – №3. – С. 5750-5777.
3. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells // J. Electrochem. Soc. – 1995. – № 142. – С. 1431-1435.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОРПРОПИЛБЕНЗОЛА С ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛАМИ В СРЕДЕ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ

^{1,2}**В.В. Комаров, ²Т.В. Меженкова**

¹Новосибирский государственный технический университет,
²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,
г. Новосибирск, morg3nscht3rn@gmail.com

Реакция перфторпропилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы приводит к получению 1-пентафторфенил-1-

(тетрафторфенил)гексафторпропанов или соответствующих 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)пентафторпропан-1-олов в зависимости от обработки реакционной смеси.

The reaction of perfluoropropylbenzene with tetrafluorobenzenes in the medium of antimony pentafluoride leads to 1-pentafluorophenyl-1-(tetrafluorophenyl)-hexafluoropropanes or corresponding 1-pentafluorophenyl-1-(tetrafluorophenyl)-pentafluoropropane-1-ols depending on the treatment of the reaction mixture.

Недавно было обнаружено, что перфтор-1,1-дифенилэтан и перфтор-1,1-дифенилпропан под действием пятифтористой сурьмы циклизуется с образованием перфтор-9-алкилфлуоренов [1]. Представляло интерес изучить влияние атома водорода, находящегося в различных положениях ароматического кольца полифтор-1,1-дифенилалканов, на возможность и условия циклизации дифенилалканов в соответствующие полифторфлуорены, однако такие соединения не были описаны. С целью получения полифтор-1,1-дифенилапропанов нами изучено взаимодействие перфторпропилбензола (**1**) с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы. О реакциях перфторэтилбензола с тетрафторбензолами нами сообщалось ранее [2].

Показано, что при взаимодействии перфторпропилбензола (**1**) с 1,2,3,4-, 1,2,3,5- и 1,2,4,5-тетрафторбензолами (**2 a,b,c**) в среде пятифтористой сурьмы с последующей обработкой реакционной смеси реагентом Ола образуются 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)гексафторпропаны (**3 a,b,c**), а при гидролизе реакционной смеси получены соответствующие 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)пентафторпропан-1-олы (**4 a,b,c**) наряду с незначительными количествами полифтор-4-(1-фенилпропилиден)циклогекса-2,5-диенонов (**5 a,b,c**) (Рисунок 1).

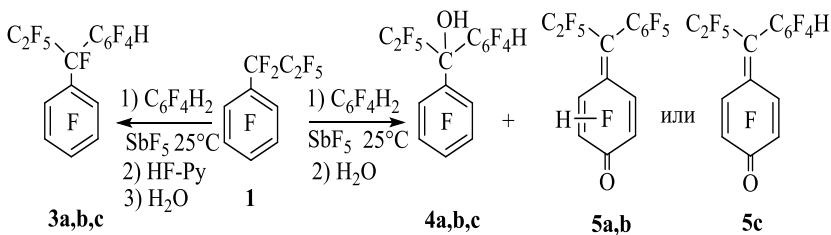


Рисунок 1 – Взаимодействие перфторпропилбензола с тетрафторбензолами

Образование гидроксипроизводных и кетонов связано с тем, что дифенилпропаны **3** в среде пятифтористой сурьмы существуют в виде соответствующих дифенилпропильных катионов, гидролиз которых приводит к образованию кислородсодержащих продуктов.

Отдельно показано, что 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил) проп-1-ильные катионы **6 a,b,c** генерируются при растворении дифенилпропанов **3 a,b,c** в системе $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$. (Рисунок 2) Строение катионов **6 a,b,c** установлено на основании спектров ЯМР ^{19}F и подтверждено строением продуктов их гидролиза.

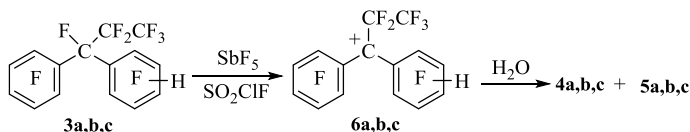


Рисунок 2 – Генерирование 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил) проп-1-ильных катионов

Состав и строение соединений **3-5** установлены на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^1H .

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта НГТУ

Литература:

1. Formation of polyfluorofluorenes in the reactions of perfluoro-1,1-diphenylalkanes with antimony pentafluoride / *Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Zonov Y.V.* // Journal of Fluorine Chemistry. – 2018. – Vol. 207 – P. 59–66. – doi: 10.1016/j.jfluchem.2017.12.018
2. Комаров В.В., Меженкова Т.В. Взаимодействие перфторэтилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. – Ч. 3. – С. 47-49.

СРАВНЕНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ CsH_2PO_4 С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

^{1,2}**Д.В. Комиссарова**, ¹**И.Н. Багрянцева**, ¹**В.Г. Пономарева**

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

²Новосибирский государственный технический университет
г. Новосибирск, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

Твёрдые электролиты с высокой протонной проводимостью являются важными функциональными материалами. Они находят применение в электрохимических устройствах таких как электролизеры для получения водорода, водород-воздушные топливные элементы, твердотельные газовые сенсоры, а

также реакторы (де)гидрирования углеводородов. Для создания эффективных электрохимических твердотельных устройств требуется разработка новых материалов, обладающих высокой протонной проводимостью в широком диапазоне температур, влажности окружающей среды и величины прикладываемого потенциала. В связи с этим идет непрерывный процесс усовершенствования существующих твердых электролитов и поиск новых материалов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям.

Solid electrolytes with high proton conductivity are important functional materials. They find application in electrochemical devices such as hydrogen-air fuel cells, solid-state gas sensors, reactors for (de) hydrogenation of hydrocarbons, as well as electrolysis cells for hydrogen production. Development of the effective electrochemical solid-state devices requires the search for new materials with high proton conductivity in a wide range of temperatures, humidity, and the magnitude of the applied potential. In this regard, there is a continuous process of improvement of solid electrolytes and the search for new materials that meet the requirements.

CsH₂PO₄ является наиболее высокопроводящим соединением среди семейства кислых солей щелочных металлов M_nH_m(AO₄)_p (A = P, As, S, Se), перспективных протонных проводников среднетемпературного диапазона (100-250°C) [1, 2]. Наличие суперионной кубической фазы Pm-3m с проводимостью ~6·10⁻² См/см создает перспективы использования соли в качестве мембраны в топливных элементах и других электрохимических устройствах. В настоящее время интенсивные исследования проводятся в области синтеза мембран на основе CsH₂PO₄ и различных полимерных добавок [3-5]. Подобные композиты сочетают высокую протонную проводимость кислой соли с гибкостью и гидрофобностью полимерной матрицы.

Данная работа посвящена исследованию влияния метода синтеза мембран CsH₂PO₄-СКФ-26 различного состава на их транспортные, структурные и морфологические характеристики. В качестве полимерной добавки был исследован сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26), представляющий собой фторкаучук с высокой температурой разложения (~320°C). Были подобраны условия синтеза мембран, оптимизированы размер частиц соли и ее распределение. Гибкие мембраны толщиной ~100 мкм были изготовлены методом полива суспензии, содержащей субмикронные частицы CsH₂PO₄ в растворе полимера в различных растворителях. Морфология мембран была охарактеризована с помощью электронной микроскопии. По данным рентгенофазового анализа, полимерная матрица является химически инертной по отношению к соли, фаза CsH₂PO₄ (P2₁/m) сохраняется при различном содержании добавки. Протонная проводимость мембран, полученных различными методами, была исследована во влажной атмосфере (P_{H2O}~0.3 атм.) для предотвращения дегидратации соли. Характер температурной зависимости протонной проводимости полимерных си-

стем (<20% масс.) близок к индивидуальной соли CsH_2PO_4 , при увеличении содержания добавки проводимость высокотемпературной фазы уменьшается вследствие эффекта перколяции «проводник-изолятор».

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №18-08-01279.

Литература:

1. Frequency dielectric dispersion in the ferroelectric and superionic phases of CsH_2PO_4 / A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, V.A. Sandler, L.A. Shuvalov // *Ferroelectrics*. – 1988. – V. 81. – P. 1147–1150.
2. Baranov A.I. Crystals with disordered hydrogen-bond networks and superprotonic conductivity // *Review, Cryst. Rep.* – 2003. – № 48(6). – P. 1012–1037.
3. CsH_2PO_4 /epoxy composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells / G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S.T. Oyama // *Electrochim Acta*. – 2015. – V. 169 – P. 219–226.
4. CsH_2PO_4 /polyvinylidene flouride composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells / G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S.T. Oyama // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – V. 161. – P. F451–F457.
5. I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva, N.P. Lazareva Proton-conductive membranes based on CsH_2PO_4 and ultra-dispersed polytetrafluoroethylene // *Solid State Ionics*. – 2019. – V. 329. – P. 61-66.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПЛАСТИН МЕДИ
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЕЁ СОЛЕЙ
С ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ
ГИДРАЗИНГИДРАТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

¹**Н.Д. Кочнев**, ²**О.А. Логутенко**, ²**А.И. Титков**

¹**Новосибирский государственный технический университет,**

²**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, nekit_1479@list.ru**

Синтезированы нанопластины меди восстановлением 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата меди в водных растворах гидразингидратом. Полученные частицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии (ЭМ). Показано, что в зависимости от условий синтеза (температура, концентрация стабилизатора и гидразингидрата) можно получать нанопластины меди размером менее 300–500 нм.

Copper nanoplates were synthesized by the reduction of copper 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetate with hydrazine hydrate in aqueous solutions. The par-

ticles obtained were characterized by X-ray phase analysis and electron microscopy. It was shown that, depending on the synthesis conditions (temperature, concentration of the stabilizer and hydrazine hydrate), copper nanoplates of 300–500 nm in size can be obtained.

Материалы на основе нано- и микрочастиц различных металлов, благодаря своим уникальным свойствам, представляют огромный интерес и широко используются в электронике, химическом катализе и медицине. С развитием цифровых технологий наночастицы металлов, таких как серебро, золото, медь, никель, алюминий и цинк стали активно использовать в составах паст и чернил для печатной электроники [1, 2]. Чаще всего для получения электропроводящих составов используют серебро, что обусловлено его высокой проводимостью и стойкостью к окислению, однако высокая стоимость серебра мешает его широкому применению. В этой связи растёт спрос на более дешёвые металлы, в первую очередь, на медь, которая обладает высокой электропроводностью, но при этом гораздо дешевле серебра. Однако, в отличие от серебра, медь менее стабильна и легко окисляется, что также мешает её широкому применению. Таким образом, проблема повышения устойчивости наночастиц меди как к окислению, так и к агрегации, стоит весьма остро, а исследования, направленные на поиск эффективных стабилизаторов, а также и на разработку более простых и дешёвых методов получения таких частиц являются особенно актуальными.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния оксиэтилированной карбоновой кислоты, а именно, 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)уксусной кислоты (МЭУК) на процесс восстановления ионов меди гидразингидратом в воде. Исследовано влияние различных факторов (температура, концентрации используемых реагентов и др.) на процесс восстановления ионов меди с целью определения оптимальных условий получения частиц меди, устойчивых к окислению и агрегации, которые могут представлять интерес для создания новых композиций электропроводящих чернил и паст для 2D- и 3D-печати. Мы предполагали, что 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)уксусная кислота, в отличие от немодифицированных метоксиполиэтиленгликолей, из-за присутствия карбоксильной группы в своём составе, будет более прочно связываться с поверхностью частиц меди, и тем самым усиливать их стабилизацию против агрегации и окисления [3, 4]. Кроме того, частицы, стабилизированные оксиэтилированными карбоновыми кислотами за счет наличия кислорода в углеводородной цепи, должны хорошо диспергироваться в широком классе полярных растворителей, в том числе спиртах и эфирах гликолей, что позволит получать на их основе стабильные коллоидные системы, для последующего использования в

составах функциональных чернил для струйной печати, а также клеев и паст.

Результаты проведенных исследований показали, что в отсутствии стабилизатора в системе образуются сферические частицы размером 200–400 нм. Согласно данным РФА, полученный продукт представляет собой чистую закись меди Cu_2O , что свидетельствует о том, что в отсутствии МЭУК металлическая медь полностью окисляется. В присутствии МЭУК, в зависимости от условий синтеза, образуются Cu , Cu_2O или их смесь. По данным электронной микроскопии полученные частицы имеют либо сферическую форму, либо форму пластин. Показано, что температура 40–90 °С, продолжительность синтеза 45 мин и мольное отношение МЭУК к Cu , равное 2 : 1, являются оптимальными условиями для получения устойчивых к окислению пластин металлической меди размером 300–500. Полученные нанопластины меди можно использовать для разработки электропроводящих материалов, в том числе паст и чернил.

Литература:

1. *Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S.* Metal-based inkjet inks for printed electronics // *The Open Applied Physics Journal*. – 2010. – Vol. 4. – P. 19–36.
2. Silver nanoparticles as pigments for water-based ink-jet inks / S. Magdassi, A. Bassa, Y. Vinetsky, A. Kamyshny // *Chemistry of Materials*. – 2003. – Vol. 15. – P. 2208–2217.
3. Synthesis of silver nanoparticles stabilized by carboxylated methoxy-polyethylene glycols: The role of carboxyl terminal groups in the particle size and morphology / A.I. Titkov, O.A. Logutenko, A.M. Vorobyov, E.Yu. Gerasimov, N.V. Bulina, Yu.M. Yukhin, N.Z. Lyakhov // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 2019. – V. 94, № 3–4. – P. 287–295.
4. Synthesis of ~10 nm size Cu/Ag core-shell nanoparticles stabilized by an ethoxylated carboxylic acid for conductive ink / A.I. Titkov, O.A. Logutenko, A.M. Vorobyov, E.Yu. Gerasimov, I.K. Shundrina, N.V. Bulina, N.Z. Lyakhov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – Vol. 577. – P. 500–508.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ НА КАТАЛИЗАТОРЕ PdZn/(Ti,Ce)O₂

¹К.А. Кравченко, ²Л.Б. Охлопкова

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Научно-исследовательский институт катализа им. Г.К. Борескова,
г. Новосибирск, kravchenco-karina@mail.ru

Целью данной работы является изучение каталитических свойств и стабильности PdZn/(Ti,Ce)O₂ покрытий в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола. Приведены результаты каталитических испытаний после восстановительно-окислительной обработки покрытий. Предложена методика приготовления покрытия золь-гель методом. Определено, что использование микрокапиллярных реакторов является перспективным в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов.

The aim of this work is to study the catalytic properties and stability of PdZn/(Ti,Ce)O₂ coatings in the hydrogenation reaction of 2-methyl-3-butyne-2-ol. The results of catalytic tests after redox treatment of coatings are presented. A method for preparing the coating by the sol-gel method is proposed. It is determined that the use of microcapillary reactors is promising in the reaction of selective hydrogenation of acetylene alcohols.

В этой статье мы сообщаем об исследовании каталитической активности и селективности частиц PdZn, внедренных в допированную церием двуокись титана, при гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола в микрокапиллярном и в загрузочном реакторах.

Развитие и применение микроструктурированных реакторов напрямую связано с развитием технологии непрерывных проточных реакций. Это направление называют технологией будущего. Микрокапиллярный реактор обеспечивает ламинарность движения потока и идеальное диффузионное смешение [1].

На Рисунке 1 приведена принципиальная схема установки. Система включает в себя: жидкостной насос, микрокапиллярный реактор, газовый хроматограф. Исходное вещество 2-метил-3-бутин-2-ол подается в реактор с помощью жидкостного насоса. Реакции протекает внутри капиллярного реактора в термостате при контролируемой температуре. После определенного времени, пробы вводятся последовательно в газовый хроматограф для анализа [2].

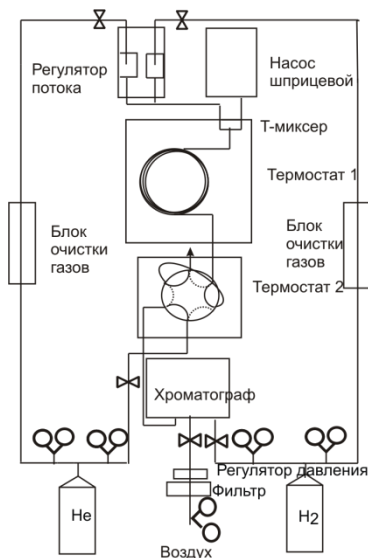


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки

Селективность – главная проблема в частичном каталитическом гидрировании ацетиленовых спиртов до олефиновых, которые являются полупродуктами производства витаминов А, Е и К [3].

В данной работе предлагается использовать золь-гель метод для покрытия кварцевых капилляров, который позволяет контролировать текстуру, толщину и распределение пор по размерам в составе покрытия на основе мезопористого диоксида титана, а также размер металлических частиц, содержание металлов и стехиометрию нанесенного наноструктурированного катализатора. Состав этих композитов может варьироваться в требуемых интервалах, что является преимуществом при разработке современных микрореакторов для различных реакций тонкого органического синтеза. Полиметаллический наноструктурированный катализатор, благодаря его способности активировать необходимую функциональную группу, обеспечивает эффективность, селективность и высокую скорость реакции, а значит, снижает затраты ресурсов и увеличивает производительность процесса. Для улучшения каталитических свойств и стабильности оксида титана наиболее эффективной добавкой является оксид церия.

Стабильность покрытия $\text{PdZn}/(\text{Ti}, \text{Ce})\text{O}_2$ была исследована в течение 216 часов проведения реакции при скорости подачи реакционного раствора от 8 до 40 мкл/мин. При обработке в водороде производительность увеличилась до 3,4 г/день. А после обработки в кислороде и в во-

дороде активность уменьшилась в 3 раза, в результате окисления, далее оставалась постоянной в течении 47 часов, что представлено на Рисунке 2.

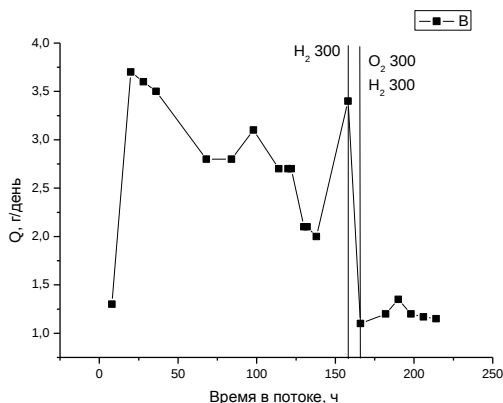


Рисунок 2 – Влияние времени в потоке на производительность реактора в реакции гидрирования МБИ на пленке PdZn/(Ti_{0,95}Ce_{0,05})O₂

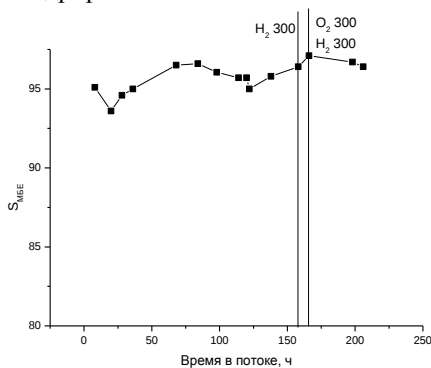


Рисунок 3 – Влияние времени в потоке на селективность в реакции гидрирования МБИ на пленке PdZn/(Ti_{0,95}Ce_{0,05})O₂

После обработки в водороде, селективность незначительно увеличилась до 96,4 %, а после обработки в кислороде и в водороде возросла до 97 %, вследствие удаления углеродистых отложений, далее оставалась постоянной в течение 39 часов работы, что показано на Рисунке 3.

Покрывание было исследовано в течение 216 часов. Доказано, что окислительно-восстановительная обработка влияет на свойства покрытия за счёт перехода электронов Ce³⁺, Ce⁴⁺.

Литература:

1. Koersten S. Entwicklung von mikroreaktoren technischen Modulen Für die Anwendung Im Chemischen Labor // Dissertation. Germany. – 2009. – P. 60.
2. Kenneth P. University of Pittsburgh, Dietrich School of Arts and Science. – August 9th, 2012. – P. 128 – 152.
3. Nanoparticulate Catalysts Based on Nanostructured Polymers in Nanoparticles and Catalysis / L.M. Bronstein, V.G. Matveeva, E.M. Sulman // Nanoparticles and Catalysis, Ed. D. Astruc. Wiley.VCH. – 2007. – P. 93-127.

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗОСТЕРИЧЕСКИХ ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ ПИРИДИНА НА РАЗНЫХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

¹М.А. Кравченко, ²Е.А. Паукштис

¹Новосибирский государственный технический университет,

**²Институт Катализа имени Борескова Г.К. СО РАН,
г. Новосибирск, mashakravchenko3107@gmail.com**

Проведены исследования кислотных центров гетерогенных катализаторов методами высокотемпературной ИК-спектроскопии. Рассчитаны изостерические теплоты адсорбции на лююсовских и бренстедовских центрах. Показано что частота характерных комплексов пиридина с лююсовскими центрами не зависит от теплоты адсорбции. Для бренстедовских центров на цеолитах изостерические теплоты адсорбции пиридина позволяют распознавать разные по силе центры.

Studies of acid sites of heterogeneous catalysts were carried out by high-temperature FTIR spectroscopy using pyridine as a probe molecule. Isosteric adsorption heats of pyridine at the Lewis and Brinstead sites were calculated. It is shown that the frequency of pyridine characteristic bands adsorbed on Lewis sites does not depend on the heat of adsorption. Isosteric adsorption heat of pyridine can be used to characterize different strengths of Brinstead sites on zeolites.

Для современного промышленного катализа важными являются методы измерения кислотных центров поверхности [1]. Необходимость исследование кислотных центров является следствием того, что реакции превращения углерода протекает на этих центрах. Разработка катализаторов для этих реакций без знания кислотных свойств (империческим путем) занимает много времени [2]. В настоящее время для измерения кислотности пользуется методом спектральных зондов. Среди таких зондов находится такие молекулы, как оксид углерода, аммиак, водород, нитрилы и пиридин. При использовании зондов считается, что сила центров связано с частотой полос поглощения в спектре этих зондов.

Один из наиболее употребляемых в настоящее время методов является измерения ИК-спектров адсорбированного пиридина [3]. Однако известные в литературе подходы ограничены для случаев с оксидами содержащими два разных металла и неоднородных по силе цеолитов. Ранее было показано [4], что положение полос в спектре пиридина обусловленных комплексами с алюминием (Al^{3+}) и цирконием (Zr^{4+}) не связано с силой этих центров. Это было показано по измерению изостерических теплот адсорбции.

Целью данной работы была разработка и изготовление экспериментальной техники для высокотемпературных ИК-спектров, а также разработка метода измерения изостерических теплот адсорбции пиридина на кислотных центрах цеолита и оксида алюминия.

Методика

Для измерения использованы образцы: оксида алюминия, цеолит типа Y, образец катализатора никеля нанесенного на оксид алюминия.

Приготовление образца. Образцы прессовали в тонкие пластины с толщиной (вес 1 см^2 таблетки) от 20 до 40 мг/см^2 . Съемка спектров до адсорбции пиридина. Образцы в кювете без контакта с атмосферой помещали в кюветное отделение спектрометра и нагревали до температуры 150-160°C и снимали спектр с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне 600-4000 см^{-1} . Число накоплений спектров для каждого изменения состояло 100. Спектр снимали в течении 90 секунд. Использован спектрометр Shimadzu IRTraser-100, характеризующийся отношением сигнал/шум 78000. Адсорбцию пиридина проводили непосредственно в ходе измерения спектров, напуская микрошприцом от 1 до 3 $\mu\text{л}$ жидкого пиридина, что обеспечивало давление пиридина в кювете 1-1.2 мм.рт.ст. Соотношение количества адсорбированного пиридина и пиридина в кювете составляло 1/10, что позволяло считать, что при десорбции пиридина изменением его давления в газовой фазе можно пренебречь

Результаты и обсуждение

На Рисунке 1 приставлены ИК спектры пиридина, адсорбированного на цеолите структуры ZSM-5с отношением $\text{Si/Al}=120$, прокаленного при 550 °C.

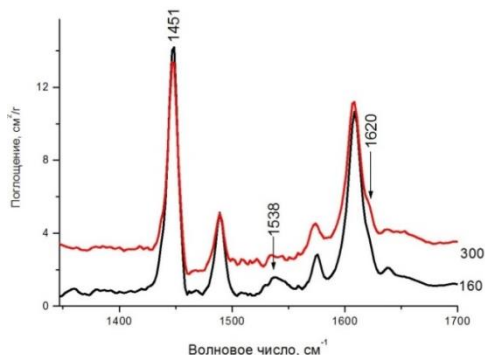


Рисунок 1 – ИК спектры пиридина, адсорбированного на цеолите структуры ZSM-5 (отношение Si/Al= 120), прокаленного при температуре 550 °C

Полосы поглощения 1451 см^{-1} и 1620 см^{-1} относятся к комплексам пиридина с катионами алюминия на льюисовских кислотных центрах, а полоса поглощения 1538 см^{-1} относится к ионам пиридиния при адсорбции пиридина на бренстедовских кислотных центрах. Спектры сняты при температуре 160 и 300 °C. Из этих данных можно сделать вывод, что адсорбцию пиридина на льюисовских центрах следует идентифицировать по полосе $1449\text{--}1454\text{ см}^{-1}$. Поскольку полоса в области $1610\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ перекрывается с полосой относящийся к иону пиридиния.

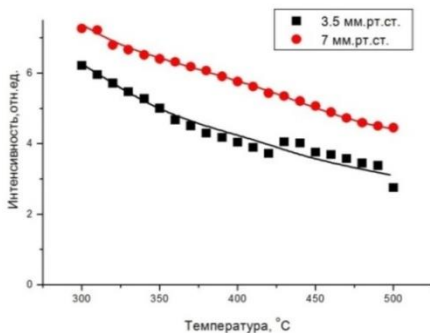
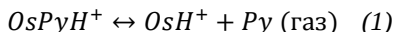


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности от температуры для полосы поглощения 1454 см^{-1}

На Рисунке 2 показан пример получения данных для измерения изостерических теплот адсорбции, т.е. в широком температурном интервале измеряется интенсивность полосы в области 1454 см^{-1} .

Вычисления изостерической теплоты производится из уравнения 2, которое соответствует реакции 1:



$$K = \frac{[OH][Py \text{ (газ)}]}{[O^-PyH^+]} = K_0 e^{+Q/RT} \quad (2)$$

Для этого строится зависимость логарифма давления от температуры при одинаковой интенсивности полосы PyH^+ или $PyAl^{+3}$ из серии кривых показанных на (Рисунке 2).

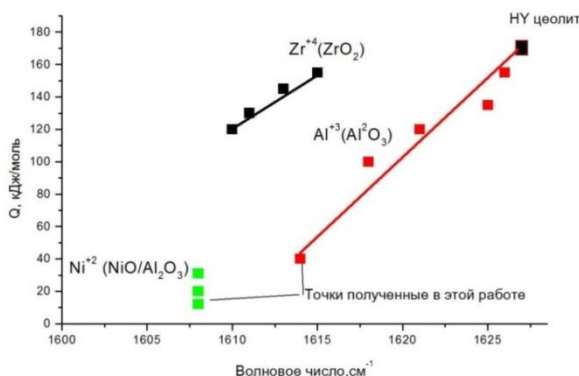


Рисунок 3 – Зависимость изостерических теплот адсорбции от волнового числа характеризующего комплекс пиридина с люсовскими центрами различных типов

На Рисунок 3 представлена связь между изостерическими теплотами адсорбции пиридина на люсовских центрах разной природы измеренная для четырех различных образцов. Изменения теплот на примере центров обусловленных катионами алюминия в диапазоне от 170 до 40 кДж/моль сопровождается изменением частоты всего на 13 см⁻¹. Более того одной и той же частоты для разных по природе катионов разница в изостерических теплот адсорбции достигает 100 КДж/моль. Отсюда очевидно, что частота в спектрах адсорбированного пиридина не может служить характеристикой силы люсовских кислотных центров. Аналогичный результат получен для комплексов брестендовскими центрами полоса 1538-1545 см⁻¹ когда теплота варьируется в диапазоне от 40 до 120 кДж/моль.

Заключение:

1) Разработан метод измерения изостерических теплот адсорбции по высоко температурным ик-спектров пиридина к сожалению следует отметить, что метод очень трудоемкий;

2) Показано что положения полос ик-спектров пиридина относящихся к комплексам с люсовскими и бренстендскими не позволяет отпределять силу центров. Сила центров может быть определена только разработанным в данной работе методом.

Литература:

1. Basila M.R., Kanter T.R., Rhee K.H., The nature of acidic sites on a Silica- Alumina. Characterization by Infrared Spectroscopic Studies of Trimethylamine and Pyridine chemisorptions // Physical Chemistry (c). – 1964. – Vol.68, iss.15 – P.3197-3207.

2. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфакрасные спектры поверхности соединений адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 160 с.

3. Shape-selective amination of EO over HZSM-5 for MEA and DEA/ Ruming Feng, Deju Wang, Zhongneng Liu , Zaiku Xie // Catalysis Communications (c). – 2010. – Vol. 11, iss. 15 – P.1220-1223.

4. Paukshtis E.A., Soltanov R.I., Yurchenko E.N., IR Spectroscopic Determination of Protonation heats of bases on catalyst surfaces // Reaction kinetics and catalysis letters (c). – 1981. – Vol. 19, iss. 15 – P. 119-123.

**ДИЗАЙН ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК И ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ**

^{1,2}**В.Р. Кузнецова**, ^{1,3}**Е.В. Лобяк**, ^{1,3}**А.В. Окотруб**

¹**Новосибирский государственный технический университет,**

²**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,**

³**Новосибирский государственный университет,**

г. Новосибирск, e-mail: kuznetsova.viktoriya.98@mail.ru

В работе представлена оптимизация создания углеродного материала на основе углеродных нанотрубок и пористого углерода. Предложен способ приготовления электрода, позволяющий достичь наибольшей эффективности при электрохимическом циклировании. Было показано влияние соотношения между углеродными нанотрубками и пористым углеродом на электрохимическую ёмкость электрода.

This paper presents the optimization of the composition of hybrid material based on carbon nanotubes (CNTs) and porous carbon. The greatest efficiency in electro-

chemical cycling was achieved with the proposed method of electrode preparation. The impact of ratio between CNTs and porous carbon on the electrochemical capacity of the electrodes was showed.

Углеродные материалы играют ключевую роль в устройствах сохранения и накопления энергии благодаря ряду уникальных свойств, таких как развитая площадь поверхности, химическая инертность, электрическая проводимость, термическая устойчивость и механическая стойкость [1], что позволяет успешно внедрять их в различные устройства накопления энергии, в частности в суперконденсаторы [2].

В настоящей работе, для получения углеродных материалов с заданными характеристиками были разработаны гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и пористого углерода (ПУ). Благодаря большей удельной площади поверхности ПУ и высокой проводимости УНТ [3], такой гибридный материал может представлять значительный интерес в области создания суперконденсаторов. Опробованы методики приготовления гибридного материала путём диспергирования компонентов в изопропанол. Электроды были получены методами фильтрования и аэрозольного напыления. Предложен наиболее эффективный метод создания электродов для увеличения электрохимической ёмкости материалов.

Работа была проведена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-01053).

Литература:

1. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F., Carbon properties and their role in supercapacitors // J. Power Sources. – 2006. – V. 157, № 1. – P. 11–27.
2. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes // Chem. Soc. Rev. – 2009. – V. 38, № 9. – P. 2520–2531.
3. Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions / Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, J. Thomas // Energy Environ. Sci. – 2015. – V. 8, № 3. – P. 702–730.

ОЧИСТКА ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ОТ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ СКРУББЕРА

Н.И. Лапекин, А.А. Шестаков, А.Е. Брестер, А.Г. Баннов
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, lapekin.2017@stud.nstu.ru

В данной работе рассмотрен абсорбционный метод очистки выхлопных газов от примесей с помощью насадочного скруббера. Приведена сравнительная

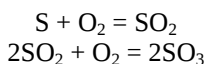
характеристика различных типов скрубберов. Предлагается использовать гидроксида бария в качестве абсорбента.

In this particular work an absorption method for cleaning exhaust gases from impurities using a nozzle scrubber is reviewed. A comparative characteristic of various types of scrubbers is given. The usage of barium hydroxide as an absorbent is suggested.

В октябре 2016 года Международная морская организация приняла решение снизить максимальное допустимое содержание серы в выхлопных газах с 3,5% до 0,5%, тем самым задав новые тенденции в области судоходства. Данное положение по сокращению выбросов вредных веществ в атмосферу вступит в силу 01 января 2020 года. Весь мировой флот обязан соблюдать максимально допустимый уровень выбросов оксида серы (SO_x) 0,5% во всем мире, исключая районы, к которым применяется существующий на данный момент времени лимит 0,1%.

Судоходная отрасль является одним из крупнейших источников загрязнения оксидами серы и углерода: к примеру, выбросы одного лайнера средних размеров соизмеримы с выбросами 370 миллионов автомобилей [1].

При сгорании серы образуется токсичное соединение – сернистый ангидрид SO_2 , который обладает неприятным удушливым запахом, и еще более токсичный серный ангидрид SO_3 . Их образование осуществляется по следующим уравнениям реакций:



При этом, температура во время сгорания серы значительно превышает 900 °C, вследствие чего равновесие второй реакции смещается влево, что уменьшает выход SO_3 . Содержание оксидов серы находится в прямой зависимости от содержания серы в топливе [2].

Выбросы оксидов серы оказывают негативное воздействие на океан, повреждают сельскохозяйственные культуры и вызывают резкие изменения погодных условий, что влечет за собой усиление штормов. Ограничения выбросов с судов влекут за собой улучшение качества воздуха, будут оказывать благоприятное воздействие на здоровье человека и помогут сохранить окружающую среду в ее первозданном виде [1].

Существует несколько способов очистки выхлопных газов от вредного содержания оксидов серы и углерода. Одним, из самых распространенных является абсорбционный метод, который проводят в аппаратах мокрой очистки (скрубберах).

Использование скруббера на судах позволит продолжить использовать мазут с высоким содержанием серы, поскольку уровень выбросов

оксидов серы будет в пределах допустимой нормы. Использование мазута с высоким содержанием серы выгоднее с экономической точки зрения, чем использование дистиллятов (морской газойль MGO), ультранизкосернистого топлива ULSFO или биотоплива. Но современные высокоэффективные скрубберы, сложны в изготовлении, и имеют высокую стоимость [3].

Планируется изготовить пилотную установку скруббера насадочного типа. Данный тип скруббера имеет наименьшее гидравлическое сопротивление (Таблица), требует меньше энергозатрат (Таблица) и прост в проектировании и изготовлении.

Таблица – Сравнительные эксплуатационные характеристики скрубберов различного типа[4]

	Скруб- бер наса-	Скруббер с псевдо- ожижен-	Эжектор ный скруббер	Центро тробеж беж-	Скруб- бер Вен- тури
Размер улавлива-	0,7-1,5	0,6-0,9	0,8-0,9	0,1-0,5	0,05-0,2
Относи- тельная	1	8-20	10-25	25-70	40-150
Гидравли- ческое	0,2-2,5	1,5 - 2,8	–	0,4 - 1	3-20
Отноше- ние во-	0,05-5	–	5-20	1-3	0,5-5
Расход энергии	0,2-1,5	1,2	1,2	2-6	1,5-6

В качестве насадки, планируется использовать кольца Палля изготовленные из полипропилена, так как полипропилен термически и химически стоек, заметное воздействие на него оказывают только сильные окислители, такие как хлорсульфоновая кислота, азотная кислота, галогены, олеум. В работе [4] в качестве орошающей жидкости использовали растворы гидроксидов натрия и лития. В данной работе для орошения колец Палля планируется использовать раствор гидроксида бария, поскольку соли сульфатов и сульфитов бария нерастворимы, что облегчит очистку орошающей жидкости и обеспечит замкнутую систему орошения, требующую только периодического корректирования орошающей жидкости гидроксидом бария.

При введении в эксплуатацию скрубберов можно использовать топливо с содержанием серы 3.5 масс. %. При этом двигатель будет выбрасывать в атмосферу примеси с содержанием SO_x , соответствующие работе двигателя на топливе с содержанием серы 0,5%. Данные показате-

ли соответствуют требованиям конвенции МЕРПОЛ-73/78 после 2020 года.

Разработка новых аппаратурных решений для очистки газовых смесей от оксидов серы в будущем позволит значительно улучшить экологическую обстановку не только в отрасли морского судоходства, но и во многих других отраслях (химическая промышленность, энергетика и другие).

Данная работа планируется в рамках проектной деятельности кафедры ХХТ НГТУ.

Литература:

1. Тремасов М. А. Экономическое обоснование рациональности установки скрубберов по десульфурации выхлопных газов для судов различного типа (грузоподъемности): статья в журнале. – М.: АМиСта, 2019. – 107-118 с.
2. Истомин В. И., Хлебникова В. В., Тверская С. Е. Методика расчета нейтрализующих веществ для очистки выпускных газов СЭУ от окислов серы. – М.: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Севастопольский государственный университет", 2019. – 152-157 с.
3. Liping Jiang, Jacob Kronbak, Leise Pil Christensen. The costs and benefits of sulphur reduction measures: Sulphur scrubbers versus marine gas oil. – Transportation Research Part D: Transport and Environment, 2014 – 19-27 p.
4. Панов С. Ю., Химвинга М., Зинковский А.В. Технико-экономическая оценка газоочистной установки на основе эжекторного скруббера. – Вестник ВГУИТ, 2014. – 62 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА ОЛОВА(IV)-СТРОНЦИЯ

^{1,2}**А.В. Логинов**, ²**А.И. Апарнев**, ^{1,2}**Н.Ф. Уваров**

¹**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,**

²**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: aloginov@ngs.ru**

Из солянокислых растворов стронция и олова(IV) добавлением аммиака до pH = 10 получен двойной гидроксид олова(IV)-стронция $\text{SrSn}(\text{OH})_6$. Методами дифференциального термического, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследован процесс термоллиза двойного гидроксида и фазовый состав продуктов разложения. Показано, что основные стадии де-

гидратации завершаются при температуре около 350 °C и в результате термоллиза образуется рентгеноаморфный продукт, который при температуре выше 650 °C переходит в кристаллическую фазу станната стронция.

Tin(IV)-strontium hydroxide $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ was prepared by addition of ammonia up to pH = 10 to aqueous solutions of strontium and tin(IV) chlorides. The thermolysis of the double hydroxide and the phase composition of the decomposition products were investigated using differential thermal analysis and x-ray phase diffraction techniques. It was shown dehydration are mainly completed at a temperature of about 350 °C, as a result of thermolysis, X-ray amorphous product is formed, which transforms at temperatures above 650 °C into the crystalline phase of strontium stannate.

В последние годы материалы на основе диоксида олова SnO_2 , допированные различными переходными и щелочноземельными металлами, вызывают повышенный интерес исследователей, что связано с множеством перспективных областей их применения [1].

В частности, станнаты щелочноземельных металлов используются как компоненты керамических диэлектрических материалов, термостойких конденсаторов и полупроводниковых датчиков различных газов [4, 6]. Наностержни SrSnO_3 , полученные термоллизом и гидротермальной обработкой нанопроволок из $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, применяются в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах, так как они обладают разрядной емкостью до 200 мА·ч/г и улучшенной циклируемостью. Материалы на основе SrSnO_3 проявляют люминесцентные и фотокаталитические свойства, а также на его основе синтезируются керамические пигменты [2, 3, 5, 7]. Одним из наиболее перспективных методов получения станната стронция является разложение прекурсора, - смешанного гидроксида стронция и олова(IV) $\text{SrSn}(\text{OH})_6$. В настоящей работе рассматривается получение и исследование продуктов термического разложения двойного гидроксида $\text{SrSn}(\text{OH})_6$.

В настоящей работе двойной гидроксид состава $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ был получен из 1М растворов SnCl_4 и SrCl_2 добавлением 6М раствора аммиака до pH = 10,5 при интенсивном перемешивании. При этом раствор аммиака добавляли с постоянной скоростью 2,5 мл/мин (дозирование реагента осуществлялось перистальтическим насосом ЛАБ-НП-1) к смеси солянокислых растворов стронция и олова(IV). Пульпу перемешивали в течение 4 часов при комнатной температуре. Полученные осадки отделялись центрифугированием, промывались дистиллированной водой и сушились при 100-110 °C. Затем высушенные осадки прокаливались в интервале температур 110-700°C с целью изучения характеристик продуктов термоллиза.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного образца и продуктов термического разложения проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ - излучения). Идентификацию образующихся в системе фаз про-

водили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF2. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH Jupiter STA 449C, сопряженного с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (TG-QMS) в потоке аргона (99,999%). Морфологические исследования образца проводились методом СЭМ на приборе HITACHI TM1000.

Результаты дифференциального термического анализа представлены на Рисунке 1.

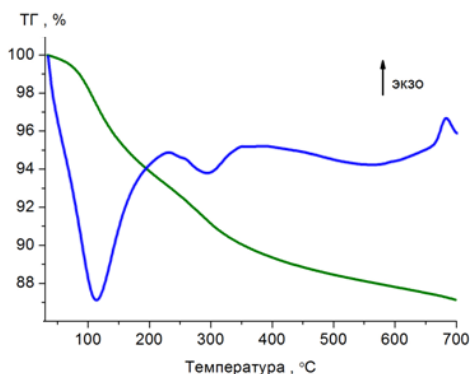


Рисунок 1 – Кривые дифференциального термического анализа свежеосажденного $\text{SrSn}(\text{OH})_6$

По данным РФА (Рисунок 2, кривая 1), на дифрактограммах образца, высушенного при 110°C , регистрируются рефлексы, соответствующие фазе смешанного гидроксида состава $\text{SrSn}(\text{OH})_6$.

При температурах $110\text{--}350^\circ\text{C}$ происходит дегидратация образца, которая сопровождается эндотермическими тепловыми эффектами и интенсивным изменением массы.

По данным РФА, в результате термической обработки образца при 300 и 500°C в течение 4 час, образуется рентгеноаморфный продукт со слабовыраженными пиками на дифрактограммах, относящимися к незначительной примеси карбонатов SrCO_3 (Рисунок 2, кривая 2, 3).

При дальнейшем нагревании образца до $680\text{--}700^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект, связанный с распадом аморфной фазы и её кристаллизацией в фазу кристаллического станната стронция SrSnO_3 , что подтверждается результатами РФА (Рисунок 2, кривая 4).

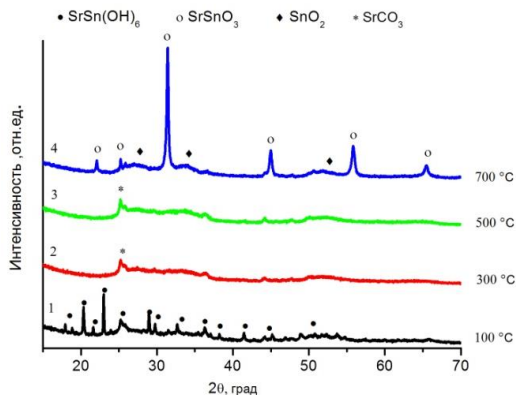


Рисунок 2 – Дифрактограммы образца $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ и продуктов его термоллиза при 300, 500 и 700 °С

По данным СЭМ смешанный гидроксид $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ состоит из агрегированных частиц стержнеобразной формы размером до 3 мкм с высокой степенью агломерации. После прокаливании до температуры 700 °С частицы сохранили стержнеобразную форму. Размер стержней после прокаливании достигает 6-7 мкм, однако их диаметр меньше, чем у прекурсора, частицы менее агрегированы.

При проведении элементного анализа было установлено, что содержание олова на поверхности образца SrSnO_3 полученного после термообработки, значительно превосходит содержание стронция (72% Sn, 28% Sr). Это может быть связано как с поверхностной сегрегацией атомов олова в кристаллической решетке станната стронция, так и с возможностью образования частиц диоксида олова на поверхности кристаллов SrSnO_3 .

Работа проведена в рамках Тематического плана НГТУ, проект ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // Progress in Surface Science. 2005. V. 79. P. 47-154.
2. Strunz H. Contag B. Hexahydroxostannates Fe, Mn, Co, Mg, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ and their crystal structures // Acta Crystallographica, Section B. 1960. V. 13. P. 601-603.
3. Yanpei L., Jing C., Jiawen L., Yu S., Xiaofang L., Danzhen L. Hydroxide $\text{SrSn}(\text{OH})_6$: A new photocatalyst for degradation of benzene and rhodamine B // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 182. P. 533-540.

4. Bingfu L., Bin L., Haoran Z., Wenlian L. Preparation and luminescence properties of $\text{CaSnO}_3: \text{Sm}^{3+}$ phosphor emitting in the reddish orange region // Optical Materials. 2007. V. 29. P. 1491-1494.
5. Patela D.K., Nuwada J., Rajeswarib B., Vishwanadhc B., Sudarsana V., Vatsaa R.K., Kadamb R.M., Pillaia C.G.S., Kulshreshtha S.K. Blue light emitting $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ nano-rods doped with lanthanide ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+}) // Materials Research Bulletin. 2013. V. 42. P. 566-573.
6. Hillwand J., Sharp H.J. Encapsulation of $\text{Sn}(\text{II})$ and $\text{Sn}(\text{IV})$ chlorides in composite cement // Journal of the American Ceramic Society. 2005. V. 88. P. 560-565.
7. Dohnalova Z., Gorodylova N., Sulcova P., Vlcek M. Synthesis and characterization of terbium-doped SrSnO_3 pigments // Ceramics International. 2014. V. 40 (B). № 8. P. 12637-12645.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОФУМАРАТА ВИСМУТА (III)

^{1,2}Е.Е. Лунёва, ²К.В. Мищенко

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт химии твёрдого тела и механохимии,
г. Новосибирск, e-mail: yevgeniyalunyova@gmail.com

Представлены результаты исследования процесса получения оксофумарата висмута (III) осаждением из хлорнокислых растворов при добавлении к ним твёрдой фумаровой кислоты и обработкой оксогидроксонитратов висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ водными растворами фумаровой кислоты. Наличие в образцах оксофумарата висмута (III) установлено рентгенофазовым, термogravиметрическим и химическим анализами. Анализ порошков проведён методами сканирующей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния лазерного излучения.

The results of the study of the process of obtaining bismuth (III) oxofumarate by precipitation from perchloric acid solutions adding solid fumaric acid and the interaction of bismuth oxohydroxonitrates $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with aqueous solutions of fumaric acid. The presence of bismuth (III) oxofumarate in the samples was established by X-ray diffraction, thermogravimetric and chemical analyzes. Analysis of powders was carried out by using methods of scanning electron microscopy and low-angle laser light scattering.

Одним из основных активных компонентов при лечении гастрита и язвенной болезни желудка являются соли висмута [1]. Осаждение висмута на поверхности язвы и последующее образование гликопротеинового комплекса, обеспечивающего бактерицидную активность против *Helicobacter pylori*, объясняет фармакодинамику висмутосодержащих препаратов. Действующим веществом в отечественных препаратах Ви-

калин и Викаир является нитрат висмута, который при попадании в желудочно-кишечный тракт образует метгемоглобин, переходящий в нитрозамин – сильный канцероген.

Соли фумаровой кислоты используются в современной медицине как инфузионные растворы полифункционального действия, т.е. для парентеральной жидкостной терапии. Обусловлено это тем, что синтез фумарата сопровождается синтезом АТФ в любом направлении течения цикла трикарбоновых кислот.

Целью настоящей работы является синтез фумарата висмута (III) из хлорнокислых растворов и обработкой твёрдых оксогидроксонитратов висмута (ОГНВ) растворами фумаровой кислоты.

Поскольку фумаровая кислота плохо растворима в воде (6,4 г в 100 мл), то синтез фумарата висмута проводится из растворов перхлората висмута добавлением фумаровой кислоты. Так, при осаждении фумарата висмута при температуре 60°C и 23°C при молярном соотношении висмута к фумарат-иону (n) равном 2 степень осаждения $R(\text{Bi}^{3+})$ составила 99,6%. По данным рентгенофазового анализа при добавлении в хлорнокислый раствор висмута фумаровой кислоты при температуре 23°C полученный белый порошок представляет собой многофазный образец, содержащий основные рефлексы исходного соединения (Рисунок 1, кривая 2).

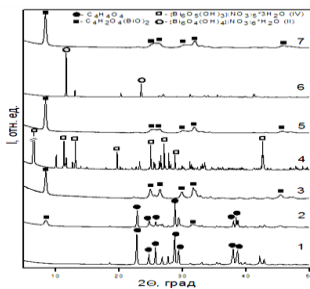
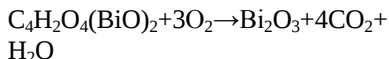


Рисунок 1 – Рентгенограмма исходной фумаровой кислоты (1); образца, осаждённого из хлорнокислого раствора висмута при $n=2$ и $T=23^\circ\text{C}$ (2) и $T=60^\circ\text{C}$ (3); ОГНВ (IV) (4), обработанного фумаровой кислотой (5); ОГНВ (II) (6), обработанного фумаровой кислотой (7)

При последующей промывке дистиллированной водой ($T=60^\circ\text{C}$) в массовом соотношении 1:20 на рентгенограмме присутствуют неидентифицированные рефлексы (Рисунок 1, кривая 3), отсутствующие в базе данных ICSD. Проведённый химический анализ образца соответствует теоретическим значениям содержания Bi^{3+} для оксофумарата висмута (III) с формулой $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{BiO})_2$.

Термогравиметрический анализ полученного соединения в атмосфере воздуха свидетельствует о его разложении до оксида висмута согласно уравнению:



Электронно-микроскопические снимки свежееосажденного fumarата висмута из хлорнокислого раствора свидетельствуют, что образец, полученный при температуре 23°C, это сферические частицы размером 10 – 15 мкм, состоящие из более мелких пластинок, а удельная поверхность продукта равна 8,7 м²/г. Образец, полученный при 60°C, это сферические частицы размером 2 – 4 мкм состоящие из пластинок толщиной менее 0,1 мкм с удельной поверхностью 9,9 м²/г. Методом малоуглового рассеяния лазерного излучения установлено, что 62,6% частиц, полученных при 60°C, собираются в агрегаты размером 19 – 43 мкм, что согласуется с данными микроскопического исследования. Величины стандартного отклонения свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц по размерам [2], т.е. системы являются полидисперсными (Таблица).

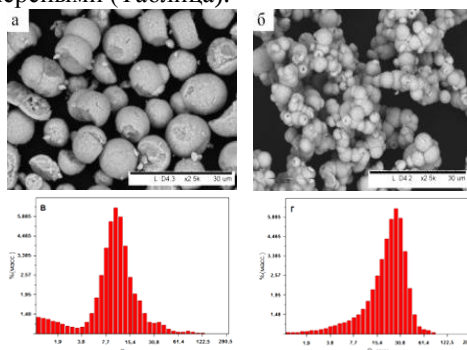


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки fumarата висмута, полученного при температуре 23°C (а) и 60°C (б); гистограммы порошков при 23°C (в) и 60°C (г) соответственно

Гистограмма образца, полученного при температуре 23°C симметрична, а при 60°C гистограмма имеет большее значение показателя асимметрии (Рисунок 2).

Обычно в промышленности используют азотно-кислые висмутовые растворы, поскольку металлический висмут и его оксид Bi_2O_3 очень хорошо растворимы в азотной кислоте. Растворы висмута в азотной кислоте гидролизуются с образованием ОГНВ различного состава.

В литературе [3] описаны морфологические характеристики ОГНВ и их влияние на чистоту продукта.

Таблица – Результаты седиментационного анализа

Условия синтеза	Средний размер 50 мас.% частиц и агрегатов D_{50} , мкм	Средний размер частиц и агрегатов, мкм	Стандартн. отклонение	Показатель асимметрии
$t=23^\circ\text{C}$	11,6	11,7	2,137	-0,039
$t=60^\circ\text{C}$	26,2	30,85	24,1	3,489

Так, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет относительно низкую чистоту из-за слоистого строения, что приводит к захвату примесей тяжелых металлов из маточного раствора. ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (IV) и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) хорошо отделяются от маточного раствора в виду того, что представляют собой плоскопризматические кристаллы. Поэтому в настоящей работе рассмотрено получение фумарата висмута из ОГНВ. Для увеличения растворимости фумаровой кислоты синтез проводился при температуре 70°C . По данным химического анализа после добавления ОГНВ (IV) в горячий раствор кислоты и перемешивании в течение 1 часа содержание NO_3^- в образце составило 2,8%, однако после промывки фумаровой кислотой при температуре 70°C , содержание NO_3^- может быть уменьшено до 1,73%. В образце, полученного из ОГНВ (II), до промывки его кислотой содержание NO_3^- составило 2,44%, а после промывки – 1,24%. На рентгенограммах полученных порошков (Рисунок 1, кривые 5 и 7) присутствуют уширенные рефлексы фумарата висмута, что свидетельствует о плохо окристаллизованном образце.

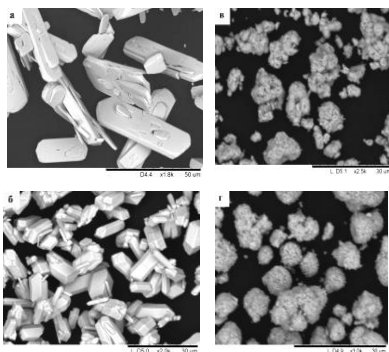


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки: ОГНВ (IV) (а), ОГНВ (II) (б) и фумаратов висмута, полученных из ОГНВ(IV) (в) и ОГНВ (II) (г)

Электронно-микроскопические снимки свежесосажденного фумарата висмута, полученного из ОГНВ свидетельствуют, что образец, полученный из ОГНВ (IV), это частицы размером 3 – 30 мкм, состоящие из более мелких нанопластинок. Образец, полученный из ОГНВ (II), это сферические частицы размером 5 – 12 мкм также состоящие из нанопластинок (Рисунок 3). Таким образом, образцы, полученные из хлорнокислых растворов при температуре 23°C , представляют собой смесь фумаровой кислоты и фумарата висмута.

При промывке полученной смеси дистиллированной водой при 60°C на рентгенограмме присутствуют рефлексы фумарата висмута. Образцы, полученные из хлорнокислых растворов при температуре 60°C осаждаются с $R(\text{Bi}^{3+}) = 99,6\%$. При обработке твердых оксогидроксонитратов висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором фумаровой кислоты продуктами синтезов является оксофу-

марат висмута с содержанием нитрат-ионов равным 1,24 и 1,27 %. Установлено, что частицы оксофумарата висмута имеют сферическую форму и состоят из кристаллических нанопластинок.

Литература:

1. Мищенко К. В., Юхин Ю. М. Синтез карбоната висмута (III) для медицины // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013, № 21, С. 513–517.
2. Синтез высокодисперсного диборида ванадия с использованием нановолокнистого углерода / Ю. Л. Крутский, Е. А. Максимовский, Т. М. Крутская, М. В. Попов, О. В. Нецкина, А. А. Никулина, Н. Ю. Черкасова, Т. С. Квашина // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, №8. – С. 144–150.
3. Афонина Л.И., Юхин Ю.М., Ворсина И.А. О продуктах гидролиза азотнокислых растворов висмута. Сибирский химический журнал 1993. № 3, С. 13–19.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА
НА СВОЙСТВА $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА
МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА ИЗ АЦЕТОНА И МЕТАНОЛА**

¹Д.Е. Лысова, ²В.С. Чернявский, ²Л.В. Пирютко

¹Новосибирский государственный технический университет,

² Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: lysova@catalysis.ru

Синтезирован ряд катализаторов $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$ и исследованы их каталитические свойства. Исследовано влияния природы Me-модификатора на каталитические свойства системы $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$. Проведено сопоставление свойств $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$ со свойствами $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$.

A range of catalysts $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$ were synthesized and their catalytic properties were investigated. The influence of the nature of the Me-modifier on the catalytic properties of the $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$ system is investigated. The properties of $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$ were compared with the properties of $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$.

Среди кетонов наибольшее практическое значение имеют ацетон и метилэтилкетон (МЭК). На сегодняшний день существует проблема перепроизводства ацетона, который получается в основном в качестве сопутствующего продукта в кумольном процессе получения фенола. Разработка новой технологии одностадийного способа получения МЭК, основанного на газофазной конденсации ацетона с метанолом, позволяет решить сразу две задачи: убрать с рынка избыточный ацетон и сде-

лать более доступным МЭК. Такая сравнительно дешевая технология получения МЭК может иметь особое значение для российского рынка в связи с отсутствием производства МЭК в РФ.

Первые исследования газофазной конденсации ацетона с метанолом в МЭК проводились на рубеже 60-70-х годов XX в. В качестве катализатора использовали Cu/TiO_2 [1]. Однако из-за низкой активности и отсутствия рыночных условий (перепроизводства ацетона) эта работа не получила дальнейшего развития. В последние годы возобновился интерес к данной реакции в связи с обнаружением более активных и селективных катализаторов на основе SiO_2 и Al_2O_3 [2, 3]. Однако катализаторы Cu/SiO_2 обладают относительно невысокой стабильностью активного состояния, что приводит к уменьшению дисперсности активного компонента (Cu) особенно в ходе выжигания кокса при регенерации катализатора. Катализатор $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ – стабилен, но имеет низкую селективность превращения метанола в МЭК, что обусловлено побочной реакцией образования диметилового эфира на кислотных центрах Al_2O_3 .

В работе [4] был синтезирован и исследован медьсодержащий катализатор на основе Al_2O_3 , модифицированный Mg. Установлено, что модификация Al_2O_3 магнием позволяет снизить кислотность носителя, способствуя не только увеличению селективности превращения метанола и ацетона в МЭК, но и значительному росту активности. Полученные результаты стали основой для исследования влияния природы модификатора – щелочноземельного металла – на каталитические свойства системы $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$. С этой целью был синтезирован ряд катализаторов $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$ (с одинаковым содержанием меди и молярным соотношением $\text{Me/Al}_2\text{O}_3$) и исследованы их каталитические свойства в реакции конденсации метанола с ацетоном. Проведено сопоставление свойств $\text{Cu/Me-Al}_2\text{O}_3$ со свойствами $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$. Каталитические свойства и характеристики исследованных образцов представлены в (Таблице).

Таблица – Каталитические свойства и характеристики исследуемых образцов

Свойства и характеристики	Катализатор				
	$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu/Mg-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu/Ca-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu/Sr-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu/Ba-Al}_2\text{O}_3$
Начальная производительность, $\text{кг(МЭК)/кг(kt) \cdot ч}$	1,01	1,94	1,36	1,16	1,07
Средняя производительность за 24 ч, $\text{кг(МЭК)/кг(kt) \cdot ч}$	0,94	1,48	1,36	1,15	1,06

Стабильность, % $St = (Pr_{24ч}/Pr_{1ч}) \cdot 100\%$	85	54	100	100	98
Средняя селективность превращения ацетона в МЭК за 24 ч, %	55	79	69	67	60
Средняя селективность превращения метанола в МЭК за 24 ч, %	10	55	25	22	10
Радиус иона Me, Å	–	0,78	1,06	1,27	1,43
Электроотрицательность Me	–	1,31	1,0	0,95	0,89
Метод синтеза	Пропитка по влагоемкости раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$				

Видно, что при модификации носителя Al_2O_3 щелочноземельными металлами меняется как производительность катализатора, так и селективность превращения ацетона и метанола в МЭК. При этом с увеличением ионного радиуса и уменьшением электроотрицательности модифицирующего щелочноземельного катиона активность катализатора падает при одновременном снижении селективности. Следует отметить, что, показывая наиболее высокую активность и селективность, катализатор $\text{Cu}/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ быстрее теряет активность. Однако несмотря на снижение его средняя активность за 24 часа остается более высокой по сравнению с другими катализаторами. Относительно более высокая скорость дезактивации катализатора $\text{Cu}/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ вероятнее всего объясняется более высокой конверсией исходных компонентов с образованием труднолетучих продуктов конденсации. Оптимизацией условий проведения реакции можно существенно снизить скорость дезактивации катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710083-5).

Литература:

1. Болотов Б.А., Ключев В.Л. Парофазная конденсация метанола и ацетона на медно-титановых катализаторах // Журнал Прикладной Химии. – 1971. – Т. 44. – № 10. – С. 2280–2283.
2. Способ получения метилэтилкетона: патент 2623435 Российская Федерация: МПК С 07 С 45/71, С 07 С 49/10, В 01 J 37/18 / А.М. Егизарьян, В.А. Головачев, А.В. Клейменов, В.Д. Мирошкина, А.С. Носков, Л.В. Пирютко, А.В. Русских, В.С. Чернявский, А.С. Харитонов; патен-

тообладатель АО «Газпромнефть-МНПЗ». – № 2016130246; заявл. 22.07.2016; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 18. – 10 с.

3. Способ получения α -метилзамещенных карбонильных соединений: патент 2594483 Российская Федерация: МПК С 07 С 45/71, С 07 С 49/04, С 07 С 49/10 / А.М. Егизарьян, А.С. Носков, Л.В. Пирютко, А.В. Русских, В.С. Чернявский, А.С. Харитонов; патентообладатель ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ». – № 2015125181/4; заявл. 25.06.2015; опубл. 20.08.2016, Бюл. № 23. – 9 с.

4. Синтез и исследование медьсодержащих катализаторов в реакции конденсации метанола и ацетона / Д.Е. Лысова, В.С Чернявский., Л.В. Пирютко, А.С. Харитонов // Химические технологии функциональных материалов: материалы 5 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – С. 101–103.

СИНТЕЗ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ $\text{Pb}_2\text{InTaO}_6$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

^{1,2}**А.Д. Мазур, ¹А.А. Гусев.**

¹**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,**

²**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: mazzasha97@yandex.ru**

В настоящее время материалы пьезоэлектрической керамики используются в различных отраслях деятельности людей: системы производства полупроводников и приборы для контроля связи, различных медицинских инструментах и бытовых электрических приборах и т.д. Пьезоэлектрическая керамика чаще всего применяется в качестве электромеханических преобразователей. Они достаточно широко используются для изготовления пьезокерамических компонентов, узлов и устройств [1].

In this article 2 methods of synthesis of piezoelectric ceramics of indium tantalate of lead with use of mechanochemical activation are considered. Currently, piezoelectric ceramics materials are used in various fields of human activity: semiconductor production systems and devices for communication control, various medical instruments and household electrical appliances, as well as Electromechanical converters. Thus, piezoelectric ceramics is a promising material in the modern world. [1]

Первые сведения о синтезе пьезоэлектрической керамики со структурой перовскита $\text{Pb}_2\text{InTaO}_6$ упоминаются в работах японских ученых [2-4]. В 2008 году ученый Антони Каня опубликовал исследование [5], в котором рассматривалось выращивание монокристаллов состава $\text{Pb}_2\text{InTaO}_6$ методом вытягивания из расплава. Дифрактограмма полученного образца показывала двухфазную систему – фазу перовскита и фазу пиррохлора.

Ранее нами были представлены исследования по синтезу пьезоэлектрической керамики с фазой перовскита при различном времени механохимической активации [6]. В данной работе рассматриваются результаты исследований по получению пьезоэлектрической керамики с фазой перовскита путем механохимической активации из оксидов соответствующих металлов при различном времени обжига образцов и при использовании прекурсора – танталата индия.

Синтез пьезоэлектрической керамики $\text{Pb}_2\text{InTaO}_6$ проводился на планетарно-шаровой мельнице активаторе АГО-2 с использованием шаров для помола диаметром 8 мм. Для синтеза пьезоэлектрической керамики использовали оксид свинца(II), оксид тантала(V) и оксид индия(III) марок «осч» и прекурсор – танталат индия, синтезированный при температуре 1000 °С. Спрессованные таблетки спекали при температурах от 600 до 1300 °С со скоростью нагрева печи до 600 °С 20 К/ мин, после - 10 К/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполняли на устройствах ДРОН-3 и Брукер.

В настоящей работе рассматриваются несколько вариантов синтеза:

Первый вариант синтеза – синтез при различном времени обжига образцов.

В ряде работ по получению пьезоэлектрической керамики процентный выход перовскита повышался с увеличением времени обжига, поэтому процесс обжига проводился со временем выдержки 2, 6, 8 часов, а также закалкой образца, полученного обжигом в течение двух часов, вынутого из горячей печи.

Синтез с различным временем обжига образцов показал, что они – наиболее плотные и содержат наибольшее количество фазы перовскита, поэтому процесс синтеза проводился при температуре 1050 °С.

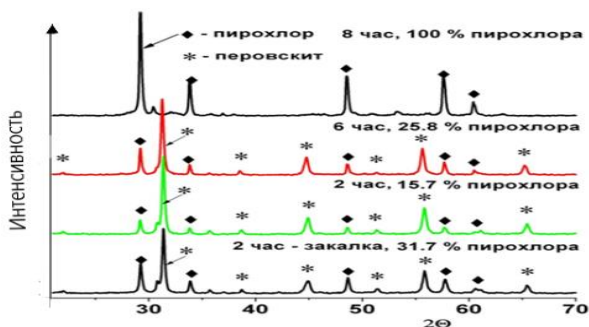


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов после 10 минут м/а и обжига при 1050 °С

Из дифрактограммы (Рисунок 1) следует, что при обжиге образца в течение 2 часов фаза пирохлора оставляет 15,7%, с увеличением времени обжига до 6 часов увеличивается до 25,8%, с увеличением времени обжига до 8 часов остается только фаза пирохлора. Процентный выход при закалке составляет 31,7% фаза пирохлора.

В результате синтеза образцов при различном времени механической активации и их анализе установлены следующие выводы:

Увеличение времени обжига образцов ведет к повышению выхода фазы пирохлора, а так же и закалка образца ведет к увеличению фазы пирохлора.

Второй способ синтеза - синтез из предварительно синтезированных прекурсоров InTaO_4 .

Прекурсор InTaO_4 , получен обжигом оксидов при температуре 1000 °С в течение четырех часов, однако танталат индия ещё не образовался. После обжига при 1300 °С в течении 10 часов InTaO_4 стало 97% и In_2O_3 - около 3%.

В полученный после обжига при 1300 °С InTaO_4 был добавлен оксид свинца и проведена механическая активация в течение 10 минут.

Как следует из дифрактограммы (Рисунок 2), при температуре 600°С заметно преобладание фазы перовскита над фазой пирохлора, выход фазы перовскита 60 %; при увеличении температуры до 1000 °С уже фазы пирохлора в образце становятся больше, выход фазы перовскита 27 %. При температуре обжига в 1300 °С получается 100 % фаза пирохлора.

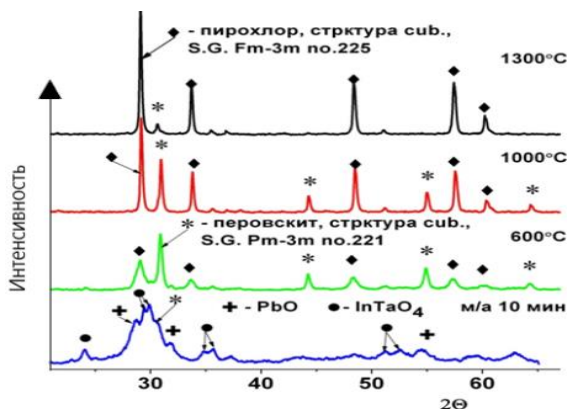


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов после м/а и обжига при 600 °С, 1000 °С, 1300 °С

Зависимость плотности от температуры обжига (Рисунок 3) показывает, что максимальной плотности образца соответствует температура 1150 °С.

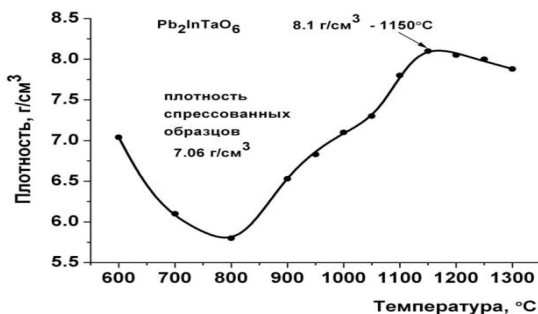


Рисунок 3 – Зависимость плотности образцов от температуры обжига

В результате синтеза из предварительно синтезированного прекурсора InTaO_4 установлены следующие выводы: с повышением температуры уменьшается процентный выход фазы перовскита, вплоть до образования чистой фазы пироклора; Максимальной плотности образца соответствует температура 1150 °С, что составляет 84 % от теоретической.

Литература:

1. Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика, пер. с англ. – М.: Мир. – 1974. – 288 с.
2. Yasuda, N; Imamura, S. Diffuse phase transition in a new perovskite $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ // Japanese Journal of Applied Physics – 1991. V.59, – pp. 3493-3495. doi: 10.1063/1.105664
3. Yasuda, N; Inagaki, H; Imamura, S. Dielectric-properties of perovskite lead indium niobate and tantalate prepared by fast firing technique // Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters. – 1992. V. 31, iss. 5A. – pp. L574-L575.
4. Yasuda, N; Imamura, S. Preparation and characterization of perovskite lead indium tantalite // Ferroelectrics.-1992. V. 126, –pp. 109-114. doi: 10.1080/00150199208227044
5. Kania, A. Crystallographic and dielectric properties of flux grown $\text{PbB}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ (B ' B ": InNb , InTa , YbNb , YbTa and MgW) single crystal// Journal of Cristal Growth– 2008.V. 126, – pp. 2767-2773. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.02.024
6. Мазур А.Д., Гусев А.А. Синтез пьезоэлектрической керамики Индий-танталата свинца с использованием механохимической активации //

Химические технологии функциональных материалов: материалы V Международной Российско-Казахстанской конференции «Химическая технология функциональных материалов». 2019 – Новосибирск: Изд-во НГТУ. - с. 44-46.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИНК-СИЛИКАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

С.В. Макарова, Н.В. Булина, М.В. Чайкина

**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, sveta070796@mail.ru**

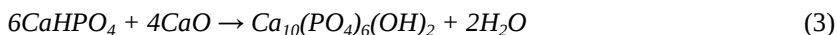
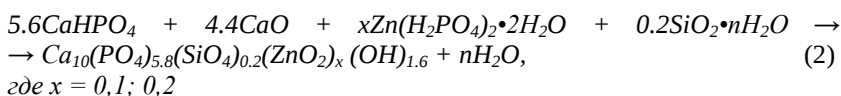
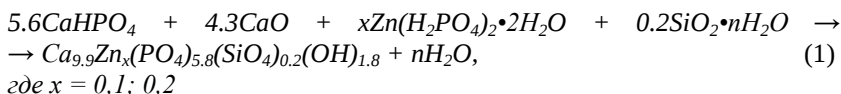
В работе показано, что цинк-силикат-замещенный гидроксипатит можно синтезировать быстрым механохимическим методом. Данный метод позволяет получать однофазный наноразмерный цинк-силикат-замещенный гидроксипатит за 30 мин. Установлено, что при данном двойном замещении в отожженных образцах ион цинка замещает ионы кальция, а не гидроксильную группу, как наблюдается в случае синтеза цинк-замещенного гидроксипатита.

It is shown in this work that zinc and silicate co-substituted hydroxyapatite can be synthesized by the fast mechanochemical method. This method allows to obtain the single-phase nanosized zinc and silicate co-substituted hydroxyapatite in 30 minutes. It was found that with this double substitution in annealed samples the zinc ion replaces calcium ions, and not the hydroxyl group, as this is observed in the case of the synthesis of zinc co-substituted hydroxyapatite.

Гидроксипатит (ГА) с химической формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ является компонентом кости, который составляет ее неорганическую матрицу. ГА более благоприятен в клинических применениях, чем другие костные аллотрансплантаты или металлические имплантаты. Имплантаты на основе ГА обладают повышенной биосовместимостью и широко применяется для восстановления костной и зубной тканей. [1]. Структура ГА позволяет производить анионные и катионные замещения. Известно, что введение силикат-иона в структуру апатита улучшает биокерамические свойства материала [2], а также улучшает регенерацию кости [3]. Допирование цинка в структуру апатита увеличивает растворимость, усиливает остеоиндуктивность и придает антибактериальные свойства апатиту [4]. Исходя из литературных данных, можно предположить, что синтез ГА с одновременным замещением на цинк и силикатную группу приведет к получению ГА с улучшенными биологическими свойствами. В работе [5] показана возможность синтеза ГА с одновременным замещением на ионы цинка и силиката. Авторы использовали длительный многостадийный метод синтеза, требующий контроля pH среды.

Целью данной работы является синтез цинк-силикат-замещенного ГА быстрым механохимическим методом и исследование структуры полученного материала.

Были предположены два типа реакций получения цинк-силикат-замещенных ГА методом механохимического синтеза (МХС). По первому типу реакции (1) было предположено, что катион цинка занимает в структуре ГА позицию катиона кальция, по второму типу реакции (2) – происходит замещение гидроксильной группы. Предположительная степень замещения на цинк составляла 0,1 и 0,2 моль. Степень замещения фосфатной группы на силикатную во всех образцах составляла 0,2 моль. В качестве образца сравнения был синтезирован незамещенный ГА по реакции (3).



Синтез проводился в планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 минут по методике, описанной в работе [7]. Для повышения кристалличности образцов, продукты МХС были отожжены при 1000°C в течение 2 часов.

Образцы исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии (ИКС). Уточнение параметров решетки и ОКР выполнено методом Ритвельда с использованием программы для полнопрофильного анализа Топаз 4.2 (Bruker, Германия).

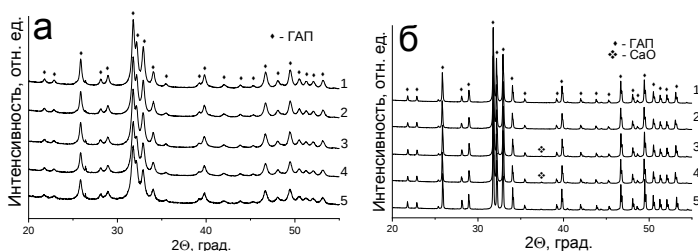


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов до (а) и после (б) отжига. Цифрами 1 и 2 обозначены дифрактограммы образцов, полученные по реакции (1) с x равным 0,1 и 0,2 соответственно, цифры 3 и 4 – по реакции (2), цифра 5 – по реакции (3)

По данным РФА все синтезированные образцы являются идентичными (Рисунок 1, а), наблюдаемые рефлексы относятся к фазе ГА (PDF 040-10-6315). Отожженные образцы, полученные по реакции (1), являются однофазными, а по реакции (2) – содержат примесную фазу оксида кальция (рисунок 1, б). В случае замещенных образцов, полученных по реакции (2), выделение 1 мас.% СаО указывает на то, что часть кальция не вошла в структуру замещенного ГА. Такое возможно только если ион цинка занял позицию иона кальция, а не предполагаемую позицию гидроксильной группы, как обычно происходит при синтезе цинк-замещенного ГА [6]. На такое поведение иона цинка при двойном замещении вероятно влияет присутствующий силикатный ион. Отсутствие примесных фаз в образцах до отжига связано с тем, что при МХС образуются наноразмерные кристаллиты ГА (Таблица) с несовершенной структурой, что позволяет решетке ГА принять избыточное количество ионов заместителей.

Таблица 1 – Параметры решетки а и с, объем решетки и ОКР образцов до и после отжига

Номер реакции	х, моль	Параметр а, Å	Параметр с, Å	Объем решетки, Å ³	ОКР, нм
До отжига					
(1)	0,1	9,4293(3)	6,8912(2)	530,62(4)	27,9(3)
	0,2	9,4291(6)	6,8893(5)	530,45(2)	26,3(2)
(2)	0,1	9,4328(6)	6,8938(3)	531,22(2)	24,1(3)
	0,2	9,4305(2)	6,8927(4)	530,9(2)	22,0(3)
(3)	0	9,4338(3)	6,8914(6)	531,15(2)	27,0(6)
После отжига					
(1)	0,1	9,4213(2)	6,8939(2)	529,93(3)	169(3)
	0,2	9,4196(3)	6,8994(2)	530,16(4)	154(3)
(2)	0,1	9,4217(2)	6,8946(2)	530,02(3)	177(4)
	0,2	9,4211(2)	6,8999(2)	530,37(4)	181(4)
(3)	0	9,4236(2)	6,8810(2)	529,19(2)	256(6)

Из (Таблицы) видно, что параметр а для замещенных образцов меньше, чем для незамещенного ГА, а параметр с больше. Аналогичные изменения наблюдаются при замещении фосфатного аниона на силикатный [7]. Так как с увеличением концентрации вводимого цинка параметры решетки изменяются, а концентрация силиката остается постоянной, то можно предположить, что эти изменения параметров определяются ионом цинка. Кроме того, таблица показывает, что введение ионов заместителей уменьшает размер кристаллитов ГА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11064.

Литература:

1. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: a review of properties and their influence on cell behavior / S. Samavedi, A.R. Whittington, A.S. Goldstein // *Acta biomaterialia*. – 2013. – Vol. 9. – iss. 9. – P. 8037–8045. – doi: 10.1016/j.actbio.2013.06.014
2. The pathway to intelligent implants: osteoblast response to nano silicon-doped hydroxyapatite patterning / G. Munir, G. Koller, L. Di Silvio, M.J. Edirisinghe, W. Bonfield, J. Huang // *Journal of the Royal Society Interface*. – 2010. – Vol. 8. – iss. 58. – P. 678–688. – doi: 10.1098/rsif.2010.0548.
3. Osteostatin improves the osteogenic activity of fibroblast growth factor-2 immobilized in Si-doped hydroxyapatite in osteoblastic cells / D. Lozano, M.J. Feito, S. Portal-Nunez, R.M. Lozano // *Acta biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8. – iss. 7. – P. 2770–2777. – doi: 10.1016/j.actbio.2012.04.002.
4. Syntheses, crystal structures, and antibacterial activities of four Schiff base complexes of copper and zinc / Z. L. You, H. L. Zhu // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2004. – Vol. 630. – iss. 15. – P. 2754–2760. doi: 10.1002/zaac.200400270.
5. Synthesis, characterization and modelling of zinc and silicate co-substituted hydroxyapatite / R. J. Friederichs, H. F. Chappell, D. V. Shepherd, S. M. Best // *Journal of The Royal Society Interface*. – 2015. – Vol. 12. – iss. 108. – P. 20150190. doi: 10.1098/rsif.2015.0190.
6. Низкотемпературный механохимический синтез цинк-замещенного гидроксиапатита / Н.В. Булина, М.В. Чайкина, О.Б. Винокурова, И.Ю. Просанов, Н.З. Ляхов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2019. – Т. 27, № 3. – С. 281–286.
7. Mechanochemical Synthesis of SiO_4^{4-} Substituted Hydroxyapatite, Part II–Reaction Mechanism, Structure, and Substitution Limit / N. V. Bulina, M. V. Chaikina, A. S. Andreev, O. B. Lapina, A. V. Ishchenko, I. Yu. Prosanov, K. B. Gerasimov, L. A. Solovyov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 2014. – iss. 28. – P. 4810–4825. doi: 10.1002/ejic.201402246.

СИНТЕЗ ИОДЗАМЕЩЕННОГО КРАСИТЕЛЯ-СЕНСИБИЛИЗАТОРА ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

^{1,2}И.А.Малахов, ²Н.А. Орлова, ^{1,2}В.В. Шелковников

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: igmaal2@mail.ru

Осуществлен синтез бензотиазольного красителя-сенсibilизатора с максимумом поглощения 460 нм, для фотодинамической терапии.

The synthesis of a benzothiazole dye-sensitizer for photodynamic therapy with an absorption maximum of 460 nm was carried out.

В последние годы интенсивно разрабатываются новые способы лечения опухолей, таких как бор-нейтрон-захватная терапия (БНЗТ), фотодинамическая терапия (ФДТ). Фотодинамическая терапия основана на применении светочувствительных веществ — фотосенсибилизаторов — и света определённой длины волны. Вещества для ФДТ обладают свойством избирательного накопления в опухоли. Затем поражённые патологическим процессом ткани облучают светом с длиной волны, соответствующей или близкой к максимуму поглощения красителя. В качестве источника света в настоящее время используются лазерные установки, позволяющие излучать свет определённой длины волны и высокой интенсивности. Поглощение молекулами фотосенсибилизатора квантов света в присутствии кислорода приводит к фотохимической реакции, в результате которой молекулярный триплетный кислород превращается в синглетный, либо образуется большое количество высокоактивных кислородсодержащих радикалов. Синглетный кислород и радикалы вызывают гибель клеток.

Одной из актуальных тематик, развиваемых в Лаборатории органических светочувствительных материалов Новосибирского института органической химии СО РАН, является разработка методов синтеза красителей, применяемых в качестве сенсibilизаторов для метода ФДТ. Перспективным классом таких красителей служат катионные красители на основе солей пирилия или бензотиазолия. Основные требования к таким красителям — интенсивное поглощение в требуемой области спектра, высокая чувствительность, хорошая растворимость в органических и биологических средах. Повышенную чувствительность обеспечивает присутствие атомов иода в структуре красителей.

В данной работе была поставлена задача синтеза красителя с максимумом поглощения ~460 нм. В качестве целевого соединения нами была выбрана структура несимметричного красителя стирилового типа **1**. В качестве метильной компоненты использовали соль

2-метилбензотиазолия **2**, содержащую атом иода в карбоциклическом кольце и лаурильный остаток у гетероциклического атома азота. Предполагается, что длинный алкильный остаток обеспечит лучшую растворимость. В качестве карбонильной компоненты применяли *n*-метилтиобензальдегид **3**. Цепочка превращений приведена на Рисунке 1.

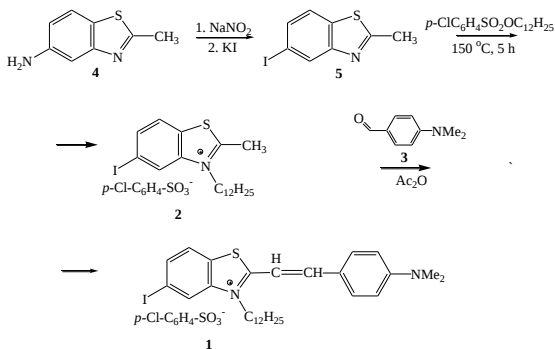


Рисунок 1 – синтез красителя **1**

Первой стадией является замещение аминогруппы в 5-амино-2-метилбензотиазоле (**4**) на атом иода через соль диазония с последующим взаимодействием с иодистым калием [1]. Далее проводилось алкилирование полученного бензотиазола **5** *n*-хлорбензолсульфонатом лаурилового спирта при 150°C без растворителя [2]. Заключительная стадия представляет собой реакцию конденсации соли **2** с *n*-метилтиобензальдегидом с получением красителя **1** оранжевого цвета с сильной флуоресценцией, выход составил 56%.

Все физико-химические исследования полученных соединений проводились в Химическом сервисном центре НИОХ СО РАН. Известные соединения идентифицировали сравнением температур плавления и данных спектров ЯМР ¹H, приведенных в литературе. Структуры впервые полученных соединений устанавливали по данным ЯМР и УФ спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Спектр электронного поглощения красителя **1** приведен на Рисунке 2.

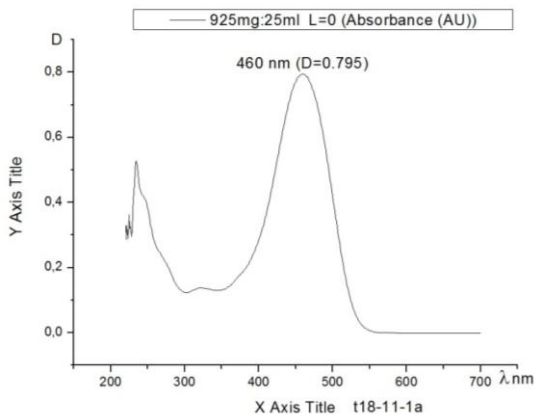


Рисунок 2 – спектр электронного поглощения красителя **1**

Таким образом, поставленная задача успешно выполнена.

Литература:

1. Ogawa K., Nagatsuka Y., Kobuke Y. Synthesis and photophysical properties of doubly porphyrin-substituted cyanine dye // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2011. – vol. 15. – P. 678–685.
2. Орлова Н. А., Колчина Е.Ф., Шакиров М. М., Герасимова Т. Н., Шелковников В. В. Синтез амфифильных триариметинцианинов // Журнал органической химии. – 2004. – Т. 74. – № 2. – С. 256-259.

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА И ИМИДАЗОЛА: ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

^{1,2}Ю.А. Малахова, ^{1,2}К.А. Виноградова, ^{1,2}М.Б. Бушуев

¹Новосибирский государственный университет,

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, y.malakhova@g.nsu.ru

Получены первые представители принципиально нового класса люминесцирующих соединений – комплексов цинка(II) с производными пириимидина и имидазола, имеющими короткую внутримолекулярную водородную связь O–H...N и демонстрирующих люминесцентный отклик на изменение внешних условий, связанный с такими процессами, как термически активированная замедленная флуоресценция, фотоперенос протона и нарушение правила Каши. Это откры-

вает новые возможности для создания «умных» люминесцирующих материалов.

We synthesized the first representatives of a new class of luminescent compounds, zinc(II) complexes with pyrimidine and imidazole ligands having a short intramolecular hydrogen bond O–H...N. The complexes exhibit stimuli-responsive luminescence associated with processes such as thermally activated delayed fluorescence, excited state intramolecular proton transfer and breaking Kasha's rule. This opens new possibilities for creating "smart" luminescent materials.

Проблема управления процессами релаксации системы из возбуждённых состояний в основном и понимание механизмов этих процессов является одним из главных вызовов в современной химии и науке о материалах. Решение этой проблемы важно для создания «умных» материалов, демонстрирующих свойства, зависящие от внешних воздействий.

Синтез соединений с короткой внутримолекулярной водородной связью как предпосылкой реализации фотопереноса протона, представляет интерес в связи с тем, что фотоперенос протона приводит к сильному пространственному разделению НОМО и LUMO, что уменьшает энергетический зазор между синглетным состоянием S_1 и триплетным состоянием T_1 (E_{ST}). Небольшие значения E_{ST} (≤ 0.2 эВ или 19 кДж/моль) благоприятствуют реализации термически активированной замедленной флуоресценции ($T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$). Включение тяжёлого атома в состав соединения также способствует этому процессу. Несмотря на то, что фотоперенос протона способствует уменьшению значений E_{ST} , до наших исследований в литературе было лишь две попытки создать флуорофоры, демонстрирующие замедленную флуоресценцию на основе систем с фотопереносом протона [1,2]. Учитывая актуальность исследований в этом направлении, целью данной работы является исследование влияния координации молекул лигандов с короткой внутримолекулярной водородной связью к ионам металла.

4-(1*H*-Пиразол-1-ил)пиримидиновый остов оказался перспективным для решения этой задачи, поскольку наряду с «карманом» для бидентатно-циклической координации ионов металлов он имеет свободный, не задействованный в такой координации, атом азота в пиримидиновом цикле, который может выступать акцептором водородной связи. Введение 2-гидроксифенильной группы в положение 6 пиримидинового цикла позволило нам решить проблему синтеза комплексов, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь в структуре координированного лиганда.

Синтезированы производные пиримидина HL^1 , HL^2 и HL^3 (Рисунок 1), содержащие N,N-хелатообразующий фрагмент и короткую внутримолекулярную водородную связь O–H...N. Реакции хлорида цинка(II)

с лигандами HL^1 , HL^2 и HL^3 привели к получению комплексов $[Zn_2(HL^1)_2Cl_4]$, $[Zn(HL^2)Cl_2]$ и $[Zn(HL^3)Cl_2]$ (Рисунок 1). Молекулы лигандов в составе комплексов не депротонированы. По данным ЯМР-спектроскопии, подвижный атом Н находится около атома кислорода. По данным рентгеноструктурного анализа расстояния $O \cdots N$ в структурах соединений находятся в диапазоне 2.57 – 2.60 Å. Комплексы $[Zn(HL^2)Cl_2]$ и $[Zn(HL^3)Cl_2]$ имеют одноядерное строение, комплекс $[Zn_2(HL^1)_2Cl_4]$ – двухъядерное за счёт мостиковой функции двух хлорид-ионов. Причиной изменения структуры молекулы комплекса от двухъядерной к одноядерной при переходе от HL^1 к HL^2 и HL^3 является, по-видимому, влияние заместителей в положении 3 пиразольного цикла.

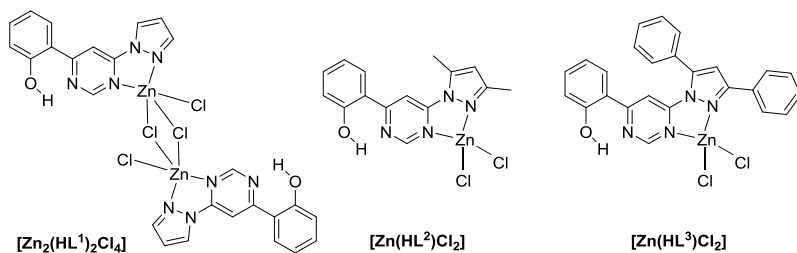


Рисунок 1 – Комплексы цинка(II) с производными 4-(1H-пиразол-1-ил) пиримидина

Исследования люминесцентных свойств полученных соединений показали, что координация молекул лигандов HL^1 , HL^2 и HL^3 , к иону Zn^{2+} привела к наблюдению эмиссии, зависящей от энергии возбуждения, что не имеет прецедентов для комплексов $Zn(II)$ с N-донорными лигандами. Это позволяет рассматривать эти комплексы как материалы, чувствительные к внешним воздействиям (stimuli-responsive materials), или «умные» материалы (smart materials). Детальные исследования кинетики люминесценции и квантовохимические расчёты указывают на быструю флуоресценцию, термически активированную замедленную флуоресценцию, фосфоресценцию и фотоперенос протона (енол-кето) в этих комплексах. Так, полоса эмиссии комплекса $[Zn(HL^2)Cl_2]$ при 565 нм связана с быстрой флуоресценцией $S_1 \rightarrow S_0$ и термически активированной замедленной флуоресценцией $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$, тогда как полоса эмиссии при 640 нм соответствует фосфоресценции $T_1 \rightarrow S_0$ [3]. Термически активированная замедленная флуоресценция $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ и фосфоресценция $T_1 \rightarrow S_0$ возбуждаются в диапазоне 240 – 530 нм, тогда как быстрая флуоресценция $S_1 \rightarrow S_0$ возбуждается светом гораздо более узкого спектрального диапазона 420 – 530 нм. Поэтому

возбуждение эмиссии в диапазоне длин волн 240 – 420 нм приводит к более высоколежащим возбуждённым состояниям, чем состояние S_1 [3].

Разработаны методы синтеза нового класса азолилазиновых лигандов, обеспечивающих возможность для реализации внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии благодаря коротким водородным связям $\text{OH}\cdots\text{N}$ – производных 1-гидроксиимидазола. В эту серию входят производные 1-гидрокси-2,4-ди(пиридин-2-ил)имидазола и 1-гидрокси-2-(пиридин-2-ил)-4-([2,2'-бипиридин]-6-ил)имидазола и 1-гидрокси-2-(хинолин-2-ил)-4-(пиридин-2-ил)имидазола. Синтезированы комплексы $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{HL}^6)\text{Cl}_2]$ (Рисунок 2). Данные рентгеноструктурного анализа указывают на хелатную координацию имидазольных лигандов и на образование короткой внутримолекулярной водородной связи $\text{OH}\cdots\text{N}$.

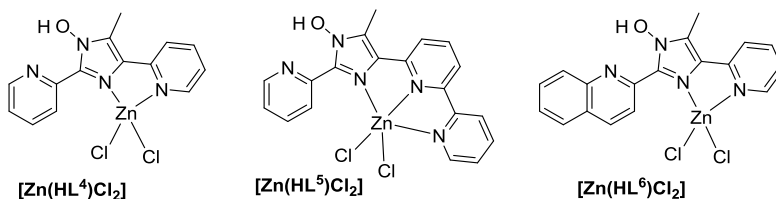


Рисунок 2 – Комплексы цинка(II) с производными 1-гидроксиимидазола

Подобно серии комплексов цинка(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина (Рисунок 1), комплексы с производными имидазола (Рисунок 2) также демонстрируют люминесценцию, зависящую от энергии возбуждающих квантов. Эмиссия в коротковолновой области спектра возбуждается низкоэнергетическими квантами, тогда как эмиссия в длинноволновой области – высокоэнергетическими.

Таким образом, в результате исследования получены первые представители принципиально нового класса люминесцирующих соединений – комплексов цинка(II) с N,N-хелатообразующими производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина и 1-гидроксиимидазола, имеющими короткую внутримолекулярную водородную связь $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ ($\text{O}\cdots\text{N} \approx 2.6 \text{ \AA}$) и демонстрирующих люминесцентный отклик на изменение длины волны возбуждающего света и изменение температуры, связанный с такими процессами, как термически активированная замедленная флуоресценция, внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и нарушение правила Каша, что открывает новые возможности для синтеза люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий.

Авторы благодарят сотрудников НИОХ СО РАН Е.Б. Николаенкову, А.Я. Тихонову и В.П. Кривопалова за синтез лигандов и сотрудника ИНХ СО РАН А.С. Берёзина за проведение фотофизических экспериментов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 18-43-540016 p_a.

Литература:

1. Park S., Kwon O.-H., Lee Y.-S., Jang D.-J., Park S.Y. Imidazole-Based Excited-State Intramolecular Proton-Transfer (ESIPT) Materials: Observation of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TDF). *Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 111. – P. 9649–9653.
2. Mamada M., Inada K., Komino T., Potscavage W.J., Nakanotani H., Adachi C. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Excited-State Intramolecular Proton Transfer System. *ACS Central Science*. – 2017. – Vol. 3. – P. 769–777.
3. Berezin A.S., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Bushuev M.B. Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton transfer system. *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – Vol. 24, iss. 49. – P. 12790–12795.

РАЗРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СЕПАРАЦИИ ВОДОРОДА

И.А. Мальбахова, А.И. Титков, А.П. Немудрый
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, malbakhova.inna@yandex.ru

В работе представлен метод получения никелевых микротрубчатых мембран для сепарации водорода. Синтез никелевых мембран осуществляется методом обратной фазовой инверсии с дальнейшим программируемым спеканием. Полученные мембраны исследовались комплексом физико-химических методов с целью определения оптимальной морфологии для осуществления очистки водорода.

In this paper the method for producing nickel microtubular membranes for hydrogen separation is presented. The synthesis of nickel membranes is carried out by the method of reverse phase inversion with further programmed sintering. The resulting membranes were studied by a complex of physicochemical methods to determine the optimal morphology for the purification of hydrogen.

В настоящее время активно ведется разработка альтернативных областей энергетики. Ведущее место в списке направлений альтернативных методов получения энергии занимает водородная энергетика. Одним из необходимых условий для развития водородной энергетики является разработка дешевого метода синтеза сверхчистого водорода, ввиду жестких ограничений на примеси. Существует три основных метода сепарации водорода от газовых примесей: адсорбция с переменным давлением, криогенная дистилляция и мембранное разделение [1]. Первые два метода очистки требуют больших энергозатрат и не обеспечивают требуемую степень чистоты водорода. Поэтому, на сегодняшний день, активно ведутся разработки мембранных технологий сепарации водорода из смесей газа.

Наиболее распространенным типом мембран для очистки водорода является палладиевая мембрана. Палладий обладает самыми большими водородными потоками и водородной проницаемостью среди металлов. Кроме того, он является катализатором конверсии метана, основного процесса производства водорода. Однако ряд существенных недостатков ограничивает применение палладиевых мембран в крупнопромышленном производстве. Палладий является дорогим металлом, легко отравляется оксидом углерода (II) и сероводородом, к тому же сильно охрупчивается в среде водорода. Кроме того, палладиевые мембраны устойчивы при температуре ниже 600 °C, тогда как первая стадия паровой конверсии проводится при температуре 800 °C [2].

Ввиду вышеуказанных недостатков водородселективных мембран на основе палладия, ведутся разработки по созданию мембран на основе других металлов. Одним из наиболее перспективных материалов для водородселективных мембран является никель. К преимуществам мембран на основе никеля относятся низкая стоимость и высокая устойчивость к отравляющим веществам. Кроме того, никель также является катализатором парового риформинга метана. Однако водородная проницаемость никеля ниже, чем у палладия при аналогичных рабочих температурах. Одним из способов увеличения водородного потока для мембран является формирование геометрии мембраны по типу «полое волокно». Данная геометрия обеспечивает высокое значение отношения поверхность/объем, что в свою очередь увеличивает площадь массообмена и, следовательно, величину потока [3]. Последние публикации 2018-2019-х годов показывают, что такой подход позволяет увеличить значение водородных потоков на 2-3 порядка в сравнении с планарными никелевыми мембранами [3,4]. Однако ввиду новизны данного направления мало изучено влияние условий синтеза никелевых мембран на их морфологию, а, следовательно, и эксплуатационные характеристики.

Таким образом, разработка микротрубчатых мембран для очистки водорода на основе никеля является актуальной задачей.

В данной работе никелевые мембраны получают следующим образом. Методом фазовой инверсии изготавливаются микротрубчатые полые мембраны из оксида никеля. Для этого предварительно измельченный порошок оксида никеля ($D_{50}=1,1$ мкм) смешивают с полисульфоном и N-метилпирролидоном в массовом соотношении 9:4:1. Получаемые заготовки из оксида никеля отжигают для удаления органической компоненты. Отжиг заготовок осуществлялся как непосредственно в реакторе для восстановления, так и предварительно в муфельной печи при температуре 1400 °С в течение 5 часов. Полученные заготовки из оксида никеля помещают в трубчатую печь и восстанавливают в токе водорода для создания никелевой мембраны.

Полученные никелевые мембраны исследовались комплексом физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, исследование на газоплотность с пенетрантом. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что весь оксид никеля в мембране восстанавливается при температуре от 600 °С и выше (нагрев в течение 1 часа). Таким образом, целесообразно проводить синтез никелевых мембран при данных температурах.

Отожженные при 1400 °С образцы были в дальнейшем восстановлены при температуре 600, 800, 1000 и 1100 °С (скорость нагрева 350 °С/час) в течение 1, 2 и 3 часов. Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что при данных условиях микротрубчатые остаются пористыми. Данные результаты подтверждаются также проведением теста на газоплотность с пенетрантом. В аналогичных условиях синтеза были восстановлены заготовки из оксида никеля, которые отжигались непосредственно в реакторе при температуре 600 °С. Результаты СЭМ показали уменьшение пористости по сравнению с аналогичными мембранами, отожженными при 1400 °С, однако тест на газоплотность показал, что данные образцы также являются негазоплотными. Таким образом, была выбрана стратегия медленного нагрева с целью минимизации агрегации частиц оксида никеля (и, следовательно, минимизации размера пор) с уменьшением скорости нагрева от 350 °С/час до 75 °С/час. Результаты теста на проницаемость подтвердили, что синтезированный при 1100 °С со скоростью нагрева 75 °С/час образец является газоплотным и, следовательно, может использоваться в качестве водородселективной мембраны.

Литература:

1. Ockwig N.W., Nenoff T.M. Membranes for Hydrogen Separation // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – P. 4078-4110.
2. Phair J.W., Donelson R. Developments and Design of Novel (Non-Palladium-Based) Metal Membranes for Hydrogen Separation // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V.45. – №16. – P. 5657-5674.
3. Nickel hollow fiber membranes for hydrogen separation from reformate gases and water gas shift reactions operated at high temperatures // Wanga M., Zhoua Y., Tana X., Gaob J., Liuc S. // Journal of Membrane Science Volume. – 2019. – V. 575. – P. 89-97.
4. Design of Metallic Nickel Hollow Fiber Membrane Modules for Pure Hydrogen Separation // Li Y., Zhang M., Chu Y., Tan X., Gao J., Wang S., Liu S. // Separations AICHE Journal. – 2018. – V.64. – №1. – P.1-37.

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТУЛИНА С ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

^{1,3}**А.В. Михайловская, ³С.А. Мызь,**

²**С.А. Кузнецова, ³Т.П. Шахтшнейдер**

¹**Новосибирский государственный университет,**

²**Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск,**

³**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, mihailovskaya.a@list.ru**

Методом механической обработки с добавлением небольших количеств растворителей получены смешанные кристаллы бетулина с терефталевой кислотой.

The co-crystals of betulin with tereftalic acid were prepared by mechanical processing with the addition of small amounts of solvents.

Бетулин (3β, 28-дигидрокси-20(29)-лупен) (Рисунок 1, а) – пентациклический тритерпеновый спирт C₃₀H₅₀O₂ лупанового ряда, получаемый из коры берёзы, проявляет различные виды фармакологической активности, включая противовирусную, противораковую, антибактериальную, противовоспалительную и анти-Вич [1,2]. Основной проблемой, возникающей при разработке лекарственных форм, является низкая растворимость бетулина в водной среде, что снижает его биодоступность.

Получение со-кристаллов, многокомпонентных материалов активного фармацевтического ингредиента (АФИ) с нетоксичными молекулами-партнерами, привлекает интерес в фармации в качестве способа изменения физико-химических свойств АФИ, таких как улучшение рас-

творимости, повышение стабильности, улучшение поведения при прес-совании и хранении и т. д. [3,4].

Механохимический метод с добавлением небольшого количества растворителя среди прочих методов получения смешанных кристаллов пользуется наибольшей популярностью, благодаря тому, что можно быстро обнаружить принципиальную возможность существования смешанных кристаллов в каждом конкретном случае, перебрав при этом несколько соформеров и соотношений реагентов для одного АФИ.

Целью данной работы является получение смешанных кристаллов бетулина с терефталевой кислотой с помощью механохимических методов.

Терефталевая кислота (Рисунок 1, б) - двухосновная ароматическая карбоновая кислота, широко используемая в промышленности, в том числе в фармации для получения со-кристаллов различных АФИ.

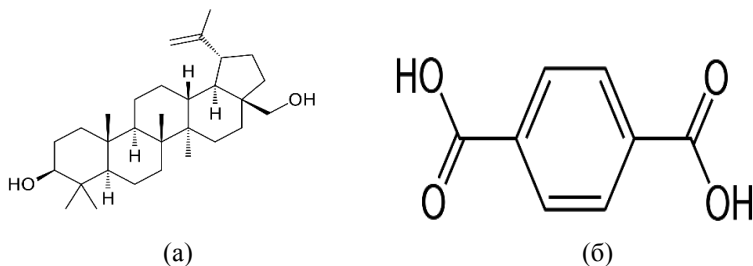


Рисунок 1—Молекулярные структуры бетулина (а), терефталевой кислоты (б)

В работе использовали бетулин, полученный в ИХХТ СО РАН (Красноярск) по оригинальной технологии [5]. В качестве второго компонента (соформера) для со-кристалла была использована терефталевая кислота (Sigma-Aldrich, USA) без дополнительной очистки.

Механическую обработку проводили в мельнице SPEX 8000 (CertiPrep Inc., США) в стальном барабане объёмом 60 мл, используя стальные шары диаметром 6 мм. Масса образца составляла 1 г, отношение массы навески к массе шаровой загрузки - 1:15. Нагрузка на шар – 8–10 г. Смеси бетулина с кислотой обрабатывали сначала без растворителя в течение 5 мин, затем добавляли растворитель в количестве 1 мл и продолжали обработку ещё 10 мин. Исследование полученных комплексов проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и термического анализа. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8-ADVANCE (Bruker), излучение CuK α . ИК-спектры в диапазоне частот 4000 – 580 см⁻¹ регистрировали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на Фурье ИК-

спектрометре Digilab Excalibur 3100 (США) без прессования образцов. Термогравиметрические измерения (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) были выполнены на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия).

Для исследования возможности получения смешанных кристаллов бетулина из раствора были проведены эксперименты по получению кристаллов путем высаливания. Физические смеси бетулина с дикарбоновыми кислотами растворяли в диоксане до насыщения раствора. Объем диоксана составлял 5 мл. Массы физических смесей: бетулин-глицин (1:1) – 81 мг; бетулин-адипиновая кислота (1:1) – 93 мг; бетулин-терефталевая кислота (2:1) – 83 мг; бетулин-субериновая кислота (1:1) – 97 мг; бетулин-янтарная кислота (1:1) – 88 мг. К полученным растворам прикапывали дистиллированную воду, и растворы оставляли для медленного испарения растворителя. Образующиеся кристаллы представляли собой не смешанные кристаллы, а кристаллогидрат бетулина.

На рентгеновских дифрактограммах (Рисунок 2) смесей бетулина с терефталевой кислотой, механически обработанных в присутствии небольших количеств растворителя (ацетон, изопропанол), исчезают рефлексы исходных соединений и появляются новые рефлексы, что говорит о том, что образуется новый кристаллический материал. В случае с диоксаном в качестве растворителя изменения отсутствуют.

Изменения в ИК-спектрах (Рисунок 3) свидетельствуют о том, что между молекулами бетулина и терефталевой кислотой происходит взаимодействие, а именно: гидроксильная группа бетулина образует межмолекулярную водородную связь с карбоксильной группой кислоты.

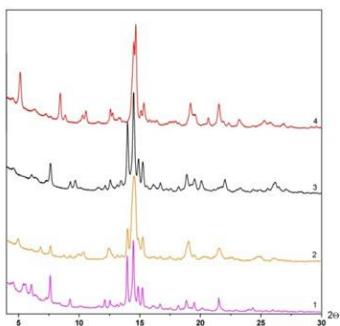


Рисунок 2 – Дифрактограммы бетулина (1), механически обработанных смесей бетулина с терефталевой кислотой (2:1) в присутствии ацетона (2), диоксана (3) и изопропанола (4)

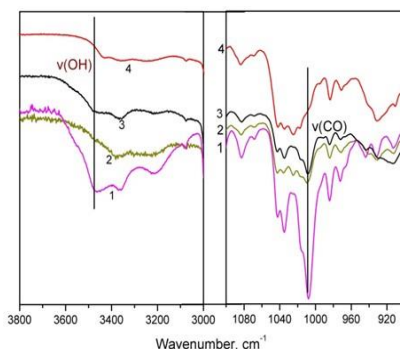


Рисунок 3 – ИК-спектры бетулина (1), механически обработанных смесей бетулина с терефталевой кислотой (2:1) в присутствии ацетона (2), диоксана (3) и изопропанола (4)

Исследование методом термического анализа показало, что кривые ДСК для физической смеси и мехактивированной в присутствии изопропанола смеси бетулин-терефталевая кислота 2:1 (Рисунок 4) были различными, подтверждая взаимодействие компонентов при мехактивации. На ДСК-кривых отсутствовали экзотермические пики кристаллизации, что свидетельствует о том, что измельченный продукт не содержал аморфную фазу. Эндотермические пики при температурах около 100 °С были связаны с высвобождением молекул воды, что указывает на образование гидрата со-кристалла.

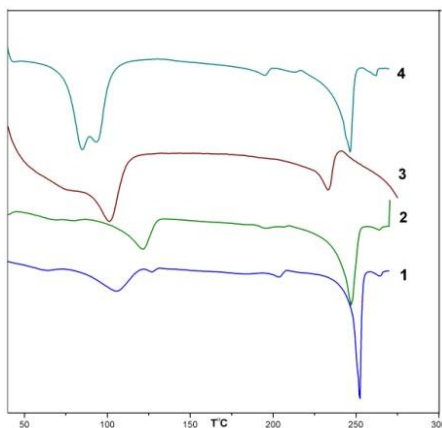


Рисунок 4 – ДСК кривые исходного бетулина (1), физической (2) смеси бетулин-терефталевая кислота (2:1), мехактивированных смесей бетулин-терефталевая кислота (2:1) с добавлением диоксана (3) и изопропанола (4)

При исследовании динамики растворения обработанных смесей показано, что скорость перехода в раствор бетулина из смешанного кристалла возрастает по сравнению с исходным бетулином.

Литература:

1. Screening and characterisation of antimicrobial properties of semisynthetic betulin derivatives / S. Haque, D.A. Nawrot, S. Alakurti, L. Ghemtio, J. Yli-Kauhahuoma, P. Tammela // PLoS ONE. – 2014. Vol. 9, iss. 7. – e102696/ doi:10.1371/ journal.pone.0102696.
2. Comprehensive review on betulin as a potent anticancer agent / S.K. Król, M. Kielbus, A. Rivero-Müller, A. Stepulak // BioMed Research International. – 2015. Vol. 2015. Article number 584189.

3. Pharmaceutical cocrystals: An overview / N. Qiao, M. Li, W. Schlindwein, N. Malek, A. Davies, G. Trappitt // Intern. J. Pharm. – 2011. Vol. 419, Issue 1-2, P. 1-11.

4. Pharmaceutical solvates, hydrates and amorphous forms: A special emphasis on cocrystals / A.M. Healy, Z.A. Worku, D. Kumar, A.M. Madi // Adv Drug Deliv Rev 117:25-46.

5. Патент 2264411 С1 Российская Федерация. Способ получения бетулина / С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, А.Г. Михайлов, В.А. Левданский. – 2004122661/04; заявл. 23.07.2004, опубл. 20.11.2005, Бюлл. 32.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ПОКРЫТИЯХ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ

Е.А. Мозгунова, Ф.В. Светлов, Е.М.Турло

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: stibium96@mail.ru**

Повышение износостойкости материалов является актуальной задачей современной нефтедобывающей промышленности. Эффективным решением данной задачи представляется получение боросодержащих покрытий на поверхностях хромоникелевых сталей. Применение технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки позволяет сформировать боросодержащие покрытия толщиной до 3 мм с высокими значениями износостойкости и коррозионной стойкости. Однако состав полученных покрытий малоизучен, поэтому интересным является определение влияния тока наплавки на содержание боридов в покрытии. Целью данной работы является определение массового содержания бора в покрытиях, сформированных на стали 12Х18Н9Т.

Improving the wear resistance of materials is an important objective of oil producing industry. An effective methods of solving the wear resistance problem is to obtain boron-doped coatings on the surfaces of nickel chromium steels. The approach based on non-vacuum electron beam cladding of powder mixtures on steel workpiece surfaces may be used for surface hardening of machine parts. The coatings thickness made up about 3 mm. However, the composition of such coatings is under-explored studied. Also interesting is the determination of the surfacing current on the boride content in the coating. The aim of this work is to determine the mass content of boron in coatings formed on steel 12Х18Н9Т.

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых смесей проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН на промышленном ускорителе электронов модели ЭЛВ-6. В качестве основного материала использовали пластины из стали 12Х18Н9Т размером 100х50х10 мм. Обработка осуществлялась в сканирующем

режиме по следующим параметрам: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность 100 кВт; частота сканирования 5 Гц; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с; ток пучка 22-24 мА; масса упрочняющего порошка на единицу площади – 0,33 г/см². В процессе обработки порошковая смесь, состоящая из аморфного бора, железа и флюса, равномерно распределялась по поверхности основного материала.

Определение бора производилось методом потенциометрического титрования в соответствии с ГОСТ 12360-82. Навеску растворяли в соляной кислоте при температуре 100 °С, после чего приливали раствор гидроокиси натрия с концентрацией 5 моль/л до начала выпадения гидроксидов. Осадок растворяли соляной кислотой, далее приливали 30 мл раствора хлорида бария и 15 мл раствора гидроксида натрия. Часть раствора отфильтровывали, к фильтрату приливали раствор соляной кислоты до изменения окраски индикатора метилового оранжевого, затем прибавляли раствор трилона Б и кипятили 5 минут.

рН раствора доводили до 6,9 с помощью 0,1 М раствора гидроксида натрия, после чего добавляли 1 г маннита и проводили титрование раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л до исходного значения рН.

Анализируемые покрытия были сформированы при разных значениях тока наплавки, что повлияло на их толщину. По результатам титрования было определено, что содержание бора в покрытии, наплавленном при токе 22 мА и имеющем толщину 2,5 мм, составляет 4,0%; при токе 23 мА и толщине 2,7 мм – 4,1%; при токе 24 мА и толщине 3 мм – 4,3 %.

Таким образом, вневакуумная электронно-лучевая наплавка позволяет получить износостойкие покрытия толщиной до 3 мм. Наблюдается прямая зависимость содержания бора от тока наплавки. В дальнейшем планируется исследовать полученные покрытия другими методами анализа, а также провести их испытание на коррозионную стойкость в условиях, моделирующих условия дальнейшей эксплуатации.

Работа проведена в рамках Тематического плана НГТУ, проект № ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. *Дмитриев А.Ю.* Основы технологии бурения скважин: учебное пособие. // Томск: Изд-во ТПУ, 2008. - 216 с.
2. Surface hardening of steels with carbon by non-vacuum electron-beam processing // Bataev I.A., Golkovskii M.G., Bataev A.A., Losinskaya A.A., Dostovalov R.A., Popelyukh A.I., Drobyaz E.A. – Surface & Coatings Tech-

ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ИЗ НИТРАТНО-СЕРНОКИСЛЫХ ДЕСОРБАТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРА

К.А. Наливайко, А.М. Муравлева, А.П. Филатенкова
ФГОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, k.a.nalivaiko@urfu.ru

Исследован процесс осаждения концентратов урана из нитратно-сернокислых десорбатов с повышенным содержанием Cl^- -ионов ($7,5 \text{ г/дм}^3$) при использовании в качестве осадителей 25% водного раствора аммиака, пероксида водорода и растворов углеаммонийной соли – смесь карбоната и бикарбоната аммония. Установлено, что концентраты, полученные при осаждении аммиаком и комбинированным методом, содержат 0,05 % хлора (от массы урана). Содержание хлора в образцах концентратов, полученных при осаждении пероксидом водорода, не превышает 0,02% от массы урана. Все полученные концентраты по содержанию галогенов удовлетворяют требованиям международного стандарта ASTM C967-13.

The process of uranium precipitation from nitrate-sulfate desorbates with high content of Cl^- - ions (7.5 g L^{-1}) using 25% aqueous solution of ammonia and hydrogen peroxide and solution of ammonium carbonate/bicarbonate mixture (ACBM) as precipitators was studied. It was found that the concentrates obtained by precipitation with ammonia and the combined method contain 0.05% chlorine (by weight of uranium). The chlorine content in samples of concentrates obtained by precipitation with hydrogen peroxide does not exceed 0.02% by weight of uranium. Sum halogens content meets the requirements of the international standard ASTM C967-13 for all uranium concentrate samples.

Скважинное подземное выщелачивание (СПВ) является одним из методов добычи урана на российских предприятиях. Увеличивающийся спрос мирового рынка на уран ставит необходимость наращивания объемов добычи металла, в том числе за счет разработки новых месторождений. Минералогический состав рудоносных горизонтов месторождений Зауральского урановорудного района, подготавливаемых к началу разработки методом скважинного подземного выщелачивания, характеризуется повышенной минерализацией. В частности, ожидается присутствие хлорид-ионов в продуктивных растворах СПВ урана (до 9 г/дм^3). Это требует совершенствования существующих технологий переработки продуктивных растворов (ПР). Повышенное содержание Cl^- - ионов, в результате конкурентной сорбции, приводит к снижению производи-

тельности установки по извлечению урана из ПР методом ионного обмена.

Ранее было установлено, что для эффективной переработки продуктивных растворов СПВ урана методом ионного обмена возможно использование сильноосновного анионита ВРАЕ [1]. Установлено, что хлорид-ионы в большом количестве извлекаются анионитом ВРАЕ из продуктивных растворов, что неизбежно приводит к поступлению Cl^- в десорбаты урана. По результатам исследования десорбции урана нитратно-серноокислыми растворами из фазы насыщенного анионита ВРАЕ, товарные десорбаты (ТД) содержат до $7,5 \text{ г/дм}^3$ Cl^- - ионов [1].

Готовым продуктом (ГП) уранодобывающих предприятий является концентрат урана, получаемый в результате нейтрализации товарных десорбатов. В процессе осаждения урана из ТД, содержащих $7,5 \text{ г Cl}^-/\text{дм}^3$, существует вероятность загрязнения ГП хлором. Элементный состав получаемого на предприятиях готового продукта регламентируется международным стандартом ASTM C967-13, согласно которому сумма галогенов в концентрате не должна превышать 0,05% от массы урана (лимит, не предполагающий начисления пени) [2].

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в определении содержания хлорид – ионов в концентратах урана, полученных из нитратно-серноокислых десорбатов различными методами.

Осаждение урана вели из десорбатов, содержащих $25\text{--}28 \text{ г/дм}^3$ - U; $15\text{--}20 \text{ г/дм}^3$ - H_2SO_4 ; $55\text{--}60 \text{ г/дм}^3$ - NO_3^- ; $7,2\text{--}7,5 \text{ г/дм}^3$ - Cl^- .

Нейтрализацию десорбатов комбинированным методом осуществляли в две стадии. На первой ступени ТД нейтрализовали 25 % водным раствором аммиака до pH 4,0. На второй стадии ТР нейтрализацию вели до значения pH 6,7–6,8 раствором углеаммонийной соли (УАС) с концентрацией 180 г/дм^3 при непрерывной продувке пульпы потоком воздуха. Температура процесса осаждения составила $45\text{--}50^\circ\text{C}$.

Осаждение урана аммиаком проводили при одновременной подаче десорбата и реагента-осадителя в реактор при постоянном значении pH 7,0 и температуре $45\text{--}50^\circ\text{C}$.

Получение концентрата в виде пероксида урана вели посредством одновременной подачи ТД и 30 % раствора пероксида водорода в реактор при постоянном значении pH 3,0. Температура процесса составила $45\text{--}50^\circ\text{C}$.

Суспензии концентратов фильтровали при помощи Нутч-фильтра, отмывали от маточного раствора дистиллированной водой, сушили при постоянной температуре 120°C , диспергировали и направляли на рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) для определения содержания хлора с полученных образцах концентратов. Содержание урана и фтора опре-

деляли методом ICP-MS. Результаты количественного элементного анализа концентратов урана представлены в таблице.

Таблица 1 – Содержание урана и галогенов в концентратах

Осадитель	Массовая доля U, %	Доля от массы U, %	
		Cl	F
Аммиак	72,4	0,05	<0,001
Аммиак+УАС	70,3	0,05	<0,001
Пероксид водорода	65,6	0,02	<0,001

Согласно результатам эксперимента, содержание Cl^- ионов в образцах концентратов, полученных посредством осаждения аммиаком и комбинированным методом, находится на уровне 0,05% от массы урана. Содержание F^- - ионов во всех образцах концентратов ничтожно мало и находится ниже предела обнаружения используемого метода анализа. В образце концентрата, полученного при осаждении пероксидом водорода, содержание Cl^- ионов составило всего 0,02% от массы урана.

Образцы концентрата урана, полученные при осаждении аммиаком и комбинированным методом, по содержанию хлора удовлетворяет требованию международного стандарта ASTM C967-13, однако, учитывая малые содержания F, возможно превышение лимита, не предполагающего начисления пени (0,05 %). Однако, данные образцы по содержанию хлора и фтора удовлетворяют лимиту, не предполагающему отклонение материала (0,1 %). Содержание галогенов в образцах пероксида урана не превышают лимит, не предполагающий начисление пени.

Таким образом, при ведении осаждения из нитратно-сернокислых десорбатов с повышенным содержанием хлорид-ионов возможно получение концентратов урана, удовлетворяющих требованиям ASTM C967-13.

Литература:

1. Сорбция урана и хлорид-ионов из продуктивных растворов подземного выщелачивания / А.М. Муравлева, С.М. Титова, О.В. Яковлева, С.Ю. Скрипченко, А.Л. Смирнов // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019. Тезисы докладов. – 2019.– С. 604-605.
2. ASTM C967-13 Standard Specification for Uranium Ore Concentrate // ASTM International, West Conshohocken, 2013. – 3 p.

РОЛЬ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ГРАФИТА

¹О.В. Никитёнок, ²О.В. Нецкина, ¹А.Г. Баннов

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

г. Новосибирск, e-mail: on_l8g101@mail.ru

В работе проводили исследование влияния количества пероксида водорода на свойства оксидов графита. Полученные образцы исследовались с помощью рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и титрования по методу Бозма.

The effect of the amount of hydrogen peroxide on the properties of graphite oxides was studied. The obtained samples were studied using X-ray phase analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, infrared spectroscopy and Boehm titration.

В настоящее время исследование свойств различных углеродных материалов является одним из самых интересных направлений в науке по всему миру и в том числе в России. Благодаря своим уникальным сочетаниям физических и химических свойств особый интерес вызывают графитоподобные материалы, к числу которых можно отнести оксид графита.

Оксид графита (ОГ) представляет собой материал слоистой структуры, состоящий из окисленных графеновых слоев, который обладает значительной гидрофильностью, благодаря высокому содержанию функциональных групп [1]. Функциональные группы в составе ОГ находятся поверхностной форме и значительное количество воды находится в интеркалированной форме между графеновыми слоями. Помимо этого, ОГ имеет ряд важных преимуществ, которые привлекают внимание для дальнейшего изучения и применения данного материала:

1. Электронные свойства, которые могут переводить материал из проводника в полупроводник и даже диэлектрик;
2. Легко диспергируется в воде и органических растворителях;
3. Способен расширяться при нагреве с образованием пористого восстановленного оксида графита.

При производстве оксида графита на качество и свойства получаемого продукта влияют многие факторы, в том числе используемые реагенты, температура реакции, предварительная обработка исходного материала и время выдержки реакционной смеси. Таким образом, варьируя параметры процесса, можно получать ОГ с различными свойствами. Так как не известны чёткие взаимосвязи между параметрами проведе-

ния процесса и свойствами получаемого продукта, исследования таких закономерностей обладает несомненной актуальностью.

На сегодняшний день существует несколько основных методов получения оксида графита: метод Броди [2], метод Штауденмайера [3], метод Хоффмана [4] и метод Хаммерса [5]. Последний метод наиболее часто используется для синтеза и имеет множество модификаций.

Основной целью работы являлось получение и исследование образцов оксида графита, обладающих различной концентрацией кислородсодержащих функциональных групп, за счет изменения количества пероксида водорода, вводимого в результате синтеза с использованием модифицированного метода Хаммерса.

Была проведена серия синтезов ОГ с использованием модифицированного метода Хаммерса [5]. Преимущества метода заключаются в относительно быстром проведении синтеза (около 2 ч вместо нескольких дней) и невысокой температуре (не выше 45°C), что позволяет назвать данный метод наиболее эффективным и простым в реализации. Высококачественный искусственный графит смешивали с нитратом натрия, перманганатом калия и серной кислотой, смесь выдерживали определенное время и заливали в лёд, с последующим добавлением пероксида водорода в различных количествах. Полученную смесь промывали, фильтровали и высушивали в течение 16 ч при 80°C.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа. Поверхность образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии в сопряжении с анализом химического состава поверхности методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Определение кислотности углеродных материалов и содержания функциональных групп в объеме образцов проводилось с использованием рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования по методу Бозма.

В результате исследований было установлено, что в полученных образцах в незначительных количествах присутствует фаза графита, что отражается на 002 рефлексах спектров порошковой дифракции. Содержание кислорода и других функциональных групп зависит от условий проведения синтеза. Прирост массы полученных образцов оксида графита по отношению к чистому графиту в процентном соотношении варьируется от 38,5% до 69,8%, что говорит об образовании значительного количества кислородсодержащих групп (C–O, C=O, C(O)O). Кроме того, отношение C:O также изменялось в зависимости от исходных параметров синтеза, в результате чего можно сделать вывод о связи количества взятых реагентов и степени окис-

ленности образцов. С помощью методов РФЭС и ЭДС доказано, что существует некоторое оптимальное количество пероксида водорода, необходимого для синтеза оксида графита, изменение которого значительно снижает окисленность продукта.

Благодаря своей биосовместимости оксид графита широко применяется в области биотехнологии, биоинженерии, для доставки лекарств [6], визуализации клеток и биосенсоров [7]. Кроме того, из-за наличия кислородсодержащих функциональных групп низкая электропроводность оксида графита делает его перспективным материалом для уменьшения проблемы электрических коротких замыканий. Оптимизация способов синтеза оксида графита позволит в многом получать материал с улучшенными характеристиками с меньшими затратами энергии и реагентов.

Литература:

1. *Buchsteiner A.* Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 22328-22338.
2. *Brodie B.C.* On the atomic weight of graphite // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.* – 1859. – Vol. 149. – P. 249-259.
3. *Staudenmaier L.* Verfahren zur darstellung der graphitsäure – *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* – 1898. – Vol. 31. – P 1481-1487.
4. *Hofmann U.* Über die saurenatur und die methylierung von graphitoxyd – *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* – 1939. – Vol. 72 – P. 754-771.
5. *Баннов А.Г.* Синтез и исследование свойств оксида графита и терморасширенного графита // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2014. – № 2 (50). – С. 166–173.
6. *Ekiz O.O.* Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide – *ACS Nano.* – 2011. – Vol. 5 (4). – P. 2475-2482.
7. *Chiu N-F.* Carboxyl-functionalized graphene oxide composites as SPR biosensors with enhanced sensitivity for immunoaffinity detection // *Biosensor and Bioelectronics.* – 2016. – Vol. 89. – P. 370-376.

РАЗРАБОТКА ДЕШЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ БОРГИДРИДА НАТРИЯ

^{1,2}П.П. Повелицын, ²О.В. Нецкина

¹Новосибирский государственный университет,

²Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: povelitsynpavel@yandex.ru

Были изучены таблетированные источники водорода на основе боргидрида натрия и катализаторов, содержащих кобальт и никель. Было установлено, что скорость газогенерации зависит от состава катализатора и условий приготовления таблеток. Было показано, что более дешевый никелевый катализатор имеет меньшую активность, чем кобальтовый и при их термической обработке эти различия усиливаются. Нанесение соединения кобальта на поверхность прокаленного никелевого катализатора и восстановление боргидридом натрия в этаноле обеспечило существенный рост скорости газогенерации.

Solid-state hydrogen sources based on sodium borohydride and catalysts containing cobalt and nickel were studied. It was found that the gas generation rate depends on a catalyst composition and conditions of tablet preparation. It was shown that the cheaper nickel catalyst is less active than cobalt. These differences are amplified when the catalysts are heat treated. The gas generation rate was increased due to a deposition of a cobalt compound on the surface of calcined nickel catalyst and its reduction by sodium borohydride in ethanol medium.

Исчерпание традиционных источников энергии и переход на «CO₂-free» топливо стимулирует развитие альтернативной энергетики, которая включает процессы получения энергии от солнца, ветра, а также гидроресурсов (рек, приливов-отливов, волн). Однако эти источники энергии носят периодический характер, и для сглаживания циклического режима генерации энергии требуется разработка способов её аккумуляирования. На сегодняшний день основным направлением перехода к безуглеродным энергоносителям является аккумуляирование энергии в водородном цикле [1], на первой стадии которого получают водород. Образующийся газ имеет чрезвычайно низкую плотность. Для увеличения водородной ёмкости необходимо его компримировать, сжижать, адсорбировать на различных материалах (цеолиты, угли, MOF и др.) или переводить в химически связанное состояние. Среди химических соединений гидриды не имеют конкурентов по массовому и объёмному содержанию водорода (NaBH₄ – 10,5 мас%, NH₃BH₃ – 19,6 мас%), а их взаимодействие с водой позволяет получать в 2 раза больше водорода при температурах окружающей среды в присутствии катализаторов.

На сегодняшний день основные исследования сосредоточены на каталитическом гидролизе боргидрида натрия в присутствии дешёвых

катализаторов, содержащих металлы подгруппы железа [2]. Следует отметить, что активный компонент этих катализаторов формируется под действием боргидрида натрия в реакционной среде, поэтому не требуется их предварительное восстановление. При этом образуется активная фаза – низкотемпературный борид кобальта, который катализирует гидролиз боргидрида натрия.

В данной работе был изучен процесс получения водорода при взаимодействии воды с таблетированной смесью боргидрида натрия и каталитической добавки.

Было установлено, что уже на стадии прессования смеси боргидрида натрия и гидрата хлорида кобальта наблюдается восстановление металла под действием кристаллического гидрида, т.к. окраска меняется со светло-розового на серый. При увеличении давления прессования водородгенирующей композиции возрастает скорость генерации водорода. Полученная закономерность обусловлена большей степенью твердофазного взаимодействия гидрида и соли с повышением давления.

Был изучен процесс генерации водорода при добавлении в твердофазную водородгенирующую композицию гидрата хлорида кобальта с различным содержанием воды за счет термической обработки. Согласно полученным данным, чем выше степень дегидратации соли, тем больше скорость реакции. Эта тенденция сохраняется даже при расчёте каталитической активности на грамм металла. По данным ЭСДО, при термической обработке молекулы воды замещаются на хлорид-ионы в первой координационной сфере кобальта [3]. По-видимому, ослабление электростатического поля лиганда в ближайшем окружении металла обеспечивает быстрое формирование каталитически активной фазы, для которой характерна более высокая активность в процессе гидролиза боргидрида натрия.

Несмотря на многочисленные исследования кобальтсодержащих катализаторов, их стоимость выросла в три раза за последние 3 года, т.к. этот металл все более востребован в производстве литий-ионных аккумуляторов. На данный момент кобальт в 6 раз дороже никеля, который выступает альтернативным катализатором гидролиза боргидрида натрия. Было проведено сравнение кинетических закономерностей гидролиза боргидрида натрия в присутствии кобальтовых и никелевых катализаторов. Было отмечено, что активность никелевого катализатора почти в 2 раза меньше, чем кобальтового. Анализ кинетических данных с использованием метода Вант-Гоффа показал, что порядок реакции меньше 1, т.е. наблюдается слабая зависимость скорости генерации водорода от концентрации боргидрида натрия. Вероятной причиной является ограниченное количество активных центров катализатора, доступ-

ных для адсорбции боргидрид-аниона. Учитывая, что адсорбция боргидрид-аниона (BH_4^-) носит монослойный характер, было использовано уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда для определения константы адсорбции BH_4^- на поверхности катализатора. Согласно полученным результатам, константа адсорбции для никелевого катализатора имеет в три раза меньшее значение, чем для кобальтового катализатора. Было продемонстрировано, что добавление кобальта к никелевому катализатору увеличивает скорость реакции. Прежде всего, за счёт увеличения адсорбции на каталитически активной поверхности.

Термическая обработка восстановленного никелевого катализатора в атмосфере аргона при 500 °С привела к резкому снижению скорости газогенерации из водного раствора боргидрида натрия. По данным ПЭМ причина состоит в укрупнении и объединении частиц внутри кислородсодержащей оболочки, толщина которой намного больше, чем у частиц непрокалённого катализатора. Таким образом, активный компонент становится недоступным для реагентов. Следует отметить, что прокалённый никелевый катализатор имеет более выраженные магнитные свойства, чем высушенные при 70°С. Об этом свидетельствует на порядок более высокая общая интегральная интенсивность спектра ферромагнитного резонанса для прокалённого образца по сравнению с непрокалённым образцом. Это создаёт благоприятные предпосылки для извлечения катализатора из реакционной среды с помощью постоянного магнита. Однако необходимо повысить активность прокалённых никелевых систем. Для этой цели была удалена кислородсодержащая оболочка с поверхности прокалённого никелевого катализатора с помощью раствора соляной кислоты и нанесены соединения кобальта. Наиболее высокая активность была достигнута при восстановлении катализатора боргидридом натрия в этаноле. При этом катализатор продемонстрировал более высокую активность не только по сравнению с прокалённым никелевым катализатором (13 раз), но и с исходным катализатором (в 2 раза). Таким образом, был предложен новый подход к повышению активности прокалённых никелевых катализаторов с выраженными ферромагнитными свойствами, которые позволяют легко извлекать их из отработанной реакционной среды с помощью магнита для дальнейшей регенерации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00599.

Литература:

1. Matos C.R., Carneiro J.F., Silva P.P. Overview of Large-Scale Underground Energy Storage Technologies for Integration of Renewable Ener-

gies and Criteria for Reservoir Identification // Journal of Energy Storage. – 2019. – V. 21. – P. 241-258.

2. Cobalt, a reactive metal in releasing hydrogen from sodium borohydride by hydrolysis: A short review and a research perspective / Demirci U.B., Akdim O., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. // Science China Chemistry. – V. 53. – P. 1870-1879.

3. A.B.P. Lever Inorganic electronic spectroscopy Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo. Elsevier. 1984.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЬ-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

^{1,2,3}**М.В. Попов, ²А.Е. Брестер**

¹**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,**

²**Новосибирский государственный технический университет,**

³**Российский химико-технологический университет**

имени Д.И. Менделеева,

г. Москва, e-mail: popovmaxvik@gmail.com

Представлены результаты экспериментального исследования влияния таких параметров процесса как температура и давление на конверсию метана на никель-медном катализаторе. Показано, что повышение давления позволяет расширить температурный диапазон процесса без снижения суммарного выхода чистого водорода.

The paper presents the results of an experimental study of the effect of temperature and pressure on methane conversion on a nickel-copper catalyst. The increase in pressure allows you to expand the temperature range of the process without reducing the total yield of pure hydrogen.

В октябре 2018 года заместитель председателя правления «Газпрома» Александр Медведев предложил правительству РФ обсудить внедрение технологий по смешиванию природного газа с водородом. По словам Александра Медведева, идея смешивать природный газ с водородом также хорошо укладывается в логику Парижского соглашения по климату, одним из пунктов которого является снижение выбросов углекислого газа в атмосферу. «Никаких отрицательных последствий подмешивания водорода в природный газ, начиная от этапа транспортировки газа до его потребления в электрогенерации и промышленности, нет», — сказал Медведев [1]. В нашей работе мы представляем процесс получения чистого водорода, который образуется в результате процесса каталитического разложения метана по реакции $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2$, при этом водород не отделяется от метана, соответственно, образуя метановодородную смесь [2, 3].

Эксперименты проводили с использованием проточной каталитической установки Autoclave Engineers BTRS-Jn. В качестве исходного углеводородного газа использовали чистый метан 99,99 об.%. Измерения концентраций продуктов реакции в отходящих газах осуществлялись методом газовой хроматографии на хроматографе ХРОМОС ГХ-1000. Катализатор, приготовленный методом сплавления солей металлов, содержал 82 масс.% Ni, 8 масс.% Cu, 10 масс. % SiO₂. Текстуры характеристики катализатора представлены в таблице.

Таблица 1 – Текстуры характеристики катализатора

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Катализатор 82Ni-8Cu/SiO ₂ (масс.%)	132	0,13	3,9

Показано, что в процессе каталитического разложения метана на никель-медном катализаторе с увеличением давления до 10 атм, а также с увеличением температуры до 675 °С время жизни катализатора изменяется незначительно и составляет приблизительно 40 ч. Установлено, что повышении давления до 10 атм при температуре 675 °С конверсия метана в среднем на 10% выше, чем при температуре 600 °С, а суммарный максимальный выход водорода составляет 54 моль/г_{кат.} Таким образом, повышение давления позволяет расширить температурный диапазон процесса без снижения суммарного выхода полезных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-260.2019.1, гранта молодых ученых НГТУ (Шифр проекта С19-21), а также в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Замглавы «Газпрома» предложил смешивать природный газ с водородом. URL: <https://www.rbc.ru/economics/05/10/2018/5b7433f9a7947cef31efe22>(дата обращения: 02.11.2019)
2. Popov M. V., Shinkarev V. V., Brezgin P. I., Solov'ev E. A., Kuvshinov G. G. Effect of pressure on the production of hydrogen and nanofilamentous carbon by the catalytic pyrolysis of methane on Ni-containing catalysts// Kinetics and Catalysis. – 2013. – Vol. 54. – iss. 4. – P. 481–486.
3. Кувшинов Г. Г., Попов М. В., Тонкодобов С. Е., Кувшинов Д. Г. Влияние давления на эффективность никелевых и никель-медных ката-

лизаторов в процессе разложения метана// Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, вып. 11. – С. 1407-1416.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ЦИНКОВАНИЯ НА АВТОМАТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ АЛГ 128

В.С. Притуленко, Е.М. Турло

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, pritulenkova.eria@gmail.com**

Данная статья посвящена процессу цинкования на автоматической линии АЛГ 128. Линия гальванического цинкования предназначена для нанесения на металлические изделия цинкового покрытия гальваническим способом. Технологическая обработка на линии гальванического цинкования происходит в автоматическом режиме, последовательность операций запрограммирована.

This article is devoted to the galvanizing process on the ALG 128 automatic line. The galvanic galvanizing line is designed for galvanizing on metal products. Technological processing on the galvanizing line takes place automatically, the sequence of operations is programmed.

Потребность в значительном росте производства продукции машиностроения, повышения качества продукции, сокращения материальных, энергетических и трудовых ресурсов при изготовлении промышленных изделий диктует необходимость соответствующем увеличении объемов те производств, которые обеспечивают надежную защиту изделий от коррозии, придание им специальных свойств, снижение их металлоёмкости и улучшение товарного вида. В решении этих вопросов существенная роль отводится гальванотехнике. В машиностроении широко применяются электрохимические, химические и анодно – оксидные покрытия.

Назначением гальванического цеха является размещение специального оборудования в виде гальванических линий и нормализованных ванн, а также разработка технологических процессов и их строгое выполнение.

Цинк - весьма распространенный металл светло - серого цвета с голубоватым оттенком со следующими основными физическими свойствами: плотность, температура плавления, микротвердость электролитического цинка 500-600 мПа, удельное электрическое сопротивление, удельная теплоемкость [1]. В холодном состоянии хрупок, а при температуре 100-150 °С весьма пластичен, хорошо гнется и легко прокатывается в листы и фольгу толщиной до сотых долей миллиметров. При температуре свыше 250 °С вновь становится хрупким и легко превра-

щается в порошок. Температура плавления цинка составляет 419,5 °С, а плотность 7,133 г/см³. Нормальный потенциал цинка -0,763 Вольт, что характеризует его как активный металл и сильный восстановитель. Будучи более электроотрицательным, чем железо, в контакте с ним цинк создает гальванопару, в которой он является анодом, поэтому в результате коррозии цинк растворяется, защищая этим железо от коррозионного разрушения.

Электрохимическая защита стали от коррозии с помощью цинка используется в технике как протекторная защита различных подводных сооружений и в виде защитного покрытия на стальных деталях различного назначения. Цинковые покрытия являются самыми распространенными из металлических покрытий. Цинковые покрытия не только хорошо защищают стальные детали от коррозии, но, будучи эластичными, хорошо выдерживают развальцовку, изгибы, вытяжку. Цинкованию подвергаются листы кровельного железа, трубы, каркасные детали, шасси радиоприемников, детали автомобилей, приборов, станков сельскохозяйственных машин, крепежные детали, проволока и другие изделия массового производства.

Любой гальванический процесс представляет собой целый комплекс операций. Основные операции технологического цикла: подготовка поверхности основного металла; нанесение гальванического покрытия; обработка гальванических покрытий.

Предварительная подготовка поверхности включает в себя: - обезжиривание производится в специальном растворе для удаления органических и неорганических загрязнений, - травление предназначено для удаления следов окислы и коррозии, - электрохимическое обезжиривание используется для окончательной очистки металлической поверхности. Непосредственно перед процессом цинкования производится дополнительное травление деталей. Активация (травление) предназначена для снятия окисной пленки. После каждой операции детали тщательно промываются в проточной воде. Манипуляторы производят последовательное перемещение операторов по линии.

Основными компонентами обезжиривающих растворов являются едкий натр, углекислый натрий, тринатрийфосфат, силикат натрия. Эти вещества образуют с водой гидроксильные ионы (ОН⁻), придающие раствору щелочной характер. Аноды стальные или стальные никелированные с толщиной никеля 0,04-0,05 мм. Сменяемость анода - 2 раза в год. После электрохимического обезжиривания данным технологическим процессом предлагается провести промывку. Промывка в воде производится для удаления с деталей растворов, оставшихся на их поверхности после процесса химической или электрохимической

обработки. Для промывки деталей в зависимости от характера предыдущей и последующей операций, применяется водопроводная вода холодная, теплая (50-60 °С) или горячая (80-90 °С). В технологическом процессе нанесения электрохимических покрытий предусматривается промывка деталей после каждой операции. На нужды гальванических цехов заводов расходуется от 25 до 50% общего потребления воды.

После промывки следует операция травления. Характер обработки поверхности с целью удаления оксидных пленок (травление) сильно зависит от материала основы - в большей степени, чем процесс обезжиривания [2]. Тем не менее, можно отметить, что все эти растворы содержат в качестве важнейших компонентов либо смеси кислот, либо щелочь. Предпочтительны кислые растворы, однако щелочные можно применять для предварительной обработки сильно окисленных поверхностей.

Затем детали поступают в ванну активирования [3]. Активированием называется процесс удаления с поверхности металлических деталей тончайшего слоя оксидов, которые могли образоваться в промежутках между операциями. При активировании одновременно происходит легкое протравливание верхнего слоя металла и выявление кристаллической структуры металла, что благоприятствует прочному сцеплению покрытия с основой.

Технологические параметры процесса цинкования (время обработки, площадь обрабатываемой поверхности, плотность тока) вводятся в рабочий компьютер вручную. Нанесение цинкового покрытия производят в простых и сложных электролитах. Используем аммиакатный электролит. С целью замены токсичных цианистых электролитов и снижения затрат на обезвреживание сточных вод, содержащих цианиды, в промышленности получили большое распространение аммиакатные электролиты, в которых цинк находится в виде комплексного катиона. Аммиакатные соединения цинка получаются при взаимодействии оксида цинка с аммонийными солями.

Хорошая рассеивающая способность электролита, близкая к рассеивающей способности цианистых электролитов обуславливается также их высокой электропроводностью. Удельная электропроводность аммиакатных электролитов на 30-40% выше, чем у цианистых. Аммиакатные электролиты практически безвредны для рабочих, обслуживающих ванны, стабильны в работе и легко корректируются.

Финишная обработка включает в себя следующие операции: - осветление (производится в слабоконцентрированном растворе азотной кислоты), - пассивация.

Все технологические параметры сушки вводятся в память компьютера (операционное время, температура нагрева, время стекания) обслуживающим персоналом. Сушат детали при температуре не выше 60 °С в течении 5-10 минут. Нагрев до более высоких температур приводит к разрушению хроматной пленки вследствие ее дегидратации. После сушки детали рекомендуется выдержать при комнатной температуре 20-40 ч, при этом завершается процесс твердения пленки. Автоматическая линия предназначена для цинкования деталей на подвесах и в барабанах. Специальное приспособление в виде центрифуги используется для сушки мелких изделий после оцинковки в барабане. Детали, загруженные на подвесы, сушатся в специальной камере с горячим обдувом. Для удаления вредных летучих продуктов производства применяется вытяжная вентиляция. Бортовые отсосы устанавливаются непосредственно на технологические ванны. Загрузка и выгрузка деталей на автоматической линии гальванического цинкования производится вручную специально обученным и подготовленным персоналом.

От качества металлических покрытий во многом зависит надёжность и длительность работы всего изделия, поэтому на производстве установлен строгий контроль соблюдения режима технологического процесса и соответствия покрытий техническим требованиям [4]. Предусматривается проверка внешнего вида, толщины, пористости, прочности сцепления, защитной способности и некоторых специальных свойств.

Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. ГОСТ 9.301-86. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования = Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. General requirements. – Введ. 1987–07–01. – М.: Стандартинформ, 2010. – 15 с.
2. *Петрова Г.К.* Справочник по гальванотехнике. – М.: «Металлургия», 1967. – 567 с.
3. *Лайнер В.И.* Защитные покрытия металлов. – М.: «Металлургия», 1974. – 559 с.
4. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля = Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods. – Введ. 1990–01–01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 38 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦЕХА

В.С. Пригуленко, Е.М. Турло

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, pritulenkova.eria@gmail.com**

Данная статья посвящена процессу очистки сточных вод гальванического цеха. Грамотная очистка сточных вод гальванического производства, направленная на сокращение объемов поступления гальванических отходов в среду является важнейшей задачей промышленных предприятий, которые в рамках технологического процесса обрабатывают поверхности металлов и пластиков с нанесением гальванических покрытий.

This article is devoted to the wastewater treatment process of the galvanic shop. Competent wastewater treatment of galvanic production, aimed at reducing the volume of galvanic waste entering the environment, is the most important task of industrial enterprises, which, as part of the technological process, process the surfaces of metals and plastics with electroplating.

Гальванические покрытия применяются практически во всех отраслях промышленности: машиностроении, приборостроении, производстве печатных плат и т.д. Несмотря на существенные различия в технологии обработки поверхности различных изделий, все они создают в процессе эксплуатации сточные воды сложного состава, которые, при недостаточной степени очистки, являются источниками загрязнения водной среды [1]. Основным токсичным загрязнителем сточных вод гальванического производства являются тяжелые металлы, в том числе соединения хрома (VI), в редких случаях кадмий и свинец. Кроме того, подобные стоки содержат кислоты и щёлочи, некоторые производства, особенно военно-промышленного комплекса, продолжают использовать высокотоксичные цианистые соединения.

Гальваническое производство очень тесно связано с применением воды в качестве технологического сырья. При этом главным потребителем водных ресурсов являются промывочные операции. Промывка нужна для снижения концентрации активного вещества раствора на поверхности деталей. Среди многих видов загрязнения окружающей среды, химическое загрязнение природных вод имеет важное значение. Любой водоем или водный источник связан с окружающей его внешней средой.

Гальванические покрытия работают по принципу выделения из растворов воды солей под воздействием тока. Металл осаждается на деталях, подключенных к отрицательному полюсу. Химические и гальванические покрытия обычно наносятся на детали в специальных ваннах,

конструктивные особенности которых определяются с учетом формы, размеров и вида покрытия.

Нахождение в воде различных типов примесей вызывает необходимость применения при водоподготовке и очистке сточных вод определенных методов и аппаратов в зависимости от требований к очищенной воде и исходных загрязнений.

Сточные воды гальванического производства, как известно, включают в себя разбавленные стоки (промывные воды) и концентрированные растворы (моющие, обезжиривающие, травильные, цианосодержащие и хромсодержащие электролиты).

Разнообразный ассортимент применяемых гальванических покрытий в гальванотехнике обуславливает многообразие загрязнений, находящихся в сточных водах. Исходя из фазового состояния вещества в растворе, все загрязнения можно подразделять на четыре группы: 1) взвесь в виде тонкодисперсных суспензий и эмульсий; 2) коллоиды и высокомолекулярные соединения; 3) растворенные в воде органические вещества; 4) растворенные в воде соли (кислоты, основания).

Для каждой из групп загрязнений существуют свои методы очистки [2]. Так, для очистки воды от веществ первой группы загрязнений наиболее эффективны методы, основанные на использовании сил гравитации, флотации, адгезии. Для второй группы - коагуляционный метод. Органические вещества наиболее эффективно извлекаются из воды в процессе адсорбционной очистки, а загрязнения четвертой группы, растворимые неорганические загрязнения, представляющие собой электролиты, удаляют из воды переводом ионов тяжелых металлов в малорастворимые соединения, используя для этого реагентный метод или мембранные методы обессоливания.

Основная цель предлагаемых методов – снижение содержания тяжелых металлов до значений ПДК, позволяющих осуществлять слив очищенной воды в канализацию или возврат очищенной воды в производство.

Грамотно организованная система очистки сточных вод гальванических производств дает следующие преимущества: – снижение эксплуатационных затрат на замену комплектующих; – отсутствие отстойников, а значит, и минимальные площади размещения систем; – долговечность; – сравнительно низкие энергозатраты; – высокое качество очистки стоков сложного состава.

Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод – М.: «АСВ», 2006. – 704 с.
2. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: «Химия», 1977. – 464 с.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИТИТАНАТНЫХ НАНОСТРУКТУР С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ

¹Е.В. Симоненко, ^{1, 2}Т.М. Зима

¹Новосибирский государственный технический университет,

**²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: liz.simonenko@yandex.ru**

Процессы ионного обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в слоистых полититанатах натрия $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$, предварительно синтезированных гидротермальным методом, исследуются при атмосферном давлении и в условиях гидротермальной обработки компонентов. Морфология, микроструктура и фазовый состав продуктов до и после прокаливании на воздухе при $T \leq 1000^\circ\text{C}$ охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, элементного энергодисперсионного и рентгенофазового анализов. Показано, что в результате низкотемпературной гидротермальной обработки одномерных протяженных структур $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ в 2.5 М водном растворе LiOH, с последующим прокаливанием продуктов ионного обмена, возможно образование наноструктурированной шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с размером частиц до 250 нм. Влияние условий ионного обмена и термообработки на образование $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ обсуждается.

The ion exchange processes of $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ in the layered $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ sodium polytitanates, previously synthesized by the hydrothermal method, are studied at atmospheric pressure and under conditions of hydrothermal treatment of the components. The morphology, microstructure, and phase composition of products before and after calcination in air at $T \leq 1000^\circ\text{C}$ were characterized by scanning electron microscopy, and X-ray phase analysis. It was shown that nanostructured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel with a particle size of up to 250 nm may be formed as a result of low-temperature hydrothermal treatment of one-dimensional elongated $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ structures in a 2.5 M aqueous LiOH solution followed by calcination of ion exchange products. The influence of the conditions of ion exchange and heat treatment on the formation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is discussed.

Титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве анодного материала для литий-ионных батарей привлекает внимание многих исследователей благодаря высокой теоретической емкости, сохранению высокого рабочего потенциала в процессе электрохимической интеркаляции/ деинтеркаляции ионов лития, хорошей стабильности в ходе циклирования – при внедре-

нии трех ионов лития структура соединения остается практически неизменной [1–3]. Среди основных недостатков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ отмечают низкие значения электронной (10^{-13} См/см) и литий ионной проводимости. Однако согласно литературным данным, электрохимические свойства $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ шпинели во многом предопределяются методами синтеза, поэтому с целью улучшения проводимости образующегося материала в настоящее время используют различные подходы к его получению.

В представляемой работе сообщается о результатах исследования процессов ионного обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в одномерных протяженных структурах $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$, характеризующихся слоистой морфологией (Рисунок 1). Используемые в качестве матрицы наноструктуры $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ получены методом гидротермального синтеза в присутствии хитозана

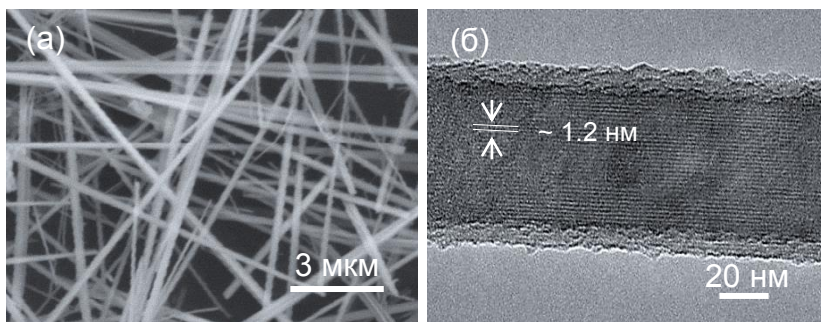


Рисунок 1 – СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения наноструктур $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$, используемых в качестве матрицы при изучении процессов ионного обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$

по методике, опубликованной ранее [4]. Изучение процессов ионного обмена проводилось при атмосферном давлении и в условиях гидротермальной обработки компонентов. При атмосферном давлении одномерные слоистые структуры выдерживались в течение различных промежутков времени в водных растворах LiOH с концентрацией от 0.5 до 2.5 М при комнатной температуре и при кипячении. Гидротермальная обработка компонентов проводилась при 160 °С в течение 4, 6 и 24 часов. После проведения реакций ионного обмена, высушенные порошки прокаливались на воздухе при $T \leq 1000$ °С.

Результаты проведенных исследований показали, что после обработки полтитанатных наноструктур в водных растворах LiOH при атмосферном давлении полного замещения ионов Na^+ на ионы Li^+ не происходит. На дифрактограммах непрокаленных продуктов присутствуют рефлексы, соответствующие фазе $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, № 44-131). После прокаливания продуктов ионного обмена при $T \leq 600$ °С, фазовый

состав представлен смесью соединений: Li_2TiO_3 (JCPDS, № 3-1024) и $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ (где $y=2$; $x=2\div 5$). Морфология структурированного материала после обработки в водных растворах LiOH как при комнатной температуре, так и при кипячении полностью сохраняется.

Фазовый состав непрокаленных продуктов гидротермальной обработки одномерных структур $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ в водных растворах LiOH зависит не только от концентрации щелочи, но и времени термостатирования (Рисунок 2). В результате 24-х часового термостатирования наноструктур в 2.5 М растворе LiOH образуется фаза Li_2TiO_3 (JCPDS, № 3-1024), прокаливанию которой при $T > 500^\circ\text{C}$ приводит к образованию титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Морфология непрокаленных образцов представлена индивидуальными частицами

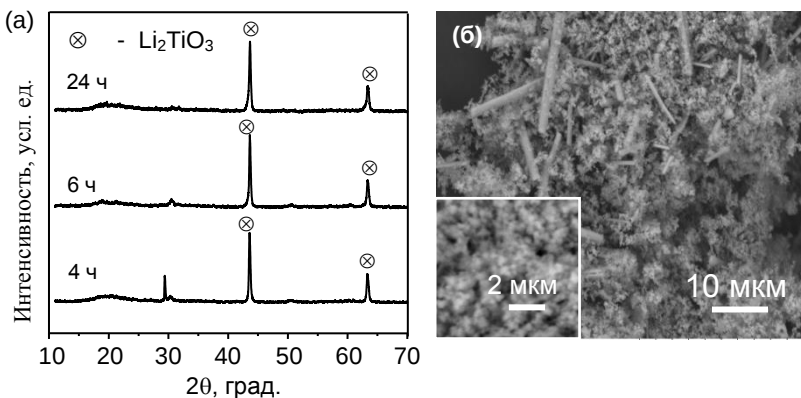


Рисунок 2 – Дифрактограммы непрокаленных продуктов гидротермальной обработки компонентов в 2.5 М растворе LiOH (а) и СЭМ изображение образца, полученного в результате 24-х часового термостатирования (б)

размером около 250 нм и одномерными протяженными структурами длиной до нескольких десятков микрометров. После прокаливании при $T \leq 600^\circ\text{C}$ морфология продуктов ионного обмена сохраняется.

Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Стенина И. А., Ильин А. Б., Ярославцев А. Б. Синтез и ионная проводимость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 69–75.

2. Wen S., Li G., Ren R., Li C. Preparation of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials by spray drying // Mater. Lett. – 2015. – V. 148. – P. 130–133.
3. Moazeni M., Hajipour H., Askari M., Nusheh M. Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents // Mater. Res. Bull. – 2015. – V. 61. – P. 70–75.
4. Zima T., Baklanova N., Bataev I. Synthesis and characterization of hybrid nanostructures produced in the presence of the titanium dioxide and bioactive organic substances by hydrothermal method // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 198. – P. 131–137.

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ТЕМПЛАТА

^{1,2}Ю.Е. Синельникова, ^{1,2}Н.Ф. Уваров

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
г. Новосибирск, e-mail: yulya.sinelnikova.96@bk.ru

В работе представлены результаты синтеза мезопористого углеродного материала темплатным методом. В качестве углеродных прекурсоров были взяты фенол или резорцин и формальдегид, а в качестве темплатного агента использовали MgO , который получали из карбоната или ацетата магния. После полимеризации смолы в присутствии темплата проводили пиролиз, а затем материал отмывали раствором соляной кислоты. Характеристики полученных образцов изучались методом БЭТ адсорбции азота.

The paper presents the results of the synthesis of mesoporous carbon material using the template method. Phenol and resorcinol were taken as carbon precursors, and MgO , which was obtained from carbonate or magnesium acetate, was used as a template agent. After polymerization of the resin in the presence of a template, pyrolysis was carried out, and then the material was washed with a hydrochloric acid solution. The characteristics of the obtained samples were studied by the BET nitrogen adsorption method.

В качестве обычного метода создания мезопористых углеродных материалов является частичное окисление различных форм углерода, называемое активацией. В результате образуются активированные угли или углеродные аэрогели. При этом заметно снижается выход углерода, кроме того, очень трудно контролировать морфологию материала, а полученные результаты, как правило, плохо воспроизводятся.

Другим методом получения мезопористых материалов с четко определенным размером мезопор, является метод полимеризации полимерных прекурсоров из мицеллярных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ (мицеллярных темплатов) [1]. Полученные поли-

мерные прекурсоры подвергаются пиролизу, в процессе которого удаляется ПАВ и формируется мезопористый углеродный материал. К недостаткам этого метода можно отнести низкий выход, сложность процесса синтеза и необходимость тонкого контроля условий проведения каждой его стадии. В итоге, могут быть получены невоспроизводимые результаты.

Недавно был предложен альтернативный метод темплатного синтеза мезопористых материалов с использованием твердого темплата, играющего одновременно роль темплатного агента при формировании морфологии исходного полимера и окислителя-активатора в процессе пиролиза полимера [2-4]. Например, мезопористый углерод получали путем нагревания в инертной атмосфере углеродного полимерного предшественника, смешанного с MgO или с некоторыми термически нестабильными органическими соединениями магния, такими как ацетат, цитрат или глюконат. После пиролиза частицы твердого темплата удаляли растворением в кислотах.

В настоящей работе проведен синтез мезопористых углеродных материалов с использованием MgO в качестве темплата. Прекурсорами углерода были выбраны фенол или резорцин, которые полимеризовались с формальдегидом. Методика заключалась в следующем, смешивали фенол (резорцин) с карбонатом магния либо с ацетатом магния, в присутствии соответствующего катализатора и раствора формалина. Соотношение прекурсоров было выбрано согласно данным описанным в литературе [2]. Полученную смесь прогревали сначала при 100 °C в течение 24 ч, а затем нагревали в проточной печи в атмосфере аргона с заданной скоростью до температуры 900 °C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Скорость нагрева в печи при разных синтезах варьировалась от 1°C/мин до 5 °C/мин. Полученный материал тщательно отмывали раствором соляной кислоты и затем просушивали.

Готовый углеродный материал был исследован методом БЭТ адсорбции азота. Результаты показали, что данный материал имеет площадь удельной поверхности ~700 м²/г. Таким образом, использование твердого темплата MgO позволяет получить углеродные материалы с высокой удельной поверхностью. Для увеличения удельной поверхности углеродного материала необходимо провести дальнейшую оптимизацию условий синтеза.

Работа проведена в рамках Тематического плана НГТУ, проект ТП-ХХТ-1_17.

Литература:

1. Yan Meng, Dong Gu, Fuqiang Zhang, Yifeng Shi, Liang Cheng, Dan Feng, Zhangxiong Wu, Zhenxia Chen, Ying Wan, Andreas Stein, and Dongyuan Zhao. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic-Organic Self-Assembly // Chem. Ma-ter. – 2006. – Vol. 18, N18. – P. 4447-4464.
2. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Tsujimura S., Morishita T. Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications. // Carbon. – 2016. – P. 448 – 473
3. Inagaki M., Kobayashi S., Kojin F., Tanaka N., Morishita T., Tryba B. Pore Structure of Carbons Coated on Ceramic Particles. // Carbon. – 2004. – Vol.42. – P. 3153 – 3160.
4. Morishita T., Soneda Y., Tsumura T., Inagaki M. Preparation of Porous Carbons from Thermoplastic Precursors and Their Performance for Electric Double Layer Capacitors. // Carbon. – 2006. – Vol.44. – P. 2360 – 2367.

**ДЕГИДРАТАЦИЯ ПОЛУЧЕННОГО ИЗ МИСКАНТУСА
БИОЭТАНОЛА В ЭТИЛЕН НА АЛЮМООКСИДНОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ. ВЛИЯНИЕ СЫРЬЯ НА ПОКАЗАТЕЛИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И КАЧЕСТВО
ПОЛУЧАЕМОГО ПРОДУКТА**

^{1,2}**М.А. Сурмина, ²С.П. Банзаракцаева, ²Е.В. Овчинникова**

¹**Новосибирский государственный технический университет,**

²**Институт катализа СО РАН,**

г. Новосибирск, mari-surmina@yandex.ru

В биоэтаноле могут содержаться различные типы органических примесей, одной из основных – является изопропанол (ИПС). Исследовано влияние примеси ИПС в сырье на процесс получения этилена каталитической дегидратацией 92% этанола на алюмооксидном катализаторе при 400 °С. Показано, что содержание 0,05 мол.% ИПС в исходной газовой смеси не снижает селективность по этилену и активность катализатора, при этом подавляет образование побочных продуктов, что способствует получению этилена лучшего качества. Испытан образец биоэтанола произведенный из мискантуса, и показано, что получен этилен более высокого качества, чем в условиях чистого этанола.

Bioethanol contains different types of organic impurities; one of the main is the isopropanol (IPA). Effect of IPA impurities in raw on the produced ethylene by catalytic dehydration of 92% ethanol over alumina catalyst at 400°C was studied. It was shown that content of 0.05 mol % IPA in the initial gas mixture does not reduce the selectivity to ethylene and catalyst activity, but inhibits by-products formation, which

contributes to the production of ethylene better quality. A bioethanol sample obtained from miscanthus was tested, and ethylene of a higher quality than that from pure ethanol was obtained.

Технология получения этилена дегидратацией биоэтанола из возобновляемого сырья является перспективной альтернативой производства этилена с целью создания малотоннажных производств, не зависящих от ископаемых ресурсов. В зависимости от источника биомассы, способа ее обработки и метода получения биоэтанола в спирте могут присутствовать различные примеси. Среди органических примесей основными являются СЗ спирты [1]. В биоэтаноле, полученном из мискантуса, преобладает примесь изопропанола (ИПС). Преимущество мискантуса как непищевого сырья для биоэтанола второго поколения состоит в том, что он содержит до 55% целлюлозы и по скорости роста биомассы сопоставим с древесиной.

В настоящей работе целью является исследование влияния примеси ИПС в сырье на показатели процесса каталитической дегидратации биоэтанола и качество получаемого этилена. Исследование проводилось в лабораторном реакторе при 400°C на оригинальном алюмооксидном катализаторе [2] в кинетической области протекания реакции [3]. Загрузка катализатора в виде фракции 0,25-0,5 мм составила 0,73 г. Установка включала узел подготовки и дозирования исходной реакционной смеси (ИРС), реакторный узел и узел конденсации жидких продуктов. Общий расход ИРС, включая спиртовой раствор и азот, составил 12,73 л/ч. Состав ИРС и продуктов реакции определялся хроматографически.

В исследовании использовались четыре образца сырья, концентрация этанола во всех растворах составляла около 92 мас. %:

М – полученный из мискантуса биоэтанол, предоставлен ИПХЭТ СО РАН [4]; основными примесями в образце *М* были СЗ спирты, кроме того в небольших количествах содержались метанол, альдегиды и эфиры.

К – коммерчески доступный раствор 92-95% этанола; присутствовали следы бутанола.

КП1 и *КП2* – образцы этанола, приготовленные с добавлением разного содержания ИПС в образец чистого этанола *К*.

По результатам экспериментов основным продуктом дегидратации сырья *К*, *М*, *КП1*, *КП2* был этилен, в незначительных количествах наблюдались побочные продукты ацетальдегид (АЦА), диэтиловый эфир (ДЭЭ), бутилен (С4). В качестве показателей процесса были приняты конверсия этанола (*X*) и селективности (*S_i*) по этилену, АЦА, ДЭЭ, и С4.

Влияние примеси ИПС на показатели процесса дегидратации биоэтанола иллюстрирует рисунок 1. В области $C_{\text{ИПС}} < 0,05$ мол. % величины

X и $S_{\text{этилен}}$ (Рисунок 1А) практически не изменяются, а при $C_{\text{иПС}} > 0,05$ мол.% резко снижаются. Зависимость $S_{\text{дээ}}$ от $C_{\text{иПС}}$ обратна зависимости $S_{\text{этилен}}$ (Рисунок 1А, Б). Селективности по побочным продуктам АА и С4 резко снижаются при $C_{\text{иПС}} < 0,05$ мол.%, а затем изменяются мало (Рисунок 1В).

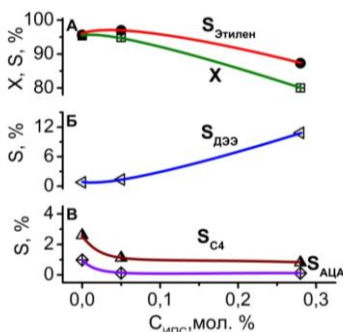


Рисунок 1 – Влияние концентрации изопропанола в исходной газовой смеси на конверсию этанола (X) и селективности по этилену ($S_{\text{этилен}}$) (А) и по побочным продуктам ($S_{\text{дээ}}$, $S_{\text{С4}}$, $S_{\text{АЦА}}$) (Б, В)

Изменение показателей процесса может объясняться изменением активности катализатора, которую можно оценить по константе скорости превращения этанола в условиях используемого сырья. Активность катализатора была примерно одинаковой в условиях дегидратации чистого этанола K и образцов M и $KП1$, а в условиях образца $KП2$ снизилась в среднем на 35%.

После выделения жидких продуктов этилен-сырец может включать микропримеси паров побочных жидких продуктов состав и количество которых зависит от условий конденсации. Чтобы отразить связь качества этилена с чистотой применяемого сырья, оценку состава сухого этиленсодержащего газа сделали в предположении полного удаления жидких продуктов из этилена-сырца после реактора дегидратации этанола (Таблица).

Таблица 1 – Состав сухого этиленсодержащего газа (мол.%)

Образец сырья ($C_{\text{иПС}}$, мол. %)	$M (0,01)$	$K (0)$	$KП1 (0,05)$	$KП2 (0,28)$
Этилен	98,38	98,27	99,06	98,73
Этан	0,51	0,00	0,31	0,37
Водород	0,05	0,65	0,00	0,00
Бутилен	1,06	1,08	0,57	0,45
Пропилен	0,00	0,00	0,07	0,45

Среди исследованных образцов наиболее чистым оказался этилен, полученный из образца *KPII* с примесью ИПС 0,05 мол.%. Качество этилена, полученного из образца *M* также оказалось выше, чем у чистого этанола *K*.

Таким образом, установлено, что полученный из мискантуса биоэтанол может быть рекомендован в качестве сырья для каталитического процесса получения биоэтилена. Присутствие в исходной смеси изопропанола до 0,05 мол.% сохраняет высокие показатели каталитического процесса, снижает образование побочных продуктов и позволяет получить этилен высокого качества.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1 (проект АААА-А17-117112840080-1, 0303-2018-0003).

Литература:

1. Pilot Technology of Ethanol Production from Oat Hulls for Subsequent Conversion to Ethylene / E.A. Skiba, O.V. Baibakova, V.V. Budaeva, I.N. Pavlov, M.S. Vasilishin, E.I. Makarova, G.V. Sakovich, E.V. Ovchinnikova, S.P. Banzaraktsaeva, N.V. Vernikovskaya, V.A. Chumachenko // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 391. – P.178–186.

2. Пат. 2609263, С1 Российская Федерация. Катализатор процесса дегидратации этанола в этилен, способ его приготовления и способ получения этилена / Л.А. Исупова, В.В. Данилевич, В.Ю. Кругляков, А.В. Глазырин, Е.В. Овчинникова, В.А. Чумаченко. – № 2015137678; заявл. 03.09.2015; опубл. 31.01.2017, Бюл. № 4. – 12 с.

3. Ethanol-to-ethylene dehydration on acid-modified ring-shaped alumina catalyst in a tubular reactor / S.P. Banzaraktsaeva, E.V. Ovchinnikova, I.G. Danilova, V.V. Danilevich, V.A. Chumachenko // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 374. – P. 605–618.

5. Получение ферментативных гидролизатов технических целлюлоз мискантуса и их спиртовое брожение / Е.А. Скиба, В.В. Будаева, И.Н. Павлов, Е.И. Макарова, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович // Биотехнология. – 2012. – №6. – С. 42–53.

СОРБЦИЯ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ

С.М. Титова, О.В. Яковлева, А.К.Абдрахманова
УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, e-mail: avotitms@mail.ru

В данной работе исследован процесс сорбции лантана и церия сульфокатионитом Purolite C-160 из азотнокислых и сернокислых растворов с целью выбора кислоты для растворения первичного концентрата РЗМ для дальнейшей дезактивации. Установлено, что нитрат-ионы являются эффективными десорбентами исследуемых металлов, на что указывает низкая эффективность извлечения катионитом La и Ce из азотнокислых растворов. Поэтому растворение концентрата РЗМ необходимо осуществлять серной кислотой.

The sorption process of lanthanum and cerium by Purolite C-160 cation - exchanger from nitric acid and sulfuric acid solutions was studied in this work in order to select the type of acid for dissolving the primary REM concentrate for deactivation. It was established that nitrate ions are effective desorbents of the studied metals, as indicated by the low efficiency of the sorption recovery of La and Ce from nitric acid solutions by cation -exchanger. Therefore, the dissolution of the REM concentrate must be carried out with sulfuric acid.

В настоящее время редкоземельные металлы (РЗМ) получили широкое применение в таких технических отраслях, как электроника и приборостроение, производство конструкционных материалов для авиакосмической промышленности, производство лазеров, магнитов и катализаторов. Оксиды редкоземельных металлов вводят в состав керамики и стекла для придания им особых свойств.

Технологии добычи и получения РЗМ разнообразны, и подразумевают как непосредственную разработку месторождений редкометалльных руд (месторождение Ловозерское), так и их попутное извлечение (переработка апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений Мурманской области) [1, 2]. Перспективными источниками РЗМ являются техногенные отходы – фосфогипс и красные шламы [1].

Известно, что редкоземельные металлы являются сопутствующими элементами урановых месторождений. Поэтому, технологические растворы скважинного подземного выщелачивания (СПВ) урана также являются источником РЗМ.

Получение первичных концентратов редкоземельных металлов из растворов СПВ урана осуществляется посредством сорбционной переработки данного вида сырья. Однако, полученные концентраты обладают высокой удельной активностью, которая обусловлена присутствием изотопа Ac-227, являющимся дочерним радионуклидом цепочки распада изотопа U-235. Для очистки суммы РЗМ от актиния возможно при-

менение различных методов гидрометаллургии, включая сорбцию. Сорбционная технология дезактивации концентрата РЗМ состоит из двух этапов: совместного извлечения редкоземельных металлов и актиния из растворов при помощи сорбентов и последующего элюирования комплексообразующими агентами. Сорбцию осуществляют на катионитах с сульфоновыми функциональными группами.

Для моделирования процесса сорбционного извлечения суммы РЗМ и актиния из растворов с целью их последующего разделения достаточно ограничиться исследованием сорбции пары La-Ce. Лантан, как известно, является химическим аналогом актиния. Сорбционное поведение суммы РЗМ возможно спрогнозировать на основании результатов, полученных при изучении сорбции церия.

На начальном этапе технологической цепочки дезактивации первичный концентрат редкоземельных металлов растворяют в минеральных кислотах. Растворение концентрата РЗМ эффективно осуществляется с применением серной или азотной кислоты. Таким образом, сорбция элементов будет осуществляться из серноокислых или азотноокислых растворов. Целью данной работы является выбор кислоты для растворения концентрата РЗМ по результатам определения значения сорбционных характеристик катионита по La и Ce при извлечении металлов из серноокислых и азотноокислых растворов.

Сорбцию элементов осуществляли на макропористом катионите Purolite C-160 с сульфоновыми функциональными группами. Навеску катионита массой 50 мг (в воздушно-сухом состоянии) в NH_4^+ - рабочей форме приводили в контакт с 50 см³ индивидуальных серноокислых и азотноокислых растворов лантана и церия. Концентрацию элементов в растворах варьировали в диапазоне 45 – 1200 мг/дм³, значение pH исходных растворов составило 2,4 – 2,5. Эксперимент вели при постоянном перемешивании. Температура процесса – 20-22 °С, время контакта фаз – 7 суток. По окончании эксперимента фазы разделяли, отбирали пробы маточных растворов и направляли на количественный элементный анализ методом ICP-AES, рассчитывали значения статической обменной емкости (COE) катионита по La и Ce. Результаты эксперимента приведены на Рисунке 1.

При сорбции лантана и церия из азотноокислых растворов значение COE катионита при увеличении концентрации металлов в исходном растворе снижается (Рисунок 1, а). Дело в том, что исходные азотноокислые растворы La и Ce готовили путем разбавления высококонцентрированных растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Поэтому увеличение концентрации металла в растворе сопровождалось повышением концентрации нитрат-ионов. Характер зависимости рисунок 1, а указывает на то, что в

данном случае NO_3^- - ион является эффективным десорбентом лантана и церия и препятствует эффективной сорбции катионитом из растворов, поэтому применение азотной кислоты для растворения концентрата РЗМ с последующей сорбцией недопустимо.

Данный факт подтверждают и результаты эксперимента в динамическом режиме. В вертикально расположенную колонку загружали 5 см³ набухшего катионита Purolite C-160 в NH_4^+ - рабочей форме. Фильтрацию индивидуальных азотнокислых и сернокислых растворов лантана и церия осуществляли с удельной объемной нагрузкой на колонку 5 объемов раствора через 1 объем катионита за 1 час. Концентрация La и Ce в исходных растворах составило 4400 мг/дм³ и 4700 мг/дм³, соответственно. Значение pH исходных растворов составило 2,4-2,5. Пробы фильтратов на выходе из колонки собирали фракциями, отбирали пробы и отправляли на количественный элементный анализ методом ICP-AES. На Рисунке 2 приведены выходные кривые сорбции лантана и церия.

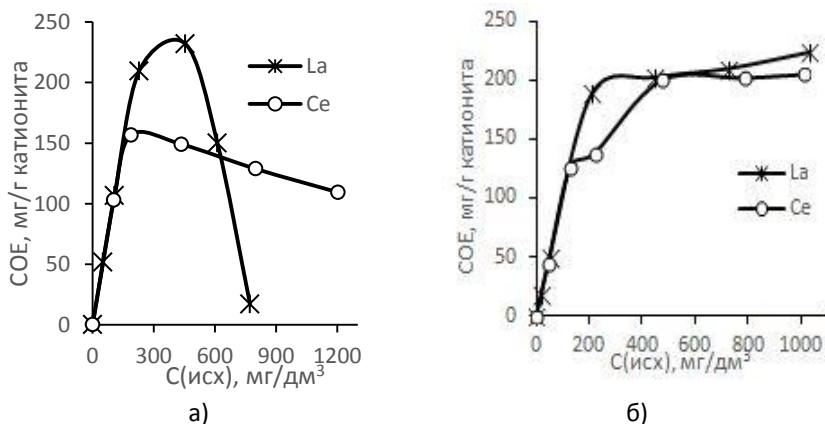


Рисунок 1 – Значения COE катионита Purolite C-160 по La и Ce при сорбции из а) азотнокислых растворов; б) сернокислых растворов

При сорбции лантана и церия из азотнокислых растворов насыщение катионита по данным элементам достигается при фильтрации всего 7 колоночных объемов растворов. При дальнейшем ведении процесса концентрация металлов на выходе из колонки превышает исходную. Это означает, что после достижения насыщения металлы начинают извлекаться из фазы насыщенного катионита именно вследствие десорбции NO_3^- - ионами. Насыщение катионита La и Ce при сорбции из сернокислых растворов достигается при фильтрации 9 колоночных объемов растворов, при этом десорбции металлов из фазы насыщенного катионита не происходит.

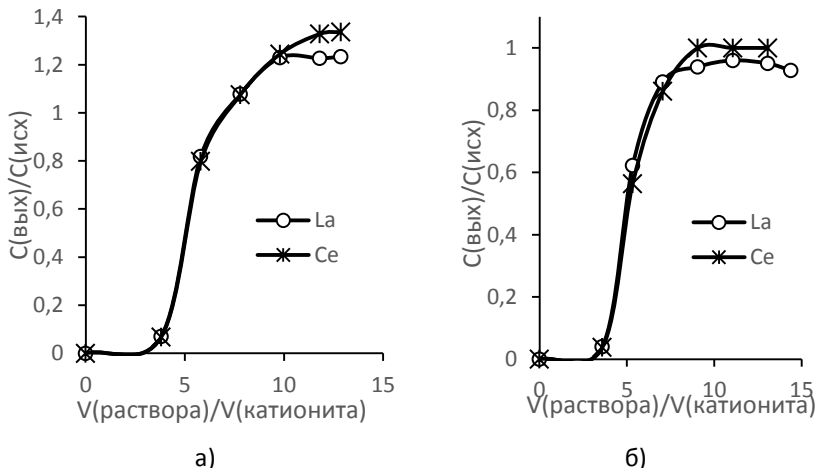


Рисунок 2 – Выходные кривые сорбции La и Ce на катионите Purolite C-160 при сорбции из: а) азотнокислых растворов; б) сернокислых растворов

Таким образом, растворение первичного концентрата РЗМ, направляемого на дезактивацию сорбционным методом, необходимо осуществлять серной кислотой.

Литература:

1. Природные и техногенные источники получения функциональных материалов на основе редких земель и скандия / С.И. Ануфриева, Л.З. Быховский, Е.Г. Лихниченко, Н.А. Пермякова // Труды научного центра РАН. - 2018. – Т. 9. – С. 118-121.
2. Андреев М.Н. Геотехнология разработки месторождений твердых полезных ископаемых // Записки Горного института. - 2014. – Т. 207. - С. 9-11.

МОДЕЛЬ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА БУТАНА

С.Р. Трунов, А.В. Ануфриев, В.А. Реутов
 Дальневосточный Федеральный Университет,
 г. Владивосток, trunov.sr@students.dvfu.ru

Создана кинетическая модель пиролиза бутана в среде UniSim Design. Для предложенной модели выявлены аналогичные реальным процессам тенденции изменения содержания веществ в составе пирогаза. Численные значения пока-

зали значительные отклонения от литературных данных, что связываем с применением молекулярного механизма реакций пиролиза.

A kinetic model of butane pyrolysis in the UniSim Design environment has been developed. Similar to real processes tendencies of changes in the content of pyrogas components have been revealed for the proposed model. Numerical values showed significant deviations from the published data, which we associate with the use of the molecular mechanism of pyrolysis reactions.

В настоящее время низшие олефины получают в основном методом пиролиза в трубчатых печах, в которых сырье проходит по трубам, загнутым в змеевики. Тепло в таком реакторе передается через поверхность нагрева, а именно – стенку труб.

Процесс пиролиза углеводородов состоит из большого числа последовательных и параллельных элементарных реакций, имеющих свободно-радикальный характер и цепной механизм превращений [1]. Построение модели такого процесса затруднено в связи с необходимостью учета кинетических и термодинамических параметров большого количества элементарных стадий и трудностью корректного описания в рамках классических кинетических моделей радикальных процессов.

Данная работа представляет результаты построения модели пиролиза бутана на основе исключительно молекулярного механизма реакций без учета элементарных стадий радикального типа в пакете сетевого лицензионного программного обеспечения "Unisim Design Suite R440" [2].

Для описания процесса была выбрана кинетическая модель пиролиза, основанная на законе действующих масс, который зависит от кинетики прямых и обратных реакций, что обусловлено особенностью реализации кинетической модели в Unisim Design, дающей возможность использования большого базиса реакций процесса. Выбранный реакционный набор, который в достаточной мере описывает процесс, и порядки каждой реакции (n) приведены в таблице 1. Данные для расчета константы скорости по уравнению Аррениуса, необходимые для описания модели, были взяты из [3].

Таблица 1 – Используемый набор реакций

№	Реакция	n	№	Реакция	n
1	$C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	1	11	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	1
2	$C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_4 + H_2$	1	12	$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	2
3	$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	1	13	$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	2
4	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$	1	14	$C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow 1,3-C_4H_6$	2
5	$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$	1	15	$C_2H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	2
6	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	1	16	$C_4H_6 + C_2H_4 \rightarrow B + 2H_2$	2
7	$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	1	17	$C_4H_6 + C_3H_6 \rightarrow T + 2H_2$	2
8	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	1	18	$C_4H_6 + C_4H_8 \rightarrow \text{ЭтБ} + 2H_2$	2
9	$2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	1	19	$2C_4H_6 \rightarrow C_7 + 2H_2$	2
10	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	1			
Примечание: Б – бензол; Т – толуол; ЭтБ – этилбензол; Ст – стирол					

Печь пиролиза представлена в модели реактором идеального вытеснения. Значения параметров для проведения расчета и состав исходного потока приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения параметров процесса пиролиза

Параметр	Значение	Источник
Давление на входе в реактор, кПа	300	[4]
Давление на выходе из реактора, кПа	100	[4]
Температура в реакторе, °С	810	[5, 6]
Состав входящего потока, масс. доля:		
Бутан	1,0000	-
Остальное	0,0000	-
Начальный газовый объемный расход, м ³ /с	301,2	-
Время пребывания, с	0,30	[4, 5]
Объем реактора, м ³	278,0	-

Стоит отметить, что полученное распределение содержаний преобладающих компонентов по длине реактора (Рисунок 1) оказалось сходно с тенденциями их изменения в реальных процессах [7].

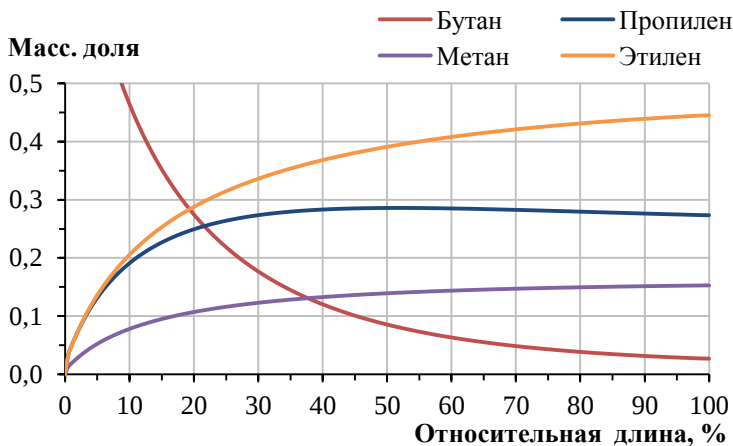


Рисунок 1 – Распределение преобладающих компонентов по длине реактора

Сравнение результатов расчета состава пирогаза при различных условиях проведения процесса пиролиза с литературными данными [7,8], приведенное в таблице 3, показывает значительные отклонения содержания продуктов пиролиза в реакционной смеси от литературных данных. Это, по-видимому, связано с использованием приближенного молекулярного механизма реакций вместо истинного радикального механизма процесса.

Таблица 3 – Сравнение расчетных и литературных данных

Параметр	Условия проведения пиролиза					
	№ 1 [7]			№ 2 [8]		
Температура, °С	820,0			780,0		
Время, с	0,30			0,50		
Давление, кПа	100,0			100,0		
Продукт	Состав пирогаза, масс. доля					
	Расчет	[7]	Δ	Расчет	[8]	Δ
Этилен	0,487	0,317	0,170	0,377	0,229	0,148
Пропилен	0,245	0,191	0,054	0,302	0,183	0,119
Метан	0,158	0,203	-0,045	0,148	0,121	0,027
Ацетилен	0,027	0,003	0,025	0,014	-	-

Литература:

1. Биктимиров Д.Р., Воробьев Е.С. Исследование кинетики процесса пиролиза с помощью метода графов, для определения суммарных химических стадий процесса // Вестник технологического

университета. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 5-7.

2. *Реутов В.А., Патрушева О.В., Ануфриев А.В.* Использование программного комплекса Unisim Design в становлении профессиональных компетенций студентов химико-технологических направлений подготовки. // Проблемы высшего образования. – 2019. – № 1. – С. 225-228.

3. *Pant K.K., Kunzru D.* Pyrolysis of n-heptane: kinetics and modeling // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1996. – Vol. 36, N 2. – P. 103-120.

4. *Фафурин А.В., Чигвинцева И.Р.* Влияние давления и температуры на выход продуктов пиролиза // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 14. – С. 105-107.

5. *Ерофеев В.И., Маскаев Г.П.* Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз ШФЛУ // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 9. – С. 88-91.

6. *Ерофеев В.И., Маскаев Г.П.* Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Совместный термический пиролиз ШФЛУ и прямогонного бензина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 9. – С. 260-263.

7. Kinetic Modelling of Pyrolysis Processes in Gas and Condensed Phase / M. Dente, G. Bozzano, T. Faravelli, A. Marongiu, S. Pierucci, E. Ranzi // Advances in Chemical Engineering. – 2007. – P. 51-166.

8. *Андреас Ф., Гребе К.* Химия и технология пропилена. – Л.: Химия, 1973. – 368 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ «МЕДЬ-АЛМАЗ» И YSZ-MoSi₂

¹А.В. Ухина, ²М.А. Есиков, ^{1,2}Д.В. Дудина

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

²Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН

г. Новосибирск, e-mail: auhina181@gmail.com

В данной работе методом электроискрового спекания получены композиты на основе алмаза для использования в качестве материалов для теплоотвода, а также композиционная керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), для применения в качестве теплозащитного материала. Полученные материалы исследованы комплексом

методов для определения особенностей их микроструктуры и фазового состава.

In the present work, Spark Plasma Sintering was used to obtain composite materials based on diamond for heat sink applications and composite ceramics based on yttria-stabilized zirconia (YSZ) for applications as thermal protection. The obtained composite materials were investigated by a set of methods to characterize their microstructure and phase composition.

В последнее время активно проводятся исследования спекания материалов с применением электромагнитных полей. Одним из таких методов является метод электроискрового спекания (Spark Plasma Sintering (SPS)). Особенностью данного метода является то, что нагрев спекаемого материала осуществляется путем пропускания импульсов постоянного электрического тока непосредственно через образец и проводящую оснастку, в результате чего достигается быстрый и равномерный нагрев образца, что позволяет свести к минимуму рост зерна и получать материалы с высокой относительной плотностью и улучшенными функциональными свойствами.

Алмаз известен своими уникальными свойствами – высокой твердостью и теплопроводностью. В последнее время в связи с совершенствованием технологии получения синтетических алмазов и уменьшением их стоимости при сохранении свойств, близких к свойствам природных алмазов, значительное число исследований посвящается синтезу материалов на основе синтетических алмазов. Поскольку компактирование порошков алмазов не представляется возможным, необходимо использовать металл-связку. При создании металл-алмазных композитов необходимы высокие значения относительной плотности, что является важным фактором, влияющим на функциональные свойства таких материалов.

В данной работе в качестве металла-связки была выбрана медь (марка ПМС-1, средний размер частиц 40 мкм) в связи с ее высокой теплопроводностью среди других металлов и синтетические алмазы (марка MBD8, средний размер частиц 100 мкм). Для получения композитов использовали установку SPS LABOX-1575 (Sinter Land Inc., Япония). Температура спекания составляла 920 °С, давление — 40 МПа, время выдержки при максимальной температуре – 3 мин. Спекание проводили в вакууме.

При создании медь-алмазных композитов существует проблема плохой смачиваемости алмазных частиц медью. На границе фаз образуются поры (Рисунок 1 а), снижающие относительную плотность материала, и, как следствие, его теплопроводность.

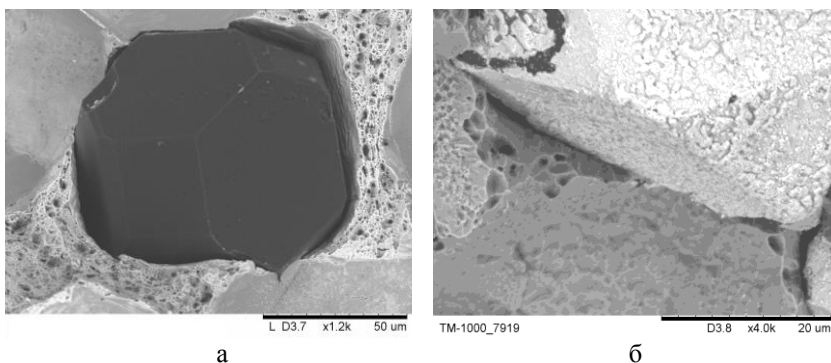


Рисунок 1 – Микроструктура композита «медь-алмаз», полученного методом SPS: с использованием алмазов без покрытия (а); с использованием алмазов с W-содержащим покрытием (б)

При использовании алмазов без покрытий теплопроводность спеченных композитов составила 150 Вт/м·К, что ниже теплопроводности монокристаллической меди. Для увеличения смачиваемости алмазных частиц поверхность алмазов была модифицирована вольфрамом [1]. При использовании алмазов с вольфрамсодержащим покрытием теплопроводность композитов увеличивается более чем в 2 раза и составляет 340 Вт/м·К. Как видно из рисунка 1 б, в данном случае медь хорошо смачивает поверхность алмаза, поры на границе раздела практически отсутствуют, что приводит к более высокому значению относительной плотности и увеличению теплопроводности материала.

Для получения теплозащитных покрытий на основе YSZ также может быть использован метод SPS. Из литературных данных известно, что износостойкость теплозащитных материалов на основе YSZ может быть значительно улучшена добавкой дисилицида молибдена MoSi_2 [2].

В нашей работе были получены материалы YSZ+10 масс. % MoSi_2 . Температура спекания составляла 1050 °С, время выдержки при максимальной температуре составляло 5 мин, давление – 40 МПа. При последующем отжиге на воздухе MoSi_2 окисляется с образованием стекловидной фазы, заполняющей поры в компакте. При этом дополнительного упрочнения материала не происходит, и после отжига образец растрескивается без сохранения первоначальной формы.

Исследование микроструктуры и свойств композиционных материалов на основе алмаза выполняется при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской области в рамках научного проекта №19-43-543001.

Исследование компактов на основе YSZ выполняется при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00713.

Литература:

1. Surface modification of synthetic diamond with tungsten / A. Ukhina, A. Yusuf, D. Dudina, E. Galashov, B. Bokhonov // IFOST Proseeding 2016 11th International Forum on Strategic Technology. - 2017. - P. 95-98.
2. On the use of B-alloyed MoSi₂ particles as crack healing agents in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings / Z. Derelioglu, A.L. Carabat, G.M. Song, S. van der Zwaag, W.G. Sloof // J. Eur. Cer. Soc. - 2015. - V.35.- P. 4507-4511.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КИПЕНИИ В ТОНКОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОМ СЛОЕ ЖИДКОСТИ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

¹Д.А. Швецов, ¹А.Н. Павленко, ²В.И. Жуков

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,

**²Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, shvetsov.kh301@ya.ru**

В работе представлены экспериментальные данные по теплообмену в процессе кипения тонкого слоя n-додекана в условиях пониженного давления. Показано, что модифицированная поверхность позволяет существенно повысить значение коэффициента теплоотдачи за счет инверсии теплообмена, при которой уменьшается перегрев поверхности.

The paper presents the experimental data of heat transfer during evaporation/boiling of a thin layer of n-dodecane under reduced pressure. It is shown that the modified surface can significantly increase the value of the heat transfer coefficient due to the inversion of heat exchange, which reduces the overheating of the surface.

Кипение является наиболее эффективным способом отвода тепла от теплоотдающей поверхности. Самым перспективным и актуальным направлением, которому отводится наибольшее внимание исследователей в настоящее время, является разработка методов создания модифицированных поверхностей с контролируемыми свойствами и их использование для интенсификации теплообмена при кипении. В последние годы особенно возрос интерес к паровым камерам и термосифонам в качестве систем охлаждения электроники, так как в них обеспечивается отведение высоких тепловых потоков при небольших температурных напорах [1].

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование процессов испарения/кипения горизонтального тонкого слоя н-додекана в условиях пониженного давления на модифицированной поверхности. Исследование проводилось на экспериментальной установке, подробное описание которой приведено в [2]. Рабочая камера, где проводились эксперименты, конструктивно выполнена в виде термосифона. Капиллярно-пористое покрытие рабочей поверхности было изготовлено с помощью лазерного 3D-принтера, описание которого приведено в [3].

На Рисунке 1 представлено сравнение экспериментальных данных по теплообмену, полученных для процесса кипения слоя н-додекана толщиной 4,0 мм при давлении 10 кПа на разных рабочих поверхностях. На Рисунке 2 представлено сравнение коэффициентов теплоотдачи, полученных для процесса кипения слоя н-додекана толщиной 4,0 мм при давлении 10 кПа на разных рабочих поверхностях. На модифицированной поверхности наблюдается явление инверсии [4], при котором с увеличением теплового потока уменьшается температурный напор.

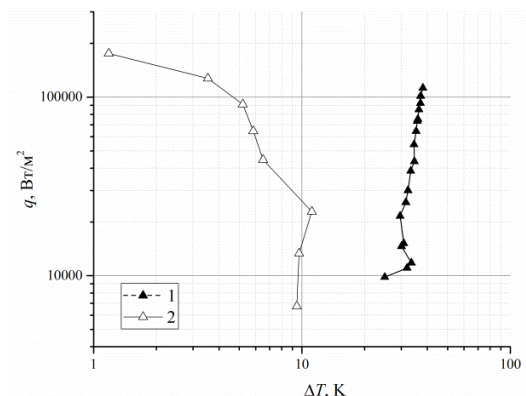


Рисунок 1 – Сравнение экспериментальных данных по теплообмену при кипении в слое н-додекана толщиной 4,0 мм при давлении 10 кПа на различных поверхностях: 1 – гладкая поверхность, 2 – капиллярно-пористая поверхность

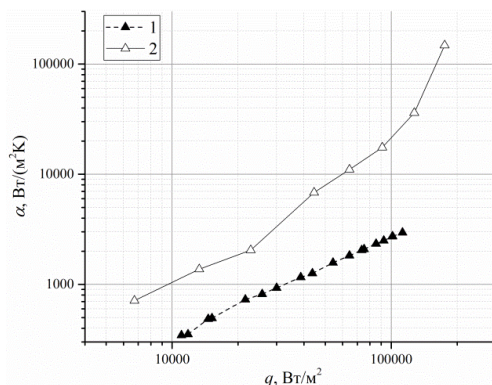


Рисунок 2 – Сравнение коэффициентов теплоотдачи при кипении в слое н-додекана толщиной 4,0 мм при давлении 10 кПа на различных поверхностях: 1 – гладкая поверхность, 2 – капиллярно-пористая поверхность

При более детальном анализе полученных опытных данных и сравнении характерных точек с результатами визуальных наблюдений, было установлено, что явление инверсии сопровождается наклоном зависимости в сторону меньших температурных напоров и более высоких тепловых потоков. Значение критического теплового потока также увеличивается. Эти ярко выраженные эффекты объясняются влиянием геометрии капиллярно-пористой микроструктуры. Наличие большого количества центров парообразования усиливает отвод пара из зоны нагрева, что значительно улучшает теплообмен и увеличивает значение критического теплового потока. На инверсию сильно влияют высота слоя и рабочее давление. При давлениях от 5000 Па образование мелких пузырьков пара между крупными пузырями наблюдалось намного раньше, чем при более низком давлении.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ проект № 18-08-00545.

Литература:

1. Bulut M., Kandlikar S.G., Sozbir N. A Review of Vapor Chambers // Heat Transfer Engineering, 2019. V.40, № 19, P. 1551-1573.
2. Жуков В.И., Павленко А.Н., Нагайцева Ю.В., Вайсс Д. Влияние высоты слоя на теплообмен и критический тепловой поток при испарении жидкости в условиях низких давлений // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Т. 53, № 5. – С. 727–734.

3. Баяв С.Г., Бессмелъцев В.П., Голошевский Н.В., Горяев Е.П., Кастеров В. В., Смирнов К.К. // Сб. материалов Междунаp. науч. конф. «СибОптика-2017», V.1, P 29.

4. Jaikumar A., Kandlikar S. G. Pool boiling inversion through bubble induced macroconvection // Applied Physics Letters, 2017. № 110. P. 107-113.

СИНТЕЗ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ $\text{Pb}_2\text{YbNbO}_6$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

^{1,2} **Н.С. Шевченко**, ¹А.А. Гусев

¹Институт Химии твepдого тела и механохимии СО РАН,

²Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e-mail: shevchenko.2506@mail.ru

Данная статья посвящена синтезу пьезоэлектрической керамики $\text{Pb}_2\text{YbNbO}_6$ с использованием механохимической активации и обжига в широком диапазоне температур. Благодаря своим уникальным свойствам пьезокерамика широко применима в наше время в различных областях техники. Керамика становится пьезоэлектрической и с определенным направлением поляризации, путем помещения ее в сильное электрическое поле при температуре ниже точки Кюри [1]. Она представляет собой твердый, химически инертный материал, не чувствительный к влажности и другим атмосферным воздействиям и считается одним из перспективных материалов нашего времени [2].

This article is dedicated to piezoelectric ceramics $\text{Pb}_2\text{YbNbO}_6$ with the use of mechanochemical activation and calcination in a range of temperatures. Due to its unique properties piezoceramics are widely used nowadays in various fields of technology. Ceramics become piezoelectric with a certain direction of polarization, by placing it in a strong electric field at a temperature below the so-called Curie point [1]. It's a solid, chemically inert material that is insensitive to humidity and other atmospheric impacts and is considered to be one of the promising materials of our time [2].

В данной статье будет рассмотрен синтез пьезоэлектрической керамики $\text{Pb}_2\text{YbNbO}_6$ из оксидов соответствующих металлов, а так же из ранее синтезированных прекурсоров [3] с использованием механохимической активации и обжигом образцов в широком диапазоне температур. Синтез проводился из оксидов: PbO , Yb_2O_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 . В ходе работы вводили Li_2CO_3 для снижения электропроводности керамики, которого добавлялся 1% веса сверх стехиометрии. Он был тщательно усреднен в ступке с оксидом свинца, PbO .

В нашем случае было решено проводить синтез с помощью механо-химической активации, поскольку он является актуальным для получения составов пьезоэлектрической керамики.

В ходе работы брались навески оксидов, чистотой не ниже марки ЧДА. Смесь реагентов в виде порошков была помещена в барабаны в виде взвешенных порций по 10 г, и проводилась механическая активация в планетарно центробежной шаровой мельнице АГО-2 с ускорением в 40g в течение 10 минут. Для активации использовали стальные шары с диаметром 8 мм, и их масса равна 200 г. Сначала в мельнице были проактивированы оксиды Yb_2O_3 , Nb_2O_5 в течение 10 (5+5) минут. Затем в полученный продукт была добавлена усредненная смесь Li_2CO_3 и PbO и проведена активация еще в течение 10 (5+5) минут. После активации, в каждом случае, барабаны были открыты, порошок изъят и перемешан, а затем обратно помещен в барабаны для дальнейшей механической активации. С помощью гидравлического пресса формировались образцы в форме таблеток, которые помещались в печь ПВК-2, где происходило спекание диапазоне температурот 600 °С до 1200 °С. До 600 °С нагрев печи происходил со скоростью 20 °С/мин, выше 600 °С 10 °С/мин. Полученные образцы охлаждались вместе с печью после ее выключения, были взвешены весами UW220H от SHIMATZU с точностью 0,001 г, геометрический размер определялся при помощи микрометра с точностью 0,01 мм. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометрах ДРОН-3 и BRUKER.

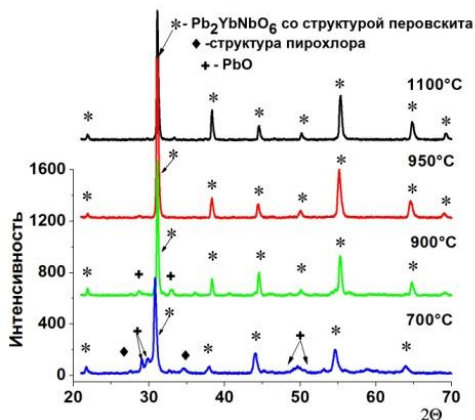


Рисунок 1– Спекание образцов при 700 -1100 °С

На Рисунке 1 представлены дифрактограммы спекания образцов в интервале температур 700 – 1100 °С. Спекая образцы при температуре 700 °С наблюдается уже хорошо сформированная структура перовскита, но

при этом появляется структура пирохлора и сохраняются рефлексы оксида свинца. При 900 °С рефлексов оксида свинца значительно меньше и уже при 950 °С наблюдаем чистую структуру перовскита, которая сохраняется до 1100 °С. При больших температурах, например при 1150°С начинают вновь появляться рефлексы оксида свинца.

Следующий способ синтеза пьезокерамики со структурой перовскита $\text{Pb}_2\text{YbNbO}_6$ (PYN) был проведен из предварительно синтезированных прекурсоров.

Данная система синтезировалась из двух видов прекурсоров YbNbO_4 . Один из них был получен из оксидов при 1000 °С обжига и содержал фазы иттербий ниобата около 38%, остальное не прореагировавшие исходные оксиды (Рисунок 2).

Второй прекурсор YbNbO_4 был получен в результате дальнейшего обжига при 1300 °С в течение 5 часов 30 мин. С целью получения чистого ниобат иттербия без примеси исходных реагентов (Рисунок 2).

Образцы имеют нумерацию: 6 - синтезирован из YbNbO_4 (1000 °С); 7 - синтезирован из YbNbO_4 (1300 °С).

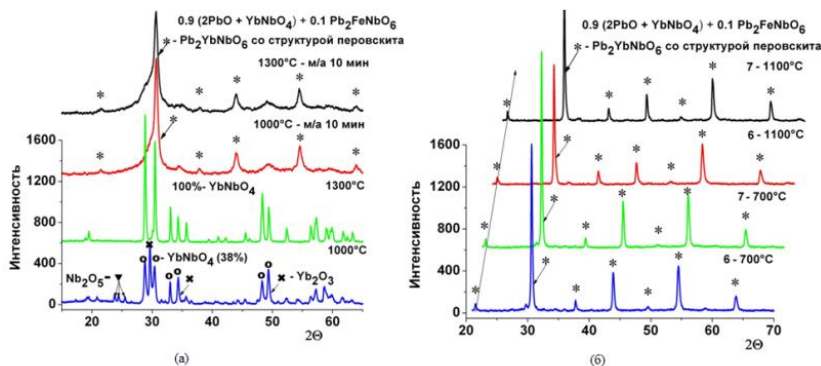


Рисунок 2 – (а) образцы синтезируемые с использованием прекурсора YbNbO_4 ; (б) образцы 6 и 7 при 700 °С и 1100 °С

На Рисунке 2 (а) показаны дифрактограммы образцов после синтеза YbNbO_4 при 1000 °С и наблюдаем, что содержание нужного прекурсора составляет 38%, а так же содержится много исходных соединений. При обжиге этого прекурсора при 1300 °С мы видим что получается чистая структура, 100% содержание ниобата иттербия. Затем проводится механическая активация в течение 10 минут с добавлением оксида свинца и видим, что получается так же чистая фаза перовскита. Из дифрактограмм, представленных на рисунке 2 (б), во всем интервале температур

обжига от 700 °С до 1100°С получена практически чистая структура перовскита для обоих видов прекурсоров.

На Рисунке 3 представлены плотности образцов (PYN) полученных при синтезе из предварительно синтезированных прекурсоров и из оксидов металлов.

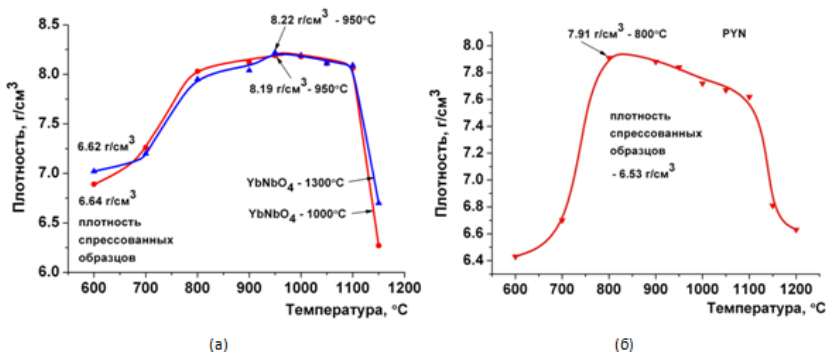


Рисунок 3 – Плотности образцов (а) из предварительно полученных прекурсоров (б) из оксидов соответствующих металлов

При сравнении дифрактограмм образцов, полученных разными способами, делаем вывод, что плотности образцов из прекурсора почти не изменяются.

В процессе синтеза с последующим спеканием был изучен способ получения пьезоэлектрической керамики на основе Pb₂YbNbO₆ из предварительно синтезируемых прекурсоров, а так же оксидов соответствующий металлов. При сравнении дифрактограмм образцов, полученных разными способами, делаем вывод, что во всем интервале температур формируется чистая фаза перовскита, при этом плотности образцов почти не изменяются. Это дает основание полагать, что можно синтезировать из порошков с меньшим содержанием чистой фазы ниобата иттербия, но и с примесями исходных реагентов.

Исследования с данными составом имеют актуальность и будут продолжены.

Литература:

1. Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика, пер. с англ., М., 1974. - С. 288.
2. Жуков С. О пьезокерамике и перспективах ее применения // Пьезокерамика [Электронный ресурс] URL: http://www.compitech.ru/html.cgi/arhiv/01_01/stat-48.htm (дата обращения 25.09.2019).

3. Шевченко Н.С., Гусев А.А. Синтез пьезоэлектрической керамики $\text{Pb}_2\text{YbNbO}_6$ с использованием механохимической активации // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials: материалы 5 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., посвящ. 85-летию КазНУ им. аль-Фараби, Новосибирск, 16–18 мая 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – С. 372-375.

СИНТЕЗ ПИПЕРИДИНОЗАМЕЩЕННОГО ПОЛИФТОРПИРИЛОЦИАНИНА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЛИЗИНОМ

¹Н.А. Шестаков, ²И.Ю. Каргаполова, ^{1,2}В.В. Шелковников
¹Новосибирский государственный технический университет
²Новосибирский институт органической химии СО РАН
г. Новосибирск, e-mail: nikita27-98@mail.ru

Синтезирован пирилоцианиновый краситель взаимодействием формильного производного полифтортриарилпиразолина и тетрафторбората 2,4,6-триметилпирилия. Реакция полученного пирилоцианина с лизином приводит к пиридоцианину, обладающему интенсивной флуоресценцией.

A pyrylocyanine dye was synthesized by the interaction of a formyl derivative of polyfluorotriarylpyrazoline and 2,4,6-trimethylpyrylium tetrafluoroborate. Reaction of the resulting pyrylocyanine with lysine leads to pyridocyanine with intense fluorescence.

При лечении опухолей методом БНЗТ (бор-нейтрон-захватной терапии) актуальным является введение в опухоль атомов бора и флуоресцентной метки. Одновременное включение флуоресцентных меток совместно с препаратом ^{10}B в липосому дает подтверждение адресной доставки препарата для БНЗТ [1]. Пирилиевые красители реагируют с первичными аминами с образованием пиридоцианинов, обладающих флуоресценцией, что позволяет использовать их как метки на амины биологической природы [2].

Целью данного исследования являлся синтез нового пирилиевого красителя на основе пиперидинозамещенного полифтортрифенилпиразолина **1** и тетрафторбората 2,4,6-триметилпирилия, а также исследование его реакции с лизином.

Целевой пирилоцианин **2** получен кипячением тетрафторбората 2,4,6-триметилпирилия с альдегидом **1** в метаноле с выходом 94% (Схема 1). Строение полученного красителя установлено методами физико-химического и элементного анализа. Ниже приведены спектры ЯМР ^1H и ^{19}F соединения **2**. Спектр ^1H ЯМР (рисунок 1) содержит следующие сигналы: два мультиплета протонов пиперидинового цикла при 1.57–

1.68 и 3.11–3.23 м.д., синглет протонов двух метильных групп при 2.48 м.д., 3 дублета дублетов при 3.33, 3.89, 5.73 м.д., принадлежащие протонам пиразолинового цикла и образующие систему *ABX* с константами спин-спинового взаимодействия $J_1 = 17.5$ Гц, $J_2 = 12.5$ Гц, $J_3 = 5.6$ Гц, дублеты протонов двойной связи – 6.86, 8.16 м.д. ($J=15.4$) и сигналы протонов ароматического и гетероароматического колец при 6.99–7.09 (м, 2Н, $H_{\text{аром}}$), 7.40 – 7.47 (м, 3Н, $H_{\text{аром}}$), 7.57 (с, 2Н, $H_{\text{гетероаром}}$), 7.64 (д, 2Н, $J = 8.9$ Гц, $H_{\text{аром}}$), 7.72 – 7.78 (м, 2Н, $H_{\text{аром}}$) м.д.

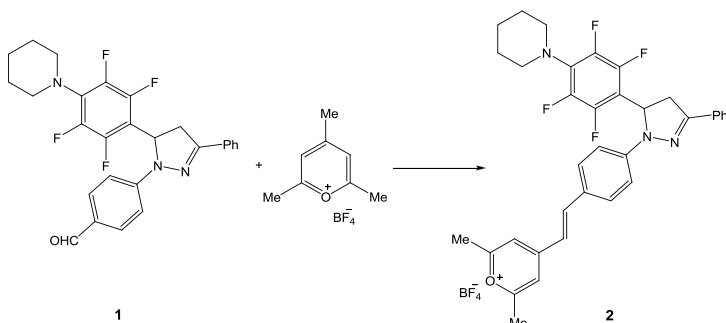


Схема 1 – Получение пирилоцианинового красителя 2

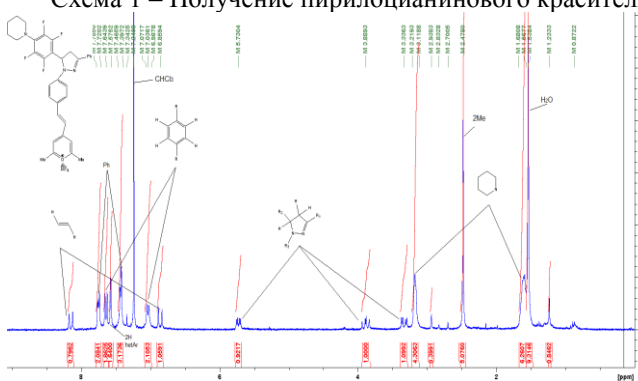


Рисунок 1 – Спектр ЯМР ^1H пирилоцианина 2 в CDCl_3

В спектре ^{19}F ЯМР содержатся сигналы атомов фтора аниона BF_4^- при 10.26 м.д. и сигналы атомов фтора ароматического кольца при 11.79 и 16.21 м.д. (Рисунок 2).

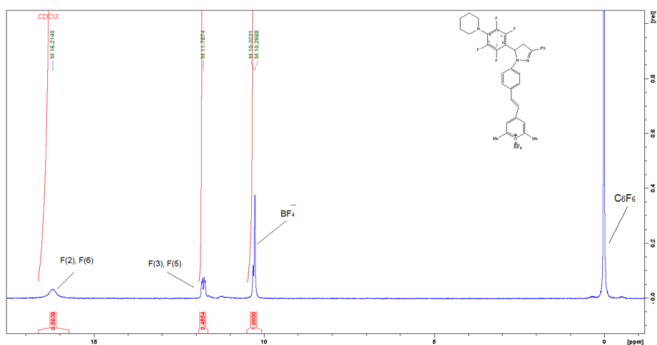


Рисунок 2 – Спектр ЯМР ^{19}F пиридоцианина **2** в CDCl_3

Краситель **2** реагирует с аминокислотой лизином по одной аминогруппе с образованием пиридоцианина **3** (Схема 2), который обладает сильной флуоресценцией при 598 нм. Сдвиг Стокса составляет 140 нм (Рисунок 3).

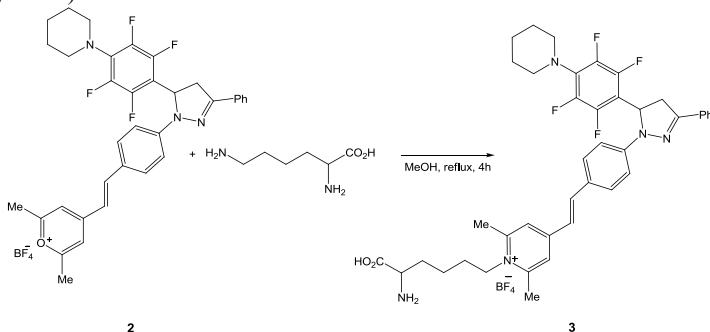


Схема 2 – Взаимодействие красителя **2** с лизином

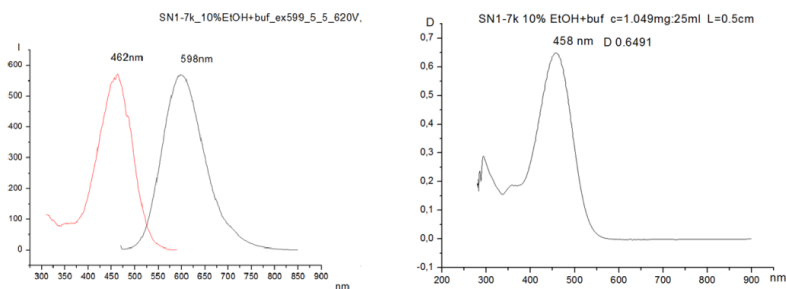


Рисунок 3 – Спектры электронного поглощения, возбуждения и флуоресценции пиридоцианина **3** в смеси 90% фосфатного буфера и 10% этилового спирта

В работе использовали физико-химические методы установления структур органических соединений: инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия (ЭСП), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах водорода и фтора, масс-спектрометрия высокого разрешения, высокоэффективная жидкостная масс-хроматография (ВЭЖХ). Спектральные и аналитические исследования проводились в Исследовательском химическом центре коллективного пользования СО РАН.

Литература:

1. Лечение опухолей головного мозга методом бор-нейтрон-захватной терапии: трудности и современные решения / А. И. Яруллина, В. В. Каныгин, А. И. Кичигин, М. Г. Жданова, Р. А. Мухамадияров, С. Ю. Таскаев // Тихоокеанский медицинский журнал. – 2015. – № 4. – С. 6 – 11.
2. *Höfelschweiger B. K.* The pyrylium dyes: a new class of biolabels. Synthesis, spectroscopy, and application as labels and in general protein assay: Ph.D. Diss. / Universität Regensburg. Regensburg. – 2005. –136 p.

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С 2-АМИНО-4-ФЕНИЛ-6-МЕТИЛПИРИМИДИНОМ

^{1,2}**Н.А. Шеховцов**, ^{1,2}**К.А. Виноградова**, ^{1,2}**М.Б. Бушуев**

¹**Новосибирский государственный университет**

²**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
г. Новосибирск, e-mail: shna1998@mail.ru**

Синтезированы и исследованы комплексы серебра(I) с 2-амино-4-фенил-6-метилпиримидином (L) состава $[Ag_3L_2(NO_3)_3]_n$ и $[Ag_2L_2(PPh_3)_2(NO_3)_2]$. Комплексы демонстрируют фотолюминесценцию, зависящую от энергии возбуждающего света. Низкоэнергетическое возбуждение приводит к эмиссии комплексов в области 420-650 нм, высокоэнергетическое возбуждение – к эмиссии с максимумом при 375 нм. Такой отклик эмиссии на изменение энергии возбуждающего света для комплексов серебра(I) является редким явлением и может применяться для создания «умных» флуорофоров.

Silver(I) coordination compounds $[Ag_3L_2(NO_3)_3]_n$ and $[Ag_2L_2(PPh_3)_2(NO_3)_2]$ (L = 2-amino-4-phenyl-6-methylpyrimidine) have been synthesized and structurally characterized. The complexes demonstrate excitation-wavelength-dependent emission. Low-energy excitation leads to the emission bands at ca. 420-650 nm, while high-energy excitation leads to the emission bands with maxima at ca. 375 nm. Excitation-

wavelength-dependent emission for silver(I) complexes is an unusual photophysical property. It can be used to create “smart” fluorophores.

В настоящее время внимание исследователей всё больше привлекают «умные» материалы. «Умные» материалы (англ. smart materials) – это соединения, у которых одно или несколько физических (оптических, магнитных, электрических) или физико-химических свойств может изменяться под влиянием внешних воздействий, таких как давление, температура, облучение светом, изменение pH среды, наведение электрического или магнитного полей. Целевым свойством, на исследование которого направлена данная работа, является фотолюминесценция, зависящая от длины волны возбуждающего света. В данной работе исследование сфокусировано на люминесцирующих комплексах серебра(I). Интерес к комплексам серебра(I) связан с тем, что для этих соединений возможны различные механизмы перехода в возбуждённые состояния и их релаксации, что приводит к широкому спектру фотофизических свойств данных соединений. Известно, что соединения серебра(I) могут демонстрировать флуоресценцию, фосфоресценцию, термически активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) [1-3]. Показано, что комплексы серебра(I) могут использоваться как эмиттеры в органических светоизлучательных диодах (OLED) [4]. В литературе известно не так много примеров работ, посвящённых люминесценции комплексов серебра(I), где используется идея создания «умных» материалов. [1, 5-7]

Целью данной работы являлся синтез люминесцирующих комплексов серебра(I) и исследование влияния таких факторов, как энергия возбуждения и температура, на их фотофизические свойства в твёрдом состоянии. В качестве лиганда использовался 2-амино-4-фенил-6-метилпиримидин L, (Рисунок 1 по центру).

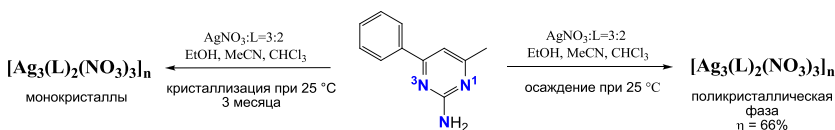


Рисунок 1 – схема синтеза комплекса $[Ag_3L_2(NO_3)_3]_n$

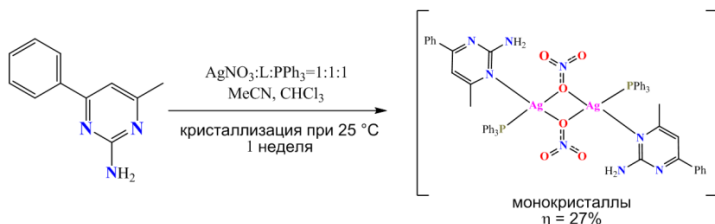


Рисунок 2 – схема синтеза комплекса $[Ag_2L_2(PPh_3)_2(NO_3)_2]$

Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексные соединения $[\text{Ag}_3\text{L}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ и $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$. Комплекс $[\text{Ag}_3\text{L}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ получали при взаимодействии раствора AgNO_3 в смеси MeCN и EtOH с раствором L в CHCl_3 в мольном соотношении $\text{AgNO}_3\text{:L}=3\text{:}2$ (рис. 1). Соединение $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ получали путём взаимодействия раствора AgNO_3 в MeCN с раствором L и PPh_3 в CHCl_3 в стехиометрии 1:1:1 (Рисунок 2). Комплекс $[\text{Ag}_3\text{L}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ имеет полимерное строение и содержит два типа атомов Ag – с координационными числами (КЧ) 3 и 4 (Рисунок 3). К атомам серебра с КЧ = 3 координированы молекула L и две нитратогруппы. К атомам серебра с КЧ = 4 координированы две молекулы L и две нитратогруппы. Комплекс $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ имеет двухъядерное строение, два атома серебра соединены мостиковыми нитратогруппами. К атомам серебра координированы молекулы L , PPh_3 и две нитратогруппы.

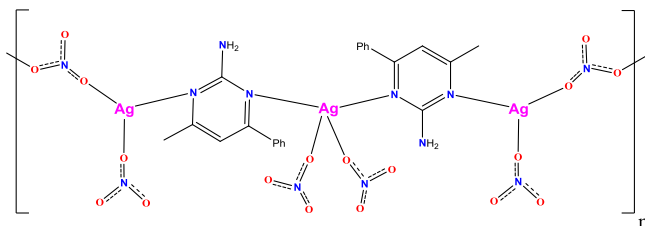


Рисунок 3 – структура комплекса $[\text{Ag}_3\text{L}_2(\text{NO}_3)_3]_n$

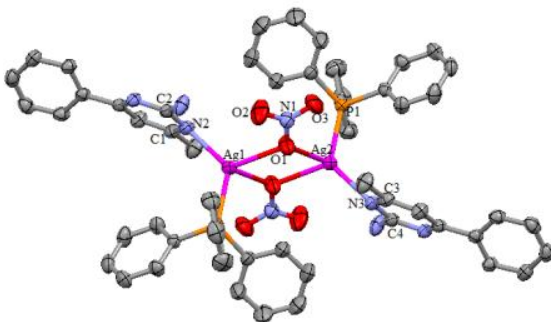


Рисунок 4 – структура комплекса $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$

Комплексы $[\text{Ag}_3\text{L}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ и $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ имеют схожие фотофизические свойства в твёрдом состоянии (Рисунок 5, 6). Спектры фотолуминесценции комплексов зависят от длины волны возбуждающего света. Низкоэнергетическое возбуждение приводит к широким полосам эмиссии в области 420-650 нм с колебательной структурой.

Квантово-химические расчёты по теории функционала плотности (TD-DFT) показывают, что возникновение данных полос обусловлено переходами T_1-S_0 . Время жизни возбуждённых состояний комплекса $[Ag_2L_2(PPh_3)_2(NO_3)_2]$ – 383 мкс, что согласуется с предположением о триплетной природе переходов. Высокоэнергетическое возбуждение приводит к полосам фотолюминесценции с максимумами при ~ 375 нм и наносекундными временами жизни (1.2 нс и 18 нс для комплекса $[Ag_2L_2(PPh_3)_2(NO_3)_2]$). По-видимому, эти полосы эмиссии (~ 375 нм) обусловлены внутривалидными переходами S_1-S_0 .

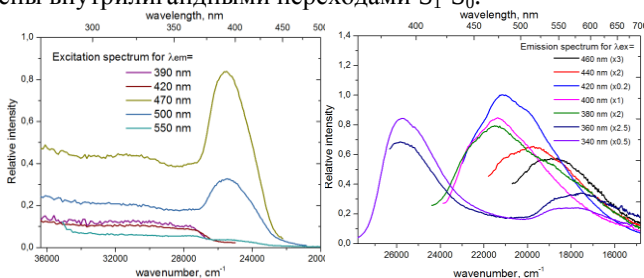


Рисунок 5 – спектры возбуждения и эмиссии $[Ag_3L_2(NO_3)_3]_n$

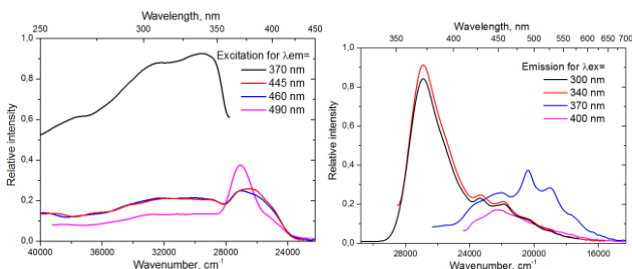


Рисунок 6 – спектры возбуждения и эмиссии $[Ag_2L_2(PPh_3)_2(NO_3)_2]$

Литература:

1. M. Osawa. Photoluminescence properties of TADF-emitting three-coordinate silver(I) halide complexes with diphosphine ligands: a comparison study with copper(I) complexes // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46, N 37. – P. 12446–12455.
2. M. Shafikov. Design Strategy for Ag(I)-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Reaching an Efficiency Breakthrough // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29, N 4. – P. 1708–1715.
3. J. Xiang. Polynuclear Cu(I) and Ag(I) phosphine complexes containing multi-dentate polytopic ligands: syntheses, crystal structures and photo-

luminescence properties // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48, N 2. – P. 741–750.

4. Y. Lin. Assembly of silver alkynyl compounds with various nuclearities // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44, N 5. – P. 2439–2446.

5. A. Kaeser. Homoleptic Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Bisphosphine Complexes // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 8. – P. 1345–1355.

6. Y. Morishima. Structure and photoluminescence of silver(I) trinuclear halopyrazolato complexes // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43, N 42. – P. 15915–15928.

7. A. Mizar. Di- and polynuclear silver(I) derivatives with a new multi-topic pyrimidine-base tri-thioether ligand // Inorganic chemistry communications. – 2012. – Vol. 24. – P. 20–23.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА МАРГАНЦА(II) С 2-АМИНО- 4-МЕТИЛПИРИМИДИНОМ

^{1,2}Н.А. Шеховцов, ²А.С. Берёзин, ²Т.С. Сухих

¹Новосибирский государственный университет

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
г. Новосибирск, e-mail: shna1998@mail.ru

Синтезирован и охарактеризован комплекс марганца(II) с 2-амино-4-метилпиримидином (L) состава $[MnL_2Cl_2]_n$. Комплекс имеет полимерное строение за счёт мостиковой координации хлорид-ионов. Данное соединение демонстрирует эмиссию в ближней инфракрасной области спектра с максимумом при 740 нм. Исследования кинетики люминесценции указывают на наличие запрещённых d-d переходов в ионе Mn^{2+} . Этот результат открывает новые возможности для поиска новых флуорофоров на основе комплексов марганца(II).

Manganese(II) coordination compound $[MnL_2Cl_2]_n$ (L = 2-amino-4-methylpyrimidine) has been synthesized and structurally characterized. The complex has polymeric structure due to the bridge coordination of chloride ions. This coordination compound demonstrates near-infrared emission with the maximum at 740 nm. The luminescence decay of $[MnL_2Cl_2]_n$ reveals that there are forbidden d-d transitions in Mn^{2+} . This result opens up new possibilities for the searching of the fluorophores based on manganese(II) complexes.

На данный момент люминесцирующие комплексы марганца(II) являются относительно малоизученными, несмотря на их интересные свойства. Люминесценция комплексов на основе марганца(II) может наблюдаться во всех областях спектра – известны синие, зелёные, жёл-

тые, красные, оранжевые эмиттеры. Это связано с тем, что эмиссия может происходить из разных возбуждённых состояний – с переносом заряда (металл – лиганд, лиганд – металл, галогенид – металл), благодаря $d-d$ - и внутрилигандным переходам. Данные переходы могут происходить с изменением мультиплетности, что приводит к тому, что комплексы марганца(II) могут демонстрировать и микросекундную флуоресценцию, и фосфоресценцию с очень длительными временами жизни до десятков часов. Следует отметить, что комплексы марганца(II) могут демонстрировать не только фотолюминесценцию, но и электролюминесценцию [1-4].

Использование пиримидина в качестве остова лигандов для люминесцирующих соединений обусловлено рядом положительных моментов. Пиримидин принадлежит к органическим флуорофорам. Производные пиримидина обладают широким спектром биологической активности и создают предпосылки для получения нетоксичных комплексных соединений. Ранее нами были получены комплексы меди(I), цинка(II), кадмия(II), серебра(I) и марганца(II) с производными пиримидина, обладающие достаточно интересными свойствами [5-6]. Так, комплексы меди(I) демонстрировали высокие квантовые выходы порядка 50%, эмиссия комплексов серебра(I) зависела от длины волны возбуждающего света. Производные пиримидина могут выступать амбидентатными лигандами и координироваться обоими атомами азота пиримидинового цикла, связывая между собой несколько атомов марганца и образуя полимерные цепи. Кроме того, возможен вариант монодентатной координации, когда за счёт своих малых размеров 2-амино-4-метилпиримидин стерически не затрудняет координацию других лигандов – анионов, например, галогенид-анионов, которые и будут осуществлять мостиковую функцию, связывая атомы марганца в полимерные цепи. Несмотря на простое строение молекулы 2-амино-4-метилпиримидина, комплексных соединений с этим лигандом в литературе описано мало.

Целью данной работы являлся синтез люминесцирующего комплекса марганца(II) с 2-амино-4-метилпиримидином, исследование его структуры и фотофизических свойств. В качестве лиганда использовался 2-амино-4-метилпиримидин (L, Рисунок 1).

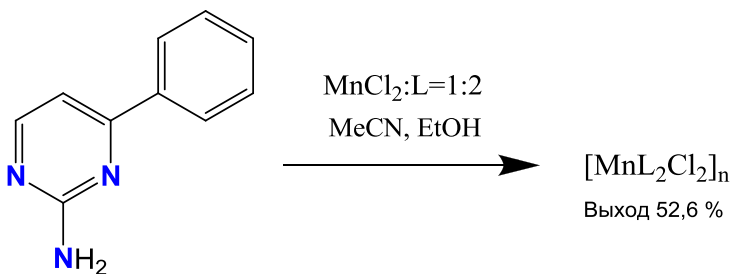


Рисунок 1 – схема синтеза комплекса $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]_n$

Синтезирован и структурно охарактеризован комплекс $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]_n$ (Рисунок 1). Данный комплекс получали взаимодействием раствора MnCl_2 в EtOH с раствором L в смеси EtOH и CHCl_3 при мольном соотношении $\text{MnCl}_2 : \text{L} = 1:2$. Состав комплекса был подтверждён по данным элементного анализа и рентгеноструктурного анализа. Комплекс имеет полимерное строение за счёт мостиковой координации хлорид-ионов, молекулы L координированы монодентатно. Координационный узел атомов марганца – искажённый октаэдр. К атомам марганца в комплексе координированы две молекулы L атомами азота пиримидиновых циклов, а также 4 хлорид-аниона (Рисунок 2).

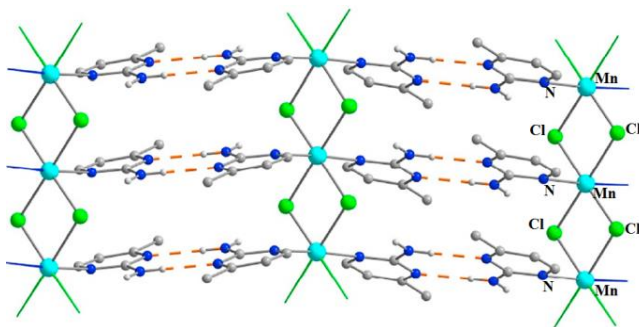


Рисунок 2 – фрагмент структуры комплекса $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]_n$

Эмиссия свободного лиганда наблюдается в видимой области спектра и является короткоживущей (наносекундные времена жизни) (Рисунок 3). Она связана с переходами $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$, и зависит от энергии возбуждающих квантов, что позволяет изменять цвет эмиссии лиганда при изменении длины волны возбуждающего света. В отличие от лиганда L, комплекс $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]_n$ демонстрирует эмиссию в ближней инфракрасной области спектра с максимумом при 740 нм (квантовый выход 1.7%) (рис. 4). Исследования кинетики люминесценции выявили длинные

времена жизни возбуждённого состояния, $\tau = 124$ мкс. Такие времена жизни указывают на связь наблюдаемой эмиссии с запрещёнными $d-d$ -переходами в ионе Mn^{2+} . Насколько нам известно, комплекс $[MnL_2Cl_2]_n$ является первым примером координационных соединений марганца(II) с N-донорными лигандами, демонстрирующих эмиссию в ближней инфракрасной области. Этот результат открывает новые возможности для поиска новых флуорофоров на основе комплексов марганца(II).

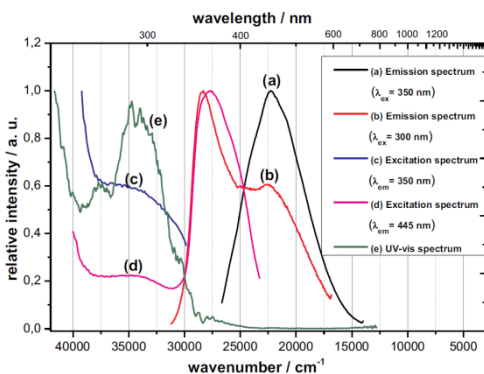


Рисунок 3 – спектры поглощения, эмиссии и возбуждения свободного лиганда L

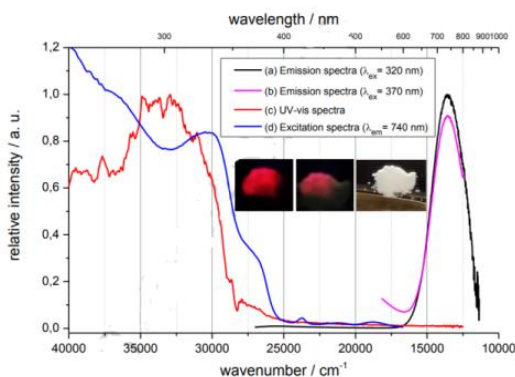


Рисунок 4 – спектры поглощения, эмиссии и возбуждения комплекса $[MnL_2Cl_2]_n$

Литература:

1. D. Haussman, A. Kuzmanoski, C. Feldmann. $MnBr_2/18$ -crown-6 coordination complexes showing high room temperature luminescence and

quantum yield // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45, N 15. – P. 6541–6547.

2. Y. Suffren, N. O'Toole, A. Hauser, E. Jeanneau, A. Brioude, C. Desroches. Discrete polynuclear manganese(II) complexes with thiacalixarene ligands: synthesis, structures and photophysical properties // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44, N 17. – P. 7991–8000.

3. H.-Y. Ye, Q. Zhou, X. Niu, W. Liao, D. Fu, Y. Zhang, Y. You, J. Wang, Z.-N. Chen, R.-G. Xiong. High-Temperature Ferroelectricity and Photoluminescence in a Hybrid Organic-Inorganic Compound: (3-Pyrrolinium)MnCl₃ // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137, N 40. – P. 13148–13154.

4. S. Balsamu, P. Natarajan, R. Vedalakshmi, S. Muralidharan. Triboluminescence and vapor-induced phase transitions in the solids of methyltriphenylphosphonium tetrahalomanganate(II) complexes // Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 53, N 12. – P. 6054–6059.

5. M. Bushuev, V. Krivopalov, E. Nikolaenkova, N. Pervukhina, D. Naumov, M. Rakhmanova. Zinc(II) and cadmium(II) complexes based on 2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(4-methoxyphenyl)pyrimidine-4-carboxylic acid: Synthesis, structure and luminescence // Inorganic Chemistry Communications. – 2011. – Vol. 14. – P. 749–752.

6. M. Bushuev, E. Peresyphina, V. Krivopalov, A. Virovets, L. Lavrenova, O. Shkurko. Synthesis of copper(II) complexes with 3,5-bis(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-4H-1,2,4-triazol-4-amine (L). Molecular and crystal structures of L and [Cu₂L₂Cl₄].2MeCN // Inorganica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 365. – P. 384–390.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ И ТИТАНА НА СЛАБООСНОВНОМ АНИОНИТЕ

А.Р. Юлдашбаева, Е.В. Кириллов, В.Н. Рычков
Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, e-mail: alina.iuldashbaeva@urfu.ru

Исследована сорбция скандия и титана на слабоосновных анионитах из растворов серной кислоты. Анионит с бензиламинными функциональными группами обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к титану и относительно низкой сорбционной емкостью по отношению к скандию, что позволяет использовать этот сорбент для разделения данных элементов.

The sorption of scandium and titanium on weakly based anion exchangers from sulfuric acid solutions is investigated. Anionite with benzylamine functional group has

a high sorption capacity for titanium and relatively low sorption capacity for scandium, which makes it possible to use this sorbent to separate these elements.

В последние десятилетия скандий нашел широкое применение в передовых отраслях техники. Основное применение скандия – это производство алюмо-скандиевых лигатур, добавки скандия к алюминию позволяют резко увеличить прочность и пластичность конструкций. Также с недавнего времени скандий начал применяться в производстве твердооксидных топливных элементов, электронных компонентов, лазеров, магнитогидродинамических генераторов и в медицине.

Скандий является типичным рассеянным металлом и встречается во многих рудах в следовых количествах. Поскольку известные месторождения собственных минералов не могут обеспечить его сырьевые базы, скандий обычно выделяют в качестве побочного продукта при переработке хвостов и остатков различных продуктов. Скандий в технологических и сбросных растворах присутствует в незначительных количествах $0,01\text{--}0,04\text{ г/дм}^3$. Свойства скандия очень близки свойствам большинства сопутствующих элементов (Ti, Zr, Th и др.), что обуславливает сложности в получении высокочистых соединений скандия [1]. Традиционным методом, применяемым в технологии извлечения скандия, является осаждение, однако чистота полученных продуктов невелика. Экстракция и ионный обмен применяются для разделения и очистки скандия от сопутствующих примесей из различных растворов и позволяют получить соединения скандия высокой чистоты. В работе исследована сорбция скандия и титана на слабоосновных анионитах из сернокислых растворов.

Сорбцию Sc и Ti проводили в статическом режиме из модельных растворов с концентрацией по металлу 1 г/дм^3 и концентрацией по серной кислоте $25\text{--}200\text{ г/дм}^3$. Соотношение твердой и жидкой фаз – $1:100$, температура процесса $20\pm 2^\circ\text{C}$.

На Рисунке 1 и 2 представлены зависимости сорбционной обменной емкости анионитов по скандию и титану от концентрации серной кислоты.

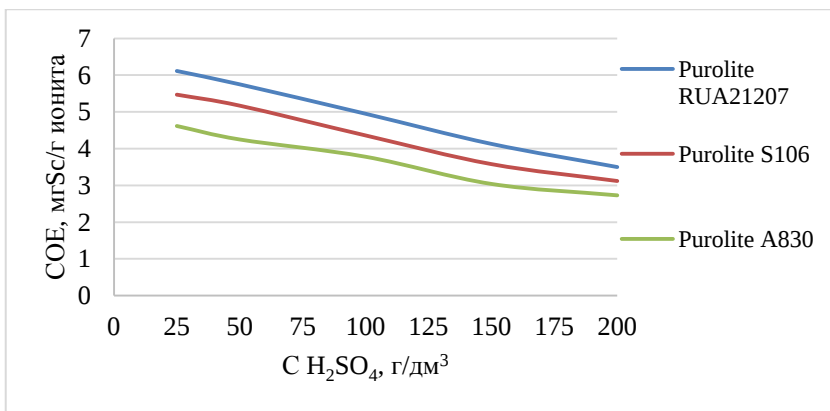


Рисунок 1 – Зависимость сорбционной емкости анионитов по скандию от концентрации серной кислоты

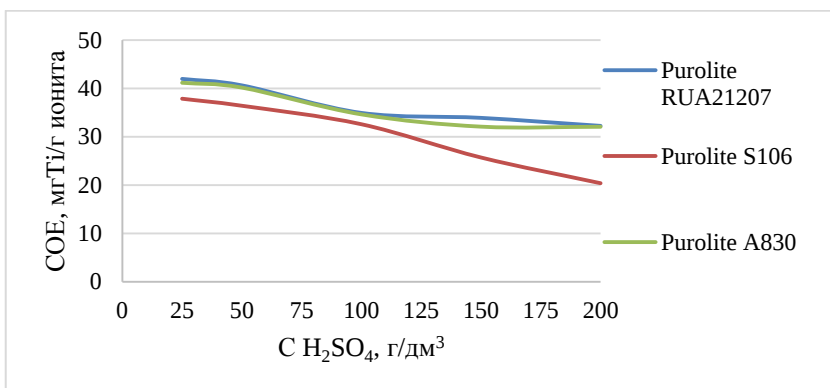


Рисунок 2 – Зависимость сорбционной емкости анионитов по титану от концентрации серной кислоты

Сравнение сорбционных характеристик анионитов при извлечении скандия и титана из сернокислых растворов показало, что для всех сорбентов сорбционная емкость уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты в растворе. Было отмечено, что все аниониты обладают большей емкостью по отношению к титану, чем к скандию. При концентрации серной кислоты 25 г/дм³ анионит Purolite RUA21207 с бензиламинными функциональными группами имеет самую высокую сорбционную емкость по отношению к титану, которая превышает емкость по скандию практически в 7 раз (емкость по титану и скандию составляет 41,95 мг/г ионита и 6,11 мг/г ионита соответственно).

Таким образом, анионит Purolite RUA21207 является наиболее эффективным для разделения скандия и титана из растворов серной кислоты.

Литература:

1. *Смирнов А. Л.* Технология сорбционного извлечения редких (Sc, Ga, Zr, Hf) и сопутствующих (Al, Ti, Cu, Zn, Pb) металлов из сернокислых и щелочных растворов: диссертация доктора технических наук. – Екатеринбург, 1998.– 430 с.

**СЕКЦИЯ АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ; НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ
И ТЕХНОЛОГИИ**

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИСХОДНОГО ПОРОШКА SrO
НА ПОРИСТОСТЬ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ**

К.А. Антропова, Н.Ю. Черкасова, А.В. Фелюфьянова
**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, akrist2017@gmail.com**

В работе исследована структура керамических материалов системы Al_2O_3 - ZrO_2 с включениями гексаалюмината стронция. Рассмотрено влияние количества добавки на пористость керамических материалов. При 3 % $SrAl_{12}O_{19}$ пористость составила 4 %, что близко к пористости материала без добавки.

The structure of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramic materials with strontium hexaaluminate additions are considered in this paper. The additive amount effect on the ceramic materials porosity is considered. The porosity was 4% with 3% $SrAl_{12}O_{19}$ additive. This value is close to the porosity of the material without additives.

Керамические материалы системы Al_2O_3 - ZrO_2 обладают высокими механическими характеристиками, такими как, прочность, твердость, стойкость к износу, жаропрочность, химическая стойкость. Перечисленные свойства позволяют найти применение керамики данного химического состава в машиностроении, космической и авиационной технике, при производстве режущих инструментов; в медицине материалы используются при изготовлении эндопротезов тяжелонагруженных суставов [1].

Формирование в структуре материалов пластинчатых соединений, например гексаалюминатов, благоприятно сказывается на механических характеристиках, в частности на вязкости разрушения материалов [2]. Однако формирование в структуре материала *in situ* подобных соединений приводит к образованию пористости, что может негативно отразиться на прочностных характеристиках [3]. В данной работе проводили исследование влияния количества гексаалюмината стронция, сформировавшегося в материале во время спекания, на пористость керамических материалов системы Al_2O_3 - ZrO_2 .

В качестве исходных материалов использовали порошок Al_2O_3 (Almatis CT 3000 SG, чистота 99,9%), $3Y$ - ZrO_2 (PSZ-5.5YS, Stanford Materials) и порошок $SrCO_3$. Последний был подвергнут термическому разложения до SrO при 1200 °C с изотермической выдержкой в течение

одного часа. Диспергирование суспензий Al_2O_3 и 3Y-ZrO_2 проводили в бисерной мельнице NETZCH MiniFer. Суспензия SrO была введена после диспергирования оксида алюминия, смешивание проводили в течение 30 минут. Количество оксида стронция определяли из расчета формирования 3, 6, 9 вес. % $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ в спеченной керамике. Гранулирование проводили лабораторным методом. Перед гранулированием в суспензию вводили технологические добавки. Одноосное прессование проводили на установке Instron 3369, спекание образцов осуществляли в воздушной среде при температуре 1500°C в течение 1 часа.

Структурные исследования проводили на оптическом микроскопе *CARL ZEISS Axiovert 40 MAT*. По полученным снимкам была рассчитана пористость с использованием программы JMicroVision 1.2.7. Согласно методике определения пористости, суммарная площадь пор на снимке была отнесена к общей площади снимка с учётом масштабного фактора [4]. Микрофотографии представлены на рис. 1.

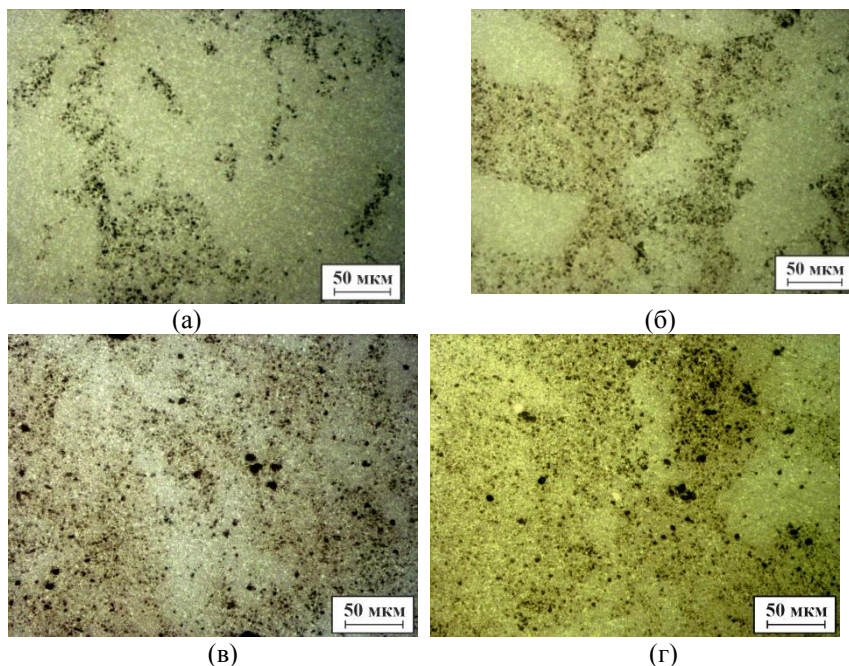


Рис. 1 – Микроструктуры керамических образцов системы Al_2O_3 - ZrO_2 : а – без добавки $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; б – 3% $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; в – 6% $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; г – 9% $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

С увеличением доли гексаалюмината стронция пористость материала увеличивается и составляет $3,5 \pm 0,5$ % для образцов без добавки, $4 \pm 0,5$ % для образцов с 3 %, $5,5 \pm 0,5$ % для образцов с 6 %, и $7 \pm 0,5$ % для образцов с 9 %. Отмечено, что для образцов с большим содержанием добавки характерно наличие крупных пор размером до 10 мкм. Данные поры являются дефектами и их размер значительно превышает размеры зерен керамического материала.

В ходе работы рассмотрено влияние добавки гексаалюмината стронция на систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Увеличение весовой доли гексаалюмината стронция способствует образованию пор, что может снижать прочностные характеристики. Увеличение пористости может приводить к сокращению области пр именения материала. Добавка $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ в количестве порядка 3 % не приводит к значительному увеличению пористости, по сравнению с материалом без добавки, и пористость составляет $4 \pm 0,5$ %.

Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01239.

Литература:

1. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов – М.: ООО Издательство «Научтехлитиздат», 2003. – 384 с.
2. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates / R. Salomão, V. L. Ferreira, I. R. de Oliveira, A. D. Souza, W. R. Correr // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36, iss. 16. – P. 4225–4235
3. Techniques of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ Platelets Formation in ZTA / N. Belousova, S. Veselov, N. Cherkasova, A. Lazarev, R. Kuzmin, M. Perepyolkin // In Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 788. – P. 246–251.
4. Фандеев В. П., Самохина К. С. Методы исследования пористых структур // Интернет-журнал Науковедение. – 2015. – Т. 7. – №. 4 (29).

СИСТЕМА $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С УГЛЕРОДНЫМИ И КАРБИДОКРЕМНИЕВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Д.А. Банных, В.Э. Прокип, А.В. Уткин
Институт химии и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, denbannykh@gmail.com

Получены образцы керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ из порошковых смесей путем спекания через промежуточную жидкую фазу, изучено поведение керамики при термообработке и окислении. Установлено, что относительная плотность керамики достигает 91% при содержании хрома 15,5 масс.%. После термообработки в смесях с хромом образуются новые фазы: HfC , CrB , $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Увеличение содержания хрома в системе способствует увеличению окислительной стойкости. Было изучено взаимодействие системы $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ с карбидокремневыми и углеродными материалами.

Samples of $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ ceramics were obtained from powder mixtures by sintering through an intermediate liquid phase, the behavior of ceramics during heat treatment and oxidation was studied. It was found that the relative density of ceramics reaches 91% with a chromium content of 15.5 wt.%. After heat treatment, new phases are formed in mixtures with chromium: HfC , CrB , $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. An increase in the chromium content in the system contributes to an increase in oxidative stability. The interaction of the $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ system with silicon carbide and carbon materials was studied.

Композиции тугоплавких боридов циркония и гафния с карбидом кремния обладают высокими температурами плавления, прочностными характеристиками и окислительной стойкостью на воздухе при температурах эксплуатации до 1800°C. Благодаря своим свойствам, данные композиции представляют большой интерес в качестве конструкционных высокотемпературных материалов.

Система на основе диборида гафния в сочетании с карбидом кремния обладают высокой окислительной стойкостью до температуры 1800°C благодаря образованию плотного оксидного слоя на поверхности материалов, состоящего из боросиликатного стекла и тугоплавких частиц оксида гафния [1]. Данный оксидный слой препятствует диффузии кислорода к неокисленной части материала, что значительно уменьшает скорость окисления материала на основе $\text{HfB}_2\text{-SiC}$. Однако, для полноценной реализации свойств системы $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ требуется получить беспористый $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ материал. Выполнение данного требования осложнено высокими температурами плавления диборида гафния и карбида кремния. Одним из способов получения плотноспеченного материала является введение спекающего компонента. Для систем, содержащих карбид кремния, хром может

являться эффективным спекающим компонентов, так как согласно фазовой диаграмме Cr-Si-C, при температурах выше 1500°C существует широкая область существования жидкой фазы [2]. Образующаяся жидкость может способствовать получению плотноспеченных образцов HfB₂-SiC-Cr за счёт смачивания, капиллярных эффектов, увеличения скорости массопереноса компонентов в процессе спекания. Кроме того, введение хрома в данную композицию может позволить образовывать прочный контакт на границе с углеродными и карбидокремниевыми материалами, так как хром является карбидо- и силицидообразующим металлом.

Целью настоящей работы является исследование влияния хрома на фазообразование, морфологию, плотность и окислительную устойчивость керамики HfB₂-20%об. SiC и исследование взаимодействия HfB₂-SiC-Cr композиций с углеродными и карбидокремниевыми носителями.

В рамках исследования было установлено, что содержании 15,5 масс.% хрома в смеси HfB₂-SiC-Cr позволило достигнуть 91% относительной плотности керамики при температуре спекания 1600°C. Также было установлено с помощью ДТА, РФА и СЭМ, что в процессе термообработки в системе HfB₂-SiC-Cr происходит ряд реакций, с образованием жидкости Cr-Si-C при температуре 1500°C и дальнейшим взаимодействием данной жидкости с HfB₂ с образованием новых фаз: HfC, CrB, Cr₅Si₃C_x (рис.1).

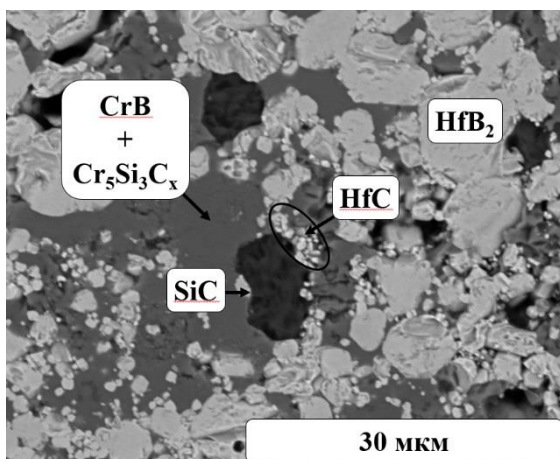


Рис. 1 – поперечный срез образца HfB₂-SiC-Cr с содержанием хрома 15,5% после термообработки при 1600°C

Изучено влияние содержания хрома на окислительную устойчивость образцов при выдерживании их на воздухе в течение 1 часа при температурах 1000 – 1500°C. Показано, что с увеличением содержания хрома окислительная стойкость системы возрастает, а на поверхности образуется плотный оксидный слой.

Для исследования взаимодействия системы $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ с углеродными и карбидокремниевыми материалами порошковые композиции $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ были нанесены на графитовые и карбидокремниевые подложки. Покрытия из $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ были получены путём распыления суспензий, состоящих из смеси порошков и спирта, далее полученные заготовки были термообработаны при 1600°C. Методами СЭМ было изучена микроструктура системы « Hf-Cr-Si-C-B », контактирующей с подложкой. На границе « Hf-Cr-Si-C-B »/«подложка» отсутствуют поры, граница является непрерывной. Развита поверхность « Hf-Cr-Si-C-B » системы, вероятно, обуславливается малым содержанием жидкости (рис. 2).

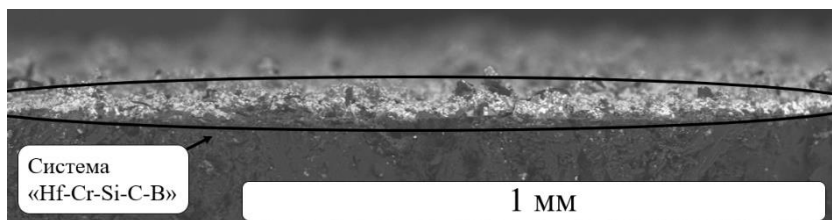


Рис. 2 – поперечный скол на границе « Hf-Cr-Si-C-B »/«подложка» после термообработки при 1600°C

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что система $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ является перспективной в качестве высокотемпературного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Новосибирской области ГП-10 от 23.10.19

Литература:

- 1) Parthasarathy T.A. et al. Modeling oxidation kinetics of SiC - containing refractory diborides // J. Am. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95, № 1. P. 338–349.
- 2) Narumi T. et al. Thermodynamic evaluation of the C-Cr-Si, C-Ti-Si, and C-Fe-Si systems for rapid solution growth of SiC // J. Cryst. Growth. Elsevier, 2014. Vol. 408. P. 25–31.

ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

А.А. Бинцева, В.В. Гусева

Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, sashazhoidik@gmail.com

Представлены результаты лазерной обработки порошковых смесей на основе карбида бора (B_4C) с добавкой титана в количестве 5 вес. %. В качестве источника лазерного излучения был использован CO_2 -лазер. В работе варьировались такие параметры воздействия лазерного излучения, как мощность излучения, положение фокуса относительно порошкового слоя, скорость сканирования.

Results of laser processing of boron carbide-based ceramic blends are presented. A powder blends of B_4C and 5 wt.% Ti were chosen to explore the ability to prepare hard dense cermets using selective laser sintering. Laser powers between 0.5 and 1.5 kW were used for the processing of the ceramic materials.

Карбид бора, третий по твердости материал после алмаза и кубического нитрида бора, широко используется для изготовления бронепластин, абразивных и режущих материалов, пескоструйных сопел.

Изделия из B_4C традиционно получают методами горячего прессования, электроискрового плазменного спекания и спекания без давления. К сожалению, сформировать материал с низкой пористостью при помощи указанных технологий является затруднительным. Это объясняется низкой пластичностью порошка карбида бора и его низкой самодиффузией, вызванной наличием сильной ковалентной связи внутри кристалла.

Одним из решений данной проблемы является использование добавок металлического связующего. Анализ литературы показал, что для изготовления высокоплотных изделий из B_4C успешно используют в качестве связки кремний [1-3], алюминий [3, 4] и/или титан [5, 6]. Добавка титана позволяет получить плотный и твердый металлокерамический материал, за счет образования боридов и карбидов титана, обладающих высокой твердостью.

Дальнейшие успехи в использовании карбида бора, несомненно, связаны с развитием новых технологических решений получения изделий с заданным комплексом физико-механических свойств. Селективное лазерное спекание (СЛС) является современным методом получения объемных изделий, который заключается в том, что исходный порошок спекают послойно под воздействием лазерного излучения. По сравнению с традиционными методами компактирования карбида бора, достоинствами метода СЛС являются возможность

изготовления изделий сложной формы и короткое время спекания. К сожалению, в отечественной литературе встречается ограниченное количество работ по данной теме. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния режимов лазерного спекания на структуру и свойства материала на основе B_4C с добавкой Ti в количестве 5 вес. %.

В качестве материала исследования использовали порошок карбида бора производства АО «УНИХИМ с ОЗ» (фракция минус 20 мкм). В качестве металлического связующего использовали порошок титана марки ПТОМ-1 (фракция минус 45 мкм). Подготовку порошковой смеси производили в следующей последовательности: диспергирование и смешивание водной суспензии в планетарной шаровой мельнице PULVERISETTE 6 classic line в течение 60 мин при скорости вращения 100 об/мин, сушка в печи при 90 °С в течение 120 мин и просеивание на системе вибросит для получения гранул размером 500 мкм.

Лазерная обработка производилась в ИТПМ СО РАН на автоматизированном лазерном технологическом комплексе «Сибирь-1», который включает непрерывный CO_2 -лазер мощностью до 8 кВт с длиной волны излучения 10,6 мкм. Фокусировка лазерного излучения проводилась с помощью ZnSe-линзы. Режимы лазерной обработки: мощность – 0,5-1,5 кВт; скорость сканирования – 0,5-2,0 м/мин. Положение фокуса изменялось от –5 до –20 мм. Шаг сканирования для всех образцов составлял 1,5 мм. Для того чтобы избежать разлета порошка в процессе лазерного воздействия, предварительно порошковую смесь подпрессовывали и получали цилиндрические образцы диаметром $16,2 \pm 0,05$ мм и высотой $2,11 \pm 0,05$ мм. Прессование проводили на лабораторном холодном прессе в КТИ НП СО РАН. Давление прессования составляло 95 МПа.

Было выявлено, что воздействие лазерного излучения на материал на реализованных режимах приводит к спеканию только приповерхностных слоев толщиной несколько микрометров и их отделению от спрессованных цилиндрических образцов. Проведение исследований микроструктуры и механических свойств спеченного материала провести было невозможно. В настоящее время проводятся работы по оптимизации параметров лазерного спекания на порошковую смесь для формирования качественных металлокерамических структур.

Литература:

1. Microstructure and mechanical properties of B_4C densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid / S.S. Rehman, W. Ji, S.A. Khan, Z. Fu, F. Zhang // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 1903–1906.

2. The effect of Si on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered boron carbide / L. Ma, K.Y. Xie, M.F. Toksoy, K. Kuwelkar, R.A. Haber, K.J. Hemker // Materials Characterization. – 2017. – Vol. 134. – P. 274–278
3. Pressureless sintering of boron carbide ceramics with Al–Si additives / C.-M. Xu, H. Zeng, G.-J. Zhang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 41. – P. 2–6.
4. Effect of Al addition on pressureless sintering of B_4C / M. Mashhadi, E. Taheri-Nassaj, V.M. Sglavo, H. Sarpoolaky, N. Ehsani // Ceramics International. 2009. Vol. 35, iss. 2. P. 831–837
5. Fully dense B_4C ceramics fabricated by spark plasma sintering at relatively low temperature / Q. Song, Z.-H. Zhang, Z.-Y. Hu, S.-P. Yin, H. Wang, H. Wang, X.-W. Cheng // Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5, num. 10.
6. The effect of Ti and TiO_2 additions on the pressureless sintering of B_4C / L. Levin, N. Frage, M. P. Dariel // Metall. Mater. Trans. A. – 1999. – Vol. 3, iss. 12. – P. 3201–3210

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА ВО ВРЕМЯ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Л.А. Вайгель, А.С. Аракчеев

**Институт Ядерной Физики им. Будкера СО РАН,
Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, la.vaigel@gmail.com**

Пирометр разрабатывался для измерения зависимости температуры поверхности вольфрама от времени воздействия лазерного излучения. Экспериментально наблюдалась динамика деформаций вольфрама по изменению формы и положения дифракционного пика. Измеренная зависимость температуры поверхности от времени позволила оценить удельное смещение дифракционного пика при нагреве.

The pyrometer was developed to measure the dependence of the tungsten surface temperature on the time of exposure to laser radiation. Dynamics of tungsten deformations on change in shape and position of diffraction peak was observed experimentally. The dependence of the surface temperature on the heating time allowed estimating the specific displacement of the diffraction peak at heating.

Импульсная плазменная нагрузка в термоядерном реакторе приводит к импульсному нагреву поверхности стенки дивертора. Из-за неоднородного распределения температуры в материале стенки появляются упругие и пластические деформации и механические

напряжения. Это приводит к увеличению накопления водорода, механическому разрушению конструкций и другим вредным для реактора факторам.

В ИЯФ СО РАН диагностика облучаемого материала проводится на станции «Плазма» методом быстрой дифрактометрии [1]. Используется рассеяние синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-4 в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения. Динамика деформаций материала наблюдается по изменению формы и положения дифракционного пика при импульсном нагреве его поверхности лазерным излучением. Тепловая нагрузка соответствует плазменной нагрузке в термоядерном реакторе. В качестве материала для экспериментов был выбран вольфрам как один из перспективных материалов для стенок реактора.

Для нормировки измерений деформации необходимо знать распределение температуры. Точно рассчитать температуру поверхности невозможно, так как плохо изучено пространственное распределение лазерного излучения, не определены теплофизические свойства и коэффициент поглощения вольфрама. Для измерения зависимости температуры поверхности материала от времени нагрева лазерным излучением разрабатывался пирометр.

К пирометру были сформулированы следующие требования:

- Временное разрешение: 10 мкс;
- Пространственное разрешение: 1 мм;
- Диапазон измеряемых температур: 500–1000°C

Пирометр состоит из фотодиода, трансимпедансного усилителя и оптической системы (Рисунок 1), которая собирает рассеянное тепловое излучение с нагретой области на поверхности образца и направляет его на фотодиод.

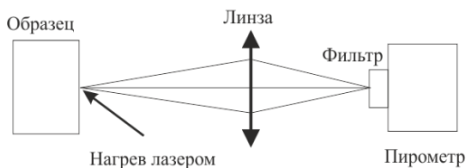


Рис. 1 - Оптическая система пирометра

Во время настройки измерительной системы перед экспериментом возникали проблемы с точностью попадания лазерным излучением в центр образца из-за отражения излучения от его зеркальной поверхности. Для решения проблемы была создана система прицеливания: цифровая камера SDU-285 с защитными фильтрами позволяет фотографировать образец в момент попадания на него

лазерного излучения (Рисунок 2). Это помогает увидеть точное место следа от лазера на образце и корректировать положение луча при необходимости.

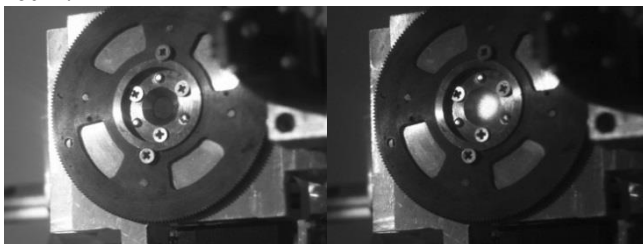


Рис. 2 - Изображение следа от лазера на образце

Во время экспериментов по измерению динамики деформации вольфрама, фотодиод пирометра закрывался германиевым фильтром для предотвращения засветки лазерным излучением. Чтобы избежать окисления поверхности, исследуемый образец находился в вакуумной камере.

В результате экспериментов была получена осциллограмма, отражающая зависимость напряжения на фотодиоде пирометра от времени нагрева лазерным излучением (Рисунок 3).

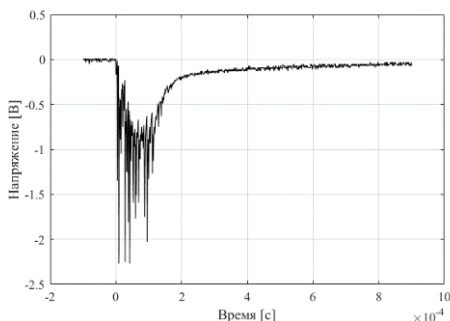


Рис. 3 – Зависимость напряжения на фотодиоде пирометра от времени нагрева

Полученная в результате предварительной калибровки пирометра по вольфрамовой лампе калибровочная кривая (Рисунок 4), позволила перевести полученное напряжение в реальную температуру поверхности материала.

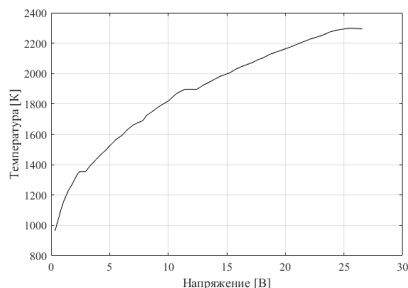


Рис. 4 – Калибровочная кривая перевода напряжения в температуру

Проведена калибровка пирометра по углу относительно оси симметрии системы. Установлено, что поворот в пределах $3-4^\circ$ мало влияет на уровень сигнала, поступающего на фотодиод. Увеличение диаметра отверстия для фотодиода позволило увеличить допустимый угол поворота пирометра.

Также, была проведена калибровка пирометра со стеклом, используемым в окнах вакуумной камеры. Установлено, что стекло снижает величину теплового сигнала на $\approx 30\%$. Расстояние между стеклом и фотодиодом пирометра не влияет на величину изменения сигнала.

Экспериментально получена зависимость температуры вольфрамового образца от времени нагрева лазерным излучением (Рисунок 5).

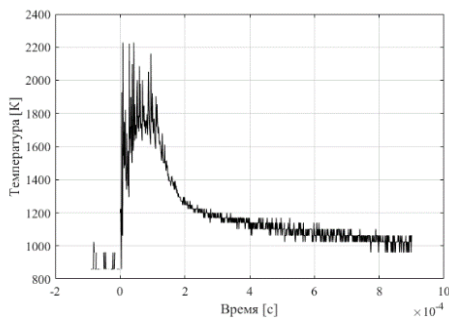


Рис. 5 - Зависимость температуры от времени нагрева

Температурные пики наблюдаются из-за неравномерности нагрева лазерным излучением по времени.

При импульсном нагреве вольфрама лазерным излучением наблюдалось смещение дифракционного пика синхротронного

излучения. Измеренная зависимость температуры нагрева от времени воздействия лазерного излучения позволила провести оценку смещения дифракционного пика: $0,5^{\circ}/1000^{\circ}\text{C}$. Оценка смещения дифракционного пика СИ позволила увидеть, что под действием импульсной тепловой нагрузки в вольфраме возникают упругие и пластические деформации.

Литература:

1. A.S. Arakcheev, et al., Status of dynamic diagnostics of plasma material interaction based on synchrotron radiation scattering at the VEPP-4 beamline 8, Physics Procedia, 2016, V 84, 184-188 p.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni_3Al ,
ПОЛУЧЕННОГО SPS-МЕТОДОМ И ЛЕГИРОВАННОГО
БОРОМ, ПОСЛЕ КОРРОЗИИ В ЩЕЛОЧАХ**

Д.С. Волков, Л.И. Шевцова, Д.А. Немолочнов
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, astrul@mail.ru

Исследована коррозионная стойкость интерметаллида Ni_3Al , полученного SPS-методом с предварительной механоактивацией, и, легированного бором, в щелочных растворах. Установлено, что монофазный и легированный (0,1 % мас. В) алюминиды никеля обладают высокой коррозионной стойкостью в кипящих растворах сильных щелочей (КОН и NaOH). Скорость коррозии в подобных средах была менее 0,05 мм/год, даже при введении активаторов коррозии в раствор. В тоже время в водном растворе аммиака скорость коррозии с введением бора повышается с 0,24 до 0,29 мм/год. Высокая коррозионная стойкость обусловлена процессами пассивации материала при взаимодействии поверхности материала с раствором.

The corrosion resistance of the Ni_3Al intermetallic compound obtained by the SPS method with preliminary mechanical activation and doped with boron in alkaline solutions was studied. It has been established that monophasic and doped (0.1% wt.B) nickel aluminides have high corrosion resistance in boiling solutions of strong alkalis (KOH and NaOH). The corrosion rate in such environments was less than 0.05 mm/year, even with the introduction of corrosion activators in the solution. The corrosion rate of the material doped with boron in an aqueous solution of ammonia increases from 0.24 to 0.29 mm/year. High corrosion resistance is due to the processes of passivation of the material during the interaction of the surface of the material with the solution.

Материалы на основе интерметаллида Ni_3Al являются основой современных высокотемпературных сплавов, предназначенных для работы в жестких условиях из-за высокого комплекса их физико-

механических свойств, в частности аномальной зависимости предела текучести от температуры, что благоприятно сказывается на его высокотемпературных свойствах [1, 2]. Однако, отсутствие стойкости к высокотемпературной ползучести Ni_3Al в поликристаллической форме и пластичности при комнатной температуре препятствует его широкому практическому применению [3]. На основе литературных данных установлено, что микролегирование бором способствует повышению прочностных свойств алюминидов никеля. Считается, что бор сегрегирует на границы зерен интерметаллида и упрочняет их [4, 5].

Для повышения прочностных свойств и сохранения мелкозернистой структуры использовалась технология электроискрового плазменного спекания (SPS) с предварительной механической активацией (МА) [6]. Для возможности применения исследуемых материалов в агрессивных средах необходимо проводить испытания на коррозионную стойкость. В настоящей работе была определена коррозионная стойкость интерметаллида Ni_3Al , микролегированного бором, полученного методом SPS, в растворах сильных щелочей, весовым методом.

Исходными материалами при проведении экспериментов были порошки никеля марки ПНК-УТЗ (99,85% Ni) и алюминия марки ПА-4 (98% Al). В качестве легирующего элемента выступал аморфный бор. Его содержание в порошковой смеси составляло 0,1 мас. %, МА проводилась на планетарной шаровой мельнице АГО-2 в среде аргона в течение 3 минут. Соотношение массы стальных шаров к массе порошка составляло 20:1. SPS проводилось на установке Labox-1575 (Япония) при температуре 1100 °C и давлении прессования равном 40 МПа. Средняя скорость нагрева и время выдержки составляли 100°C/мин и 5 минут соответственно. Более подробно о режимах спекания и проведении МА представлено в работе [5].

Структуру спеченных материалов и поверхность материалов после испытаний исследовали методами растровой электронной микроскопии (Carl Zeiss EVO50 XVP). Для проведения испытаний на коррозионную стойкость использовались образцы размером 5x5x2,5 мм³ отшлифованные до 1000 grit. Взвешивание образцов проводилось на весах с точностью до 0,0001 г.

Коррозионную стойкость полученных материалов оценивали при температуре кипения в 40%-ых растворах гидроксида калия и гидроксида натрия с добавлением активатора коррозии 1% мас. Na_2SO_4 в последний, а также в водном 25%-ом растворе аммиака при комнатной температуре. В качестве эталонного материала выступал алюминид никеля, спеченный методом SPS при аналогичных режимах. Контроль

потери массы образцов осуществлялся каждые 24 ч. Общая продолжительность экспериментов составила 120 ч.

Структура материала, сформированного SPS-спеканием МА смеси «Ni+13,29 % Al», имеет преимущественно однородное монофазное (Ni_3Al) строение, представленное на рисунке 1а. Микролегирование порошковой смеси бором (0,1% мас.) не вносит значительных изменений в строение спеченного интерметаллида Ni_3Al , поверхности материалов двух составов после испытаний схожи. Более подробно структура исследуемых материалов изучена в ранее опубликованных работах [6, 7]. Скорость коррозии для материалов в агрессивной среде КОН составила менее 0,05 мм/год. Высокая коррозионная стойкость обусловлена процессами пассивации материала при взаимодействии поверхности материала с раствором. Из рисунка 1б видно, что поверхность разрушения материалов после коррозии в кипящем 40 % гидроксиде калия сохранила риски, нанесенные на этапе подготовки образцов. Аналогичные результаты, представленные в таблице 1, были получены для исследуемых материалов и при проведении экспериментов в более сильной щелочи (NaOH) с добавлением активатора коррозии Na_2SO_4 .

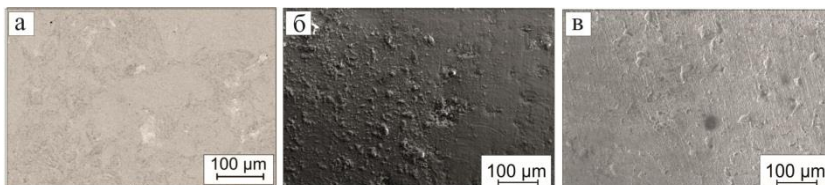


Рис. 1 – Поверхность спеченного методом SPS интерметаллида Ni_3Al до испытания (а); после испытания на коррозионную стойкость в кипящем 40%-ом растворе КОН (б); после испытания на коррозионную стойкость в 25%-ом растворе NH_4OH (в)

Таблица 1 – Скорость коррозии монофазного и легированного бором Ni_3Al , полученного методом SPS, в различных средах

Материал/Среда	КОН	NaOH + Na_2SO_4	NH_4OH
Ni_3Al	< 0,05 мм/год	< 0,05 мм/год	0,22...0,24 мм/год
$\text{Ni}_3\text{Al} + 0,1\text{B}$	< 0,05 мм/год	< 0,05 мм/год	0,29 мм/год

Из работы [8] известно, что никель и алюминий корродируют в слабощелочной среде, поэтому было решено взять в качестве

агрессивной среды слабую щелочь (25%-ый раствор NH_4OH). Результаты испытаний по определению уровня коррозионной стойкости спеченных материалов в 25%-ом водном растворе NH_4OH представлены на рисунке 1в. Коррозионное разрушение протекает равномерно по всей площади поверхности потому, что материал однофазный. Значение скорости коррозии представлено в таблице 1. Изменение массы образцов из никеля составило 40 г/м^2 за 120 часов [7].

Из полученных результатов следует, что разработанные методом SPS с предварительной МА никель содержащие материалы, в том числе микролегированные бором обладают высокой коррозионной стойкостью в кипящих растворах щелочей КОН и NaOH.

Водные растворы аммиака являются более агрессивной средой по отношению к исследуемым материалам. Скорость коррозии исследуемых в работе спеченных материалов на основе интерметаллида находится на уровне $0,22 \dots 0,24 \text{ мм/год}$. Добавление к порошкам никеля и алюминия 0,1 мас. % бора не оказывает значительного влияния на характер коррозионного разрушения, однако приводит к повышению скорости коррозии до $0,29 \text{ мм/год}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00436.

Литература:

1. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni_3Al based intermetallic alloys – current stage and potential perceptivities // Materials. – 2015. – Vol. 8. – P. 2537-2568.
2. First-principle calculation of yield stress anomaly of Ni_3Al -based alloys / B.L. Lu, G.Q. Chen, S. Qu, W.L. Zhou // Materials Science & Engineering A. – 2013. – Vol. 565. – P. 317-320.
3. A Review on Sintered Nickel based Alloys / I.M. Makena, M.B. Shongwe, M.M. Ramakokovhu, M. L. Lethabane // Proceedings of the World Congress on Engineering 2017. – 2017. – Vol. 2. – P. 922-927.
4. Ball J., Gottstein G. Large-strain deformation of $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}$: Part III. Microstructure, long-range order and mechanical properties of deformed and recrystallized $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}$ // Intermetallics. – 1994. – Vol. 2. – Is. 3. – P. 205-219.
5. Spark plasma sintering of mechanically activated Ni and Al powders / L.I. Shevtsova, M.A. Korchagin, A. Thommes, V.I. Mali, A.G. Anisimov, S.Yu. Nagavkin // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 772-777.
6. The effect of preliminary mechanical activation on the structure and mechanical properties of $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}$ material obtained by SPS / L.I. Shevtsova,

A.A. Bataev, V.I. Mali, M.A. Esikov, V.V. Sun Shin Yan, D.A. Nemolochnov, T.A. Zimoglyadova // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 743. – P. 19-24.

7. Evaluation of corrosion resistance of Ni₃Al produced by spark plasma sintering of mechanically activated powder mixtures / L.I. Shevtsova, E.A. Lozhkina, V.V. Samoylenko, I.S. Ivanchik, V.I. Mali, A.G. Anisimov // Materials Today: Proceeding. – 2019. – Vol. 12. – P. 116-119.

8. The corrosion behavior of porous Ni₃Al intermetallic materials in strong alkali solution / W. Liang, Y. Jiang, D. Hongxing, Y. He, N. Xu, J. Zou, B. Huang, C.T. Liu // Intermetallics. – 2011. – Vol. 19. – Is. 11. – P. 1759-1765.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЁМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЕГО КАРБОКСИЛАТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИОЛАХ

А.М. Воробьёв, О.А. Логутенко, А.И. Титков
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения РАН,
г. Новосибирск, voralexmih@mail.ru

Синтезированы наночастицы никеля различного размера и морфологии путем восстановления его формиата в среде полиола. Показано, что в случае восстановления формиата никеля в этиленгликоле образуются нанопроволоки, а при восстановлении в пропиленгликоле – нанопластины. Установлено, что в присутствии полиакрилата натрия, с ростом его молекулярной массы увеличиваются степень агрегации частиц. Показано, что намагнитченность и коэрцитивность наночастиц являются размерно-зависимыми характеристиками.

Nickel nanoparticles with various size and morphology were synthesized by the reduction of nickel formate in glycol. It is shown that in the case of reduction of nickel formate in ethylene glycol, nickel nanowires are formed, and in the case of propylene glycol - nanoplates are produced. It was found, that with the growth of molecular weight of sodium polyacrylate the degree of aggregation increase. It was shown that magnetization and coercivity are dimensionally dependent characteristics.

Уникальные свойства металлических наночастиц открывают широкие возможности для создания новых эффективных материалов на их основе, поэтому разработка методов получения нанодисперсных порошков металлов является важной задачей современного материаловедения. В последние годы существенно возрос интерес к получению наночастиц никеля, что вызвано возможностью их применения в катализе, в магнитных и сверхпроводящих устройствах,

суперконденсаторах, а также в качестве композитов и материалов для солнечной энергетики и магнитных наножидкостей [1-2]. Кроме того, никель значительно дешевле, чем серебро и золото, и это делает его более привлекательным металлом с экономической точки зрения.

За последние десятилетия были разработаны различные методы получения наночастиц никеля, среди которых наиболее перспективным является полиольный синтез. Обычно в таких процессах в качестве восстановителей используют алифатические полиолы, которые являются реакционной средой, а также могут выступать в качестве стабилизаторов, ограничивающих рост частиц и препятствующих их агрегации. Данный метод является относительно простым в применении, поскольку для его проведения не требуется сложного оборудования или специальных условий. Кроме того, он позволяет контролировать размер, распределение по размеру и форму наночастиц, меняя условия реакции.

Поскольку защита наночастиц никеля от окисления и агрегации является весьма актуальной задачей, в данной работе исследована возможность их стабилизации полиакрилатом натрия. Исследовано влияние условий синтеза, таких как температура, тип полиола и молекулярная масса полиакрилата натрия на размер и морфологию наночастиц, образующихся при восстановлении формиата никеля гидразингидратом.

Как показано ранее [3-4], процесс восстановления формиата никеля гидразингидратом в этиленгликоле и пропиленгликоле в отсутствие стабилизаторов начинается при температуре выше 120°C. В диапазоне температур 120-140°C продуктами восстановления формиата никеля в этиленгликоле являются нанокристаллические частицы никеля со средним размером около 100 нм в диаметре, которые образуют нанопроволоки длиной до 10 мкм (рис.1). При увеличении времени синтеза длина нанопроволок уменьшается, а их диаметр практически не меняется. Повышение температуры реакции до 150-170°C приводит к увеличению скорости восстановления никеля. В результате образуются наночастицы преимущественно сферической формы и размером менее 50 нм. При замене этиленгликоля на пропиленгликоль образуются нанопластины никеля со средним диаметром 60 нм, причем их морфология не меняется при изменении условий реакции.

Исследовано влияние молекулярной массы полиакрилата натрия на размер и морфологию образующихся наночастиц никеля[5]. Восстановление проводили в присутствии полимеров с молекулярной массой 1200 и 8000 при температуре 130°C. Показано, что, независимо от типа выбранного полиола, в присутствии 5-кратного избытка

полиакрилата натрия с молекулярной массой 1200, вместо анизотропных наноструктур и нанопластинок, получают сферические наночастицы никеля с диаметром 10-30 нм и довольно однородным распределением по размеру (рис 1, а). При введении в систему 5-кратного избытка полиакрилата натрия с молекулярной массой 8000, образуются агрегированные наночастицы со средним диаметром 200 нм (рис. 1, б). Таким образом, чем больше молекулярная масса полимера, тем больше размер образующихся частиц.

Исследованы магнитные свойства наночастиц никеля с различной морфологией. Значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c) полученных наночастиц представлены в таблице 1.

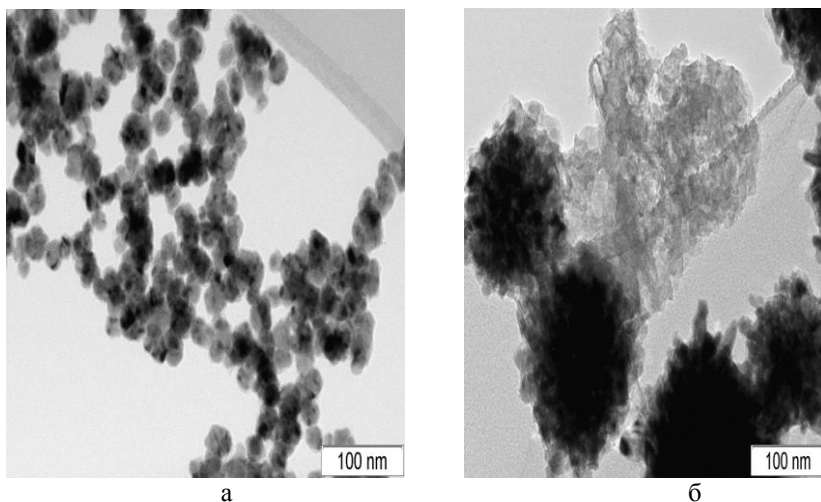


Рис. 1 - ПЭМ микрофотографии наночастиц, полученных восстановление формиата никеля гидразингидратом в этиленгликоле в присутствии 5-кратного избытка PANa-1200 (а) и PANa-8000 (б)

Таблица 1 - Магнитные характеристики наночастиц никеля

	$M_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$M_r, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$H_c, \text{Э}$
Формиат Ni в этиленгликоле	40	18	260
Формиат Ni в пропиленгликоле	36	11	191
Формиат никеля в присутствии ПАНа-1200	31	8,8	99
Формиат никеля в присутствии ПАНа-8000	32,5	8,6	67
Массивный никель	55	2,7	6

Литература:

1. Губин С.П., Кокшаро Ю.А., Хомутов Г.Б., Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - № 6. - С. 539–574.

2. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. наук.- 1998.- Т. 168.- № 1.- 53–83.

3. Получение наночастиц никеля восстановлением его формиата в этиленгликоле / Логутенко О.А., Титков А.И., Воробьев А.М., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - Т. 24. - № 5. - С. 619-626.

4. Characterization and growth mechanism of nickel nanowires resulting from reduction of nickel formate in polyol medium / Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'yov A.M., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z. //, J. Nanomater. - 2016. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9058686>.

5. Effect of molecular weight of sodium polyacrylates on the size and morphology of nickel nanoparticles synthesized by the modified polyol method and their magnetic properties / O.A.Logutenko, A.I.Titkov, A.M.Vorob'yov, D.A.Balaeв, K.A.Shaikhutdinov, S.V.Semenov, Y.M.Yukhin, N.Z.Lyakhov // European Polymer Journal. - 2018. - Vol. 99. - P. 102-110. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.017>

МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ Ti-O

Ю.Н. Вымпина

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет,
г. Томск, xyulyashax@mail.ru

Показана возможность получения дисперсного материала методом плазмодинамического синтеза в системе Ti-O. Выявлено, что основными кристаллическими фазами в полученном продукте являются две модификации диоксида титана: анатаз и рутил. Данный факт подтверждён результатами просвечивающей электронной микроскопии. Показано наличие как сферических, так и бесформенных частиц с размером, не превышающих 200 нм.

Abstract. The possibility of obtaining dispersed material by the plasma dynamic synthesis method in the Ti-O system is shown. It was revealed that the main crystalline phases in the obtained product are two modifications of titanium dioxide: anatase and rutile. This fact is confirmed by the results of transmission electron microscopy. The presence of both spherical and shapeless particles with a size not exceeding 200 nm was shown.

Диоксид титана (TiO_2) во всем мире считается одним из лучших полупроводников для использования в качестве фотокатализатора с целью деградации загрязняющих веществ [1]. Данный материал является химически стабильным, нетоксичным и доступным по стоимости [2]. Тем не менее, синтез дисперсного TiO_2 с высокой поверхностью по любому из существующих способов приготовления порошка является довольно трудным с точки зрения временных и энергетических затрат [3]. Кроме того, энергия запрещенной зоны TiO_2 составляет $3,0 \div 3,2$ эВ (в зависимости от модификации), что соответствует диапазону ультрафиолетового (УФ) света [4]. В связи с этим использование диоксида титана в видимом спектре ограничено.

В данной работе предложен метод плазмодинамического синтеза (ПДС) по получению дисперсного диоксида титана, который, наряду с другими существующими методами, также позволяет получать наноматериалы. Реализация ПДС осуществляется в системе, главным элементом которого является коаксиальный магнитоплазменный ускоритель с титановыми электродами. Принцип действия установки более подробно описан в работе [5]. Прекурсорами являются титановый ствол и кислород, предварительно закачиваемый в камеру-реактор, где и происходит синтез основного материала.

По результатам рентгенофазового анализа выявлено присутствие 2 модификаций диоксида титана в материале порошка: анатаза и рутила. Преобладающей модификацией является анатаз, процентное

содержание которого составляет 66 %. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) составляют 75 нм и 125 нм для анатаза и рутила соответственно.

Для подтверждения некоторых выводов, полученных из результатов рентгенофазового анализа, продукт ПДС исследован методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 1 приведены светлопольные ТЕМ-снимки скопления, картина электронной микроdifракции на выделенной области (SAED) и темнопольные ТЕМ-снимки этого же скопления. Специфика подготовки образцов высокодисперсных материалов для ТЕМ исключает попадание в пробу частиц микронных размеров.

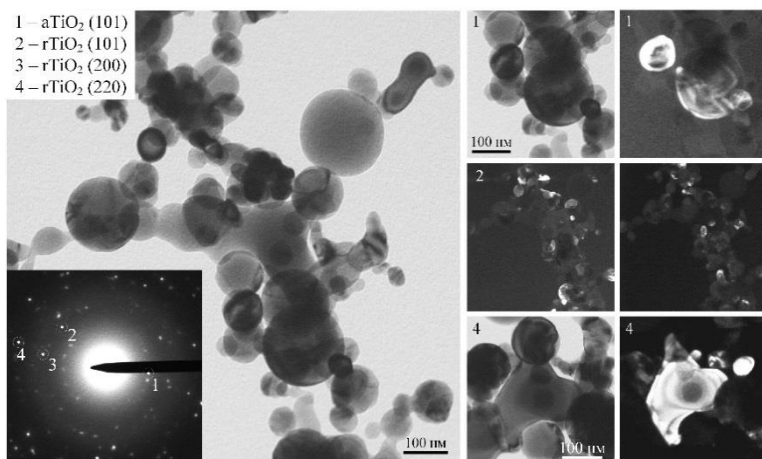


Рис. 1 – Просвечивающая электронная микроскопия материала порошка

Материал содержит в себе сферические частицы, размер которых находится в диапазоне 27÷200 нм. При этом имеются бесформенные объекты, длина которых может превышать 100 нм. Картина SAED имеет точечно-кольцевой вид и содержит рефлексы двух полиморфных фаз: анатаза и рутила. Присутствует два типа частиц: монокристаллы и частицы с зёрненным строением. При этом зёрна также являются монокристаллами анатаза и рутила.

В работе представлены результаты, показывающие возможность синтеза дисперсного диоксида титана плазмодинамическим методом в системе Ti-O. Материал порошка содержит 2 кристаллические фазы анатаза и рутила с доминирующим содержанием анатаза. По результатам просвечивающей электронной микроскопии показано

наличие как сферических, так и бесформенных частиц. По микродифракции определено, что все они также принадлежат к двум полиморфным фазам анатаза и рутила, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. При этом размер частиц не превышает 200 нм.

Литература:

1. Bianchi C.L. et al. Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO₂ as powder or coated on porcelain-grès tiles // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2014. – Vol. 280. – P. 27-31.
2. Jongprateep O. et al. Chemical composition, microstructure, bandgap energy and electrocatalytic activities of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ powder synthesized by solution combustion technique // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – № 1. –P. S228-S232.
3. Ganesh I. Effects of phosphorus-doping on energy band-gap, structural, surface, and photocatalytic characteristics of emulsion-based sol-gel derived TiO₂ nano-powder // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 414. – P. 277-291.
4. Nogawa T. et al. Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au- and Cu-modified TiO₂ powders // Material Letters. – 2012. – Vol. 82. – P. 174-177.
5. Нанзанов Д. А., Вымпина Ю. Н. Разработка метода прямого плазмодинамического синтеза диоксида титана // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 20-23 Мая 2019. – Томск: ТПУ, 2019 – С. 90

ВЫБОР РЕЖИМОВ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

А.В. Гирш

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, n.girsh@mail.ru**

В данной работе приведены результаты исследования покрытий из самофлюсующегося никелевого сплава, полученные при различных энергетических и конфигурационных режимах лазерной наплавки.

This paper presents the results of a study of coatings of self-fluxing nickel alloy, obtained under various energy and configuration modes of laser cladding.

Самофлюсующиеся сплавы на основе никеля нашли широкое применение в промышленности, в том числе в качестве материала для получения износостойких и коррозионностойких покрытий. Однако во многих источниках отмечается растрескивание наплавленного материала вследствие наличия высоких поверхностных напряжений. В данной работе проводился выбор режимов лазерной обработки для формирования бездефектных защитных покрытий.

Наплавка экспериментальных образцов производилась на CO₂-лазере в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН. В качестве исходного материала были выбраны порошок марки ПН77Х15С3Р2 для покрытия и нержавеющая сталь для подложки. Химический состав порошка представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав порошка ПН77Х15С3Р2

Ni, %	Cr, %	Si, %	B, %	Fe, %	C, %
77	15	3	2	3	~ 0,1

В ходе эксперимента варьировались значения мощности, скорости сканирования и положения фокуса лазерного луча, а также толщина и конфигурация наплавляемых слоев покрытия. Визуальный осмотр образцов в поперечном сечении показал уменьшение количества трещин при увеличении плотности мощности. Таким образом, компиляция результатов экспериментов позволила получить цельное покрытие без трещин при режиме с мощностью 1,5 кВт, скоростью сканирования 0,5 м/мин и фокусом лазерного луча – 15 мм. Важно отметить, что все подложки проходили этап предварительного нагрева до 300-400 °С и медленно охлаждались в печи после наплавки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант Президента МК-5849.2018.3, соглашение № 075-15-2019-665).

Литература:

1. Hemmati I. Microstructural design of hardfacing Ni–Cr–B–Si–C alloys / I. Hemmati, R.M. Huizenga, V. Ocelíka, J.Th.M. De Hossona // Acta Materialia – 2013. – Vol. 61, iss. 16. – P. 6061–6070.

ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРФЕЙСОВ В УГЛЕРОД-КРЕМНИЙ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

М.Е. Ерофеев, Д.В. Райков

Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, erofeevmark.e@gmail.com

В работе представлены результаты исследования оптических свойств углеродных нанопленок нанесенных на монокристаллическую кремневую подложку в ИК диапазоне от 1500 см^{-1} до 3500 см^{-1} . На основе экспериментальных данных мы установили зависимость доли прошедшего сигнала ИК излучения от толщины углеродного покрытия.

In this work we will present the result of the study of optical properties of the carbon nanofilms covering silicon monocrystal substrate in the IR range from 1500 cm^{-1} to 3500 cm^{-1} . Based on the experimental data we have established the dependence of the fraction of the transmitted IR signal from the thickness of carbon coating.

Исследования в области углеродных пленок несомненно представляют научный и практический интерес. Сегодня проблема синтеза углеродных покрытий с заданными свойствами является одной из актуальных в силу широкого спектра предсказанных физико-химических свойств, как самих покрытий, так и свойств полученных новых наногетероструктур. К таким новым структурам относят, так называемые, солнечные элементы, необходимые для преобразования солнечной энергии в электрическую. В большинстве случаев для производства таких элементов используется полупроводниковый материал – кремний. Проблема изучения и создания новых солнечных элементов приводит к более детальному исследованию полупроводниковых материалов их поверхностей и интерфейсов, создаваемых путем интегрирования с другой поверхностью.

Одним из способов синтеза углеродных покрытий является технология вакуумного ионно-плазменного осаждения [1, 2]. Такая технология синтеза позволяет генерировать покрытия, состоящие из различных состояний атомов углерода, а именно: sp , sp^2 , sp^3 [1].

Главной целью этой работы является синтез углеродных покрытий на кремниевой подложке, используя вакуумную ионно-плазменную технологию с импульсным генератором ионов углерода и изучение оптической прозрачности полученных нано-гетероструктур в ИК диапазоне по схеме, схожей с работой авторов [3]. Определить

влияние углеродного покрытия, нанесенного на кремниевую подложку, на поведение и изменение оптических свойств границы раздела, образуемой в результате синтеза нано-гетероструктуры.

К объектам исследования данной работы относятся эталонная поверхность монокристалла кремния и новые углерод-кремниевые интерфейсы. Углерод-кремниевый интерфейс был получен путем синтеза углерод-кремневой наногетероструктуры на кремниевой подложке с помощью модернизированной установки УВНИПА-1-001, располагающейся в ФТИ в лаборатории «Физика функциональных материалов углеродной микро- и оптоэлектроники». Схема синтеза углерод-кремниевых наногетероструктур показана на рисунке 1.



Рис.1. Схема синтеза углеродных покрытий

Кремниевые подложки — это монокристаллический кремний КЭФ с ориентацией в пространстве (100), верхняя поверхность которого отполирована, а нижняя не полирована. Линейные размеры подложек составляют 30×30×0,5мм.

Исследование оптических свойств полученных углерод-кремниевых наногетероструктур были проведены в ИК диапазоне 1500-3500 см⁻¹ на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70v.

В работе приведены результаты, сформированного спектра пропускания ИК-излучения для толщин углеродных покрытий 0,5 и 1 мкм. Результаты ИК-спектроскопии поверхностей показали, что спектр пропускания одностороннего углерод-кремниевого интерфейса, как с лицевой, так и с тыльной стороны в исследуемом диапазоне относительных частот ведет себя одинаково. Спектральные характеристики исследуемых поверхностей приведены на рисунке 2.

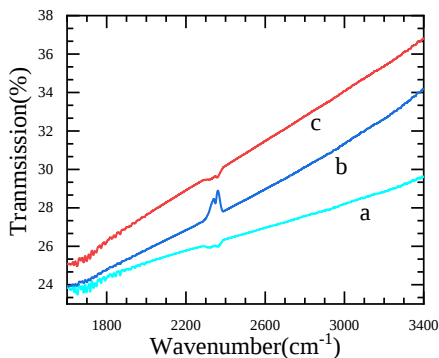


Рис.2. Спектральные характеристики, иллюстрирующие зависимость пропускающей способности от толщины покрытия. а – эталонная поверхность; b – углеродное покрытие толщиной 0,5 мкм; c – углеродное покрытие толщиной 1 мкм.

Результаты исследования ИК-спектроскопии показали, что синтезированная углерод-кремниевая наногетероструктура является более прозрачной в исследуемом диапазоне, сравнительно с кремниевой подложкой [4].

Опираясь на вышеизложенные рассуждения мы предполагаем, что одной из возможных причин увеличения оптической прозрачности синтезированных углерод-кремниевых нано-гетероструктур является модификация границы перехода воздух-кремний на интерфейс углерод-кремний, который фокусируя пучок ИК-излучения, проходящий через кремниевую подложку, способствует росту доли прошедшего ИК излучения.

В работе представлены результаты исследования ИК-спектроскопии углерод-кремневых наногетероструктур в зависимости от толщины углеродного покрытия на кремниевую подложку. Экспериментально установлено, что в диапазоне от 1500 см^{-1} до 3500 см^{-1} синтезированная углерод-кремниевая наногетероструктура изменяет оптические свойства границы монокристалла кремния, явным образом увеличивая долю прошедшего ИК излучения и делая исходный образец более прозрачным. Показана зависимость доли прошедшего ИК излучения от толщины углеродного покрытия. Регулировка толщины углеродного покрытия позволяет увеличить пропускающую способность углерод-кремниевой наногетероструктуры до 10% относительно эталонного образца монокристалла кремния.

Предложена модель, объясняющая эффект увеличения пропускающей способности монокристалла кремния с помощью модификации кремниевой поверхности на углерод-кремниевый

интерфейс. Данный эффект роста пропускающей способности может быть объяснен фокусировкой диффузно-рассеянного ИК излучения.

Литература:

1. Высокоориентированные пленки sp^1 углерода / В.Г. Бабаев, М.Б. Гусева, Н.Ф. Савченко, Н.Д. Новиков, В.В. Хвостов, П. Флад // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №3 – С. 16-27.
2. Synthesis of high hardness IR optical coating using diamond-like carbon by PECVD at room temperature / Ankit K, Ashish Varade, Niranjana Reddy K, Sarmistha Dhan, Chellamalai M, Balashanmugam N, Prasad Krishna // Diamond & Related Materials. – 2017. – Vol. 78, – P.39–43. – doi: 10.1016/j.diamond.2017.07.008.
3. Studies on diamondlike carbon films for antireflection coatings of infrared optical materials / G. F. Zhang, L. J. Guo, Z. T. Liu, X. K. Xiu, and X. Zheng // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 76, – P.705–707. – doi: 10.1063/1.357813.
4. Double Side Coating of DLC on Silicon by RF-PECVD for AR Application / K. Niranjana Reddy, Ashish Varade, Ankit Krishna, J. Joshuab, D. Sasenc, M. Chellamalai, P.V. Shashi kumar // Procedia Engineering. – 2014. – Vol. 97, – P.1416–1421. – doi: 10.1016/j.proeng.2014.12.423.

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Г.А. Зимакова, М.А. Ашуров, М.П. Зелиг
Тюменский индустриальный университет,
г. Тюмень, murod_0061@mail.ru

В статье представлены результаты исследования по влиянию дисперсности шлакового компонента на реологические свойства, физико-механические характеристики и структуру геополимерных композитов, полученных в результате твердения смесей на основе алюмосиликатного сырья и щелочного активатора. Показано, что при изменении дисперсности, вещественного состава смесей изменяются физико-механические свойства затвердевшего камня, что обусловлено структурными особенностями сформированных новообразований в системе.

The article presents the results of a study on the influence of the dispersion of the slag component on the rheological properties, physico-mechanical characteristics and structure of geopolymer composites obtained by hardening mixtures based on aluminosilicate raw materials and an alkaline activator. It is shown that when the

dispersion and the material composition of the mixtures change, the physical and mechanical properties of the hardened stone change, which is due to the structural features of the formed neoplasms in the system.

В последние несколько лет был достигнут впечатляющий научно-технический прогресс в области исследования и разработки технологий новых материалов, таких как «геополимеры». Новые современные материалы, синтезированные с помощью реакций геополимеризации, открывают новые принципы и процедуры, трансформируют идеи, которые были приняты как должное в неорганической химии [1].

В 1972 году И. Давидович открыл химический механизм упрочнения композиционных материалов в результате геополимерных реакций алюмосиликатных связующих [2,3], на основе нетрадиционного природного и техногенного сырья, и щелочных активаторов [4].

Сырьевые ресурсы природного происхождения: каолин, цеолит, вулканический пепел, термически обработанные материалы – метакaoлин. В качестве техногенного сырья используются: летучие золы, гранулированные доменные шлаки, кальцинированные сланцы и др. Одной из основных причин научного интереса в исследованиях геополимеров является возможность решения ряда технико-экологических проблем современности: обеспечить утилизацию промышленных отходов, снизить выбросы парниковых газов, найти вяжущее, альтернативное портландцементу, производство которого должно поддерживаться высокими материальными ресурсами, а стоимость не превышала сложившейся цены на портландцемент [4]. В основу его производства должна быть заложена идеология, обеспечивающая максимальную эффективность и быструю окупаемость средств.

Геополимеры представляют собой неорганические полимеры, получаемые в результате реакции между раствором щелочей щелочных и щелочноземельных металлов или их солей с алюмосиликатно содержащими материалами. Роль щелочных растворов значима, т.к. они являются активаторами твердения, в основном применяют гидроксид натрия и калия, жидкое стекло и карбонат натрия [5,6].

Целью проведенных исследований являлось: выявить влияние золы в составе геополимерного вяжущего на процессы твердения и физико-механические свойства.

В работе использованы:

- шлак по ТУ 0799-001-99126491-2013 с величиной удельной поверхности $420 \text{ м}^2/\text{кг}$;
- зола унос «Рефтинской ГРЭС» по ТУ 5717–004–79935691–2009, компонентный состав золы представлен стеклом (до 70%), а также кварцем, муллитом, оксидами железа.

- гидроксид натрия по ГОСТ 4328, постоянной концентрации – 5 мас. %.

Для исследования произведен помол шлака в лабораторной мельнице в присутствии интенсификатора помола - ТЭА. Для определения дисперсионного состава молотого шлака и золы использовался анализатор размера частиц Analysette 22 MikroTec. Для оценки влияния соотношения шлак: зола была приготовлена серия составов, шлак: зола=1:0.05 (серия №1); 1: 0.1 (серия №2); 1 :0.15 (серия №3), в качестве контрольного состава принят 100% шлак (серия 0).

Исследованию подлежали образцы - кубы размером 20х20х20 мм, изготовленные методом прессования из смеси постоянной удобоукладываемости, при В/Т отношении 0.33-0.35.

Интегральные кривые зернового состава молотого шлака и исходной золы приведены на рисунке 1.

По результатам математической обработки интегральных кривых установлен средний размер зерен шлака - 13,6 мкм и золы - уноса - 50,89 мкм. Выявлено, что при введении 5% золы существенного изменения гранулометрического состава смеси не происходит, дисперсионный состав смеси №2 и №3 показан на рисунке 2.

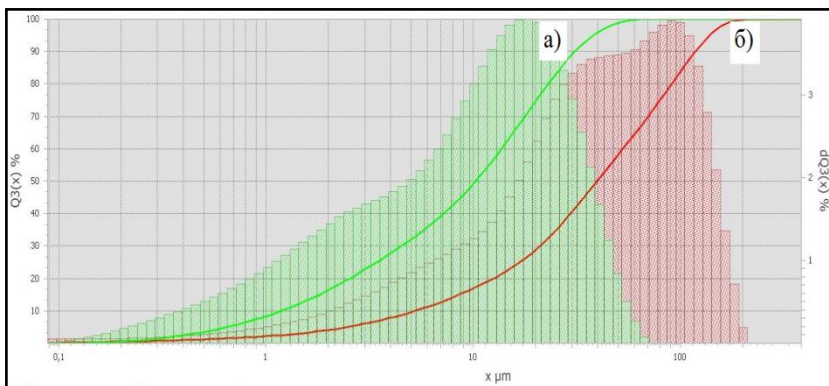


Рис. 1 – Интегральные кривые зернового состава

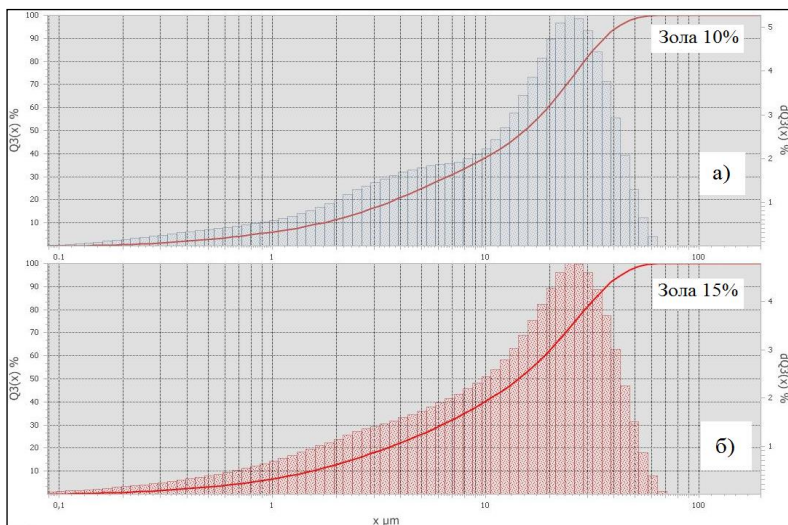


Рис. 2 – Интегральные кривые зернового состава смесей из шлака с добавкой 10% (а); 15% (б) золы уноса

В процессе исследований было установлено, что с повышением степени дисперсности шлака с добавлением 10 % золы уноса от массы шлака прочность камня постепенно возрастает.

Результаты испытаний образцов с добавкой золы представлены в таблице 2.

По результатам анализа экспериментальных данных установлены следующие выводы: прочностные характеристики геополимерного вяжущего возрастают при добавлении 10 -15 % золы уноса. При добавке более чем 15 % добавки золы прочность вяжущего постепенно снижается. Оптимальная дозировка золы, при которой прочность возрастает, - 10% от массы шлака. При оптимальной степени дисперсности и добавке 10% золы кинетика твердения геополимерного вяжущего увеличивается, а величина достигнутой в ранние сроки твердения прочности выше, чем контрольного вяжущего. Следовательно, геополимерные вяжущие можно использовать в количестве 10% от массы шлака.

Таблица 2 - Результаты испытаний образцов

Пробы	Средний размер частиц, мкм	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа в возрасте, сут	
			2	7
Шлак	13,6	1900	35	50
Шлак+зола 10%	17,5	2039	40,5	59
Шлак+зола 15%	17,1	1983	43	54

Литература:

1. Koumoto T. Production of High Compressive Strength Geopolymers Considering Fly Ash or Slag Chemical Composition // J. Mater. Civ. Eng. 2019. Vol. 31, № 8. P. 06019006.
2. Чижов, Р.В., Кожухова Н.И. Алюмосиликатные бесклинкерные вяжущие и области их использования // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №. 4. С. 6–10.
3. Salas D.A. et al. Life cycle assessment of geopolymer concrete // Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 190. P. 170–177.
4. Davidovits J. Geopolymers // J. Therm. Anal. 1991. Vol. 37, № 8. P. 1633–1656.
5. Зимакова, Г. А. Твердение шлакощелочного вяжущего геополимербетона / Г. А. Зимакова, М. А. Ашуров, // Актуальные проблемы науки и техники – 2019: материалы междунар. науч.-практ. конф. Уфа, 2019. С. 278-279.
6. Зимакова, Г. А. Влияние дисперсности шлакового компонента на формирование структуры и свойств шлакощелочного пенобетона / Г. А. Зимакова, П. В. Шарко, М. А. Ашуров // Сборник материалов междунар. науч.-практ. конф. Омск, 2019. С. 375-380.

**ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ СФОРМИРОВАННЫХ
НА СТАЛИ 12Х18Н9Т МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ**

Е.В. Ильин, Е.Г. Бушуева, В.А. Батаев

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, evgeniy_tesla@mail.ru**

В данной работе представлены результаты исследования по влиянию различных смачивающих компонентов (Fe, Cr, Ni) в наплавочной порошковой смеси на структуру и свойства покрытий, сформированных на хромоникелевой

аустенитной стали. Основными из рассмотренных свойств являются жаростойкость и износостойкость. Установлено, что смачивающий компонент способствует повышению износостойкости и жаростойкости сформированных покрытий, за счёт образования боридов переходных металлов.

This research paper presents the results of a study on the effect of various wetting components (Fe, Cr, Ni) in the surfacing powder mixture on the structure and properties of coatings formed on austenitic chromium-nickel steel. The main properties considered are heat resistance and wear resistance. It has been established that the wetting component improves the wear resistance and heat resistance of the formed coatings due to the formation of transition metal borides.

Благодаря комбинации комплекса свойств, хромоникелевые аустенитные стали нашли широкое применение во многих областях промышленности, от использования в качестве инструментальных и до конструкционных материалов, но в противовес этому данные стали имеют низкое сопротивление к абразивным частицам.

В настоящей работе приведён один из способов решения этой проблемы, он заключается в том, чтобы модифицировать поверхностный слой высокопрочными и тугоплавкими частицами, например, боридами. Рекомендуемым методом поверхностного упрочнения является электронно-лучевая наплавка порошка бора на поверхность аустенитной стали. В общем случае наплавочный порошок состоит из трех составляющих: модифицирующей, смачивающей и флюса. Модифицирующая составляющая предназначена для обеспечения нужных свойств покрытия. Смачивающая-представляет собой металлический порошок для первоначального смачивания модифицирующей составляющей и отвода тепла в основу, с целью предотвращения перегрева модифицирующего порошка[1].

В качестве упрочняющей нержавеющей стали аустенитного класса была использована сталь 12Х18Н9Т, на которую осуществлялось нанесение порошковых смесей с последующей их наплавкой путём спекания электронным лучом. Порошок аморфного бора в смеси со смачивающими компонентами, такими как Fe, Ni, Cr, при сплавлении образует бориды хрома и железа. Полученные бориды являются упрочняющей фазой в покрытии. Смачивающая металлическая компонента служит для модификации свойств наплавленного слоя и для ускорения смачивания порошковых смесей при расплаве частиц потоком электронов[2].

Наплавка порошковых смесей проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6. Обработка осуществлялась в сканирующем режиме по следующим параметрам: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность 100 кВт; частота сканирования 5 Гц; скорость

электронов/ Полетика И.М., Борисов М.Д., Краев Г.В., Вайсман А.Ф., Голковский М.Г. // МиТОМ. – 1997. – № 4. – С. 13–16.

АЛМАЗ-Cu КОМПОЗИТ, СПЕЧЕННЫЙ ПРИ ДАВЛЕНИИ 5 ГПа И ТЕМПЕРАТУРЕ 1300 °С

И.А. Ишутин, С.В. Поздняков, А.А. Чепуров
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, ilya.ishutin.96@mail.ru

Работа посвящена получению при высоком давлении и температуре композиционного материала, состоящего преимущественно из меди и алмаза. Описаны условия подготовки образцов, режимы спекания, изучены внешние морфологические характеристики композита, в особенности границы раздела металл-алмаз.

The work is devoted to obtaining at high pressure and temperature a composite material consisting mainly of copper and diamond. The conditions for specimen preparation, sintering conditions are described, and the external morphological characteristics of the composite, in particular, the metal-diamond interface, are studied.

В последнее десятилетие уделялось довольно много внимания экспериментам по получению композитов на основе алмаза, как для улучшения качества абразивного инструмента, так и для создания продукта, который будет обладать не только высокими теплопроводящими характеристиками, но и сможет решить проблему снижения стресса при пайке чипов к таким теплоотводам. В работе [1] полученные результаты демонстрируют, что можно получать композиты, имеющие значения теплопроводности выше, чем используемый металл, но ниже, чем сам алмаз. Полученные данные свидетельствуют о возможности получения продукта с высококачественными характеристиками, при этом в качестве алмазонаполнителя чаще всего для экспериментов используются микропорошки синтетических алмазов.

Данная работа направлена на решение проблемы, связанной с управлением процессами консолидации алмазных частиц разного размера, чтобы получить композиты на основе алмаза с высокими теплопроводными свойствами. Создание таких композитов актуально в связи с необходимостью быстрой передачи тепла от электронных устройств большой мощности к охлаждающей системе. Целью работы являлось проведение экспериментальных исследований по

термобарическому спеканию образцов алмаза и металла (Cu) при температуре 1300 °С и давлении 5 ГПа.

Для решения поставленной задачи был использован многопуансонный аппарат высокого давления типа «разрезная сфера» БАРС-300. На рисунке 1 показан общий вид многопуансонного аппарата. Внутри аппарата находится блок пуансонов внешней ступени, твердосплавные пуансоны внутренней ступени (слева на фото) и ячейка высокого давления (ЯВД), которая содержит исследуемый образец. Особенности устройства аппарата данного типа и приемы работы с ним детально изложены в публикациях [2,3]. В качестве металлической составляющей была использована медь марки ХЧ. В качестве минеральной составляющей использовали микрокристаллы синтетического алмаза желтого цвета размером 0,1-0,3 мм. Алмазы имели куб-октаэдрический габитус.



Рис. 1 – Аппарат высокого давления БАРС-300.

После эксперимента образец был изучен с помощью оптического микроскопа. Образец представляет собой две медные шайбы, между которыми находится слой кристаллов алмаза (Рис.2).



Рис. 2 – Общий вид образца после эксперимента.

После раскалывания образца, на сколе было обнаружено, что медь присутствует между кристаллами алмаза (Рис.3), а весь образец представляет собой плотный спек алмаза и металлов.

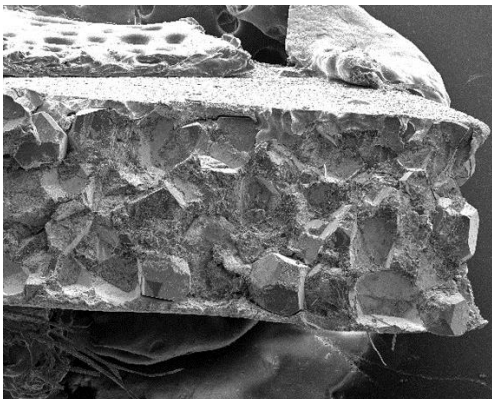


Рис. 3 – Фотография общего вида Cu-алмазного композита на сколе, полученная с помощью электронного микроскопа. Видны кристаллы алмаза, а также отпечатки в меди тех кристаллов алмаза, которые были извлечены из образца после раскалывания.

При этом, металл не имеет пористости и представляет собой сплошную однородную массу. Алмазы хорошо выделяются ярким блеском на фоне металла. Изучение микроморфологии алмазов показало, что кристаллы имеют гладкие поверхности, характерные для исходных кристаллов до эксперимента. Детальное изучение границы раздела металл-алмаз с помощью электронной микроскопии показало, что кристаллы алмаза плотно зафиксированы в меди, при этом во многих участках наблюдаются непосредственные контакты кристаллов

алмаза друг с другом. Остальное межзерновое пространство полностью заполнено металлом.

Таким образом, в ходе работы были получены металл-алмазные композиты, спеченные при высоком давлении и температуре. Выбранные Р-Т параметры соответствовали области стабильности алмаза, поэтому графитизации алмаза мы не наблюдали, и соответственно, кристаллы алмазы сохранили свой первоначальный облик и микроморфологию граней. Было показано, что расплав меди проник в межзерновое пространство между кристаллами алмаза, таким образом, выполнив роль связующего цемента. Металлическая фаза в образце не имеет пористости, что очень важно с точки зрения получения плотных композитов для дальнейших применений, например, измерения теплопроводности полученного образца. Полученный композит характеризуется достаточно высокой прочностью, что позволяет рассматривать данный способ как эффективный для получения металл-алмазных композитов с высокими прочностными характеристиками. Изучение межзерновых границ между индивидуальными зернами алмазов и металлической фазой в переходных зонах алмаз-металл продемонстрировало наличие контакта между многими соседними зернами алмаза, что означает возможность частичного спекания зерен алмаза при высоких давлениях и температурах.

Литература:

1. Neubauer E., Angerer P. Advanced composite materials with tailored thermal properties for heat sink applications //2007 European Conference on Power Electronics and Applications. – IEEE, 2007. – С. 1-8.
2. А.А. Tomilenko, A.I. Chepurov, V.M. Sonin, T.A. Bul'bak, E.I. Zhimulev, A.A. Chepurov, T.Yu. Timina, N.P. Pokhilenko. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C. High Temperatures-High Pressures, 2015, V. 44, № 6, P. 451-465.
3. Chepurov A.A., Faryad S.W., Agashev A.M., Strnad L., Jedlicka R., Turkin A.I., Mihaljevic M., Lin V.V. Experimental crystallization of a subcalcic Cr-rich pyrope in the presence of REE-bearing carbonatite. Chemical Geology, 2019, V. 509, P. 103-114.

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ZrO_2 И $SrAl_{12}O_{19}$ НА СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Я.Г. Калугина, Р.И. Кузьмин, Н.Ю. Черкасова
Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, pandayana24@gmail.com

В работе представлены результаты исследований влияния гексаалюмината стронция на значения микротвердости алюмоциркониевой керамики разного состава. Спеченные материалы обладают относительной плотностью на уровне 93...98 % от теор. Определено, что наиболее высоким значением микротвердости 2200 ± 150 HV обладает алюмооксидная керамика.

The paper presents the results of the strontium hexaaluminate effect on the ZTA ceramics microhardness with different amounts compositions studies. Sintered materials have a relative density of 93 ... 98% from theoretical. It was determined that the highest microhardness value of 2200 ± 150 HV is possessed by alumina ceramics.

Алюмоциркониевая керамика является доступным материалом с высоким комплексом механических свойств. Оксид алюминия обладает наилучшими показателями твердости и износостойкости среди других конструкционных материалов, а диоксид циркония сочетает в себе высокие показатели прочности и трещиностойкости [1]. Вследствие низкой трещиностойкости целесообразным считается формирование дополнительных фаз структуре материалов, в частности, гексаалюмината стронция. Эффективность использования данного соединения на повышение трещиностойкости композиционной керамики показана в различных работах, в частности в [2]. В то же время, литературные данные свидетельствуют о вероятности снижения микротвердости в материалах, содержащих гексаалюминаты. По этой причине актуальным является анализ влияния гексаалюмината стронция и диоксида циркония на микротвердость керамики на основе оксида алюминия.

В качестве исходных компонентов для подготовки экспериментальных образцов были использованы субмикронный Al_2O_3 α модификации, тетрагональный ZrO_2 , стабилизированный 3 мольными % иттрия, и порошок SrO , полученный путем термического разложения из карбоната стронция. Подготовку экспериментальных образцов проводили по технологической схеме в себя такие стадии как диспергирование, гранулирование, прессование, спекание, механическая обработка.

При исследовании влияния упрочняющих компонентов на микротвердость спеченной алюмооксидной керамики проводили измерения твердости по методу Виккерса на микротвердомере

402MVD (WolpertGroup) при нагрузке 500 гр в соответствии с ГОСТ 2999-75. Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания.

Серии образцов, состав которых приведен в таблице 1, были получены по технологии холодного изостатического прессования. Зафиксировано, что материалы обладают высокой относительной плотностью (93...98 % от теор.). Максимальное значение плотности зафиксировано у алюмооксидной керамики.

Была проведена оценка механических характеристик исследуемых материалов. Как показано в таблице 1, снижение уровня микротвердости наблюдается от материала состава 100 вес. % Al_2O_3 до образцов состава 15 вес. % Al_2O_3 и 85 вес. % ZrO_2 . На значение микротвердости оказывают влияние два компонента – ZrO_2 и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Оба этих компонента отрицательно влияют на значение микротвердости – чем больше их содержание в образце, тем ниже микротвердость. Микротвердость зависит от количества более твердой фазы Al_2O_3 в образцах.

Полученные данные не противоречат результатам, приведенным в литературных источниках, а эффективность использования гексаалюмината стронция для повышения трещиностойкости анализируемых материалов приведена в работе [3]. Кроме того, установлено, что с увеличением содержания ZrO_2 наблюдается рост прочности до 950 ± 50 МПа.

Таблица 1 – Результаты измерения микротвердости

Химический состав материалов, вес. %	Микротвердость, $\text{HV}_{0,5}$
100 % Al_2O_3	2200 ± 150
97 % Al_2O_3 – 3 % $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	2080 ± 100
80 % Al_2O_3 – 20 % ZrO_2	1990 ± 30
77 % Al_2O_3 – 3 % $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ – 20 % ZrO_2	2010 ± 25
15 % Al_2O_3 – 85 % ZrO_2	1460 ± 25
12 % Al_2O_3 – 3 % $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ – 85 % ZrO_2	1470 ± 30

На основании выполненных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Полученные материалы обладают высокой плотностью.
2. Присутствие соединений ZrO_2 и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ отрицательно влияет на значение микротвердости – чем больше их содержание в образцах, тем ниже микротвердость.

3. Добавление ZrO_2 приводит к росту прочности материалов.

Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01239.

Литература:

1. Types of ceramics / C. Drouet, A. Leriche, S. Hampshire, M. Kashani, A. Stamboulis, M. Iafisco, A. Tampieri // *Advances in Ceramic Biomaterials*. – Woodhead Publishing, 2017. – Vol. 21-82

2. Strontium hexaaluminate/ZTA composites: Preparation and characterization / S. M. Naga, M. Elshaer, M. Awaad, A. A. Amer // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 232. – P. 23-27.

3. Структура и трещиностойкость керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 с добавкой $SrAl_{12}O_{19}$ / Н.Ю. Черкасова, А.А. Батаев, С.В. Веселов, Р.И. Кузьмин, Н.С. Стукачева, Т.А. Зимоглядова // *Письма о материалах*. – 2019. – Т.9. – №2. – С.179-184

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ИНТЕРМЕТАЛЛИД

А.Е. Карманова, Т.С. Огнева

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, ae.karmanova2@gmail.com**

В данной работе было исследовано влияние давления, прикладываемого к образцу, в процессе искрового плазменного спекания слоистых композитов, изготовленных из фольг никеля и алюминия. Приведены снимки микроструктуры спеченных образцов. Установлена взаимосвязь между величиной давления и толщиной интерметаллических прослоек.

In this paper, we studied the effect of pressure on the samples during spark plasma sintering of layered composites made of nickel and aluminum foils. Images of the microstructure of sintered samples are presented. The relationship between pressure and thickness of the intermetallic layers was established.

В последнее десятилетие повышенное внимание уделяется изучению алюминидов переходных металлов. Эти соединения интересны тем, что их можно использовать в качестве высокотемпературных конструкционных материалов. Подобные материалы имеют низкую плотность, высокую коррозионную стойкость, так же алюминиды обладают высоким уровнем механических свойств и повышенной

износостойкостью. В работах, связанных с исследованием интерметаллидных соединений, чаще всего рассматривают алюминиды никеля [1,2]. Это можно объяснить тем, что данные материалы удовлетворяют всем вышеперечисленным характеристикам. Стоит отметить, что область применения подобных композитов достаточно широка, их используют как в авиации и химической промышленности, так и для изготовления точных измерительных приборов и лопастей газотурбинных двигателей. Главным недостатком алюминидов никеля является низкий уровень трещиностойкости и пластичности при комнатной температуре [3]. Для устранения данного изъяна было принято решение сформировать слоистую металл-интерметаллидную структуру посредством искрового плазменного спекания (SPS) металлических фольг различных толщин. К достоинствам SPS можно отнести сохранение мелкозернистой структуры путем быстрого нагрева и охлаждения материала; равномерное распределение тепла по образцу; короткое время рабочего цикла; очистку материала от оксидных пленок и загрязнений во время спекания.

В работе рассмотрены композитные материалы, полученные методом SPS спекания металлических фольг различных толщин. В литературных источниках большое внимание уделяют SPS спеканию порошковых материалов, в то время как получение композитов из металлических фольг *Ni* и *Al* практически не освещается. Опираясь на данную информацию, было принято решение провести ряд исследований на эту тему.

Таким образом, цель данной работы заключается в изучении влияния давления при спекании на структуру получаемых композитных материалов.

Спекание образцов было проведено на установке *Spark Plasma Sintering Labox-1575*. Время спекания (8 мин), скорость нагрева (50 °C/мин), скорость охлаждения (350 °C/мин), температура (1100 °C) и толщины фольг (200 мкм - *Ni*, 100 мкм - *Al*) были неизменны. Значения давления составляли 10 МПа (образец № 1), 20 МПа (образец № 2) и 30 МПа (образец № 3).

В результате проведения оптической металлографии было выявлено, что в интерметаллидных слоях образца, спеченного под давлением 10 МПа, присутствует большое количество пор (рисунок 1, а). С увеличением прикладываемой нагрузки до 20 МПа количество пор заметно снижается (рисунок 1, б). В образцах, полученных под давлением 30 МПа количество пор незначительно (рисунок 1, в). В образцах № 1 и № 2 на границе между интерметаллидным и никелевым слоями присутствуют продольные трещины, это можно объяснить их

разницей коэффициентов термического расширения. Таким образом, спекание фольг под давлением 30 МПа наиболее целесообразно, поскольку количество дефектов в образце незначительно. Так же следует отметить, что с увеличением давления толщина интерметаллидных прослоек уменьшается. Так в образце № 1 толщина слоя Ni составляет ~185 мкм, а интерметаллидной прослойки 105 мкм. В образце № 2 толщина слоя Ni равна 167 мкм, интерметаллидного слоя - 95 мкм, в образце № 3 - 158 и 71 мкм.

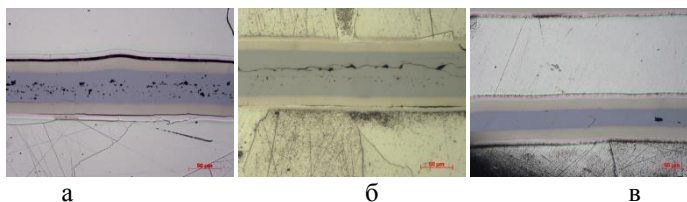


Рис. 1 - Поперечное сечение композитов системы Ni - Al. а- давление на пуансон 10 МПа, б - 20 МПа, в - 30 МПа.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант Президента МК-5849.2018.3, соглашение № 075-15-2019-665)

Литература:

1. Богданов, А. И. Формирование структуры и свойств слоистых покрытий системы Ni-Al на поверхности стальных изделий машиностроения [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. – Волгоград, 2012. – 179 с.
2. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 359 с.
3. Шевцова Л. И., Самейщева Т. С. Структура и свойства интерметаллидов на основе никеля и алюминия, полученных методом искрового плазменного спекания // современные техника и технологии: материаловедение. – 2014. – № 6. – С. 191–192.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНООКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЙ

Н.И. Кахидзе, А.П. Хрусталёв, А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный
университет,
г. Томск, Nick200069@yandex.ru

Исследовано влияние наноразмерного оксида алюминия на структуру и механические свойства алюмо-магниевого сплава АМг5. Показано, что введение 0,25 масс. % наноксидов алюминия приводит к измельчению среднего размера зерна и увеличивает твёрдость. Установлено, что выбранные технологические приёмы позволяют сохранить исходную структуру наночастиц при введении в расплав, о чём свидетельствуют полученные результаты и показатели плотности.

The effect of nanosized alumina on the structure and mechanical properties of the AMg5 aluminum-magnesium alloy is investigated. It is shown that the introduction of 0.25 mass. % nano alumina results in shredding of medium grain size and increases hardness. It was established that the selected technological methods allow preserving the initial structure of nanoparticles when introduced into the melt, as evidenced by the results and density indicators.

Преследуя цели оптимизации и сокращения издержек, компании, занимающиеся транспортостроением, заинтересованы в замене стали лёгкими сплавами нового поколения, что способствует снижению общего веса конструкции. В этом направлении хорошо реализуют себя алюминиевые сплавы, упрочнённые скандием. Однако в виду высокой себестоимости скандия, ведётся активный поиск более доступного модификатора [1-3].

В качестве исходного сплава был выбран алюмо-магниевый сплав марки АМг5 (Al (91,9 – 94,68 %), Mg (4,8 – 5,8 %), Mn (0,5 – 0,8 %)), обладающий хорошей свариваемостью, устойчивостью к коррозии, высокими показателями гибкости и пластичности. В роли упрочнителей применялись наночастицы оксида алюминия, полученные методом электрического взрыва проводника [4], использование которых в 50 раз выгоднее скандия. Наноккомпозиты были получены методом литья в стальной кристаллизатор при температуре 700 °С, однако в виду большой удельной площади и энергии применяемых наночастиц, они склонны к агломерированию, что препятствует их корректному введению в расплав, уменьшая смачиваемость поверхности частиц и образуя пористость в отливке. Для решения этой проблемы был получен промежуточный продукт. Нанопорошок оксида алюминия с использованием ПАВов смешивался с микроразмерным порошком

АСД-0. Из полученной смеси, после просушки в вакуумной печи, была получена лигатура методом ударно-волнового компактирования [5], что благодаря моментальному синтезу позволяет избежать высокой реакционной способности наночастиц. Для равномерного распределения наночастиц в расплаве, улучшения их смачиваемости и дополнительной дегазации расплав перемешивался уникальным смесителем и подвергался обработке внешним ультразвуковым полем [6]. Концентрации наночастиц в полученных слитках составили 0,1 и 0,25 масс. %; исходный сплав был получен в аналогичных условиях. Микроструктура (рис. 1, а) анализировалась с использованием микроскопа Olympus GX71, средний размер зерна полученных сплавов был посчитан методом случайных секущих. Твёрдость определялась по шкале Бринелля с нагрузкой 250 кг на сферический индентор диаметром 5 мм. Микротвёрдость определялась по методу Виккерса с нагрузкой на алмазный индентор 50 г (рис. 1, б). Плотность была измерена методом гидростатического взвешивания.

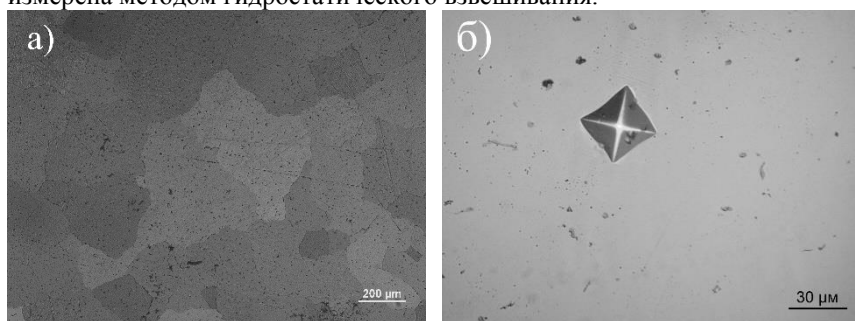


Рисунок 1 – Оптические фотографии поверхности образцов:
а) Микроструктуры АМг5 + 0,1 % Al_2O_3 ; б) отпечаток индентора при испытании методом Виккерса АМг5 + 0,25 % Al_2O_3

Введение в металлическую матрицу 0,25 масс. % наночастиц оксида алюминия привело к уменьшению среднего размера зерна сплава АМг5 с 205 до 165 мкм (табл. 1), что связано с образованием наночастицами дополнительных центров кристаллизации. Значения твёрдости увеличиваются с 58 до 62 НВ, но значения микротвёрдости уменьшаются с 69 до 65 НВ. Плотность между дисперсно-упрочнённым композицион-ным материалом и исходным сплавом не изменилась и составляет 2,63 г/см³, что свидетельствует о корректном введении наночастиц в расплав, успешном использовании ударно-волновых лигатур и эффективном применении ультразвуковой обработки. Следует отметить, что введение 0,1 масс. % Al_2O_3 привело к увеличению среднего размера зерна и к уменьшению показателей

твёрдости, микротвёрдости и плотности, что, по всей видимости, связано с агломерацией наночастиц в процессе получения сплава или недостаточной оптимизацией процесса синтеза, что в случае с 0,1 масс. % не позволило корректно распределить наночастицы в расплаве.

Таблица 1 – Полученные значения исследуемых сплавов

Тип образца	Р-р зерна (мкм)	Твёрд ость (НВ)	Микротвёрд ость (НВ)	Плотн ость (г/см ³)
АМг5	205	58	69	2,63
АМг5 + 0,1 % Al ₂ O ₃	243	55	63	2,59
АМг5 + 0,25 % Al ₂ O ₃	165	62	65	2,63

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 11.10533.2018/11.12.

Литература:

1. Хрусталев А.П., Ворожцов С.А., Жуков И.А., Промахов В.В., Даммер В.Х., Ворожцов А.Б., Структура и механические свойства композиционных материалов на основе магния, упрочненных наночастицами нитрида алюминия: Известия высших учебных заведений. – физика. – 2016. – №12.
2. Фридляндер И.Н., Современные алюминевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе: Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – №7.
3. Kaftelen H, Öveçoğlu ML, Microstructural characterization and wear properties of ultra-dispersed nanodiamond (UDD) reinforced Al matrix composites fabricated by ball-milling and sintering: Journal of Composite Materials. – 2011.
4. Назаренко О.Б., Управление процессом синтеза оксидов алюминия при электрическом взрыве проводников: Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – №7.
5. Ворожцов С.А., Кудряшова О.Б., Лернер М.И., Ворожцов А.Б., Хрусталёв А.П., Первилов А.В., Консолидация биметаллических наноразмерных частиц и формирование нанокомпозитов в зависимости от условий ударно-волнового компактирования: Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – №7.
6. Кудряшова О. Б., Эскин Д. Г., Хрусталёв А. П., Ворожцов С. А., Влияние ультразвука на процесс проникновения металлического расплава в субмикронные частицы и их агломераты: Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия – 2016 – №3.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДЛИННОМЕРНЫХ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННО ЗАКАЛЕННЫХ РЕЛЬСОВ

В.Е. Кормышев, А.А. Досымбетова, С.В. Плегунова
Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, e-mail: arina_dosymbetova@mail.ru

Методами современного физического материаловедения исследованы структурно-фазовое состояние, дефектная субструктура и свойства дифференцированно закалённых 100-метровых рельсов перед эксплуатацией. Исследования проводились на различном расстоянии 0, 2, 10 мм по центральной оси и выкружке. Показано, что дифференцированная закалка сопровождается формированием морфологически многоплановой структуры, представленной зёрнами пластинчатого перлита, феррито-карбидной смеси и структурно-свободного феррита. Осуществлен количественный анализ выявленных типов структуры, скалярной плотности дислокаций, экстинкционных контуров.

The structural-phase state, the defective substructure and the properties of 100-meter-long rails were investigated using modern physical materials science methods before exploitation. The studies were carried out at different distances of 0, 2 and 10 mm along the central axis and from the gage corner. It has been shown that the differential hardening creates the morphologically multifarious structure consisting of lamellar pearlite, ferritic-carbide matrix and structurally free ferritic. The structure, the scalar density of dislocation and the extinction contours were assayed.

Железные дороги активно используются как в промышленной деятельности, так и для перевозки пассажиров. Увеличивается интенсивность движения и как следствие повышаются требования к эксплуатационной стойкости рельсов. С 2013 года в России производят дифференцированно-закалённые 100 м рельсы, которые являются наиболее эффективными в решении сложившихся проблем перевозок.

В условиях высоких нагрузок и увеличения скоростей движения поверхностные слои рельсов испытывают интенсивные пластические деформации. Это является причиной повреждения и дальнейшего изъятия рельсов из эксплуатации [1]. Уже при небольшом пропущенном тоннаже (100-300 млн. тонн брутто) в поверхностном слое формируются структурно-фазовые состояния с высокими значениями микротвердости [2-4]. При пропущенном тоннаже 500-1000 млн. тонн формируется наноразмерная многофазная структура в слое, прилегающем к рабочей поверхности, характеризующаяся разрушением колоний пластинчатого перлита [5].

При эксплуатации рельсов в слое толщиной не менее 2 мм выявляют два процесса преобразования карбидной фазы: 1 – процесс разрезания частиц цементита и последующий вынос их в объём ферритных зёрен или пластин; 2 – процесс разрезания и последующее растворение частиц

цементита, переход атомов углерода на дислокации, перенос атомов углерода дислокациями в объем зерен феррита с последующим повторным формированием наноразмерных частиц цементита [3-4].

Получение информации о структурно-фазовых состояниях и изменениях, происходящих в рельсовой стали до и после эксплуатации необходимо для усовершенствования технологий производства.

Цель настоящей работы: исследовать структуру, фазовый состав, дефектную субструктуру и свойства, формирующиеся на различном расстоянии по центральной оси и по выкружке 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов до эксплуатации.

Материалы и методы исследования

В качестве материала исследования были использованы образцы 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ350 из вакуумированной стали марки Э76ХФ, химический состав которых удовлетворяет требованиям ТУ 0921-276-01124323-2012.

Макроструктуру металла выявляли методом глубокого травления в 50 % горячем водном растворе соляной кислоты на неполном поперечном темплете (головка, шейка). Оценку макроструктуры производили в соответствии с [6]. Микроструктуру металла изучали на шлифах, вырезанных из верхней части головки (выкружка и поверхность катания) до и после травления в 4-% спиртовом растворе азотной кислоты. Исследования структуры стали, тонкой и дефектной субструктуры на расстояниях 0,2, 10 мм от поверхности, проводили, используя методы оптической микроскопии (Olimpus GX 51), просвечивающей (JEM-2100F) и сканирующей электронной микроскопии (MIRA 3 Tescan) [7, 8]. Исследование фазового состава и состояния кристаллической решетки осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD-6000, Shimadzu) [9].

Результаты и их обсуждение

Было установлено, что дифференцированная закалка стали сопровождается формированием морфологически многоплановой структуры, представленной зернами пластинчатого перлита, зернами феррито-карбидной смеси и зернами структурно-свободного феррита, располагающимися в виде вкраплений по границам зерен перлита.

Относительное содержание структурных составляющих рельсов ДТ350 зависит от глубины залегания исследуемых слоев. Относительная объемная доля зерен структурно-свободного феррита изменяется в пределах от 0,01 до 0,05 структуры стали. Доля зерен феррито-карбидной смеси – в пределах от 0,16 до 0,36, при удалении от поверхности катания объемная доля зерен феррито-карбидной смеси снижается. Независимо от расстояния до поверхности катания доля

зерен пластинчатого перлита на выкружке ниже, чем на центральной оси, доля зерен феррито-карбидной смеси выше. Соответственно, фазовые превращения при дифференцированной закалке по центральной оси и по выкружке протекают по отличающимся термokinетическим диаграммам.

В ферритной части структуры выявляются дислокационные субструктуры в виде хаотически распределенных дислокаций, сеток, ячеек и фрагментированная дислокационная субструктура. В перлитных зернах присутствуют два типа: дислокационный хаос и сетчатая дислокационная субструктура, в зернах структурно свободного феррита и в зернах феррито-карбидной смеси – ячеистая и фрагментированная субструктуры. Скалярная плотность дислокаций в исследуемой стали изменяется в пределах от 4×10^{10} до $6,0 \times 10^{10}$ см⁻². В зернах феррито-карбидной смеси плотность несколько выше, чем в ферритной составляющей зерен перлита независимо от расстояния исследуемого слоя от поверхности катания и от расположения исследования.

В поверхностном слое выкружки до ~ 2 мм в феррите пластинчатого перлита выявлены наноразмерные (< 15 нм) частицы карбидной фазы, что указывает на повторный распад твердого раствора на основе α -Fe после формирования перлитной структуры. На более высокую скорость охлаждения выкружки указывает то, что подобных наноразмерных частиц в слое на центральной оси не обнаружено.

Электронно-микроскопические исследования структуры стали методами тонких фольг позволили выявить изгибные контуры экстинкции. Влияние изгиба-кручения обратно пропорционально ширине изгибного экстинкционного контура [1]. Поэтому для оценки относительной величины упрочнения материала необходимо измерить ширину контура. Исследования показали, что максимальных значений внутренние поля напряжений будут достигать вблизи частиц второй фазы. Следовательно, при длительной эксплуатации рельсов частицы карбидной фазы будут являться потенциальными местами формирования микротрещин.

Заключение

Выполнены исследования структурно-фазовых состояний, дефектной субструктуры и свойств дифференцированно закаленных 100-метровых рельсов ДТ350 на расстояниях 0,2, 10 мм от поверхности. Выявлено, что независимо от расстояния и направления исследования закалка формирует морфологически многоплановую структуру, представляющую собой зерна пластинчатого перлита, зерна феррито-карбидной смеси и зерна структурно-свободного феррита, располагающимися по границам перлитных зерен. Показано, что с

увеличением расстояния от поверхности снижается относительное содержание зерен структурно-свободного феррита и зерен феррито-карбидной смеси. Выявлено, что поверхностный слой рельсов характеризуется более неравновесным состоянием структуры, что обусловлено повышенной скоростью его охлаждения.

Авторы выражают благодарность Е.В. Полевому и Ю.Ф. Иванову за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-32-60001.

Литература

1. Microstructure of quenched rails / Gromov V.E., Yuriev A.B., Morozov K.V., Ivanov Y.F. // CISP Ltd. – 2016. – 153 p.
2. Ivanisenko Yu., Fecht H.J. Microstructure modification in the surface layers of railway rails and wheels // Steel tech. – 2008. – V. 3, № 1. – P. 19-23.
3. Shear-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in nanoscale Fe–C composite / Ivanisenko Yu., Maclaren I., Souvage X., Valiev R.Z., Fecht H.J. // Acta Mater. – 2006. – V. 54. – P. 1659-1669.
4. Tensile properties and work hardening behaviors of ultrafine grained carbon steel and pure iron processed by warm high pressure torsion / Ning Jiang-li, Courtois-Manara E., Kurmanaeva L., Ganeev A.V., Valiev R.Z., Kubel C., Ivanisenko Yu. // Mater. Sci. and Eng.: A. – 2013. – V. 581. – P. 8-15.
5. Эволюция структуры и свойств поверхностного слоя рельсов при длительной эксплуатации / Громов В.Е., Перегудов О.А., Иванов Ю.Ф., Морозов К.В., Аксенова К.В. // Вопросы материаловедения. – 2015. – Т. 83. – № 3. – С. 30-37.
6. Инструкция «Дефекты рельсов. Классификация, каталог и параметры дефектных и остродефектных рельсов». ОАО Российские железные дороги. М. Распоряжение № 2499 от 23.10.2014 г.
7. Чернявский В.С. Стереология в материаловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
8. Jian Min Zuo, John C.H. Spence, Advanced Transmission Electron Microscopy // Springer, New York. – 2017. – 729 p.
9. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потеев А.И., Волокитин О.Г., Клопотов В.Д. Физические основы рентгеноструктурного исследования кристаллических материалов. – Томск, Изд-во ТПУ, 2013. – 263 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИТЕРИЕВ ОЦЕНКИ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ АКУСТИКО-ЭМИССИОННОГО КОНТРОЛЯ

М.М. Кутень, А.Л. Бобров

ФГБОУ ВО Сибирский государственный университет
путей сообщения, г. Новосибирск, mariabychkova94@mail.ru

Работа посвящена сравнительному анализу критериев оценки технического состояния объектов при контроле акустико-эмиссионным методом. Цель работы заключалась в сравнительном анализе критериев оценки, используемых в акустико-эмиссионном контроле и характеризующих состояние развивающихся и недопустимых источников. Исследования показали, что для повышения надежности степени оценки объектов с растущими трещинами целесообразно использовать комбинацию нескольких критериев одновременно.

This work presents the comparative analysis of damage assessment for dangerous industrial objects of acoustic emission method. The aim of this work is the comparative analysis of damage assessment using in acoustic emission testing and determining the state of developed and unacceptable sources. Cracks of various lengths have been obtained by low-cycle loading. According to research, it is necessary to use several criteria simultaneously to increase the reliability of inspection of each growing crack.

Акустико-эмиссионный (АЭ) метод неразрушающего контроля позволяет получать ценную информацию о поведении объекта под действием нагрузки, поскольку регистрируются сигналы АЭ, полученные в результате развития дефекта. Метод АЭ обладает высокой чувствительностью к обнаружению разрушений по сравнению с остальными методами неразрушающего контроля. При этом используется достаточно много параметров АЭ, таких как активность $\dot{N}$, суммарный счет N_{Σ} , суммарная энергия E_{Σ} и др., которые связаны с характеристиками развивающихся трещин. Однако при использовании АЭ метода возникает проблема с выбором критерия оценки, который напрямую связан с характеристиками и техническим состоянием объекта контроля.

В качестве одного из параметров, характеризующих развивающуюся трещину, был использован коэффициент интенсивности напряжений (КИН). В данной работе расчет КИН производился с учетом регистрируемых усилий и длины развивающейся трещины в соответствии с методикой, приведенной в национальном стандарте.

В экспериментальной части в развитие работы [1] были получены результаты механических испытаний образцов из низкоуглеродистых и низколегированных сталей с регистрацией АЭ, которую регистрировали цифровой многоканальной системой СЦАД 16.03. Наряду с

рекомендуемыми правилами ПБ 03-593-03 критериями для оценки степени разрушения объекта контроля применяют методы оценки, такие как параметрический анализ, анализ b -value и показатель Load-Calm [2].

В параметрическом анализе устанавливается корреляция между параметрами формы АЭ сигнала и наблюдаемыми признаками разрушения. Примером является зависимость времени нарастания/пиковой амплитуды от средней частоты (кГц). Если АЭ события находятся выше $y=1/10x$, то это указывает на рост трещины в результате растяжения, если же АЭ события ниже $y=1/10x$, то это свидетельствует о других причинах возникновения трещины.

Анализ b -value представляет собой статистическую регрессию пиковых амплитуд АЭ событий. Для расчета по данной методике необходимо выполнение полного цикла нагружения [2]. В основе данного анализа лежит формула Гутенберга — Рихтера:

$$\begin{aligned} \log_{10} N &= a - b' (A_{dB}), \\ b\text{-value} &= 20b', \end{aligned}$$

где N - количество АЭ событий с амплитудой выше A_{dB} ; A_{dB} - амплитуда АЭ сигнала (дБ); a - эмпирическая постоянная (шумы); b' - эмпирическая константа.

Резкое уменьшение рассчитанного значения свидетельствует о возникновении разрушения. Данный метод чувствителен к затухающим средам, таким как бетон. Большую роль для достижения точного результата играет правильное расположение группы датчиков, поэтому они должны находиться возле области разрушения или вокруг нее. Для более точной регистрации АЭ событий расстояние между ними не должно превышать 2 м.

Сущность следующего метода заключается в построении графика зависимости Load Ratio и Calm Ratio от циклов нагружения и выдержки, соответственно, чтобы классифицировать возникающие АЭ события по степени опасности: незначительная, средняя и тяжелая степени разрушения [3]. Качественная оценка степени опасности дефекта осуществляется с помощью графика, приведенного на рис. 1.

Кроме того, была проанализирована связь средней амплитуды зарегистрированных во время испытаний сигналов от КИН. Анизотропность исследуемых материалов показала, что амплитудный критерий дает большую погрешность при оценке степени опасности дефекта типа трещины.

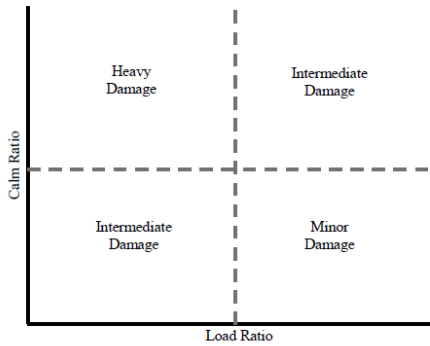


Рис. 1 – Типичный график показателя Load-Calm

При использовании интегрального критерия определяли изменение активности сигналов АЭ по формуле:

$$\dot{N}_i = \frac{N_i}{t_i},$$

где N_i – число сигналов за интервал времени t_i . Этот критерий хорошо коррелирует с КИН развитых трещин и имеет большую погрешность для трещин с малым КИН.

Локально-динамический критерий применяют для использования параметра приращения напряжений или нагрузки и при этом рассчитывают:

$$V_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\Sigma}} \frac{E_{i+1}}{E_i}}{N_{\Sigma}},$$

где E_{i+1} и E_i энергия каждого следующего и предыдущего ему сигнала, соответственно; N_{Σ} – суммарный счет. Локально-динамический критерий, как и амплитудный, имеет высокую погрешность определения параметров трещины.

В процессе обработки данных был рассчитан показатель Load Ratio, который связан с эффектом Фелисити, по формуле:

$$L_R = \frac{B}{A},$$

где B – нагрузка с определенным количеством сигналов, а именно 5;
 A – максимальное значение предварительной нагрузки 25 кН.

В целом амплитудный, интегральный, локально-динамический критерии и показатель Load Ratio ведут себя нестабильно. Кроме того, динамика их изменения различается на отдельных образцах из одной группы. Приведенные критерии качественно позволяют говорить о наличии развивающейся в ходе испытаний трещины, однако для ее количественного оценивания могут быть использованы только параметры, полученные из экспериментальных данных. Таким образом, для определения степени опасности дефекта целесообразно анализировать нескольких критериев, что повышает надежность оценки состояния объектов с растущими трещинами.

Литература:

1. Исследование основных параметров сигналов акустической эмиссии при статических и циклических испытаниях образцов из стали 20ГЛ / Степанова Л.Н., Бобров А.Л., Канифадин К.В., Чернова В.В.// Деформация и разрушение материалов. - 2014. - № 6. - С. 41-45.
2. Christian U. Grosse, Masayasu Ohtsu. Acoustic Emission Testing. – Berlin: CPS Press: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – 397 p. - Doi 10.1007/978-3-540-69972-9.
3. Francisco Barrios and Paul Ziehl. Effect of loading pattern on the acoustic emission evaluation of prestressed concrete girders // Journal of acoustic emission. – 2011. – Vol. 29. - P. 43-44.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОХОРНОВ И ПОЛИСТИРОЛА

А.В. Лебедева¹, К.И. Баскакова², А.В. Окотруб^{2,3}

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

**³Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет**

г. Новосибирск, alessaliddel@gmail.com

В работе были изучены частотные зависимости электромагнитных свойств полистирольных композиционных материалов с углеродными нанохорнами (УНХ) в диапазоне частот 1 кГц – 7 МГц. Углеродные

наполнители были синтезированы методом электродугового разряда. Добавление паров толуола в синтез влияет на размер отдельных нанохорнов и их агрегатов, увеличивает проводимость и снижает порог перколяции в композиционных материалах.

In this work, we studied the frequency dependences of the electromagnetic properties of polystyrene composite materials with carbon nanohorns (CNHs) in the frequency range 1 kHz - 7 MHz. Carbon fillers were synthesized by the arc discharge method. The addition of toluene vapor to the synthesis affects the size of individual nanohorns and their aggregates, increases the conductivity and decreases the percolation threshold in composite materials.

Экранирование электромагнитного излучения (ЭМИ) является актуальной задачей защиты здоровья, информационной безопасности, защиты электронного оборудования. Известно, что электромагнитное излучение может взаимодействовать с электроникой, особенно на высоких частотах, поэтому необходимо создание и разработка материалов для экранирования ЭМИ в широком частотном диапазоне. Существуют разные типы экранирующих покрытий, один из них полимерные композиционные материалы на основе углеродных наноструктур.

Один из видов углеродных наноструктур – нанохорны. Они представляют собой наноструктуры, состоящие из коротких трубочек с коническими кончиками средним диаметром около нескольких нанометров. Образуя примерно сферические агрегаты из коротких проводящих графитовых трубчатых частиц, УНХ занимают промежуточное положение между тубулярными и сферическими углеродными наноструктурами. Поэтому они могут быть привлекательными для электромагнитного применения.

В этой работе УНХ были синтезированы методом электродугового испарения графита без и с добавлением 0,8, 1,6 и 2,4 мл толуола. Подробное описание установки приведено в работе [1]. Синтез проводили при напряжении 60 В и токе 0,5 кА в атмосфере Не при давлении $5 \cdot 10^4$ Па [2]. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полистирола (ПС) с содержанием наполнителя 1-32 масс.% были получены раствором методом в хлороформе с последующей гомогенизацией ультразвуком в течение 15 мин. на мощности 70 Вт.

Структура углеродных наноматериалов была изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ. На рисунке 1 представлены типичные микрофотографии агрегатов УНХ. Агрегаты УНХ представляют собой сферические частицы диаметром 30-50 нм, состоящие из индивидуальных нанохорнов длиной 5-10 нм и диаметром около 2 нм.

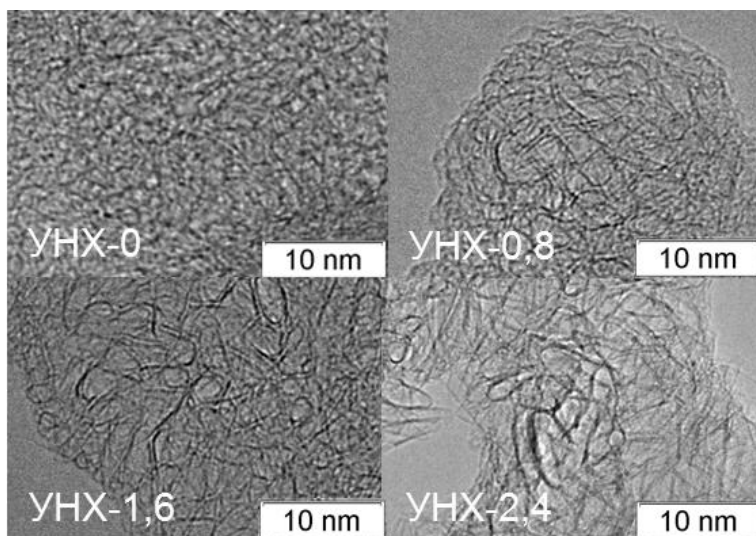


Рис. 1 – Микрофотографии УНХ

Измерения проводимости постоянного тока проводились четырехконтактным методом Ван дер Пау. По формуле Ван дер Пау была найдена электропроводность. На рис.2а представлена зависимость проводимости от концентрации УНХ. С увеличением массовой доли наполнителя увеличивается проводимость. При достижении критической концентрации (28% для УНХ-0, 23% для УНХ-0,8 и УНХ-1,6, 17% для УНХ-2,4 соответственно) проводимость остается практически постоянной.

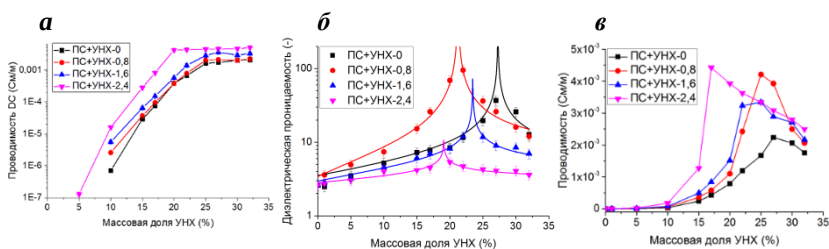


Рис. 2 – Зависимости проводимости постоянного тока (*а*), диэлектрической проницаемости (*б*) и проводимости переменного тока (*в*) от массовой доли УНХ

Действительная и мнимая составляющие импеданса измерены двухконтактным методом на потенциостате Bio-Logic SP-300 в диапазоне частот 1 кГц - 7 МГц. Образец представлял из себя пластинку 1,2x1,2 см. По данным импеданса были рассчитаны частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε' и проводимости σ_{AC} [3].

На рис.2б представлены зависимости ε_{AC} от массовой доли наполнителя на частоте 100 кГц и теоретические кривые, рассчитанные по уравнению перколяции

$$\varepsilon = \varepsilon^0 |P - P_c|^{-t},$$

где ε^0 – диэлектрическая проницаемость матрицы, P – объемная доля наполнителя в композите, P_c – критическая объемная доля наполнителя в композите, t – критический показатель, зависящий от типа наполнителя и его взаимодействия с матрицей. Пороги перколяции составляют 28 масс% для УНХ-0, 22 масс% для УНХ-0,8, 23 масс% для УНХ-1,6, 17 масс%, для УНХ-2,4. Добавление толуола при синтезе УНХ приводит к понижению порога перколяции в композиционных материалах с ними.

На рис.2в представлены значения проводимости σ_{AC} от массовой доли наполнителя на частоте 100 кГц. Проводимость σ_{AC} композитов выше, чем для чистого полистирола, при этом при увеличении доли УНХ до порога перколяции повышается, а после – понижается. Снижение проводимости после порога перколяции, скорее всего связано с недостаточным объемом полимера, чтобы связать проводящие УНХ, так же возможно образование микротрещин и агломератов, которые снижают проводимость.

Электропроводность и диэлектрическая проницаемость композитных материалов хорошо описываются теорией перколяции. При низкой концентрации наполнителя смесь является изолятором, поскольку не существует проводящего пути. При средней – возможно туннелирование зарядов. При больших значениях - возникает много проводящих путей, где может протекать электрический ток, и смесь становится проводником. Порог перколяции является важной характеристикой для описания свойств полимерных композитов. Перколяция приводит к резким изменениям физических свойств вблизи порога, вместо того, чтобы следовать линейному правилу смесей.

В результате этой работы изготовлены ПКМ, содержание 1-32 масс% УНХ. Измерены электропроводящие свойства УНХ в диапазоне частот 1 кГц-7 МГц; диэлектрические и электропроводящие свойства полимерных композиционных материалов с УНХ в диапазоне частот 1 кГц-7 МГц и проводимость постоянного тока. Основной вклад в проводимость ПКМ с УНХ вносит туннельный механизм. Добавление

толуола приводит к увеличению проводимости УНХ, понижая порог перколяции.

Литература

1. L. N. Okotrub, A. V.; Shevtsov, Y. V.; Nasonova, L. I.; Sinyakov, D. E.; Chuvilin, A. V.; Gutakovskii, A. K.; Mazalov, *Inorg. Mater.* 32, 858 (1996).
2. O. V Sedelnikova, K. I. Baskakova, A. V. Gusel'nikov, P. E. Plyusnin, L. G. Bulusheva, and A. V Okotrub, *Materials (Basel)*. 12, 1848 (2019).
3. N. N. Gavrilov, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, O. V. Sedelnikova, I. V. Yushina, and V. L. Kuznetsov, *Compos. Sci. Technol.* 70, 719 (2010).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ ПРИ НАСЫЩЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 30ХГСА БОРОМ, БОРОМ И БРОНЗОЙ, БОРОМ И МЕДЬЮ.

С.А.Лысых¹, Ю.П.Хараев¹, В.Н.Корнопольцев²

**¹Восточно-Сибирский государственный университет технологий
и управления, г. Улан-Удэ, lysyh.stepa@yandex.ru**

**²Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения РАН, г. Улан-Удэ**

В работе представлены исследования по получению диффузионных слоев на стали 30ХГСА с применением в качестве легирующих элементов бора, бронзы и меди. Установлено, что введение меди в составе насыщающей смеси приводит к увеличению толщины диффузионного слоя. Проведен анализ влияния легирующих элементов в составе насыщающей смеси на микротвердость.

The paper presents studies on the production of diffusion layers on 30KhGSA steel using boron, bronze and copper as alloying elements. It was found that the introduction of copper in the composition of the saturating mixture leads to an increase in the thickness of the diffusion layer. The analysis of the influence of alloying elements in the composition of the saturating mixture on the microhardness is carried out.

Химико-термическая обработка (ХТО) в ряде случаев является единственным возможным средством получения требуемых эксплуатационных свойств поверхности. В результате процессов ХТО достигается существенное различие свойств сердцевины изделия и его поверхностных слоев. Обусловлено это тем, что при механических и термических методах обработки изменяется строение только приповерхностных микрообъемов, а при ХТО в результате диффузии изменяется их химический и фазовый состав [1]. Широкое

распространение получил метод борирования. Наличие высокотвердых соединений в структуре приводит к повышению износостойкости, что позволяет применять борированные детали в тяжелонагруженных парах трения [2]. Стоит отметить и главный недостаток борированных слоев, это хрупкость. При воздействии ударных нагрузок возможно образование микротрещин и скалывание диффузионного слоя. В работе [3] автор излагает следующее, хрупкость борированных слоев определяется совокупностью внутренних и внешних факторов, определяющих их формирование. К внутренним факторам можно отнести фазовый состав, марку стали обрабатываемой детали, сочетание её свойства и термической обработки с толщиной и структурой слоя, характер распределения напряжений в слое и детали. К внешним факторам относят: состав среды и температурно-временные параметры обработки. Существует несколько вариантов снижения хрупкости борированных слоев, описанные в работе [4]: снижение хрупкости боридного слоя за счет его легирования; снижение хрупкости боридного слоя за счет формирования диффузионных слоев с максимальным содержанием фазы Fe_2B , вплоть до формирования однофазных слоев. Целью данного исследования является изучение толщины и микротвердости диффузионных слоев при насыщении поверхности конструкционной легированной стали 30ХГСА бором, бором и бронзой, бором и медью.

Для изучения микроструктуры были подготовлены поперечные шлифы. Толщину диффузионного слоя и микроструктуру после борирования и комплексного насыщения поверхности бором и медью, бором и бронзой исследовали на оптическом микроскопе «NEOPHOT-21». Микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3. Исследуемые образцы помещали в контейнеры и заполняли их определенным составом насыщающей смеси, согласно (Таблице 1). Температура составляла 950 °С при выдержки в течении 4 часов.

Таблица 1 – Составы насыщающей смеси

Номер состава	Состав насыщающей смеси
1	$B_4C + B(\text{аморфный}) + Al + NaF$
2	$B_4C + B(\text{аморфный}) + BrO_{10}F_{11} + NaF$
3	$B_4C + CuO + Al + NaF$

При насыщении поверхности стали 30ХГСА бором установлено, что толщина диффузионного слоя составила 70-80 мкм (Рисунок 2). Известно, что на диффузию бора в глубь металла и формирование

нужного соотношения фаз, оказывает влияние углерод. С повышением содержания углерода в стали, происходит существенное уменьшение толщины боридного слоя [5]. Структура боридного слоя состоит из столбчатых кристаллов (Рисунок 1а), ориентируемых нормально к насыщаемой поверхности, сплошного слоя у основания не наблюдается. Наблюдается притупление боридных игл. Исследование микротвердости показали, что на глубине до 50-60 мкм микротвердость составляет 20-18,5 ГПа, предположительно это значение соответствует фазе FeB. Фазе Fe₂B соответствует микротвердость 12-15 ГПа, которая расположена на глубине 60-80 мкм (Рисунок 3). Введение в состав насыщающей смеси оловянистой бронзы не оказало особо влияние на структуру диффузионного слоя (Рисунок 1б). По сравнению с борированием, толщина слоя увеличилась на 20 мкм и составила 100 мкм (Рисунок 2). Микротвердость распределилась следующим образом: на глубине 20-30 мкм наблюдается фаза FeB, ее значение составляет 23-20 ГПа; на глубине 30-100 мкм отмечается резкое снижение микротвердости от 16-10 ГПа (Рисунок 3), что указывает на наличие фазы Fe₂B. При комплексном насыщении поверхности стали бором и медью толщина диффузионного слоя составила 180 мкм (Рисунок 2). Боридные иглы как и в случае борирования и боробронзирования приобретают сглаженный вид на концах. У основания наблюдается выраженная зона сплошных боридов (Рисунок 1в). Фаза FeB расположена на глубине до 40 мкм и микротвердость составила 19-18 ГПа. Твердость фазы Fe₂B равна 16-10 ГПа на глубине 40-180 мкм (Рисунок 3). Стоит отметить, что толщина фазы Fe₂B в 4.5 раза больше толщины фазы FeB. Снижение микротвердости имеет более сглаженный характер, без резких перепадов и скачков.

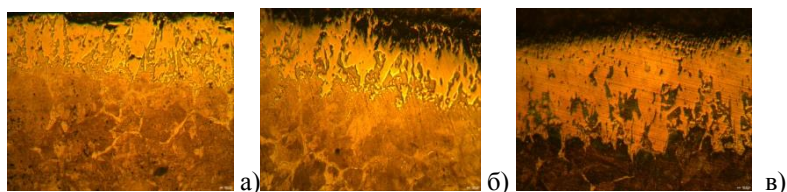


Рис. 1 – Микрофотографии структуры диффузионного слоя стали 30XГСА, после насыщения поверхности: а) составом 1; б) составом 2; в) составом 3

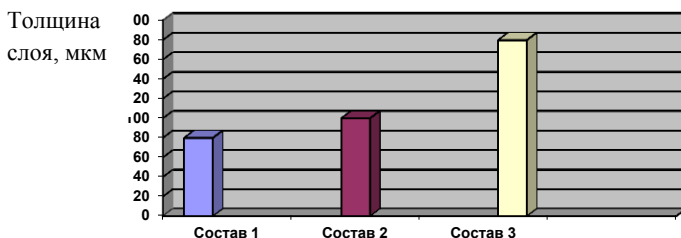


Рис. 2 – Толщина диффузионного слоя в зависимости от состава насыщающей смеси

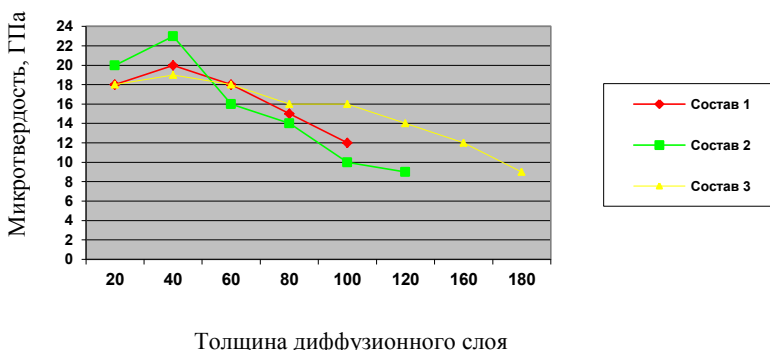


Рис. 3 – Распределение микротвердости по глубине диффузионного слоя

Выводы: Анализ результатов показывает, что введение в состав насыщающей смеси легирующих элементов влияет на увеличение толщины диффузионного слоя. Стоит отметить, что использование меди в составе смеси приводит к увеличению толщины диффузионного слоя по сравнению с борированием в 2.25 раза и с использованием бора и бронзы в 1.8 раза. Равномерное и благоприятное распределение микротвердости наблюдается при использовании состава 3, где преобладающей фазой является фаза Fe_2B .

Литература:

1. Н.С. Герасимова. «Химико-термическая обработка»: Учебное пособие по курсу «Материаловедение» [Электронный ресурс]: Калужский филиал ФГБОУ ВО МГТУ им. Н.Э.Баумана– с.4. - URL: <https://m5kf.ru/upload/files/61e7f7d2bf.pdf> (дата обращения: 05.11.2019)

2. Давидян Л.В. Структура и свойства сталей после микродугового борирования: дис....канд. техн. наук: 05.16.09.-Ростов-на-Дону, 2019.-с.12

3. Электронный архив документов//Репозиторий Белорусского национального технического университета [Электронный ресурс]-Минск, БНТУ. 2015.- Режим доступа: <http://rep.bntu.by/handle/data/29756> (дата обращения:05.11.2019)

4. Сизов И.Г. Оценка хрупкости боридных слоев после электронно-лучевого борирования [Электронный ресурс]// Современные наукоемкие технологии: научный журнал-№11-2005.-URL: <https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=26687> (дата обращения:05.11.2019)

5. Балтер М.А. Упрочнение деталей машин. М.: Машиностроение, 1968. 195 с.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 НА ЕГО ТЕМПЕРАТУРУ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ. ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ ВТ6

А.В. Масс

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, annmass@mail.ru**

Статья изучает степень деформации титанового сплава ВТ6. Этот процесс обусловлен повышением плотности дислокаций в металле. Твердость растет с увеличением пластической деформации сплава, однако после рекристаллизации снижается из-за перераспределения дислокаций.

The paper studies the degree of deformation of titanium alloy VT6. This process is affected by an increase of the density of dislocations in metal. Hardness rises with the growth of plastic deformation of the alloy but after recrystallization it decreases because of redistribution of dislocations.

Благодаря своей чрезвычайной прочности, титановые сплавы незаменимы в авиационной технике. Они обладают устойчивостью к коррозии и пригодны для судостроения и химической промышленности, характеризуются большой работоспособностью и долговечностью, поэтому используются в военном производстве и артиллерии.

Для данного исследования в качестве образца был выбран титановый сплав ВТ6 с легирующими элементами Al и V, повышающими прочность и пластичность данного сплава. ВТ6 прекрасно подвергается горячей деформации, так что из него хорошо получают листы, штамповки и др.

Первый этап исследования представлял собой волочение проволоки из ВТ6 – холодная пластическая деформация, где проволоку диаметром 4 мм протянули через вальцы несколько раз, переходя на отверстие меньшего диаметра, при этом каждый раз отрезали кусок получившейся проволоки. Часть из них была предназначена для металлографических исследований, часть – для отжига с последующей металлографией. Самый малый образец сечением 1 мм был выполнен в двух экземплярах для увеличения области исследования шлифа. Полученные сечения проволоки представлены в таблице 1.

Степень деформации для каждого сечения образца была рассчитана. Пусть 4 мм – сторона квадрата, тогда $S = 4^2 = 16 \text{ мм}^2$. Этот образец соответствует 0% деформации. Применяя метод пропорции, получим следующие степени деформации (таблица 2).

Таблица 1 - Размеры образцов

Образец	Исходное сечение	550 °С рек.	600 °С рек.	650 °С рек.	700 °С рек.
Сечения проволоки	3,5 мм	3 мм	3 мм	3 мм	3 мм
	3 мм	2,07 мм	2,07 мм	2,07 мм	2,07 мм
	2,58 мм	1,44 мм	1,44 мм	1,44 мм	1,44 мм
	2,07 мм	1 мм	1 мм	1 мм	1 мм
	1,8 мм	—	—	—	—
	1,44 мм	—	—	—	—
	1,2 мм	—	—	—	—
	1 мм	—	—	—	—

Таблица 2 - Степени деформации образцов

Сечение проволоки	Степень деформации
4 мм	100 % (0% деформации)
3,5 мм	23,44 %
3 мм	43,75 %
2,58 мм	58,4 %
2,07 мм	73,22 %
1,8 мм	79,75 %
1,44 мм	87,04 %
1,2 мм	91 %
1 мм	93,75 %

Далее был отжиг образцов в камерной печи SNOL7,2/1300 при температурах 550 °С, 600 °С, 650 °С, 700 °С с последующим охлаждением. Эти температуры ниже, чем $T_{\text{рек}}(\text{Ti}) = 900\text{ °С}$.

Затем образцы залили полимером на гидравлическом прессе «Buehler SimpliMet» 1000, обработали на шлифовально – полировальном станке «Buehler EcoMet» 300 Pro, для достижения зеркальной поверхности шлифа использовали алмазные пасты и оксид кремния на станке «Struers LaboPol-5». После этого шлифы допускались до металлографических исследований.

На следующем этапе все образцы травили HNO_3 для получения однородной структуры и исследовали их на световом микроскопе Carl Zeiss с увеличениями $\times 100$, $\times 200$, $\times 500$. Микроструктуры некоторых образцов представлены на рисунке 1.

У исходного образца на рисунке 1, а зерна сплющены и сильно вытянуты. Образцы на рисунках 1, б и 1, в также не рекристаллизовались. На рисунках 1, г и 1, д отожжённых образцов видны новые недеформированные равноосные зерна. Для 700 °С отжига рекристаллизовались все структуры, кроме степени деформации в 43,75 %. В итоге, при больших степенях деформации требуется меньшая $T_{\text{рек}}$, так как повышается плотность дислокаций в металле, и система стремится увеличить рост новых зёрен правильной формы с меньшим количеством дефектов кристаллического строения [2].

С помощью цифрового твердомера Wolpert Group 402MVD была измерена микротвердость (таблица 3).

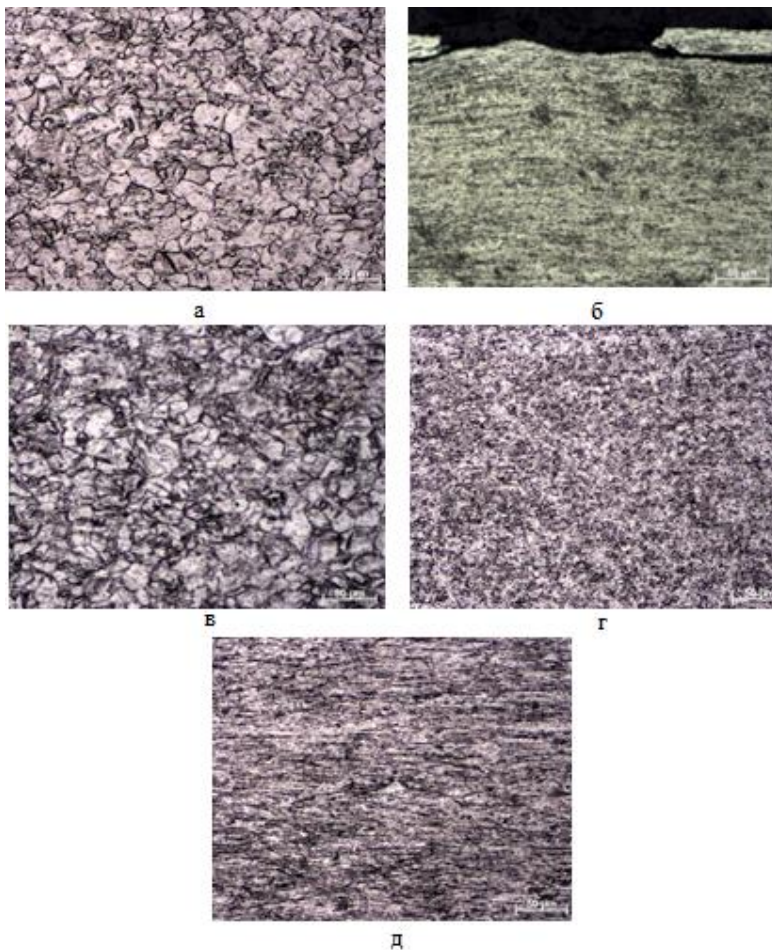


Рис. 1 – Микроструктура образцов: а – степень деформации 93,75 %, б – степень деформации 93,75 %, отжиг 550 °С, в – степень деформации 43,75 %, отжиг 600 °С, г – степень деформации 87,04 %, отжиг 650 °С, д – степень деформации 43,75 %, отжиг 700 °С

Таблица 3 - Значения микротвердости образцов

Толщина, мм	Степень деформации, %	Исх. образец (пласт. деформация), HV	Пласт. деформация + отжиг 550 °С, HV	Пласт. деформация + отжиг 600 °С, HV	Пласт. деформация + отжиг 650 °С, HV	Пласт. деформация + отжиг 700 °С, HV
3,5	23,44	233,37	–	–	–	–
3	43,75	295,46	277,15	267,87	247,93	197,61
2,58	58,4	289,58	–	–	–	–
2,07	73,22	329,88	332,44	321,6	309,84	255,6
1,8	79,75	324,64	–	–	–	–
1,44	87,04	273,62	342,51	316,22	241,97	258,45
1,2	91	231,17	–	–	–	–
1	93,75	207,12	352,6	328,72	269	176,56

С увеличением степени деформации металла прочность и твердость также повышаются, так как увеличивается плотность дислокаций [3]. Значения твердости получены с учетом погрешностей измерения и работы прибора, поэтому эту закономерность на полученных данных сложно заметить. При отжиге 600 °С, 650 °С твердость уменьшается для деформаций 2,07 мм и 1,44 мм, для 700 °С для деформаций 1,44 мм и 1 мм. Происходит данное явление из-за возврата при рекристаллизации.

Можно сделать вывод, что прочностные свойства металла снижаются, так как металл стремится вернуться к равновесному состоянию, и происходит снижение плотности дислокации, однако зерна все также остаются вытянутыми.

Литература:

1. Гуляев, А.А. Металловедение. – М.: Металлургия, 1978. – 648 с.
2. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1986. - 480 с.
3. Лахтин Ю.М. Леонтьева В.П. Материаловедение – М.: Машиностроение, 1980. – 493 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СВС-ПОРОШКИ $\text{Ni}_x\text{Ti}_y\text{-TiB}_2$ ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

А.Е. Матвеев

Томский государственный университет
г. Томск, cool.mr.c@mail.ru

В работе были проведены экспериментальные исследования по получению композиционных материалов $\text{Ni}_x\text{Ti}_y\text{-TiB}_2$ в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошковой смеси NiB-Ti . Показано, что структура материалов состоит из частиц TiB_2 , распределенных в интерметаллидной матрице Ni_xTi_y . При этом размер частиц диборида титана изменяется от 0.1 до 10 мкм. Показано, что плазменная сфероидизация позволяет придать частицам сферическую форму, при этом структура частиц остается неизменной и наследуется материалами, полученными при аддитивном лазерном выращивании.

In the work, experimental studies were carried out to obtain $\text{Ni}_x\text{Ti}_y\text{-TiB}_2$ composite materials in the regime of self-propagating high-temperature synthesis from a NiB-Ti powder mixture. It is shown that the structure of materials consists of TiB_2 particles distributed in a Ni_xTi_y intermetallic matrix. In this case, the particle size varies from 0.1 to 10 μm . It has been shown that plasma spheroidization makes it possible to give the particles a spherical shape while the structure of the particles remains unchanged and is inherited by materials obtained by additive laser growth.

Одним из перспективных направлений в области аддитивных технологий являются жаропрочные порошковые материалы, применяемые в авиакосмической и двигателестроительной промышленности. К таким порошкам можно отнести металлокерамические композиционные порошковые материалы, полученные методом СВ-синтеза [1]. Такие композиции имеют высокие параметры жаропрочности (до 1500 °С) за счет фазового состава и особенной структуры, состоящей из тугоплавкой интерметаллидной матрицы и равномерно распределенных в ней микроразмерных частиц тугоплавких соединений, таких как TiB_2 , TiN и др. [2, 3]. Целью работы является исследование структуры и фазового состава материалов, полученных методом СВС из порошковой системы NiB-Ti .

В качестве исходных компонентов для синтеза материалов использовались: порошок титана марки ПТОМ-1 с размером частиц до 100 мкм, а также порошок сплава бора и никеля, размер частиц которого не превышал 50 мкм. Исходные порошки смешивались в стехиометрическом соотношении (63.5 масс. % NiB + 36.5 масс. % Ti). Полученная смесь засыпалась в пресс-форму $d=23$ мм. Далее прессовались цилиндрические образцы диаметром 23 мм и высотой 30 мм. Методика эксперимента по самораспространяющемуся

высокотемпературному синтезу описана в работе [4]. После синтеза продукты реакции измельчались до порошка дисперсностью < 50 мкм и подвергались сфероидизации в высокочастотном плазматроне. Полная методика изготовления аддитивных материалов из синтезируемых порошков описана в работах [5].

На рисунке 1 представлен процесс СВ-синтеза композиционного материала $Ni_xTi_y-TiB_2$. Установлено, что реакция взаимодействия компонентов порошковой системы (63.5 масс. % NiB + 36.5 масс. % Ti) протекает в режиме спигового горения с образованием двух очагов, которые двигаются навстречу друг другу [1].

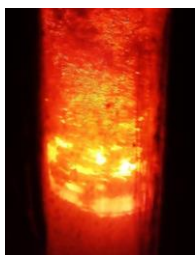


Рис. 1 – Процесс СВ-синтеза в реакторе

Рентгенофазовый анализ (таблица 1) СВС-материалов, полученных из порошковой смеси $Ti-NiB$, позволил установить, что образцы содержат фазы: TiB_2 , $NiTi$, $TiNi_3$.

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов СВ-синтеза, полученных из порошковых систем $NiB-Ti$

Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
$NiTi$	40	$a = 2.9990$	11	5.0
TiB_2	54	$a = 3.0477$ $c = 3.2390$	18	3.0
$TiNi_3$	6	$a = 5.0777$ $c = 8.3627$	34	1.4

На рисунке 2 представлены РЭМ изображения частиц СВС-порошка после плазменной сфероидизации. По результатам РФА, а также элементного анализа локальных областей структуры порошков, установлено, что частицы композиционного СВС-материала состоят из интерметаллидной матрицы типа (Ni_xTi_y) и равномерно распределенных

в ней частиц диборида титана, размер которых изменяется в диапазоне от 0.1 до 10 мкм. Стоит отметить, что особенностью частиц TiB_2 является их термическая стабильность, что позволяет использовать порошки, содержащие эти частицы, для изготовления материалов с повышенной термостойкостью [4].

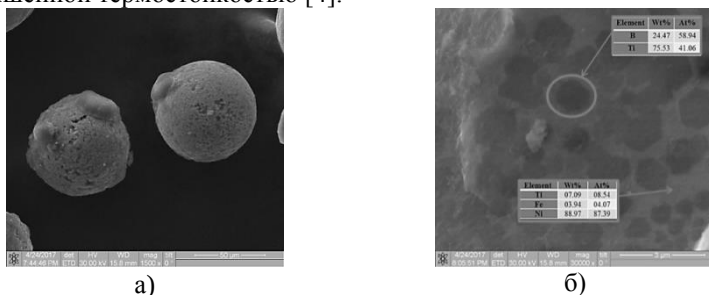


Рис. 2 – Порошки после плазменной сфероидизации:

а) общий вид порошков б) микроструктура СВС-порошков после сфероидизации

Сферическая форма частиц композиционного порошкового материала позволит организовать непрерывное течение сырья, подаваемого сжатой газопорошковой струей непосредственно в зону лазерного воздействия.

Рисунок 3 демонстрирует РЭМ-изображение полированной поверхности образцов, полученных прямым лазерным выращиванием из порошковой системы $(\text{Ni}_x\text{Ti}_y)\text{-TiB}_2$.

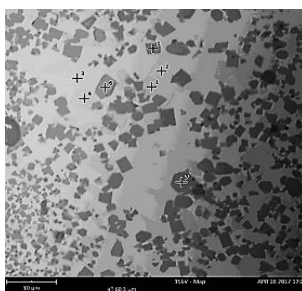


Рис. 3 – Структура материала, полученного методом аддитивного лазерного выращивания

Из рисунка видно, что материалы, полученные лазерным выращиванием, наследуют структуру СВС-порошков, что подтверждается данными РФА (таблица 2). Размер частиц TiB_2 , которые содержатся в материале, изменяется от 0,1 до 10 мкм. Установлено, что

образцы, полученные лазерным выращиванием, наследуют структуру СВС-порошков.

Таблица 2 – результаты рентгенофазового анализа материалов, полученных из СВС-порошков $Ni_xTi_y-TiB_2$ методом аддитивного лазерного выращивания

Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм
(Ni_xTi_y)	82	$a = 3.6124$	140
TiB_2	18	$a = 3.0201$ $b = 3.2159$	125

Показана принципиальная возможность получения аддитивных материалов прямым лазерным выращиванием из СВС-порошков $Ni_xTi_y - TiB_2$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК-НТИ» в рамках научного проекта № 13241ГУ/2018

Литература:

1. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS process // Pure and Applied Chemistry. – 1992. – vol.64, no.7. – P.941–953.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов Al и Ti / Зиатдинов М.Х., Ворожцов А.Б., Жуков А.С., Ворожцов С.А., Промахов В.В. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т 59, № 8. – С 177–178.
3. Matsuura K., Obara Y., Kudoh M. Fabrication of TiB_2 particle dispersed FeAl-based composites by selfpropagating high-temperature synthesis // ISIJ international. – 2006. – Т. 46, №. 6. – С. 871–874.
4. Жуков И. А. Закономерности формирования структуры и фазового состава композиционных лигатур систем Al-Ti-B/ B_4C , используемых для модификации алюминиевых сплавов. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, №. 11. – С. 158–163.
5. Прямое лазерное выращивание – перспективная аддитивная технология для авиадвигателестроения / Е.В.Земляков, О.Г.Климова, Г.А.Туричин и др. // Сварка и диагностика. – 2015. – №3. – С. 54–57.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА ТЕРМОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ 8YSZ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

А.К. Насырова, Е.Е. Корниенко

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, nasyrova.alina98@mail.ru**

Рассмотрена структура и фазовый состав термозащитных покрытий (ТЗП), полученных на разных сборках плазматрона «Термоплазма 50-01». Покрытия, полученные на сборках «металл» и «сверхзвук», содержат тетрагональную фазу и моноклинную фазу. Покрытия, полученные на сборке «керамика», содержат только тетрагональную фазу.

The structure and phase composition of thermal barrier coatings (TBC) obtained on different assemblies of the plasmatron «Thermoplasma 50-01» are considered. The coatings obtained at the «metal» and «supersonic» assemblies contain tetragonal phase and monoclinic phase. The coatings obtained at the «ceramic» assembly contain only the tetragonal phase.

Лопатки газотурбинного двигателя самолета подвергаются воздействию больших термических и механических нагрузок. В качестве материалов для изготовления лопаток используют жаростойкие и жаропрочные никелевые сплавы. Однако повышение эффективности газотурбинного двигателя может привести к увеличению рабочей температуры, которая ограничена температурой плавления никелевых сплавов. Наиболее эффективным средством защиты лопаток является нанесение керамических термозащитных покрытий (ТЗП).

В качестве материала ТЗП широко используется диоксид циркония ZrO_2 . Диоксид циркония существует в трех модификациях: моноклинной ($m-ZrO_2$), тетрагональной ($t-ZrO_2$) и кубической ($c-ZrO_2$). Большое значение для получения термозащитных покрытий имеет $t-ZrO_2$, т.к. $c-ZrO_2$ обладает низкой трещиностойкостью [1]. Для обеспечения возможности применения $t-ZrO_2$, необходимо стабилизировать его оксидом иттрия Y_2O_3 , который образует твердый раствор с ZrO_2 [2]. Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, является распространённым материалом для нанесения ТЗП.

В настоящее время в промышленности широко используется плазменные методы нанесения покрытий. Структура теплозащитных плазменных покрытий представляет собой слоистый материал, сформированный из деформированных частиц (ламелей) толщиной в несколько микрон. Вследствие быстрого увеличения микроструктурных дефектов в виде микротрещин, параллельных поверхности подложки,

такие покрытия имеют маленькие сроки службы. Однако низкая стоимость оборудования и высокая производительность воздушно-плазменного напыления обеспечивают данному методу коммерческую привлекательность [3]. Для того, чтобы получить структуру с заданными свойствами и для определенных целей, необходимо оптимизировать режимы напыления. Таким образом, изменяя параметры плазменного напыления можно минимизировать недостатки плазменного напыления.

Цель данной работы заключается в разработке режимов напыления, которые позволяют получить термозащитные покрытия с улучшенными физико–механическими и эксплуатационными характеристиками.

Порошок из диоксида циркония напыляли на трубы диаметром 40 мм из низкоуглеродистой стали 20. Перед нанесением покрытий подложки очищали при помощи пескоструйной обработки, и наносили подслои из порошка ПН85Ю15. Напыление покрытий проводили в Институте прикладной и теоретической механики на установке плазменного напыления порошковых материалов «Термоплазма 50-01». Покрытие наносили на трех сборках плазмотрона: «сверхзвук», «металл», «керамика». Обозначения режимов в зависимости от технологических параметров представлены в таблице.

Таблица - Режимы плазменного напыления

Сборка	Фракция порошка	Ток	Дистанция напыления
«металл»	26-40 мкм	180 А	190 мм
«сверхзвук»			190 мм
«керамика»			200-210 мм

Для структурных исследований были подготовлены микрошлифы. Исследования структуры керамических покрытий проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP. Фазовый состав определяли на дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA. Пористость измерили микроскопическим способом.

Морфологию покрытий четко видно на фотографиях, полученных методом растровой электронной микроскопии (рисунок 1-3, режим обратно-отраженных электронов). Покрытия состоят из частиц ZrO_2 . Можно заметить, что в покрытиях, нанесенных на сборки «металл» (рисунок 1) и «сверхзвук» (рисунок 2), кроме плотных участков (1), присутствуют также участки с более низкой плотностью (2). Однако в покрытиях, полученных на сборке «керамика» (рисунок 3), рыхлых участков не наблюдается. Измерения пористости показали, что

плотность покрытий, полученных на сборке «сверхзвук», самая высокая (рисунок 2). Пористость этих покрытий достигает 1-2 %. Пористость покрытий, полученных на сборках «керамика», максимальна и составляет 8-10 % (рисунок 3). Важно отметить, что во всех композициях наблюдаются горизонтальные трещины, расположенные в подслое, что свидетельствует о высоких напряжениях, возникающих в покрытиях.

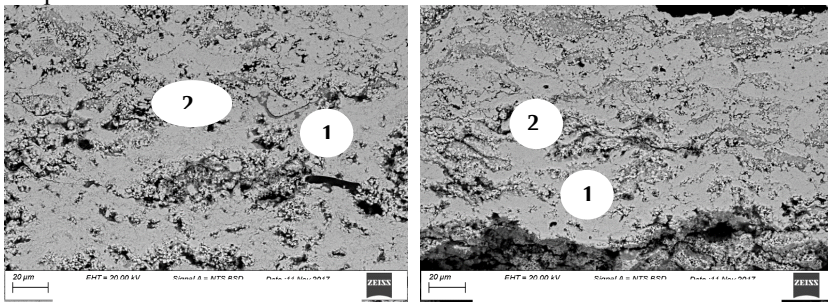


Рис. 1. – Структура покрытия, полученного на сборке «металл»

Рис. 2. – Структура покрытия, полученного на сборке «сверхзвук»

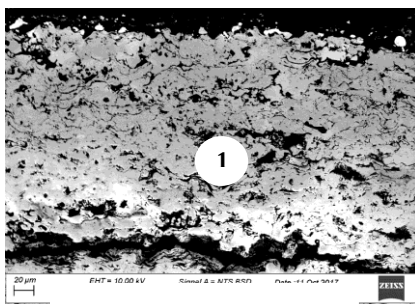


Рис. 3. – Структура покрытия, полученного на сборке «керамика»

Рентгенофазовый анализ (рисунок 4) показал, что исходный порошок состоит из моноклинной фазы оксида циркония и кубической фазы оксида иттрия (рисунок 4, а). При нанесении покрытий на сборках «металл» (рисунок 4, б), «сверхзвук» (рисунок 4, в) и «керамика» (рисунок 4, г) можно заметить появление тетрагональной фазы. В покрытиях, нанесенных на сборках «металл» и «сверхзвук», сохранилось некоторое количество $m\text{-ZrO}_2$. Причем в покрытиях, нанесенных на сборке «сверхзвук» количество $m\text{-ZrO}_2$ значительно больше. Однако структура покрытия, полученного на сборке «керамика», представлена только тетрагональной фазой. После

напыления кубическая фаза Y_2O_3 не наблюдается, т.к. оксид иттрия входит в решетку $t-ZrO_2$, тем самым стабилизируя ее.

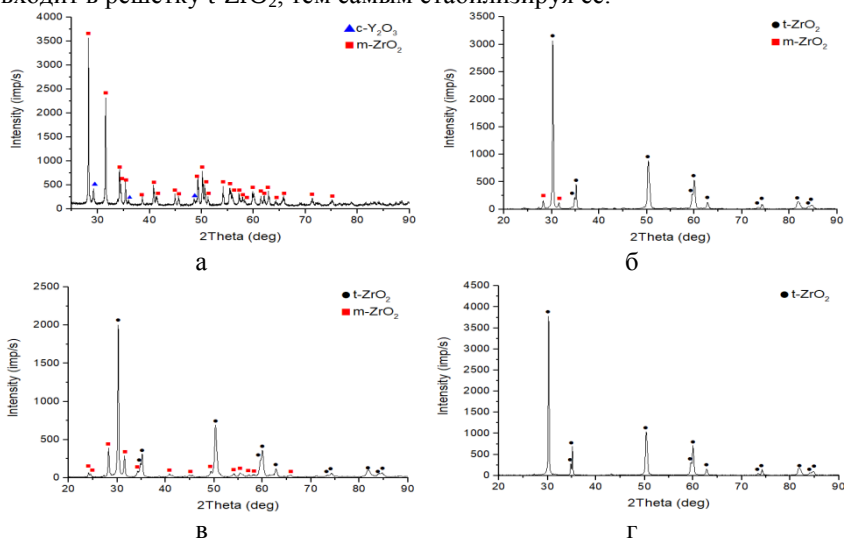


Рис. 4. – Рентгенограммы порошка (а) и покрытий, нанесенных на сборках «металл» (б), «сверхзвук» (в) и «керамика» (г)

В заключении можно сделать следующие выводы.

1. Покрытия, нанесенные на сборках «металл» и «сверхзвук», не подходят для нанесения ТЗП, т.к. кроме $t-ZrO_2$ имеют и $c-ZrO_2$.
2. Покрытия, полученные на сборке «керамика», состоят только из $t-ZrO_2$ и характеризуются максимальной пористостью 8-10 %.

Литература:

1. D. J. Green, R. H. J. Hannink. Transformation Toughening of Ceramics. – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2018. – 232 p.
2. Оковитый В. В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий // Наука и техника. – 2015. – №5. – С. 26-32.
3. Vaben R., Bakan E. Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes and Properties // Journal of Thermal Spray Technology. – 2017. – Vol. 26, N 6. – P. 992-1010.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСИМЕРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ДИТОЛУИЛМЕТ АНАТ ДИФТОРИДА БОРА

П.С. Нефедов, А.А. Хребтов, Е.Ю. Иштокина
Дальневосточный Федеральный Университет,
г. Владивосток, nefedov.ps@students.dvfu.ru

Изучены спектральные характеристики полимерных люминесцентных композиций на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированных дитолуилметанатом дифторида бора (DTMBF₂). Композиции характеризуются устойчивой во времени люминесценцией, эксимерной люминесценцией при высокой концентрации люминофора, что позволяет настраивать спектральные характеристики системы.

Spectral properties of polymer luminescent compositions based on polymethyl methacrylate (PMMA) doped with ditolylmethanateboron difluoride (DTMBF₂) has been investigated. The compositions are characterized by time-stable luminescence, as well as excimer luminescence at high concentration of the luminophore, which allows adjusting spectral characteristics of the system.

В последние годы в научной среде значительно возрос интерес к области получения функциональных полимерных композиционных материалов. Композиты, имеющие в своем составе красители различной органической и неорганической природы, привлекают внимание исследователей ввиду прикладного применения, связанного с их использованием в составе органических светодиодов [1], высокочувствительных сенсоров [2], люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК) [3, 4].

Особый интерес привлекают люминофоры, которые характеризуются образованием фотовозбужденных димеров, а именно эксимеров и эксиплексов с повышенной интенсивностью излучения и bathochromным смещением полосы люминесценции относительно мономерной люминесценции.

β-дикетонаты дифторида бора относят к числу соединений, которые характеризуются эффективным эксимерным [5] и эксиплексным [6] излучением при высоких концентрациях как в растворах, так и в полимерных матрицах. Кроме того, представители этого класса соединений являются перспективными люминофорами для создания светотрансформирующих материалов на их основе поскольку удовлетворяют таким требованиям, как: высокий квантовый выход люминесценции; широкая полоса поглощения в коротковолновой области спектра, где эффективность фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) низка; высокий коэффициент поглощения; полоса излучения, совпадающая с областью максимальной

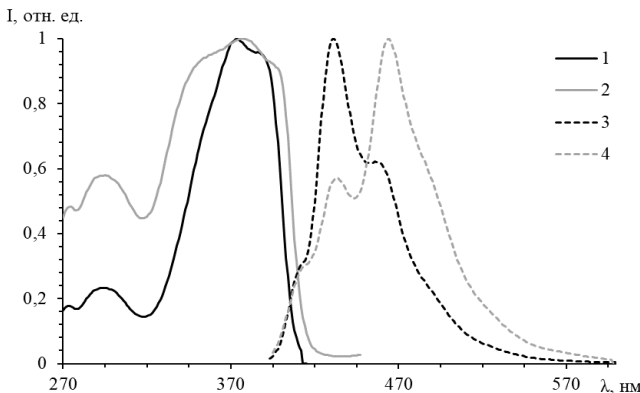
спектральной чувствительности ФЭП; большой стоксов сдвиг; фотостабильность в течение длительного периода времени [7].

В свою очередь выбор полимерной матрицы должен исходить из соответствия следующим условиям: хорошая растворимость люминофора, высокая фотостабильность в течение длительного периода времени, низкий коэффициент поглощения в широком спектральном диапазоне [8]. Вышеназванным требованиям отвечают следующие оптически прозрачные материалы: полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), поликарбонат (ПК), а также сополимеры стирола с акрилонитрилом и метилметакрилата со стиролом [9].

Ранее нами было изучено влияние полимерной матрицы на люминесцентные свойства композиций на основе системы дибензоилметанат дифторида бора (DBMBF₂) – антраценоилацетонат дифторида бора. Отмечается, что в ПС матрице, в отличие от ПММА и ПК, в результате образования эксиплексов между фенильными кольцами полимера и молекулами DBMBF₂ реализуется более интенсивный перенос энергии электронного возбуждения в системе донор-акцептор [10]. В настоящей работе были изучены спектральные характеристики дитолуилметаната дифторида бора (DTMBF₂) в ПММА матрице.

Полимерные композиции в виде пленок на основе ПММА, допированного DTMBF₂ с концентрацией 0,2 % и 0,8 %, были получены методом полива из раствора в чашки Петри. Спектральные свойства исследованы методом стационарной люминесцентной спектроскопии.

Для спектров возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 430$ нм) ПММА пленок, допированных DTMBF₂ характерен набор полос с максимальной интенсивностью 375 нм для концентрации 0,2 % и 380 нм для 0,8 % (Рис. 1). В спектрах люминесценции пленки с концентрацией DTMBF₂ 0,2 % при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм наблюдается высокоинтенсивная полоса 430 нм и низкоинтенсивная полоса 455 нм. Для пленки с концентрацией DTMBF₂ 0,8 % характерно значительное уменьшение интенсивности коротковолновой полосы люминесценции 435 нм и увеличение интенсивности длинноволновой полосы люминесценции 467 нм, для каждой из которых наблюдается батохромное смещение максимума люминесценции относительно концентрации 0,2 % (с 430 до 435 нм и с 455 до 467 нм, соответственно).



1 – спектр возбуждения люминесценции 0,2 % DTMBF₂, 2 – спектр возбуждения люминесценции 0,8 % DTMBF₂, 3 – спектр люминесценции 0,2 % DTMBF₂, 4 – спектр люминесценции 0,8 % DTMBF₂

Рис. 1 – Нормированные спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 430$ нм) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм) ПММА пленок, допированных DTMBF₂

Известно, что в концентрированных растворах DTMBF₂ наблюдается эксимерная люминесценция, в разбавленных – мономерная [11]. При увеличении концентрации DTMBF₂ с 0,2 до 0,8 % для ПММА пленок так же наблюдается изменение цвета люминесценции с темно-синего (430 нм для 0,2 %) до голубого (467 нм для 0,8 %). Исходя из этого, может быть сделан вывод о наличии эксимерной люминесценции DTMBF₂ в ПММА матрице. Так, коротковолновая полоса люминесценции связана с мономерной люминесценцией DTMBF₂, а длинноволновая — с эксимерной.

Таким образом, использование DTMBF₂ в качестве люминесцентной добавки к оптически прозрачному ПММА позволяет настраивать спектральные характеристики полимерной люминесцентной композиции путём варьирования концентрации люминофора, что делает возможным применение данной системы для целей оптики и фотоники.

Литература:

1. Dhoble S.J., Thejo Kalyania N. Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Vol. 44. – P. 319-347.

2. Recent developments in sensing devices based on polymeric systems / A.M. Sanjuán, J.A. Reglero Ruiz, F.C. García, J.M. García // *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – Vol. 133. – P. 103-125.
3. A review of transparent solar photovoltaic technologies / A.A.F. Husain, W.Z.W. Hasan, S. Shafie, M.N. Hamidon, S.S. Pandey // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 94. – P. 779-791.
4. Luminescent solar concentrators – the solar waveguides / Brindha V.G Mohan, V. Vasu, A. Robson Benjamin, M. Kottaisamy // *Current Science*. – 2018. – Vol. 114, N 8. – P. 1656-1664.
5. Crystal structure and excimer fluorescence of some benzoylacetonatoboron difluorides: stacking factor / A.G. Mirochnik, B.V. Bukvetskii, E.V. Gukhman, V.E. Karasev // *Journal of Fluorescence*. – 2003. – Vol. 13, N 2. – P. 157-162.
6. Chow Y.L., Johansson C.I. Exciplexes of (dibenzoylmethanato)boron benzenes: the control of exciplex electronic structure // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99, N 49. – P. 17558-17565.
7. Difluoroboron β -diketonate dyes: spectroscopic properties and applications / P.Z. Chen, L.-Y. Niu, Y.-Z. Chen, Q.-Z. Yang // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – Vol. 350 – P. 196-216.
8. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review / E. Klampaftis, D. Ross, K.R. McIntosh, B.S. Richards // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2009. – Vol. 93, N 8. – P. 1182-1194.
9. Investigation of host polymers for luminescent solar concentrator / M. Zettl, O. Mayer, E. Klampaftis, B.S. Richards // *Energy Technology*. – 2017. – Vol. 5, N 7. – P. 1037-1044.
10. The influence of the polymer matrix on luminescent properties of compositions doped with boron chelates / E.V. Fedorenko, A.A. Khrebtov, A.G. Mirochnik, P.S. Nefedov, L.A. Lim, V.A. Reutov, I.S. Pavlov, A.A. Sergeev // *Optics and Spectroscopy*. – 2019. – Vol. 127, N 3. – P. 459–462.
11. Size-dependent fluorescence of dibenzoylmethanate and ditoluylmethanate of boron difluoride / A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko, A.A. Karpenko, D.A. Gizzatulina V E. Karasev // *Luminescence*. – 2007. – Vol. 22, N 3. – P. 195-198.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛОВ AlMgB_{14} , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Al-Mg-B

П.Ю. Никитин

Томский государственный университет,
г. Томск, upavelru@yandex.ru

В работе проведены исследования материалов, полученных из порошковых смесей Al-Mg-B после механической активации в планетарной мельнице и последующего спекания методом горячего прессования. Определен фазовый состав полученных материалов.

In the work, we studied materials obtained from Al-Mg-B powder mixtures after mechanical activation in a planetary mill and subsequent sintering by hot pressing. The phase composition of the obtained materials was determined.

Материалы на основе AlMgB_{14} обладают высокой твердостью (27-32 ГПа) [1] и низким коэффициентом трения $\sim 0.08-0.02$ [2] и могут применяться в качестве износостойких материалов и покрытий в различных узлах трения (турбинах, подшипниках, валах и т.д.). Для синтеза материалов AlMgB_{14} применяются методы порошковой металлургии: высокотемпературной вакуумное спекание, искровое плазменное спекание (SPS), горячее прессование. При этом интенсификация процессов синтеза достигается с использованием методов механической активации. В [3] было обсуждено влияние механоактивации исходных порошковых смесей Al-Mg-B на фазовый состав и структуру полученных материалов. Цель данной работы – исследование фазового состава материалов, полученных методом горячего прессования порошковой смеси Al-Mg-B .

В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия со средним размером частиц $\langle d \rangle \sim 12$ мкм, магния ($\langle d \rangle \sim 100$ мкм) и аморфного черного бора со средним размером частиц ~ 2 мкм. Порошки Al:Mg:B смешивались в атомном соотношении 1:1:14.

Полученные порошковые смеси измельчались в планетарной мельнице в течение 5 часов. Отношение мелющих тел к порошковой смеси составляло 2:1. Частота вращения барабанов составляла 14 Гц. Механическая обработка осуществлялась в среде аргона с предварительным вакуумированием рабочего пространства. После механической активации порошковая смесь Al-Mg-B помещалась в графитовую матрицу диаметром 23 мм с подвижным верхним пуансоном и спекалась методом горячего прессования в среде аргона. Температура спекания составляла 1400 °С, давление – 40 МПа. Время спекания составляло 30 минут.

Рентгенофазовый анализ спеченных материалов проводился с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 с CuK α -излучением.

Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа
спеченного материала**

Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
AlMgB ₁₄	94	a = 5.8706 b = 10.3150 c = 8.1237	0.9
MgAl ₂ O ₄	4	a = 8.0834	1.1
Al	2	a = 4.0792	2.1

Согласно данным рентгенофазового анализа было обнаружено большое содержание фазы AlMgB₁₄ ~ 94 масс. %. Также обнаружены фазы MgAl₂O₄ и Al. Шпинельная фаза MgAl₂O₄ формируется из-за окисления исходных порошков алюминия, магния и бора. Для того чтобы снизить содержание шпинели, необходим предварительный отжиг исходных порошков в среде вакуума или использование других методов удаления оксидных пленок с поверхности исходных порошков [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК» (договор 12901ГУ/2018).

Литература:

1. Cook B. A. et al. A new class of ultra-hard materials based on AlMgB₁₄ // Scripta materialia. – 2000. – Т. 42. – №. 6. – С. 597-602.
2. Cook B. A. et al. Analysis of wear mechanisms in low-friction AlMgB₁₄-TiB₂ coatings // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Т. 205. – №. 7. – С. 2296-2301.
3. Жуков И. А., Зиятдинов М.Х., Дубкова Я.А., Никитин П.Ю. Синтез AlMgB₁₄: влияние механической активации порошковой смеси Al-Mg-B на фазовый состав спеченных материалов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61. – №. 8. – С. 87-92.
4. Несмелов Д.Д., Данилович Д.П., Перевислов С.Н., Орданьян С.С. Влияние температуры синтеза на фазовый состав AlMgB₁₄ // Стекло и керамика. – 2019. – Т. 1. – С. 8-12.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ СПЕКАНИЕМ

С.В. Поздняков, К.А. Скороход, А.А. Никулина
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, s.t.a.s.13.3@mail.ru

Работа посвящена исследованию структуры гетерофазного сплава, полученного методом электроискрового плазменного спекания частиц разнородных сталей 12Х18Н10Т и У8 соответственно в аустенитном и перлитном состоянии. Произведено исследование зон взаимодействия исходных частиц сталей формирующихся при электроискровом плазменном спекании.

The work is devoted to the study of the structure of a heterophase alloy obtained by electrospark plasma sintering of particles of dissimilar steels 12Х18Н10Т and У8, respectively, in a pearlite and austenite state. The interaction zones of the initial particles of steels formed during spark plasma sintering were studied.

При изготовлении деталей машин и элементов конструкций ответственного назначения к используемым материалам предъявляются высокие требования. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что одними из наиболее перспективных материалов, применение которых позволит решить ряд проблем в авиа- и ракетостроении и других высокотехнологичных областях техники, являются гетерофазные материалы, в том числе и железоуглеродистые сплавы. Принцип электроискрового плазменного спекания заключается в спекании порошковых материалов за счет пропускания электрического тока через пуансоны и пресс-форму, в которой находится образец с одновременным приложением давления по одноосной схеме [1].

Такие особенности метода как высокие скорости нагрева, очищение межчастичных контактов от оксидов и сорбирующих веществ, синтез новых фаз позволяют получать наноструктурные объемные материалы, сохранять метастабильные фазы и получать материалы с микроструктурой, которую невозможно получить другими методами спекания или компактирования.

Электроискровое плазменное спекание позволяет получать гетерофазные материалы, в том числе из железоуглеродистых сплавов [2].

Целью работы являлось исследование структурных особенностей многофазного сплава на основе железа, полученного методом искрового плазменного спекания сталей.

В качестве исходных материалов была использована стружка сталей с перлитной (У8) и аустенитной (12Х18Н10Т) структурой, полученной

после токарной обработки без применения смазочно-охлаждающих жидкостей. Формирование равномерной смеси обеспечивали перемешиванием стружки в планетарной шаровой мельнице по двум режимам, в течение 1 и 20 минут при частоте вращения барабана 100 об/мин. Полученную смесь спекали по технологии электроискрового спекания при температуре 1100°С в течение 25 минут. Для исключения контакта порошка с формой, между ними располагали графитовую бумагу. Структурные исследования проводили с использованием светового микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m в ЦКП ССМ НГТУ.

На рис. 1 представлен общий вид гетерофазного материала после спекания порошка, перемешенного в течение 1 минуты. Методом микроструктурного анализа была зафиксирована локальная зона расплава, возможной причиной возникновения данной зоны является контактный нагрев материала. В зоне расплава присутствует структура ледебурита (рис. 2). Предположительно, за счет малого времени перемешивания сформировались два слоя в образце – верхний слой состоит из частиц перлитной стали, нижний слой из частиц легированной стали. Данная двуслойная структура образовалась, вероятно, в результате формирования локальных участков с высоким содержанием углерода (углерод дополнительно диффундирует из графитовой бумаги). Другой причиной формирования жидкой фазы может являться высокое содержание карбидообразующих элементов из стали 12Х18Н10Т, локализация которых уменьшает растворимость углерода в аустените и перлите, что и приводит к возможности выделения эвтектики при сравнительно малых содержаниях углерода [3].



Рис. 1 – Общий вид материала после спекания.

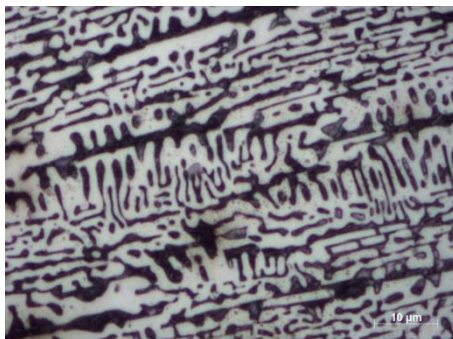


Рис. 2 – Микроструктура зоны расплава.

Градиентная структура полученного образца включает в себя зону термического влияния. Для нее характерна крупнозернистая структура, представляющая собой перлитные колонии с видманштеттовым цементитом в объеме зерна (рис. 3а). Размер колоний перлита составляет 250 – 300 мкм. Ниже зоны термического влияния наблюдается мелкозернистая структура, состоящая из участков перлита, окруженных белыми участками феррита (рис. 3б). Размер колоний перлита в данной зоне достигает 40 – 110 мкм.

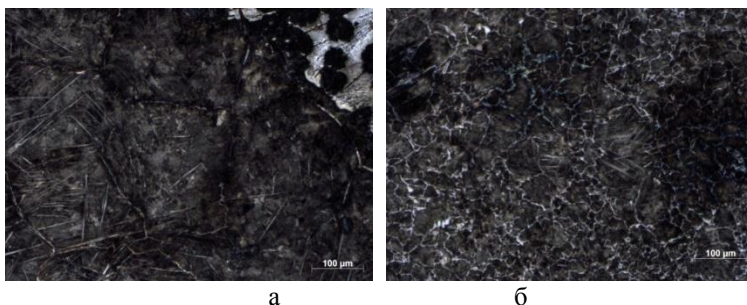


Рис. 3 – Зона термического влияния (а) и переход к участку с мелкой феррито-перлитной структурой (б).

Таким образом, малое время перемешивания в шаровой мельнице порошкового материала, состоящий из частиц разнородных сталей, может привести к появлению гетерофазной структуры при электроискровом плазменном спекании.

Литература:

1. Колпаков М. Е., Дресвянников А. Ф., Доронин В. Н. Искровое плазменное спекание прекурсора на основе элементарных Fe, Co, Al // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №. 12. – С. 54
2. Никулина А. А. Формирование неоднородной структуры железоуглеродистых сплавов спеканием частиц разнородных сталей // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2016. – №. 3. – С. 72.
3. Omori M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Т. 287. – №. 2. – С. 183-188.

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННО
ЗАКАЛЕННЫХ 100-МЕТРОВЫХ РЕЛЬСОВ
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Ю.А. Рубанникова, В.Е. Кормышев, О.А. Кондратова
Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, e-mail: rubannikova96@mail.ru

Методами современного физического материаловедения выполнен анализ структуры и механических свойств поверхности катания на различном расстоянии по центральной оси и по выкружке дифференцировано закаленных 100-м рельсов. Установлено, что микротвёрдость на глубине 2 мм от поверхности катания составляет (1481-1486) МПа. На глубине до 10 мм значения микротвёрдости снижаются до (1210-1385) МПа, что обусловлено увеличением межпластиночного расстояния и снижением уровня деформационного упрочнения металла, при длительной эксплуатации рельсов.

Using methods of modern physical materials science, the structure and mechanical properties of the skating surface are analyzed at different distances along the central axis and along the fillet of differentially hardened 100-meter rails. It was established that the microhardness at a depth of 2 mm from the rolling surface is (1481-1486) MPa. At a depth of 10 mm, the microhardness decreases to (1210-1385) MPa, which is due to an increase in the inter-plate distance and a decrease in the level of strain hardening of the metal during long-term operation of the rails.

Рассмотрение поведения рельсов при длительной эксплуатации и анализ причин их изъятия вызывает в последнее время большой интерес. Расширение информации в этой области связано как со стремлением к более глубокому пониманию фундаментальных проблем физического материаловедения, так и с практической значимостью, диктуемой непрерывным возрастанием требований к надежности

рельсов в современных условиях высоких нагрузок на ось и скоростей движения. Вполне очевидно, что при интенсивных деформационных воздействиях, реализуемых при длительной эксплуатации, в поверхностных слоях могут происходить различные процессы (рекристаллизационные, релаксационные, фазовые переходы, распад и образование фаз, аморфизация и т.д.), приводящие к эволюции структурно-фазовых состояний, сопровождающейся изменением (ухудшением) механических свойств [1-3]. Поэтому выявление природы и закономерностей эволюции структуры, фазового состава и дефектной субструктуры в поверхностных слоях рельсов при длительной эксплуатации приобретает особую актуальность [4, 5].

Целью настоящей работы является анализ механических свойств дифференцированно-закаленных 100-метровых рельсов, сформировавшихся при длительной эксплуатации.

В качестве материала исследования были использованы образцы 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ350 из вакуумированной стали марки Э76ХФ из сертифицированной партии до эксплуатации. Элементный состав исследуемой рельсовой стали регламентирован ГОСТом 51685-2000.

Исследования структуры стали проводили, используя методы оптический микроскопии (прибор Olympus GX 51) и сканирующий электронный микроскоп (прибор MIRA 3 Tescan). Микротвёрдость определяли прибором PMT-3 методом Виккерса при нагрузке на индентор 300 мН на расстоянии 2 мм и 10 мм от поверхности по месту обеих выкружек и центральной зоны поверхности катания головки пробы по результатам 4 измерений в каждой зоне.

Визуально поверхность катания головки рельсовой пробы имеет гладкий и блестящий вид, с некоторым смещением износа на одну из выкружек. В зоне рабочей выкружки наблюдаются трещины контактной усталости, расположенные почти под прямым углом к оси прокатки, и небольшие выкрашивания.

При просмотре на оптическом микроскопе нетравленных шлифов, вырезанных из головки пробы, с поверхности рабочей выкружки по месту поверхностных трещин контактной усталости, выявлены разветвлённые нарушения сплошности, проходящие под острым углом к поверхности на глубину до 1,09 мм. Травление металла рельса в зоне несплошностей позволило выявить структура с высоким уровнем деформационного наклепа.

На шлифах, вырезанных с поверхности катания головки, встречаются единичные мелкие нарушения сплошности глубиной до

0,03 мм. Глубина деформации с поверхности катания незначительна и составляет 0,035 мм.

Механические свойства стали характеризовали ударной вязкостью, твердостью и микротвердостью. Из результатов испытаний, следует, что по ударной вязкости и твёрдости на поверхности катания головки и по её сечению металл исследуемой пробы удовлетворяет требованиям ТУ 0921-276-01124323-2012 для рельсов категории ДТ350. Твёрдость, измеренная в шейке, имеет несколько повышенные значения относительно требований технических условий.

Усреднённые (по результатам 4 измерений в каждой зоне) значения микротвердости, определенные на расстоянии 2 мм и 10 мм от поверхности по месту обеих выкружек и центральной зоны поверхности катания головки. Видно, что микротвёрдость на глубине 2 мм имеет близкие значения – (1481-1475) МПа. При удалении на глубину 10 мм значение микротвёрдости снижается до (1210-1385) МПа, что, очевидно, является следствием увеличения межпластиночного расстояния (снижение дисперсности) и снижения уровня деформационного упрочнения металла, имеющего место при длительной эксплуатации рельсов.

Авторы выражают благодарность Юрьеву А.А. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-32-60001.

Литература

1. Gromov V.E., Yuriev A.B., Morozov K.V., Ivanov Y.F., Microstructure of quenched rails, Carbide. – CISP Ltd, 2016. – 153 p.
2. Шур Е. А., Повреждение рельсов. – М.: Интекст, 2012. – 192 с.
3. Ivanisenko Yu., Fecht H. J. Microstructure modification in the surface layers of railway rails and wheels // Steel tech. – 2008. – Vol. 3. – № 1. – P. 19-23.
4. Gromov V. E., Peregudov O. A., Ivanov Yu. F., Morozov K. V., Alsaraeva K. V., Semina O. A. Surface layer structure degradation of rails in prolonged operation // Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques. – 2015. – Vol. 9. No. 6. – P. 1292-1298.
5. Gromov V. E., Ivanov Yu. F., Peregudov O. A., Morozov K. V., Wang X. L., Dai W. B., Ponomareva Yu. V., Semina O. A. Evolution of structure and properties of railhead fillet in long-term operation // Materials and Electronics Engineering. – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 1-4.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СОУДАРЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА И МАТЕРИАЛА ОСНОВЫ

П.А. Рябинкина

Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, ryabinkinapolina@gmail.com

В работе представлены результаты численного моделирования процесса взаимодействия частиц порошка с подложкой при высокоскоростном напылении. Было выявлено, что при скорости частиц от 600 м/с и выше на границе раздела частица/подложка образуется струя. Температура в зоне контакта частицы и подложки достигает 2500 К.

The results of numerical simulation of the powder particle/substrate interaction during high-velocity spraying are presented in this work. It was found that there is a jet formation on the edge of the particle/substrate interface at particle velocities of 600 m/s and above. The temperature at the particle/substrate interface can be up to 2500 K.

Напыление – один из методов формирования покрытий, используемый в современной промышленности. Суть процесса заключается в переносе порошковых частиц или капель расплавленного напыляемого материала транспортирующей средой, их соударении с поверхностью материала основы, деформировании и фиксации на рабочей поверхности изделия [1].

В данной работе было произведено численное моделирование процессов взаимодействия частиц порошка с подложкой в среде AUTODYN бессеточным лагранжевым методом гидродинамики сглаженных частиц. В качестве материала основы была использована сталь AISI S-7 (российский аналог – сталь 5ХЗМ2Ф), в качестве напыляемого материала – сталь AISI 1006 (российский аналог – сталь 05кп). Скорость частиц варьировалась от 200 до 1000 м/с с шагом в 200 м/с, размер частиц – от 20 до 100 мкм с шагом в 20 мкм. Оценивались распределение материалов после взаимодействия, распределение температуры и степень пластической деформации. На рисунке 1 представлены результаты моделирования, полученные для частицы размером 20 мкм при скорости 600 м/с.

Было выявлено, что при скорости 200 м/с частицы практически не деформируются; при скоростях частиц от 600 м/с и выше на границе раздела частица/подложка образуется струя, благодаря чему должно обеспечиваться более прочное соединение материалов. Температура в области контакта частицы и подложки может достигать ~2500 К.

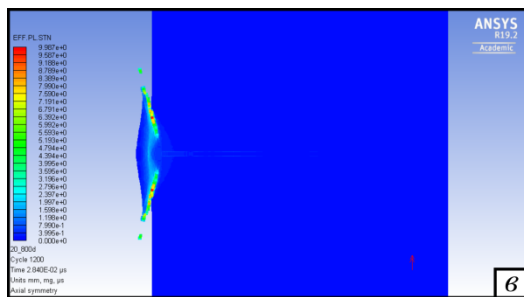
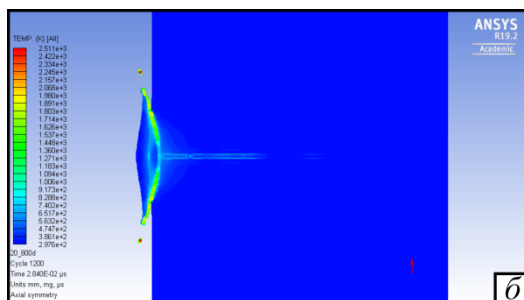
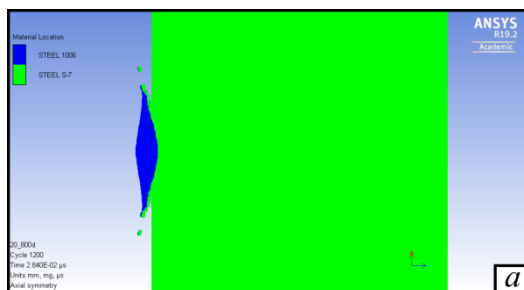


Рис.1 – Результаты численного моделирования процесса взаимодействия порошковой частицы при столкновении с подложкой: а) распределение материалов после взаимодействия; б) распределение температуры; в) степень пластической деформации.

С использованием данного метода моделирования также можно оценить зависимость размеров, массы, скорости частицы и возможности образования струи с целью выбора наиболее рациональных режимов формирования покрытий.

Литература:

1. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. – Москва: Машиностроение, 1985. – 240 с.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ И АМОРФНЫХ СЛОЁВ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В.Д. Сарычев, Е.Ю. Жаворонкова, В.Е. Кормышев
Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, katerina.zhavoronkova@mail.ru

Проведен подробный анализ литературных данных отечественных и зарубежных авторов по теме «Формирование «белых слоёв» при интенсивной пластической деформации», и была выдвинута гипотеза их образования при длительной эксплуатации на поверхности рельсов

The detail analysis of the literary data of domestic and foreign authors on the topic " The formation of the "white layers" in severe plastic deformation" was been and the hypothesis of their formation during long-term operation on the surface of the rails was put forward

Актуальность. Известно, что рельсы широко распространены в мире. Статистика показывает, что если весь транспортный оборот взять за 100%, то на долю железных дорог приходится до 85 % грузовых и более 50 % пассажирских перевозок [1].

Не менее важным фактом является тенденция увеличения интенсивности железнодорожного транспорта для перевозки людей и грузооборота. Это требует повышения срока эксплуатации рельсов. Для данных соображений свойственны следующие вопросы: «Как можно упрочнить рельсовую поверхность и при каких условиях она может «самоупрочняться». Отметим, что рельсы обретают белый цвет в период эксплуатации, и этот слой является упрочнителем.

Проблематика. Выяснить, используя литературные источники, что такое «белый слой», какими свойствами он обладает, условия его формирования и его роль при длительной эксплуатации рельсов.

Объект исследования. «Белый слой», образующийся при длительной эксплуатации рельсов.

Практическая значимость работы. С практической точки зрения, формирование «белого слоя» имеет важные последствия: снижение стойкости стали к коррозионному растрескиванию под напряжением, [2] и повышение износостойкости сталей в скользящем контакте [3].

Введение. На основании работ Н. Л. Савченко, С. Ф. Гнусова, С. Н. Кулькова, S. Akcan, S. Shah, S.P. Moylan, P.N. Chhabra, S. Chandrasekar и H.T.Y. Yang [4-5] можно считать, что «белый слой» - это твердый сплав, который образуется на стальной поверхности, например, рельсов (WC-сталь Гадфильда (30 вес. %)), при длительной эксплуатации или контактном воздействии. Состав данного сплава и указание его микротвердости указаны в Таблице 1.

Таблица 1 – Состав и измерение микротвёрдости WC-стали [4]

Образцы	Количество, вес. %			H _ц , ГПа
	W	Fe	Mn	
Исходный материал перед испытанием	66	30	4	8 ± 1
«Белый слой»	64	34	2	12,85 ± 0,8
Объем материала, прилегающий к «белому слою»	67	29	4	8 ± 1

Данный слой обладает рядом свойств:

- химический состав близок к исходному материалу;
- нанокристаллическая структура с размером минимального структурного элемента порядка 10 – 20 нм, а средний размер зерна находится в диапазоне от 30 до 500 нм;
- твёрдость (по Кнупу) $12,85 \pm 0,80$ ГПа, что примерно на 25% выше, чем у самых твердых мартенситных структур (10,28 ГПа);
- толщина слоя составляет величину 1 – 3 мкм, при этом структура однородна (Рисунок 1);

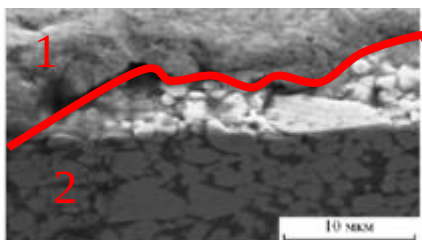


Рис. 1 – Изображение РЭМ приповерхностной области сплава WC-сталь после испытаний [4]:

1 – белый слой; 2 – подповерхностный слой

- тонкий слой, который противостоит травлению;

ф) почти полное отсутствие мягких микроструктурных фаз (аустенита – меньше 10%).

Существует несколько гипотез, в которых предполагается, как образуется «белый слой». Эти гипотезы имеют широкую известность, но все они являются до сих пор недоказанными. Приведём одну из них.

В работе [5] было высказано предположение, что значения твердости мартенсита, образованного при термообработке, также обычно ниже, чем у нанокристаллических структур, полученных в экспериментах по механической обработке. Это указывает на то, что образование «белого слоя» на обработанной поверхности является следствием большой степени деформации, вызванной экстремальными нагрузками и температурой, преобладающими при обработке.

Динамическая рекристаллизация играет важную роль в формировании нанокристаллических структур «белого слоя», учитывая интерактивные эффекты очень больших степеней деформаций и высоких температур, преобладающих на рабочей поверхности [5].

Гипотеза В.Д. Сарычева. В.Д. Сарычевым, была разработана и выдвинута следующая гипотеза: причиной формирования наноструктурного «белого слоя» на поверхности рельсов является неустойчивость Кельвина – Гельмгольца [6].

Механизм данной неустойчивости заключается в том, что во время прокатки рельсов возникает тонкий жидкий слой между рельсов и колесом. И именно эта жидкость играет ключевую роль в образовании неустойчивости (Рисунок 2).

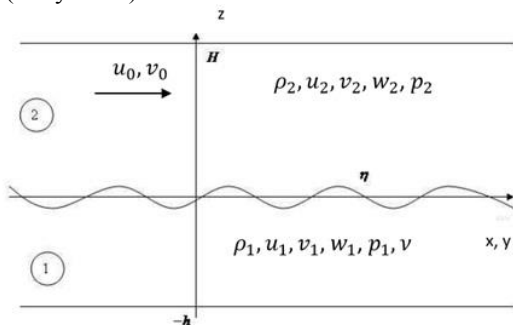


Рис. 2 – Схема неустойчивости Кельвина – Гельмгольца [7]

Научная новизна. Выдвинутая нами (В.Д. Сарычевым) модель является ранее неизвестной науке и требует в будущем более детального изучения.

Вывод. Таким образом, существует традиционная гипотеза формирования «белого слоя» - это влияние больших степеней

деформации и температуры. Нами же была выдвинута другая гипотеза: «белый слой» образуется в результате неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Данная модель хоть и является новой и пока ещё мало изученной, но она также имеет право на существование.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 19–32–6001.

Литература:

1. Юрьев А.А. Эволюция структуры и свойств дифференцированно закалённых рельсов в процессе длительной эксплуатации: автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. – Новокузнецк, 2018. – 20 с.
2. Kahles J.F., Field M. Paper 4: Surface Integrity—A New Requirement for Surfaces Generated by Material-Removal Methods // Proc. I. Mech. E.– 1967. – Vol. 182. – P. 31 – 45.
3. Griffiths B.J., Furze D.C. Tribological Advantages of White Layers Produced by Machining // ASME J. Trib. – 1987. – Vol. 109. – P. 38 – 42.
4. Савченко Н. Л., Гнюсов С. Ф., Кульков С. Н. Формирование “белого слоя” на поверхности твердого сплава при трении // Перспективные материалы 2009. – 2009. – №4. – С. 71 – 74.
5. Akcan S., Shah S., Moylan S.P., Chhabra P.N., Chandrasekar S., Yang H.T.Y. Formation of White Layers in Steels by Machining and Their Characteristics // Metallurgical and Materials Transactions. – 2002. – Vol. 33, N 4. – P. 1245 – 1254.
6. Формирование нанослоев за счет развития гидродинамических неустойчивостей при внешних энергетических воздействиях / В.Д. Сарычев, В.Е. Громов, С.А. Невский, А.И. Низовский, С.В. Коновалов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, № 10. – С. 679 – 687.
7. Жаворонкова Е.Ю. Вывод дисперсионного уравнения неустойчивости Кельвина – Гельмгольца вязкой жидкости для конечных слоёв // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Ч. IV. Естественные и технические науки – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2019. – Ч. 4. – С.17– 19.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ПОРОШКА Al-Mg СПЛАВА

С.Д. Соколов

Томский государственный университет,
г. Томск, sokolovsd95@gmail.com

В работе проведено исследование порошковых материалов, полученных из сплава Al-Mg и последующей механической обработкой в планетарной мельнице. Исследована морфология и дисперсность полученных порошковых материалов.

The study of powder materials obtained from an Al – Mg alloy and subsequent mechanical activation in a planetary mill was carried out. The morphology and dispersity of the obtained powder materials are investigated.

Порошок алюминия является самой доступной и эффективной добавкой в различных высокоэнергетических составах обеспечивая высокую температуру сгорания [1,2]. Энергетические составы с магниевым порошком воспламеняются при более низких температурах и с более высокими скоростями горения, чем с алюминиевым порошком или пудрой [2, 3], и могут использоваться для зажигания составов с высокой температурой воспламенения. В качестве металлических добавок возможно использование сплавов различных систем. Сплавы системы Al–Mg воспламеняются с меньшими задержками зажигания, более низкими температурами и высокими скоростями горения по сравнению с чистыми порошками алюминия. В настоящий момент известно получение Al – Mg порошка (ПAM) согласно ГОСТ 5593-78 из сплава алюминия и магния, методом распыления инертным газом в герметичную камеру. Альтернативой может служить сплавление технически чистого алюминия и магния с дальнейшей механической обработкой в планетарных мельницах. Материалы, полученные этим методом, обладают повышенной реакционной способностью, легче вступают в химические реакции, чем материалы, полученные другими методами [4]. Имеется ряд работ, показывающих влияние механической активации металлических порошков на теплофизические свойства смеси [5, 6].

В качестве исходных компонентов для получения эвтектического сплава использовались слитки технически чистого алюминия марки А0 и технически чистого магния марки Mg-95 в одинаковом массовом соотношении. Механическая активация материала проводилась в планетарной мельнице в течение 7 часов с отбором проб каждый час. Обработка проводилась в атмосфере аргона при соотношении мелющих тел к веществу 2:1 соответственно.

Для изучения морфологии частиц использовали растровый электронный микроскоп «Quanta 200 3D (FEI Company)». На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения структуры порошков Al-Mg сплава. Порошок имеет обособленные частицы неправильной формы, что характерно для материалов после механической обработки.

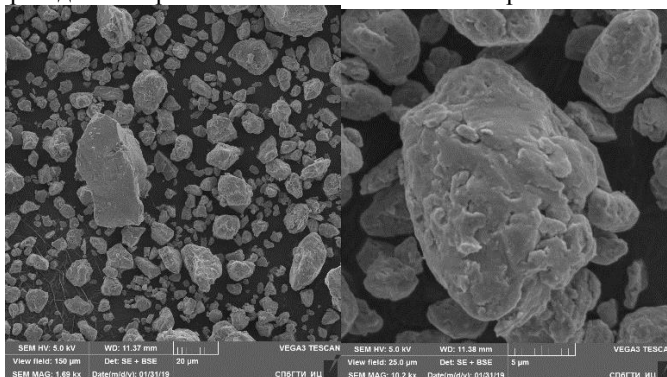


Рис. 1 – РЭМ-изображения порошковых материалов системы Al-Mg

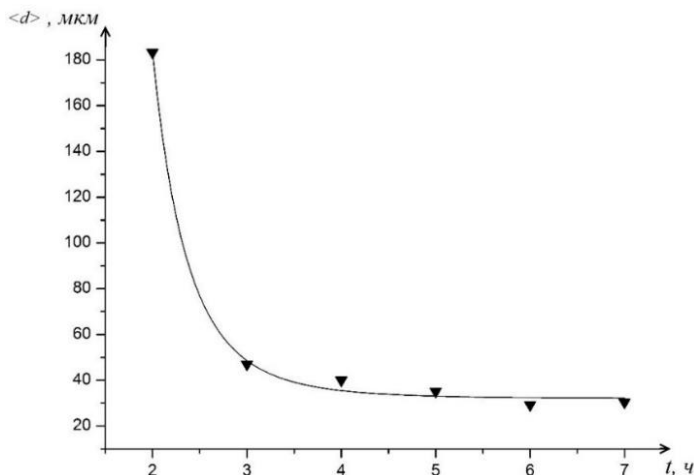


Рис. 2 – Зависимость среднего размера частиц от времени механической обработки в планетарной мельнице

Анализ дисперсности проводился на приборе FRITSCН ANALYSETTE 22 MicroTec Plus. Был построен график зависимости среднего размера частиц порошка Al – Mg сплава от продолжительности механической обработки в планетарной мельнице (Рисунок 2).

Из полученной зависимости видно, что после второго часа механической активации порошковой смеси в планетарной мельнице средний размер частиц значительно уменьшается от 180 мкм до 30 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК» (Договор №13772ГУ/2018).

Литература:

1. Belal H. et al. Ignition and combustion behavior of mechanically activated Al–Mg particles in composite solid propellants //Combustion and Flame. – 2018. – Т. 194. – С. 410-418.
2. Pang W. et al. Effects of nano-metric aluminum powder on the properties of composite solid propellants //International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 2015. – Т. 14. – №. 4. – С. 265-282.
3. М. V. Komarova, V. F. Komarov, A. G. Vakutin, A. V. Yashchenko, Polzunovsky Vestnik. – 2012, – № 4–1. – С. 112.
4. Черник Г. и др. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах //Наноиндустрия. – 2007. – №. 5. – С. 32-35.
5. B.S. Seplyarsky, N.A. Kochetov, R.A. Kochetkov, Influence of mechanical activation on the combustion rate of pressed samples and bulk density samples from a mixture of Ni-Al, Chemistry for Sustainable Development. – 2012. – С. 377-383.
6. A. Abraham et al. Effect of composition on properties of reactive AlB12 powders prepared by mechanical milling, Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2012. – С. 1-7.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА РЕЛЬСОВ ДЛЯ СКОРОСТНЫХ ЛИНИЙ

И.К. Соколовский, С.А. Косенко

**Сибирский государственный университет путей сообщения
г. Новосибирск, sokolovskii-i@mail.ru**

В статье приводятся физико-механические параметры современных рельсов, производимых в зарубежных странах и России предназначенных для эксплуатации на скоростных и грузонапряженных участках. Изложены способы термоупрочнения для повышению качества выпускаемых рельсов. Рассмотрены пути повышения срока их службы.

The article gives the physicomechanical parameters of modern rails produced in foreign countries and Russia intended for operation in high-speed and heavy-loaded

sections. Thermal hardening methods for improving the quality of the manufactured rails are described. Ways of increasing their service life are considered.

За рубежом железнодорожный транспорт в последнем десятилетии совершил качественный скачок в своем развитии и вышел на новый технический уровень при производстве рельсов [1]. По данным полигонных испытаний на экспериментальном кольце ВНИИЖТ эксплуатационные характеристики современных рельсов Австрии, Японии, Франции, превышают некоторые показатели российской продукции [2]. Кроме того, в связи с повышением межремонтного тоннажа с 700 млн. т км до 1400 млн. т км [3], а также перспективного повышения скоростей движения поездов и осевых нагрузок [4] увеличиваются напряжения в конструкциях железнодорожного пути [5], растет число отказов, в том числе рельсовых креплений [6] в процессе эксплуатации.

В связи с этим, целесообразно рассмотреть существующие технологии производства рельсов на зарубежных заводах и использовать их лучшие достижения при производстве рельсов бесстыкового пути для ОАО «РЖД» и технологий их смены [7].

Продукция рельсового завода компании «SOGERALL» (Франция).

Рельсовая сталь подвергается обработке на установке печь-ковш с тремя электродами, устройством электромагнитного перемешивания, продувкой аргоном. Прокатка рельсов производится на линии универсальной прокатки, которая наряду с высокой производительностью и надёжностью, обеспечивает производство рельсов с тонкой и равномерной внутренней структурой, а также высокую чистоту поверхности проката. Процесс прокатки рельсов заканчивается порезкой раскатов на мерные длины и транспортировкой их на специальных стеллажах для охлаждения на воздухе до температуры первой операции отделки - правки.

Основным этапом холодной обработки рельсов является термическая обработка, которая производится на специальной линии. Она представляет собой индукционный нагрев всего рельса и дифференцированное по сечению контролируемое охлаждение сжатым воздухом, что приводит к упрочнению рельса по всей толщине головки. Поэтому последующая правка в роликоправильных машинах не требуется.

Рельсы, прошедшие инструментальный контроль, отгружаются по назначению – на линии, со скоростью движения 300 км/ч, а также на грузонапряженные участки, с осевой нагрузкой 35 т на ось.

Компания VOEST – ALPINE (Австрия).

Рельсовая сталь получают в кислородных конвертерах, подвергается стандартных процедурам дегазации и внековшевой обработки, после

чего разливается на установке непрерывного литья. После чистового проката, производится термообработка головки, что повышает долговечность рельсов почти в три раза. Охлажденные после прокатки или термообработки рельсы правятся в горизонтальной и вертикальной плоскостях.

Фирма «Nippon Steel Corporation (NSC)» (Япония).

NSC может изготавливать рельсовые профили самых различных типоразмеров из сталей практически любого химического состава.

Характеристики термического упрочнения регулируются путем изменения давления воздуха и времени охлаждения. Упрочнению могут подвергаться как углеродистые, так и низколегированные рельсы.

В процессе охлаждения производится возвратно-поступательное движение рельса, давление воздуха при закалке изменяется по специальному графику, ориентированному на достижение требуемых свойств металла.

На железных дорогах, металлургических комбинатах и в институтах России ведутся широкие комплексные работы по совершенствованию качества новых рельсов и улучшению условий эксплуатации рельсов в пути [8].

Однако число рельсов, изымаемых из пути в одиночном порядке по дефектам, в том числе по дефектам металлургического происхождения, еще довольно значительно, особенно в начальной стадии эксплуатации.

В связи с вводом на металлургических комбинатах России специальных установок для контроля качества поверхности рельсов, усовершенствована технология изготовления рельсов, снизившая количество дефектов заводского происхождения [2].

Основными путями продления срока службы рельсов на ОАО «РЖД» являются:

- группировка по твердости для сложных условий эксплуатации (крутые кривые);
- лубрикация;
- переукладка со сменой рабочего канта рельса;
- профильная шлифовка.

Одним из наиболее эффективных мероприятий по снижению затрат в путевом хозяйстве [9], является ресурсосберегающая технология профильной шлифовки рельсов в пути на базе использования рельсошлифовального поезда «Атласс». В зарубежной практике эта технология уже давно вошла в обязательный комплекс ремонтно-путевых работ.

Кроме того, как показывает практика, на железные дороги поступают с заводов рельсы, имеющие значительные неровности на

поверхности катания. Они возникают при прокате и правке рельсов вследствие вибрации при прокате, износе калибров, неустойчивого режима работы роликотправильных машин, биения валков.

Это указывает на необходимость включения шлифовки головки в технологию изготовления рельсов и последующей эксплуатации. Это позволит существенно повысить эксплуатационный ресурс всех элементов верхнего строения пути [10].

Выводы. При анализе технологии производства рельсов на ведущих зарубежных и отечественных предприятиях, можно отметить, что все они имеют общие черты, позволяющие поставлять на рынок высококачественные рельсы с широким набором потребительских свойств.

Кроме того, при внедрении этих новых технологий термического упрочнения, можно значительно повысить срок службы рельсов и безопасность движения поездов на скоростных и грузонапряженных участках.

Литература:

1. Kosenko S.A., Akimov S.S. Performance characteristics of differentially quenched rails // Magazine of Civil Engineering. – 2017. – № 7. – Pp. 94–105.
2. Уразбеков А.К., Косенко С.А. Техническая диагностика и неразрушающий контроль железнодорожных рельсов: учебное пособие - Алматы: изд-во КазАТК, 2008. - 193 с.
3. Севостьянов А.А., Величко Д.В. Увеличение срока службы бесстыкового пути на участках с пропуском сверхнормативного тоннажа // Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2016 «Электротехнические комплексы и системы». – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2016. – С. 34.
4. Ауесбаев Е.Т., Исаенко Э.П., Косенко С.А. Расчеты конструкций железнодорожного пути для скоростного движения поездов. - Алматы, 2006. - 134 с.
5. Косенко С.А., Исаенко Э.П. Моделирование и расчеты напряженно-деформированного состояния конструкций железнодорожного пути методом конечных элементов: монография - Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2017. – 144 с.
6. Рельсовое скрепление для кривых радиусом менее 800 м / Э.П. Исаенко, С.Н. Шарапов, С.А. Косенко, В.К. Финк // Путь и путевое хозяйство. – 2013. – № 6. – С. 9-12
7. Метод смены температурно зажатых уравнильных рельсов бесстыкового пути / Косенко С.А., Шаньгин Р.В., Шуругин А.С.,

Акимов С.С. // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2015. – № 3 (47). – С.187-190.

8. Эксплуатационные измерения напряжений в рельсе при воздействии подвижного состава / С.А. Косенко, М.Я. Квашнин, И.С. Бондарь, С.С. Акимов // Известия Транссиба. – 2017. – № 2 (30). – С. 133-145.

9. Косенко С.А., Исагулова С.О., Сулова Т.М. Новая структура ведения путевого хозяйства на железных дорогах Казахстана // Вестник научно-исследовательского института железнодорожного транспорта. – 2012. – № 6. – С. 39–41.

10. Косенко С.А., Монастырский А.Д., Алимкулов М.М. Альбом чертежей верхнего строения пути: учебно-методическое пособие. – Алматы: изд-во КазАТК, 2015. – 318 с.

СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ТКАНЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА, И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, БАКТЕРИЙ И МАКРОМОЛЕКУЛ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

М.И. Соловьева^{1,2}, Д.С. Селищев^{1,2}, Г.А. Степанов³

**¹Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет**

²Институт катализа СО РАН

**³Институт химической биологии и фундаментальной
медицины СО РАН**

г. Новосибирск, smi@catalysis.ru

В работе представлены методы получения высокоактивных и стабильных фотокаталитических тканевых материалов, а также показана их способность к окислительной деструкции опасных химических веществ, макромолекул и бактерий. Данные материалы могут быть использованы в качестве самоочищающихся фильтров в системах очистки и обеззараживания воздуха в медицинских помещениях и текстильных тканей для изготовления средств индивидуальной защиты.

In this paper, we describe chemical engineering aspects of the preparation of highly active and stable photocatalytic textiles and show several examples of application of these materials for efficient oxidative degradation of harmful compounds, macromolecules, and bacteria. These materials can be used as self-cleaning filters for air purification systems and as textiles for producing personal protective clothing.

В настоящее время самоочищающиеся материалы используются во многих сферах жизни человека в виде покрытий, красок, цемента, тканей и других изделий [1]. Особый интерес среди них представляют самоочищающиеся ткани, поскольку они сочетают в себе фильтрующие и адсорбционные свойства, способны очищать собственную поверхность от загрязняющих веществ, а также могут использоваться как текстильные ткани. Для придания свойства самоочищения используют такие модификаторы, как соединения серебра и меди, которые обеспечивают антибактериальную активность материалов, и фотокатализаторы, которые способны разрушать как биологические агенты, так и опасные химические вещества.

В качестве фотокаталитически активного модификатора в синтезе самоочищающихся материалов часто используется диоксид титана (TiO_2). Он является наиболее активным и стабильным фотокатализатором в процессах окислительной деструкции вредных веществ до безопасных продуктов, таких как углекислый газ и вода, под действием УФ-излучения при комнатных условиях. Но одной из главных проблем является низкая химическая и термическая стабильность тканевой основы, что позволяет проводить синтез материалов только в мягких условиях и при низких температурах. Поэтому актуальной задачей является разработка низкотемпературного способа формирования и закрепления нанокристаллических частиц фотокатализаторов на основе TiO_2 на поверхности тканевых волокон для получения стабильных и высокоактивных самоочищающихся материалов.

Для синтезов использовали хлопковую ткань плотностью 300 г/м^2 , которую модифицировали TiO_2 . В качестве модификатора тканевых материалов использовали предшественник диоксида титана – сульфат титанила (TiOSO_4), из которого можно получать высокоактивный TiO_2 без высокотемпературной обработки [2]. Для этого ткань пропитывали в растворе TiOSO_4 и обрабатывали водяным паром, варьируя время и температуру обработки. Синтезированные материалы испытывали в тестовой реакции окисления паров ацетона под действием УФ-излучения и по стационарной скорости образования CO_2 определяли фотокаталитическую активность. Для полученных материалов оказалось, что активность не меняется на интервале температур $60 - 90^\circ\text{C}$ и времени обработки 20 и 60 мин и имеет низкие значения (Таблица 1). Только при длительной обработке (1 час) при 100°C наблюдался рост активности более чем в 8 раз. Однако, из-за низких значений pH раствора TiOSO_4 ($\text{pH} = 1,55$ для концентрации $0,025 \text{ M}$) происходило быстрое разрушение тканевой основы.

Таблица 1 – Фотокаталитические активности материалов

Образец	Активность, мкмоль/мин
TiOSO ₄ + пар (60 °С, 20 мин)	0,034 ± 0,003
TiOSO ₄ + NH ₃ + пар	0,083 ± 0,008
TiOSO ₄ + NH ₃ + нано TiO ₂ (10 г/л) + пар	0,2 ± 0,02
Ti(O ⁱ Pr) ₄ + нано TiO ₂ (10 г/л) + пар	1,05 ± 0,03
Ti(O ⁱ Pr) ₄ + нано TiO ₂ (20 г/л) + пар	1,3 ± 0,1
Коммерческие фотокатализаторы	1,3 – 2,3

Для предотвращения негативного влияния кислой среды на ткань, сначала проводили гидролиз TiOSO₄ путем одновременного добавления по каплям его раствора и аммиака в воду при поддержании pH 5, 7 и 9. Затем ткань пропитывали в полученном составе и обрабатывали водяным паром. Это привело к стабильности тканевой основы и росту активности в несколько раз (Таблица 1). Тем не менее, активность полученных образцов оказалась низкой по сравнению с активностью для коммерческих порошковых фотокатализаторов.

Так как для высокоактивных фотокатализаторов необходима высокая кристалличность, то для увеличения активности использовали закрепление окристаллизованных наночастиц TiO₂ на поверхности ткани с помощью связывающих агентов. В качестве такого агента использовали слой диоксида титана, получаемый в предыдущем синтезе. Для этого в вышеописанный состав добавляли порошок диоксида титана и пропитывали в нем ткань, а затем обрабатывали водяным паром. Это привело к линейному росту активности с увеличением количества добавляемого TiO₂.

Для повышения активности в качестве связующего агента также использовали тетраизопропоксид титана (Ti(OⁱPr)₄). Для этого в раствор тетраизопропоксида титана в изопропанол добавляли нанокристаллический TiO₂, пропитывали ткань полученной композицией и обрабатывали водяным паром. При увеличении количества добавляемого TiO₂ также наблюдали рост активности, который в несколько раз превосходил активность в синтезе с сульфатом титанила (Таблица 1). Использование данного метода синтеза позволило приблизиться к активности порошковых катализаторов. Наличие в пропиточном составе нанокристаллического TiO₂ обеспечивает высокую фотокаталитическую активность материала, а наличие тетраизопропил ортотитаната, гидролизующегося в ходе синтеза, обеспечивает устойчивость к удалению фотоактивного компонента при интенсивной стирке в растворе ПАВ. Поэтому данные образцы использовались в последующих исследованиях.

На примере ряда летучих соединений, таких как аммиак, ацетон, этанол, бензол и диэтилсульфид, который является имитатором боевого отравляющего вещества иприт, показано, что разработанный материал способен под действием мягкого ультрафиолета очищать как собственную поверхность, так и окружающее пространство от вредных органических и неорганических загрязнителей путем их полного окисления до безопасных продуктов. В случае окисления диэтилсульфида при многократном использовании наблюдается деактивация материала, связанная с накоплением кислотных остатков на поверхности ткани. Однако отмывка материала в растворе ПАВ позволяет полностью восстановить начальную активность. В случае окисления бензола на материале наблюдается образование СО в качестве конечного побочного продукта, поэтому была проведена модификация ткани путем нанесения микроколичеств палладия ($\sim 10^{-2}$ масс.%) на поверхность материала, что позволило проводить окисление СО в СО₂, а также повысить скорость фотокаталитического окисления. При увеличении количества Pd наблюдалась куполообразная зависимость скорости фотокаталитического окисления от содержания с максимумом при $0,5 \cdot 10^{-2}$.

Под действием света синтезированный материал также способен проводить деструкцию бактерий и нуклеиновых кислот, тем самым обеспечивая очистку своей поверхности от биологических агентов. На примере бактерий *E. coli* показано, что при предварительном освещении синтезированных материалов мягким ультрафиолетом обеззараживание на их поверхности происходит в 1,5 раза эффективнее, чем в тех же условиях на исходной ткани. Деструкция и гибель бактерий происходит за счет образования на поверхности материала долгоживущих реакционноспособных соединений (например, перекиси водорода) под действием УФ-излучения, что приводит к короткому периоду времени сохранения антибактериальной активности после выключения УФ освещения. Антиконтаминационная активность также обусловлена деструкцией нуклеиновых кислот этими высоко реакционноспособными соединениями. Это приводит к снижению концентрации примесных нуклеиновых кислот и их ампликонов на поверхности материала. Увеличение времени освещения и содержания диоксида титана на синтезированном материале приводит к повышению степени очистки и значительному снижению концентрации примесных ампликонов на поверхности ткани. Описанный эффект может быть использован для очистки поверхностей и воздуха в биохимических лабораториях от примесных нуклеиновых кислот и их ампликонов и снижения

вероятности ложноположительных результатов при проведении ПЦР анализа.

Данное исследование показывает перспективность использования полученных материалов в качестве самоочищающихся фильтров в системах очистки и обеззараживания воздуха в медицинских помещениях и текстильных тканей для изготовления средств индивидуальной защиты.

Исследование выполнено за счет средств гранта Президента РФ (соглашение № 075-15-2019-1086 (МК-3483.2019.3)) и проекта РФФИ (договор №18-29-17055).

Литература:

1. A review on self-cleaning coatings / V.A. Ganesh, H.K. Raut, A.S. Nair, S. Ramakrishna // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21, № 41. – P. 16304–16322.
2. Selishchev D., Kozlov D. Photocatalytic oxidation of diethyl sulfide vapor over TiO₂-based composite photocatalysts // Molecules. –2014. – Vol. 19, № 12. – P. 21424–21441.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНЕЗЕМИСТОГО МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЛЕГКИХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА

Г.В. Сопегин, Н.С. Семейных

**Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, г. Пермь, sp.georg@yahoo.com**

В качестве пористых заполнителей для легких бетонов применяют, как правило, гранулированные материалы, имеющие преимущественно замкнутые поры. Одним из таких перспективных заполнителей является гранулированное пеностекло (ГПС), обладающее необходимыми свойствами для получения легких бетонов. Важной проблемой в обеспечении необходимых технических и эксплуатационных свойств ГПС-бетонов является повышенный расход цемента и протекание щелочно-силикатных реакций (ЩСР), что снижает прочностные характеристики и экономическую эффективность таких бетонов. Поэтому существует необходимость в применении специальных мер, позволяющих сократить расход цемента, улучшить свойства ГПС-бетонов, а также снизить вероятность протекания ЩСР. В работе содержатся результаты исследований свойств и микроструктуры легких бетонов на основе ГПС в присутствии комплексной кремнеземистой добавки, состоящей из метакаолина и пластификатора С-3. Показано, что введение комплексной добавки способствует повышению показателей качества по прочности,

средней плотности и теплопроводности ГПС-бетона. Исследования микроструктуры образцов ГПС-бетона позволили установить факт протекания щелочно-силикатного взаимодействия между ГПС и цементным камнем. В результате протекания данной реакции в структуре бетона растет число новообразований игольчатой формы на границе раздела фаз «заполнитель-цементный камень», что при длительной эксплуатации может привести к разрушению бетона. Введение в состав ГПС-бетона комплексной кремнеземистой добавки позволило улучшить структуру и уменьшить число новообразований игольчатой формы. Данный факт свидетельствует о снижении степени протекания щелочно-силикатного взаимодействия. Результаты исследования позволили доказать эффективность применения комплексного кремнеземистого модификатора в ГПС-бетонах и повысить его надежность и долговечность при использовании в ограждающих конструкциях.

As porous aggregates for lightweight concretes, granulated materials with predominantly closed pores are used. One of such promising aggregates is granulated foam glass (GFG), which has the necessary properties for lightweight concrete. An important problem in ensuring the necessary technical and operating properties of GFG concrete is the increased consumption of cement and the occurrence of alkali-silicate reactions (ASR), which reduces the strength characteristics and economic efficiency of such concrete. Therefore, there is a need for special measures to reduce cement consumption, improve the properties of GFG-concrete, and also reduce the likelihood of leakage of ASR. The work contains the results of research of the properties and microstructure of lightweight concrete based on GFG in the presence of a complex silica additive consisting of metakaolin and C-3 plasticizer. It is shown that the introduction of a complex additive improves the quality indicators for strength, average density and thermal conductivity of GFG concrete. Research of the microstructure of GFG-concrete samples made it possible to establish the occurrence of alkaline-silica interaction between GFG and cement stone. As a result of this reaction, the number of needle-shaped tumors at the "aggregate-cement stone" phase boundary increases in the structure of concrete, which can lead to concrete destruction during long-term operation. The introduction of a complex silica additive into the composition of GFG-concrete made it possible to improve the structure and reduce the number of needle-shaped tumors. This fact indicates a decrease in the degree of alkali-silicate interaction. The results of the study made it possible to prove the effectiveness of the use of a complex silica modifier in GFG-concrete and increase its reliability and durability when used in building envelopes.

Одним из наиболее простых и известных способов улучшения свойств ГПС-бетонов и снижения протекания в них ЩСР является введение в состав бетонной смеси кремнеземистых модификаторов [1-4], в качестве которых можно использовать метакраолин, который обладает высокой реакционной способностью. Однако метакраолин обладает высокой дисперсностью частиц, что приводит к возрастанию водопотребности бетонных смесей. Снизить влияние этого негативного фактора возможно путем совместного применения водоредуцирующих добавок, к которым относятся различные пластификаторы [2].

В ходе исследований решались следующие задачи:

1) оценка влияния комплексной добавки, состоящей из метакАОлина и пластификатора С-3, на показатели прочности, средней плотности и теплопроводности ГПС-бетона;

2) оценка склонность ГПС-бетона к протеканию ЩСР путем исследования микроструктуры образцов;

3) определение возможности снижения протекания ЩСР при введении комплексной добавки.

В работе использовались следующие материалы: гранулированное пеностекло фракции 5–20 мм с маркой по насыпной плотности D200-D250 и маркой по прочности при сдавливании в цилиндре П20-П35; песок кварцевый с насыпной плотностью 1485 кг/м³ и модулем крупности $M_k = 1,96$; портландцемент ЦЕМ II/A-Ш 32,5 Б, соответствующий требованиям ГОСТ 31108–2016; метакАОлин ВМК-40; пластификатор С-3 соответствующий требованиям ТУ 5745-001-97474489–2007; вода по ГОСТ 23732–2011.

МетакАОлин вводился в бетонную смесь в количестве 5, 10 и 15%, заменяющим соответствующее количество цемента. Количество пластификатора С-3 составляло 0,5% от массы цемента с соответствующей корректировкой воды.

Согласно [5-7] одним из способов, позволяющих оценить протекание в ГПС-бетоне ЩСР, является исследование микроструктуры образцов.

Результаты определения физико-механических и теплотехнических свойств ГПС-бетона представлены в таблице 1. На рисунке 1 представлены фотографии микроструктуры образцов ГПС-бетона.

Таблица 1 – Физико-механические и теплотехнические свойства ГПС-бетона

Кол-во метакАОлина, %	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·°С)
0	1321	6,84	0,282
5	1285	9,05	0,249
10	1276	8,54	0,238
15	1264	8,08	0,218

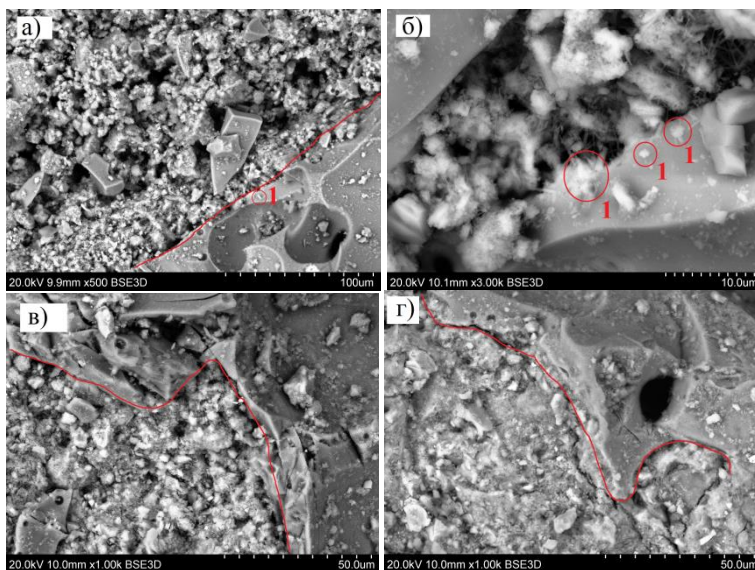


Рис. 1 – микроструктура ГПС-бетона контрольного (а, б) и модифицированного (в, г) составов: а – граница раздела цементно-песчаного раствора с ГПС при увеличении $\times 500$; б – то же, при увеличении $\times 3000$; в, г – то же, при увеличении $\times 1000$

Выводы.

1. Из таблицы 1 видно, что совместное использование метакеолина и пластификатора С-3 способствует улучшению физико-механических и теплотехнических показателей качества ГПС-бетона, что позволяет повысить его эффективность при использовании в стеновых ограждающих конструкциях зданий и сооружений различного назначения.

2. Анализ микроструктуры ГПС-бетона контрольного состава показал, что на границе между ГПС и цементным камнем наблюдаются новообразования игольчатой формы (рис. 1 а, б, поз. 1), которые являются результатом взаимодействия гидроксида кальция с аморфным кремнеземом заполнителя, вследствие чего возникает ЩСР.

3. Исследование микроструктуры ГПС-бетона после введения в его состав комплексной модифицирующей добавки (рис. 1 в, г) позволило выявить значительное уменьшение игольчатых новообразований на границе раздела фаз заполнитель – цементный камень за счет связывания пластинок гидроксида кальция метакеолитом, что приводит к снижению протекания ЩСР. На данном этапе отмечается также

улучшение однородности структуры ГПС-бетона по сравнению с контрольным составом.

Литература:

1. Попов М.Ю. Подбор состава легких бетонов на реакционноспособных пористых заполнителях // Научное обозрение. – 2015. – № 16. – С. 162–167.
2. Метакаолин – эффективная минеральная добавка для бетонов / Л.И. Дворкин, В.В. Житковский, О.Л. Дворкин, А.Р. Разумовский // Технологии бетонов. – 2015. – № 9-10. – С. 21–24.
3. Боровских И.В., Морозов Н.М. Влияние метакаолина на свойства цементных систем // Известия КГАСУ. – 2015. – № 3(33). – С. 127–132.
4. Искандарова А.Ф., Красиникова Н.М., Степанов С.В. Исследование влияния метакаолина на прочность бетона // Инновационная наука. – 2015. – № 7-1 (7). – С. 41–43.
5. Bumanisa G., Bajarea D., Locsb J., Korjajkins A. Alkali-silica reactivity of foam glass granules in structure of lightweight concrete // Construction and Building Materials. – 2013. – N 47. – P. 274-281.
6. Rivard P., Saint-Pierre F. Assessing alkali-silica reaction damage with nondestructive methods: from the lab to the field // Constr Build Mater. – 2009. – N 23(2). – P. 902-909.
7. Lindgard J., Justnes H., Haugen M., Dahl P. Alkali aggregate reactions in LWAC – introductory laboratory testing // SINTEF report SBF52 F06004, Trondheim, Norway, 2006. – P. 189.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ФАЗОВОЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАН-НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ

А. Тёммес, Е.И. Ткаченко, И.А. Батаев

**Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, thoemmes.alexander@gmail.com**

В настоящей работе были систематически исследованы бинарные сплавы Ti - Nb. Количество ниобия (Nb), используемого в качестве легирующего элемента, варьировалось от 25 до 35 вес. %. Исследование образцов проходило после их охлаждения (скорость охлаждения: 50 °С/мин). Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость охлаждения значительно влияет на фазовый состав. В сплавах были обнаружены α'' , β' ; ω фазы.

In this work, Ti-Nb alloys for applications in medicine were investigated after fast cooling from 900 °C (cooling rate: 50 °C/min. The alloying content of Nb varies from

25 up to 35 wt- %. The received results show that after fast cooling the alloys consist of α'' , β' and ω phases.

Омега (ω) фаза уже многие годы является предметом пристального внимания многих исследователей. На первых этапах это объяснялось вредным воздействием ω -фазы на механические свойства материала. Позднее было выявлено ее влияние на физические свойства, в частности на сверхпроводимость, и совсем недавно интерес исследователей привлекло фазовое превращение (метастабильная) $\beta \rightarrow \omega$. Однако до сегодняшнего дня многие вопросы, касающиеся механизма этого превращения, а также взаимодействия титана и ниобия с незаполненными d-электронными уровнями, изучалось многими авторами. Обнаружено, что ниобий образует с β -титаном непрерывный ряд твердых растворов, для которых характерна метастабильность [1-4]. Растворимость ниобия в α -титане составляет около 4 масс. %. Область $\alpha +$ (метастабильная) β сплавов достигает около 40 % вес. ниобия. Влияние состава и скорости охлаждения на превращение β -фазы и температуру начала мартенситного превращения изучал Тёммес, обнаруживший полное сохранение метастабильной β -фазы при закалке сплавов с содержанием выше 37 вес. % ниобия [3]. При содержании ниобия больше 50 масс. % существует стабильная β -фаза [4]. Целью данного исследования является изучение влияния концентрации ниобия и скорости охлаждения на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства системы сплавов Ti-Nb.

Исследуемые образцы были изготовлены с использованием дуговой печи «BUHLER» из чистого титана и бинарных сплавов Ti-Nb, где содержание Nb варьировалось между 25 и 35 вес. % (далее в работе вес. % будет обозначаться как %). Сплавы переплавлялись 16 раз, что позволило получить гомогенный состав. Термообработка (900 °C, 10 мин.) проводилась в вакууме, зафиксированная скорость охлаждения составляла 50 °C/мин. Микроструктуры образцов исследовались методом оптической микроскопии (Carl Zeiss AxioObserver Z1m) и растровой электронной микроскопии (Carl Zeiss EVO 50). Значения твердости по Виккерсу были получены с помощью микротвердомера Wolpert Group 402 MVD. Рентгеноструктурный анализ проводился на приборе ARL X'TRA.

При исследовании полученных образцов было обнаружено, что потеря их массы составляет от 0,01 до 0,13 %. Это указывает на то, что составы литых и отожженных образцов были близки к планируемым. Кроме того, результаты МРСА подтвердили этот факт. Обозначения образцов, а также результаты МРСА литых и отожженных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Обозначение образцов, их элементный и фазовый состав, а также потеря массы при литье

Обозначение	Nb, масс. %	Ti, масс. %	Фазовый состав после охлаждения	Потеря массы, %
Ti-25Nb	24,8	Остаток	$\alpha'' + \beta' + \omega$	0,13
Ti-27,5Nb	27,2	Остаток	$\alpha'' + \beta' + \omega$	0,01
Ti-30Nb	29,7	Остаток	$\beta' + \omega$	0,01
Ti-32,5Nb	32,4	Остаток	$\beta' + \omega$	0,09
Ti-35Nb	35,1	Остаток	$\beta' + \omega$	0,09

Из результатов рентгеновского анализа образцов после охлаждения видно, что содержание Nb существенно влияет на фазовый состав сплавов. В сплаве, содержащем до 27,5 % Nb, наблюдалась смесь α'' , β' и ω фаз. Далее в работе будет показано, что формирование такой структуры оказывает существенное влияние на механические свойства. Сплавы с содержанием 30 % Nb и более состояли из β' - и ω - фаз. Фаза β' представляет собой метастабильную β -фазу. Этот факт согласуется с результатами предыдущих исследований, в которых говорится, что при содержании ниобия более 40% стабильная бета-фаза является преобладающей.

В связи с тем, что температура ликвидуса сплавов значительно возрастает с содержанием Nb, появляющиеся на этой стадии кристаллизации дендриты представляют собой кристаллы обогащенной ниобием β -фазы титана. Сравнение микроструктур образцов, содержащих различные концентрации Nb, показало, что глубина зоны быстрого охлаждения увеличивается с повышением концентрации Nb. Игольчатая мартенситная структура, которая обычно представлена α'' фазой, была обнаружена в сплавах с содержанием Nb меньше, чем 27,5 %.

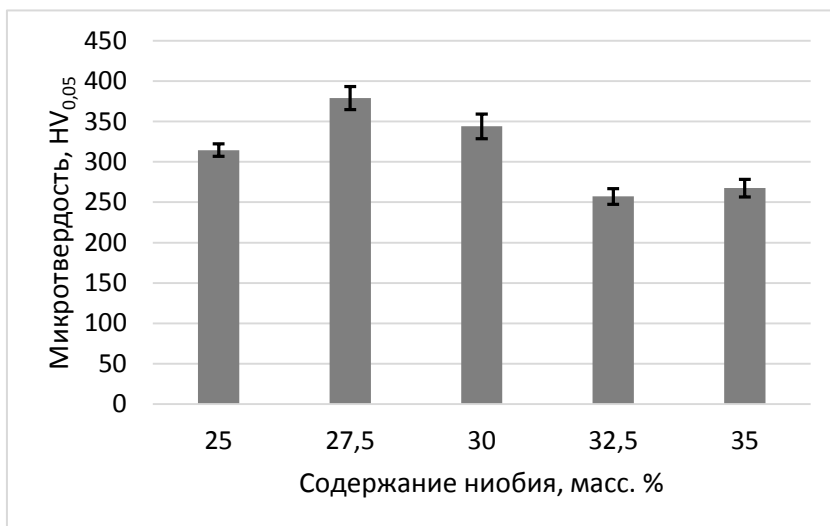


Рис. 1 – Зависимость микротвердости от концентрации Nb для охлаждённых сплавов

Механические свойства материалов оценивались в ходе измерения микротвердости. Микротвердость сплавов после охлаждения изменяется до значения 379 HV_{0,05} при содержании Nb 27,5 % и понижается при дальнейшем увеличении концентрации легирующего компонента. Локальный максимум микротвердости при содержании Nb 27,5 % связан с наличием смеси фаз $\alpha'' + \beta' + \omega$ и полностью согласуется с литературными данными [3-5]. Сплавы с фазовым составом $\beta' + \omega$ обладают более высокой микротвердостью, чем сплав со стабильной β -фазой. Предполагается, что максимальное значение микротвердости связано с наличием и количеством ω -фазы в составе сплавов.

Фазовое превращение сильно зависит от легирующих элементов. Информация о границах фаз, исследованных в рамках этой работы, согласуется с известными литературными данными [1-5]. Микротвердость исследуемых фаз, обобщив, можно выстроить в ряд по убыванию: $\alpha'' + \beta' + \omega > \beta' + \omega > \beta$.

Литература:

1. Ivanov I.V., Thoemmes A., Kashimbetova A. A. The Influence of the Crystallographic Texture of Titanium on its Corrosion Resistance in Biological Media // Key Engineering Materials. – 2018. – Vol. 769. P. 42–47.

2. Ivanov I.V., Thoemmes A., Skiba V.Yu., Ruktuev A.A., Bataev I.A. Effect of Electron Beam Power Density on the Structure of Titanium Under Non-Vacuum Electron-Beam Treatment // Metal Science and Heat Treatment. – 2019 – Vol. 9-10, N 60. - P. 625-632
3. Thoemmes A., Bataev I.A., Belousova N.S., Lazurenko D.V. Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine. // International forum on strategic technology, IFOST 2016, Novosibirsk, Russia, 1-3 jun.2016: Conference proceedings. – Novosibirsk, 2016. - P. 26–29.
4. Thoemmes A., Ivanov I.V., Kashimbetova A. A. Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys // Key Engineering Materials. – 2018. – Vol. 769. P. 29–34.
5. Thoemmes A., Ivanov I.V., Lazurenko D.V., Bataev I. A. Structure and Phase Composition of Biomedical Alloys of the Ti – Nb System in Cast Condition and After Heat Treatment. // Metal Science and Heat Treatment. – 2018 – Vol. 9-10, N 60. - P. 659-665.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (МО,V), СФОРМИРОВАННЫХ НА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Е.В. Терехина, Е.Г. Бушуева, Д.С. Овдина
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, e.terexina@inbox.ru

Работа посвящена получению молибденовых и ванадиевых покрытий, сформированных на поверхности хромоникелевой аустенитной стали 12Х18Н9Т, методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Выбор данного метода обусловлен тем, что он позволяет сформировать прочные, бездефектные покрытия на основе тугоплавких элементов с высокой адгезией к материалу основы. В качестве материалов, используемых для формирования покрытий, были выбраны порошки молибдена и ванадия. Ток электронного пучка для молибдена составлял 22 и 24 мА, для ванадия – 23 мА.

The work is devoted to the production of molybdenum and vanadium coatings formed on the surface of chromium-nickel austenitic steel 12X18H9T by the method of non-vacuum electron beam welding. The choice of this method is due to the fact that it allows the formation of durable, defect-free coatings based on refractory elements with high adhesion to the base material. As the materials used for forming coatings, molybdenum and vanadium powders were chosen. The electron beam current for molybdenum was 22 and 24 mA, for vanadium - 23 mA.

Детали машин, эксплуатируемые при постоянном износе в условиях высоких температур, подвержены к наиболее частому выходу из строя.

Одной из задач современного материаловедения является обеспечение требуемых характеристик деталей, а также повышение износостойкости и жаростойкости рабочих органов машин. Применение объемного упрочнения материала, необходимого для изготовления целой детали, в ряде случаев нерационально. Поэтому, в случаях, когда требования предъявляются только к поверхностному слою материала, наиболее рационально подвергать упрочнению только поверхность изделия, которая непосредственно контактирует с абразивным материалом. Несмотря на то, что аустенитные хромоникелевые стали характеризуются высокой коррозионной стойкостью, технологичностью, дешевизной, однако, такие стали невозможно применять в условиях высоких температур и условиях трения, поскольку основными недостатками данных сталей являются низкое сопротивление абразивному износу и низкая жаростойкость. Данные недостатки существенно сокращают области применения аустенитных сталей. Возможными решениями проблемы износа и повышения жаропрочности элементов конструкций или рабочих органов машин, является легирование или наплавка износостойких тугоплавких дисперсных частиц на повреждаемые в процессе трения поверхности [1].

Одним из наиболее эффективных методов упрочнения является внедрение в поверхность материала тугоплавких фаз [2]. Данный метод упрочнения осуществляется путем вневакуумной электронно-лучевой наплавки, что основано на возможности электронного пучка, обладающего высокой мощностью, формировать высокопрочные покрытия. Преимуществами метода являются: высокий КПД установки (75%), большая мощность (до 100 кВт), что дает возможность проплавлять различные материалы, представляющие практический интерес, возможность выбора режима при изменении параметров. Также одним из немаловажных факторов является возможность обработки крупногабаритных изделий, за счет испускания электронного луча в атмосферу, что не требует размещения заготовок в вакуумной камере. Использование энергии пучка электронов, выпущенного в воздушную атмосферу, позволяет получать покрытия толщиной до 5 мм, обладающих высокой адгезией к основному металлу.

Для формирования структуры материала с повышенными триботехническими свойствами была использована технология поверхностного упрочнения, основанная на вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковых композиций. Обработка материалов осуществляется путем оплавления порошковых смесей, нанесенных на поверхность основного металла. Под воздействием высоких температур,

образующихся в результате взаимодействия электронного пучка с поверхностными слоями обрабатываемого материала, происходит проплавление, как порошковой смеси, так и основного материала. Вследствие диффузионных процессов происходит перемешивание порошка с поверхностным слоем основного металла. Формирование покрытия происходит при охлаждении оплавленного участка за счет теплоотвода в не нагретые слои основного металла [3].

Для повышения жаростойкости стали целесообразно применять покрытия на основе тугоплавких металлов. К классу таких металлов относят W, Re, Ta, Nb, Mo, V и др. В данной работе рассмотрено формирование молибденсодержащих и ванадийсодержащих покрытий на стали 12X18H9T.

Важной особенностью молибдена является его высокая температура плавления (2620 °C), которая предоставляет расплавленным частицам молибдена очень высокую термическую энергию. Эта энергия выделяется в формирующемся покрытии при остывании частиц и приводит к нагреванию соседних частиц, а также подложки основного металла, что может способствовать значительной прибавке в прочности связей. Молибденсодержащие покрытия применяют не только в качестве промежуточного слоя, как самостоятельный способ подготовки поверхности, но и для повышения износостойкости шеек осей и валов машин особо ответственного назначения. В настоящее время в мировой автомобильной промышленности происходит вытеснение хромированных поршневых колец кольцами с молибденовыми покрытиями, которые имеют более высокий ресурс службы. Несмотря на несравненно более высокую цену молибденовых покрытий, внедрение их в этой области оказывается экономически выгодным. Молибденсодержащие покрытия отличаются высокой твердостью, износостойкостью и стойкостью к абразивному изнашиванию. Также, они характеризуются очень высокими антизадирными свойствами в сочетании с хорошей прирабатываемостью.

Ванадий не получил широкого рассмотрения в литературе, в качестве основного элемента, входящего в смеси для модифицирования поверхности стали. Существует ряд работ, в которых сообщается о применении ванадийсодержащих покрытий на алюминиевых и магниевых сплавах с целью повышения коррозионных свойств.

Целью данной работы являлось нанесение молибденсодержащих и ванадийсодержащих порошковых покрытий на основу из коррозионностойкой стали, методом наплавки с использованием высокоэнергетического электронного пучка, выпущенного в воздушную

атмосферу. А так же сравнение полученных покрытий между собой по структуре и свойствам.

Наплавка порошковых смесей проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН на промышленном ускорителе электронов модели ЭЛВ-6. В качестве основного материала использовалась сталь 12Х18Н9Т. Обработка осуществлялась в сканирующем режиме по следующим параметрам: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность – 100 кВт; частота сканирования – 5 Гц; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с.

В качестве наплавляемых порошковых смесей применяли следующие композиции: 40 % Мо, 10 % Fe и 50 % MgF_2 и 40 % V, 10 % Fe и 50 % MgF_2 . Молибден и ванадий использовались как модифицирующие компоненты, порошок Fe применялся для смачивания тугоплавких порошковых материалов. Для защиты наплавляемой смеси от окисления в процессе обработки электронным пучком в наплавочные смеси добавляли флюс MgF_2 в количестве 50 масс. %. Наплавка молибдена осуществлялась при силе тока 22 и 24 мА, ванадия – 23 мА.

Для изучения жаростойкости и триботехнических характеристик полученных покрытий, а также для анализа влияния изменения тока электронного пучка на свойства покрытий, планируется проведение испытаний на жаростойкость методом термогравиметрии, дюрOMETрического анализа и проведение испытаний на износостойкость в условиях закрепленных частиц абразива.

Литература:

1. Сорокин Г.М. Основы механического изнашивания сталей и сплавов. – М.: Логос, 2014. – 308 с.
2. Шлямнев А.П. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы. – М.: Проммет-Сплав, 2008. – 336 с.
3. Голковский М.Г. Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. – LAP LAMBERT Academic Publishing, Германия, 2013. – 384 с.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА НАПЛАВЛЕННЫХ СЛОЕВ НА СТРУКТУРУ РАЗНОРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ

А.С. Федорино

Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Nastiy1999@gmail.com

В работе представлены результаты исследования разнородных соединений из перлитной стали Э76 и хромоникелевой аустенитной стали 0,23C-65Fe-22Cr-9Ni-3Mn, полученных методом дуговой наплавки неплавящимся электродом. Анализ структуры материала, полученный методом оптической микроскопии, показал, что в разнородных соединениях после наплавки возникает сложная структура, состоящая из нескольких фаз: аустенита, мартенсита и колоний перлита.

the structural studies of heterogeneous compounds from perlite steel E76 (0.76 % C) and austenitic chromium-nickel steel 0,23C-65Fe-22Cr-9Ni-3Mg are presented in this paper. The compounds were obtained with the using the technology of arc surfacing by nonconsumable tungsten electrode. We showed that complex structure consisting of austenite, martensite and perlite colonies arises in heterogeneous compounds after arc surfacing.

Наплавку довольно широко применяют в двух основных направлениях в различных отраслях современной промышленности: для восстановления и ремонта изношенных деталей; для создания нового функционального слоя на поверхности детали, который может обладать различными свойствами: износостойкостью, высокой твердостью, жаропрочностью и т.д. Данный метод получения неразъемного соединения значительно увеличивает срок службы изделия и позволяет уменьшить расход дорогих или дефицитных компонентов при производстве деталей [1].

При дуговой наплавке неплавящимся вольфрамовым электродом при расплавлении дугой в сварочной ванне металл заготовки перемешивается с металлом присадочной проволоки, затем происходит кристаллизация имеющегося расплава и образуется наплавленный слой металла. Можно получить наплавленный слой того же состава, структуры и свойств, что и основной материал, а также и кардинально отличающийся от него [2].

Цель работы заключается в исследовании влияния количества наплавленных слоев на процесс формирования зоны проплавления, анализ полученных структур.

Слои формировали методом дуговой наплавки неплавящимся вольфрамовым электродом на пластины из стали Э76. В качестве присадочного материала использовали проволоку 0,23C-65Fe-22Cr-9Ni-3Mn. Объектами исследования являлись образцы, вырезанные поперек

наплавленных слоев. Наплавку осуществляли в один и два слоя при силе тока 175 А (Таблица 1).

Таблица 1 – Режимы наплавки

Соединение 0,23C-65Fe- 22Cr-9Ni-3Mn – Э76	Количество слоев	Ток дуги, А	Напряжение, В
	1		
	2		
		175	220

На рисунке 1 представлен общий вид наплавленных слоев.

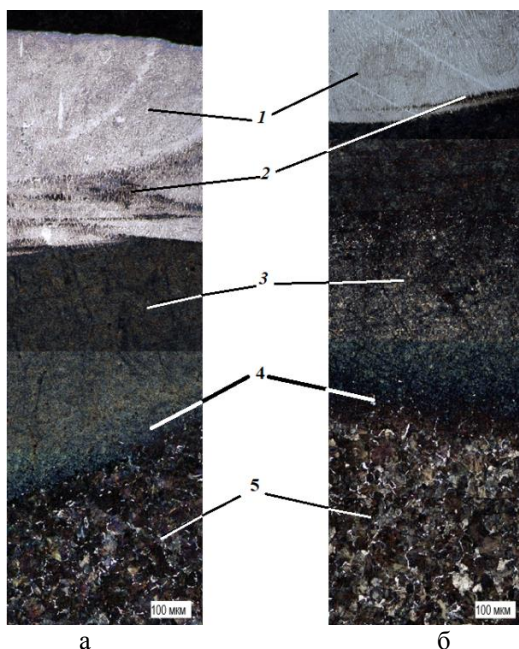


Рис. 1 – Общий вид наплавленных слоев: а – 1 слой; б – 2 слоя

Наплавленный металл (1) имеет характерное дендритное (столбчатое) строение. Область (2) указывает на места, где образовались дефекты наплавки – наплывы. Это связано с тем, что во время наплавки произошли диффузионные процессы, т. е. перемещение элементов из основного металла в наплавляемый и наоборот, что привело к развитию химической неоднородности. В зоне термического влияния (ЗТВ) (3) в обоих случаях формируются новые структурные составляющие, отсутствующие в сталях до наплавки и соответствующие структуре

мартенсита. Таким образом, в шве неизбежно происходит образование закалочных структур. Граница раздела сталей четко различима. При наплавке одного слоя ЗТВ составляет около 0,9 мм, при двуслойной наплавке в 1,5 раза больше $\sim 1,3$ мм. Область (4) указывает на резкий переход от мартенситной структуры к перлитной. В области (5) преимущественно располагаются колонии пластинчатого перлита, соответствующие исходной структуре стали Э76.

На рисунке 2 представлен дефект, образовавшийся в шве с однослойной наплавкой – продольная микротрещина. Протяженность дефекта в поперечном сечении шлифа составила 0,2 мм. Трещина располагается в средней по глубине части шва. Данный дефект может быть отнесен к «серединным» трещинам, образование которого обусловлено высоким уровнем сварочных напряжений и низкими пластичными свойствами наплавленного слоя.



Рис. 2 – Трещина в металле шва при однослойной наплавке

Таким образом, предлагаемая технология наплавки сталей аустенитного и перлитного классов, предполагающая нанесение на перлитную сталь наплавленного слоя из хромоникелевого сплава в 2 слоя, позволяет обеспечить отсутствие дефектов типа трещин в металле шва и околошовной зоне. Однако при таком способе наплавки зона термического влияния становится в 1,5 раза больше, чем при нанесении одного слоя, что приводит к появлению обширной зоны мартенсита, который оказывает наиболее негативное влияние на склонность к охрупчиванию соединений.

Литература:

1. Овчинников В. В., Ручная дуговая сварка (наплавка, резка). – М: КНОРУС, 2019. – 250 с.
2. Готальский Ю. Н., Сварка разнородных сталей. Киев: Техника, 1981. – 184 с.

ГЕНЕРАЦИЯ ПУЧКОВ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ВИСМУТА, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

В.П. Фролова, А.Г. Николаев, Г.Ю. Юшков
Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск,
frolova_valeria_90@mail.ru

Представлены результаты исследования масс-зарядового состава импульсного ионного пучка, генерируемого на основе плазмы вакуумного дугового разряда с амплитудой тока в единицы килоампер и длительностью импульса порядка 1 мкс. Использование оптимальных значений амплитуды импульса тока разряда приводит к значительному увеличению зарядовых состояний ионов тяжелых металлов в плазме дуги и, соответственно, в формируемом на основе такой плазмы ионном пучке, который, в свою очередь, может применяться для модификации поверхностей различных материалов. В результате были получены пучки ионов висмута с максимальной зарядностью 19+ при средней зарядности ионов в пучке 17+. При ускоряющем напряжении 60 кВ получены пучки ионов висмута с амплитудой тока уровня 1 А, длительностью импульса около 20 мкс с энергией ионов в пучке до 1 МэВ.

The results of a plasma study of a pulsed vacuum arc discharge with a current amplitude of units of kiloamperes and a pulse duration of about 1 μ s are presented. It is shown that the use of optimal parameters in such a discharge leads to a significant increase in the charge states of heavy metal ions in the discharge plasma and, accordingly, in the ion beam formed on the basis of such a plasma, which can be used to modify the surfaces of various materials. In a vacuum arc ion source, characterized by the best vacuum conditions in the discharge gap, bismuth ion beams with a maximum charge of 19+ were obtained with their average charge in the beam of 17.1+. Based on a vacuum arc plasma at an accelerating voltage of 60 kV, bismuth ion beams with a current amplitude of about 1 A, a pulse duration of about 20 μ s, and an ion energy of 1 MeV are obtained.

Вакуумный дуговой ионный источник позволяет осуществлять генерацию пучков ионов твердотельных проводящих материалов [1,2], ионные пучки, состоящие из нескольких элементов [3], а также гибридные газо-металлические ионные пучки [4,5]. Эти пучки используются для модификации различных поверхностей, с целью улучшения их свойств. Как правило, такие источники генерируют пучки ионов металлов с зарядовыми состояниями, в зависимости от материала катода, от 1+ до 5+ [6,7], а среднее зарядовое состояние ионного пучка составляет от 1+ до 3+.

Ранее было разработано и реализовано несколько методов увеличения зарядовых состояний, такие как: создание в катодной области вакуумной дуги сильного магнитного поля [6], модуляция тока разряда [8], инжекция в плазму плотного пучка электронов [9], нагрев

плазмы в открытой магнитной ловушке с помощью микроволнового излучения мощного гиротрона [10], и реализация сильнотоочной дуги с короткой длительностью импульса [11]. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию последнего метода. Повышение зарядового состояния ионов металлов в пучке вакуумно-дугового ионного источника [7] дает возможность увеличивать энергию извлекаемых ионов без соответствующего увеличения ускоряющего напряжения.

В ионном источнике вакуумный дуговой разряд инициировался пробоем по поверхности керамики, при подаче импульса амплитудой 14 кВ между катодом из висмута и инициирующим электродом. Этот разряд приводил к зажиганию вакуумной дуги между торцом катода и анодом при разрядке низкоиндуктивного конденсатора емкостью 0,22 мкФ. Ток разряда и напряжение на промежутке приведены на рисунке 1.

Особенностями этого источника являлись использование струнной ионно-оптической системы для извлечения и формирования ионного пучка, а также размещение катода в центре полого анода, вдали от его стенок. Это приводило к улучшению откачки анодной полости, а также уменьшению давления вблизи рабочей поверхности катода в момент импульса разряда при десорбции нейтралов с поверхности анода. Это, в свою очередь, приводило к снижению процессов перезарядки высокозарядных ионов на газовых нейтралах. Кроме этого, более высокая оптическая прозрачность, по сравнению с используемой ранее многоапертурной ионно-оптической системой, позволила увеличить общий ток ионного пучка до уровня 1 А.

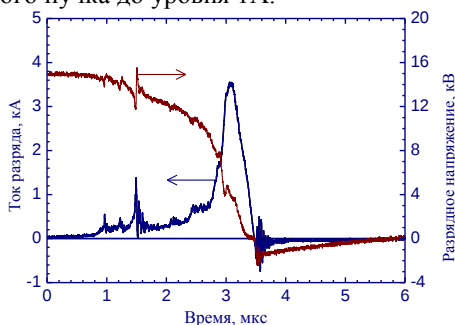


Рис.1 – Ток разряда и напряжение на промежутке в случае катода из висмута и разрядного конденсатора емкостью 0,22 мкФ.

При найденных в экспериментах оптимальных значениях амплитуды импульса тока дуги приблизительно равной 3,5 кА, и длительности импульса около 1 мкс, была осуществлена генерация пучков ионов

висмута с максимальным зарядовым состоянием вплоть до $19+$, при средней зарядности $17,1+$. Полученный с помощью время-пролетного масс-спектрометра зарядовый состав пучка ионов висмута представлен на рисунке 2. Данный результат по зарядности ионов тяжелых металлов представляется рекордным для данного типа ионных источников.

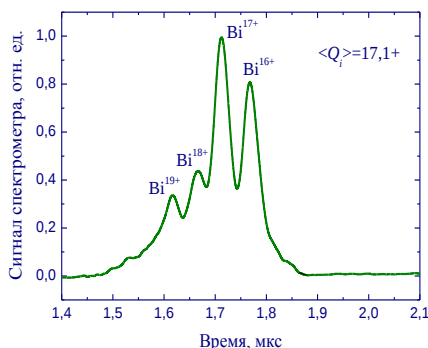


Рис.2 – Масс-зарядовый спектр ионного пучка в случае катода из Bi.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-09-00133-а.

Литература

1. Hybrid gas-metal co-implantation with a modified vacuum arc ion source / E.M. Oks, G.Yu. Yushkov, P.J. Evans, A. Oztarhan, I.G. Brown, M.R. Dickinson, F. Liu, R.A. MacGill, O.R. Monteiro, Z. Wang // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1997. - V. 127-128. - P. 782-786.
2. Vacuum arc gas metal ion sources with a magnetic field / A.G. Nikolaev, E.M. Oks, P.M. Schanin, G.Yu. Yushkov // Review of Scientific Instruments. - 1996. - V. 67. – No. 3. - P. 1213-1215.
3. Current status of the plasma emission electronics: II. Hardware / A.S. Bugaev, A.V. Vizir, V.I. Gushenets, A.G. Nikolaev, E.M. Oks, G.Yu. Yushkov, Yu.A. Burachevsky, V.A. Burdovitsin, I.V. Osipov, N.G. Rempe // Laser and Particle Beams. – 2003. - V. 21. - No. 2. - P. 139-156.
4. Масс-зарядовый состав плазмы вакуумной дуги с катодом из циркония, насыщенного дейтерием / Г.Ю. Юшков, А.Г. Николаев, В.П. Фролова, Е.М. Окс, Г.С. Румянцев, С.А. Баренгольц // Письма в Журнал Технической Физики. – 2014. - Т. 40. - № 23. - С. 74-81.
5. ТИТАН – источник газовых и металлических ионов на основе контрагированного разряда и вакуумной дуги / С.П. Бугаев, Е.М. Окс,

П.М. Щанин, Г.Ю. Юшков // Известия высших учебных заведений. Физика. - 1994. - № 3. - С. 53-56.

6. Зарядовое распределение ионов в плазме вакуумного дугового разряда в сильном магнитном поле / А.Г. Николаев, Е.М. Окс, Г.Ю. Юшков // Журнал Технической Физики. – 1998. - Т. 68. - № 5. - С. 39-43.

7. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation / A.G. Nikolaev, E.M. Oks, K.P. Savkin, G.Yu. Yushkov, I.G. Brown // Review of Scientific Instruments. – 2012. - V. 83. – No. 2. - P. 02A501 (1-3).

9. Effect of multiple current spikes on the enhancement of ion charge states of vacuum arc plasmas / G. Yushkov, E. Oks, A. Anders, I. Brown // Journal of Applied Physics. – 2000. - V. 87. - No. 12. - P. 8345-8550.

10. Генерация многозарядных ионов в плазме вакуумного дугового разряда / А.С. Бугаев, В.И. Гушенец, Е.М. Окс, Г.Ю. Юшков, А. Андерс, Я. Браун, А. Гершкович, П. Шпедтке // Известия ВУЗов. Физика. – 2001. - Т. 44. - № 9. - С. 15-22.

11. High current multicharged metal ion source using high power gyrotron heating of vacuum arc plasma / A.V. Vodopyanov, S.V. Golubev, V.I. Khizhnyak, D.A. Mansfeld, A.G. Nikolaev, E.M. Oks, K.P. Savkin, A.V. Vizir, G.Yu. Yushkov // Review of Scientific Instruments. – 2008. - V. 79. - No. 2. - 02B304.

12. Extractable, elevated ion charge states in the transition regime from vacuum sparks to high current vacuum arcs / G.Yu. Yushkov, A. Anders // Applied Physics Letters. – 2001. - V 92. - 041502.

ВАКУУМНЫЙ ДУГОВОЙ ИСТОЧНИК СО СТРУННОЙ СИСТЕМОЙ ФОРМИРОВАНИЯ ШИРОКОАПЕРТУРНОГО ПУЧКА ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ

В.П. Фролова, А.Г. Николаев, Г.Ю. Юшков
Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск,
frolova_valeria_90@mail.ru

Представлены экспериментальные исследования по извлечению и формированию пучков ионов дейтерия с использованием вакуумного дугового ионного источника с насыщенным дейтерием циркониевым катодом. Эксперименты проводились с использованием источника ионов Mevva-V.Ru, в котором многоапертурная система извлечения ионного пучка была заменена струнной ионно-оптической системой. Использование струнной ионно-оптической системы позволяет увеличить общий тока пучка и,

соответственно, количества ионов дейтерия, генерируемых при тех же параметрах дугового разряда.

Experimental studies on the extraction and formation of deuterium ion beams using a vacuum arc with saturated by deuterium a zirconium cathode are presented. Experiments were carried out using a vacuum arc ion source Mevva-V.Ru, in which a multi-aperture system of ion beam extraction was replaced with a string ion-optical system. Using a string ion-optical system instead of a multi-aperture system leads to increase of the total beam current, and, accordingly, the number of deuterium ions generated with the same arc parameters.

Вакуумный дуговой разряд с катодом из циркония, насыщенного дейтерием, применяется для генерации импульсных нейтронных потоков в вакуумных нейтронных трубках [1]. Эффективность работы такого устройства определяется достигнутым уровнем интенсивности генерации потоков нейтронов в нем. Повышение эффективности возможно за счет увеличения доли ионов дейтерия в плазме вакуумной дуги с дейтерированным катодом и увеличения общего тока дугового разряда. Первый подход был использован в работе [2], где был реализован килоамперный режим горения вакуумной дуги с короткой длительностью. Это позволило получить долю ионов дейтерия в плазме дуги около 80 %, что вдвое превышало долю атомов дейтерия в материале катода.

В настоящей работе увеличение тока ионов дейтерия, извлекаемого из плазмы вакуумной дуги с циркониевым катодом, насыщенным дейтерием, осуществлялось за счет использования новой системы формирования и ускорения ионного пучка. Эксперименты проводились на вакуумном дуговом ионном источнике Mevva-V.Ru [3], в котором многоапертурная система формирования ионного пучка, которая использовалась в предыдущих экспериментах с дейтерированными катодами [2], была заменена на струнную ионно-оптическую систему. Преимуществом использования струнной ионно-оптической системы является большая эффективность отбора ионов из плазмы разряда, что позволило увеличить общий ток пучка, а, соответственно, и количество ионов дейтерия в нем при тех же параметрах разряда. Кроме того, использование струнной системы позволяет улучшить откачку анодной полости источника, что обеспечивает снижение примесей ионов остаточной атмосферы в ионном пучке.

Схема ионного источника показана на рисунке 1. Катод вакуумной дуги 1 диаметром 6,4 мм расположен внутри керамической трубки с толщиной стенки 1 мм, на которую надет кольцевой поджигающий

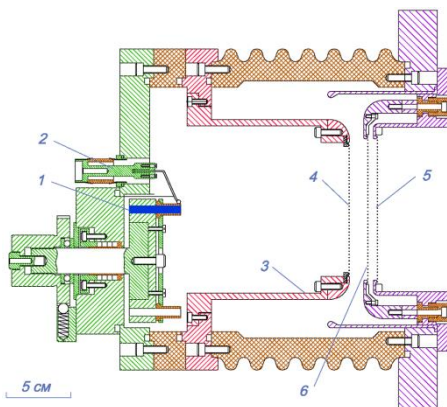


Рис.1 – Вакуумный дуговой ионный источник Mevva-V.ru со струнной ионно-оптической системой. 1 – катод, 2 – поджигающий электрод, 3 – анод, 4 – эмиссионная сетка, 5 – ускоряющая сетка, 6 – замедляющая сетка.

электрод. В экспериментах использовался катод из циркония, насыщенного дейтерием до 40 ат.%. Инициирование вакуумной дуги осуществлялось пробоем по поверхности керамики при подаче высоковольтного импульса напряжением 14 кВ и током 40 А между катодом 1 и поджигающим электродом 2. Вакуумный дуговой разряд с амплитудой тока уровня сотен ампер при длительности импульса 250 мкс функционирует между катодом 1 и анодом 3. Плазма, генерируемая катодными пятнами на поверхности катода, заполняет объем анода. Затем ионы извлекаются через эмиссионную сетку 4 диаметром 10 см и при подаче ускоряющего напряжения величиной + 10-60 кВ между эмиссионной 4 и ускоряющей 5 сетками происходит формирование ионного пучка. Ускоряющая сетка заземлена. Замедляющая сетка 6, на которую подается – 2 кВ, предназначена для отражения потока электронов, образующихся в области транспортировки ионного пучка. Ионный ток измерялся магнито-изолированным цилиндром Фарадея с площадью входной апертуры 10 см^2 , расположенным на расстоянии 80 см от ионного источника. Этот цилиндр Фарадея мог перемещаться по радиусу пучка с шагом 1 см. Масс-зарядовый состав пучка анализировался времяпролетным масс-спектрометром [4], который находился на расстоянии 1,4 м от источника ионов. Экспериментальная система откачивалась криогенным насосом до минимального давления 3×10^{-7} Торр.

Струнная система также состоит из 3 электродов. Эмиссионный электрод представляет собой сетку с размером ячейки 3х3 мм и диаметром проволоки 0,4 мм. Ее геометрическая прозрачность составляла 75%. Ускоряющая и замедляющая сетки выполнены в виде набора параллельных струн диаметром 0,4 мм, натянутых с шагом 5 мм. Прозрачность каждого электрода составляет 92%.

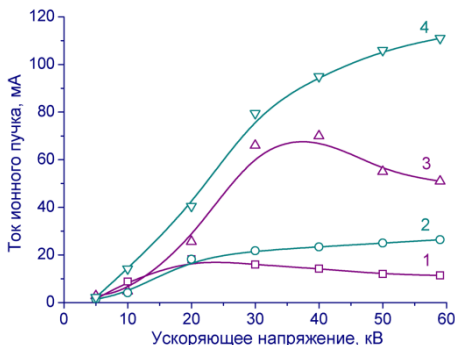


Рис.2 – Зависимость тока ионного пучка на цилиндр Фарадея от ускоряющего напряжения для многоапертурной (1,3) и струнной (2,4) систем извлечения. Ток дуги – 100 А (1,2) и 200 А (3,4)

На рис.2 приведены зависимости токов ионного пучка, измеряемые цилиндром Фарадея площадью 10 см^2 , от ускоряющего напряжения для многоапертурной и струнной систем извлечения. При прочих равных условиях ток ионного пучка в случае струнной ионно-оптической системы в 1.4-1.5 раза больше, чем для многоапертурной. Это связано с более высокой геометрической прозрачностью струнной системы. Также заметно различается и форма графиков этих зависимостей. Это связано с недостатком, присущим всем ионным источникам с многоапертурной системой извлечения [3]. При изменении ускоряющего напряжения или тока дуги изменяется положение плазменной границы в отверстиях эмиссионного электрода. Извлекаемый через отверстия ионный пучок расфокусируется, часть ионов не попадает в соосные отверстия в ускоряющем электроде, а теряется на его поверхности. При этом ток сформированного ионного пучка снижается. Струнная ионно-оптическая система лишена этого недостатка. Вольтамперная характеристика такой системы либо растущая, либо имеющая участок насыщения.

Измерения радиальных распределений плотности тока ионного пучка, показали, что расходимость ионного пучка для струнной

системы выше, чем для многоапертурной. Так, диаметр ионного пучка, при котором плотность ионного тока составляет 50 % от максимальной, составляет 13,3 см для струнной системы и 11,2 см для многоапертурной.

Из полученных распределений плотности ионного тока по поперечному сечению пучка и ионному току на цилиндр Фарадея в центре пучка (рис.2) был оценен полный импульсный ток ионного пучка. При токе дуги 200 А и ускоряющем напряжении 30 кВ он достигал 1,9 А для многоапертурной системы и 3 А для струнной. Анализ масс-зарядовых спектров ионного пучка, снятых времяпролетным спектрометром, показал, что при параметрах дуги, используемых в описываемых экспериментах, отношение дейтерия к цирконию в ионном пучке совпадает с элементарным составом материала катода и составляет 40 ат%, а средний заряд ионов циркония в пучке составляет 2,2. Исходя из этого, можно оценить общий ток ионов дейтерия. При использовании струнной ионно-оптической системы при токе дуги 200 А он может достигать 1 А.

Работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований, грант № 18-08-00182-а.

Литература

1. *Кирьянов Г.И.* Генераторы быстрых нейтронов. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 224 с.
2. Влияние параметров разряда на генерацию ионов дейтерия в плазме сильноточной импульсной вакуумной дуги с композиционным катодом из дейтерида циркония / А.Г. Николаев, Е.М. Окс, В.П. Фролова, Г.Ю. Юшков, Д.Л. Шмелев, И.В. Уйманов, С.А. Баренгольц // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87, № 5. – С. 681-687.
3. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation / A.G. Nikolaev, E.M. Oks, K.P. Savkin, G.Yu. Yushkov, I.G. Brown // Review of Scientific Instruments. – 2012. – Vol. 83. – P. 002A501.
5. Исследование ионного пучка источника “Титан” времяпролетным масс-спектрометром / А.С. Бугаев, В.И. Гушенец, А.Г. Николаев, Е.М. Окс, Г.Ю. Юшков // Физика. Известия ВУЗов. – 2000. – № 2. – С. 21-28.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИОБИЙ-ТАНТАЛОВЫХ СПЛАВОВ ИЗ БРОМИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

А.А. Чернышев, А.С. Шмыгалева, А.В. Исаков
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург, aas-vp@yandex.ru

Проведено экспериментальное электроосаждение сплавов Nb-Ta из бромидного электролита. Выбраны оптимальные режимы изготовления заготовок в экспериментальной ячейке из расплава CsBr-KBr-NbBr₃-TaBr₃. Показано, что оптимальными являются следующие параметры: катодная плотность тока – 0,05–0,1 А/см², анодная плотность тока – ≤ 0,02 А/см², температура процесса – 750 °С.

The experimentally electrodeposition of NB-Ta alloys from bromide electrolyte was performed. Optimal conditions of workpiece production in the experimental cell from the melt CsBr-KBr-NbBr₃-TaBr₃ were chosen. It is shown that the following parameters are optimal: cathode current density – 0.05–0.1 A/cm², anode current density – ≤ 0.02 A/cm², process temperature – 750 °C.

Электровосстановление ниобия и его сплавов из расплавов галогенидов щелочных металлов является перспективным направлением развития высокотемпературной гальванопластики. Важным направлением интенсификации процесса получения изделий по этому методу является поиск и применение новых электролитов. Новые электролиты могут быть сформированы из числа компонентов, обладающих низкой химической агрессивностью. Это позволит расширить возможности применения конструкционных материалов.

Анализ литературы [1] показывает, что технология электроосаждения ниобия и сплавов на его основе из расплавов хлоридов и фторидов щелочных металлов в достаточной степени разработана. Такие расплавы позволяют получать сплошные покрытия металлов, но они являются агрессивными. Фторидные расплавы обладают большей агрессивностью, по сравнению с хлоридными, однако они способны хорошо удерживать концентрацию потенциалоопределяющих ионов. Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов, в отличие от фторидов, позволяют применять конструкционные материалы в виде кварцевых изделий, но в то же время они обладают меньшей термической стабильностью [2].

Перспективными электролитами для реализации процесса электроосаждения ниобия и сплавов на его основе являются расплавы на основе бромидов щелочных металлов [3]. Их использование в качестве электролита позволяет значительно увеличить скорость процесса нанесения сплошного слоя до 200 мкм/ч.

Для осаждения Nb-Ta сплавов был выбран расплав CsBr-KBr-NbBr₃-TaBr₃, изготовленный из химических компонентов (CsBr, KBr, CuBr₂, Nb) квалификации ХЧ согласно следующей схемы. По реакции контактного обмена между бромидом меди (II) и порошком ниобия получали бромид ниобия (III). Для этого реактивы загружались в стеклоглеродную ампулу. Ампула помещалась в герметичную кварцевую ячейку, установленную в нагревательную печь. Ячейка вакуумировалась и заполнялась аргоном. Затем производилась 6-часовая выдержка реакционной смеси при температуре 200–250 °С. Бромиды цезия и калия смешивались, сушились в кварцевой ячейке под вакуумом при 400 °С и сплавлялись при 750 °С в атмосфере аргона.

Смесь солей эвтектического состава CsBr-KBr, содержащего 73 масс. % бромида цезия и 27 масс. % бромида калия добавлялась к бромиду ниобия. Необходимое количество смеси рассчитывалось для концентрации ниобия в 2–4 масс. %. Для получения исходного электролита смесь солей и бромида ниобия выдерживали при температуре 750 °С в течение 2 часов.

Осаждение Nb-Ta сплавов производили в электрохимической ячейке с кварцевой реторткой, в которой размещался тигель из графита, заполненный анодным материалом. Анодный материал представлял собой кольца из металлических ниобия и тантала с соотношением площадей 3:1. Вместе конструкция представляла собой анодное устройство. Также в тигель загружался полученный электролит. Собранная ячейка подвергалась нагреву до 500 °С при вакуумировании, после чего заполнялась чистым аргоном и нагревалась до 750 °С с последующей выдержкой в течение 4 часов.

Для очистки электролита от остатков бромида меди и кислородсодержащих примесей проводился предварительный электролиз до получения гладкого светло-серого осадка. После очистки в электролит погружался предварительно прогретый над расплавом (20–30 минут) катод, изготовленный из молибденовой проволоки диаметром 10 мм. Осаждение Nb-Ta сплава производили в гальваностатическом режиме при помощи источника постоянного тока при температурах 750 и 800 °С, анодной (i_a) плотности тока $\leq 0,02 \text{ А/см}^2$ и интервале катодных (i_k) плотностей тока 0,05–0,25 А/см².

При этом плотность катодного тока выбирали таким образом, чтобы обеспечить среднюю скорость осаждения. Выход по току определялся по привесу катода. Применимость данного метода обоснована тем, что молибденовый катод не пропитывается расплавом. Внешний вид синтезированных образцов Nb-Ta сплавов представлен на рисунке 1.

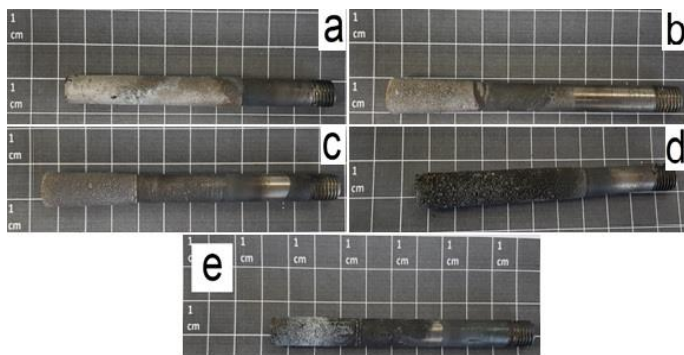


Рис. 1 – Образцы Nb-Ta сплавов, полученные электролизом при $i_a \leq 0,02 \text{ A/cm}^2$: а – 750°C , $i_k = 0,05 \text{ A/cm}^2$; б – 750°C , $i_k = 0,1 \text{ A/cm}^2$; в – 750°C , $i_k = 0,2 \text{ A/cm}^2$; д – 750°C , $i_k = 0,25 \text{ A/cm}^2$; е – 800°C , $i_k = 0,1 \text{ A/cm}^2$

При подборе режимов формирования образцов материала установлено, что при температуре 750°C и $i_k = 0,05\text{--}0,1 \text{ A/cm}^2$ получаются сплошные покрытия, содержащие Nb и Ta. При этом выход по току составил 99 %. При повышении катодного до $0,25 \text{ A/cm}^2$ сплошность и качество покрытия ухудшаются. Повышение температуры до 800°C приводило к образованию мелкокристаллических порошков на катоде, а сплошной слой практически не формировался.

Поперечные шлифы полученных материалов анализировались при помощи энергодисперсионной спектроскопии (EDS), сопряженной с электронной микроскопией (SEM). На рисунке 2 представлены снимки поверхности шлифа Nb-Ta сплава, полученного при катодной плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ и температуре 750°C .

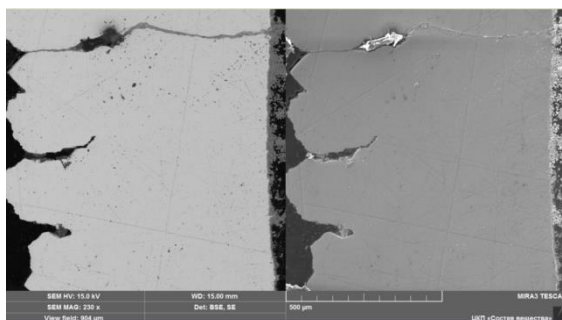


Рис. 2 – Снимки (SEM) поверхности шлифа Nb-Ta покрытия, полученного при $0,1 \text{ A/cm}^2$ (750°C)

Обобщенные результаты EDS по всем экспериментам были выражены в виде графиков распределения элементов (Рисунок 3).

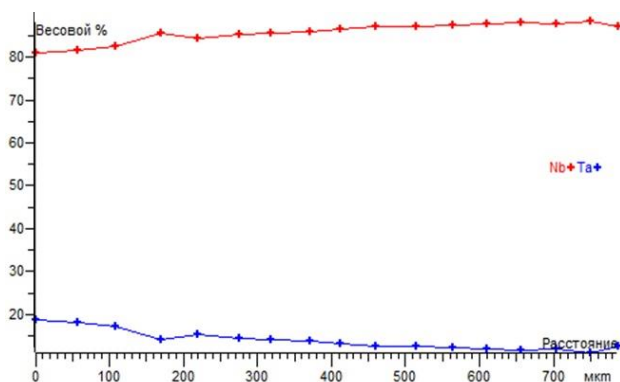


Рис. 3 – График распределения элементов по толщине материала

Выявлено, что содержание тантала в сплаве увеличивается в направлении от внутренней стенки заготовки к внешнему краю покрытия. Установлено, что ниобий и тантал равномерно распределены по всей толщине материала без областей, в которых бы наблюдался только один элемент. Учитывая высокую точность и хорошую воспроизводимость данных EDS, можно прогнозировать, что свойства и поведение материала в процессе эксплуатации будут предсказуемы. Таким образом, в работе впервые показана принципиальная возможность получения сплошных Nb-Ta сплавов с содержанием тантала до 16 масс. % электролизом расплава нового состава $\text{CsBr-KBr-NbBr}_3\text{-TaBr}_3$. При этом оптимальными параметрами процесса являются: катодная и анодная плотности тока $0,05\text{--}0,1 \text{ А/см}^2$ и $\leq 0,02 \text{ А/см}^2$ соответственно при температуре процесса $750 \text{ }^\circ\text{C}$

Литература:

1. Girginov A., Tzvetkoff T.Z., Bojinov M. Electrodeposition of refractory metals (Ti, Zr, Nb, Ta) from molten salt electrolytes // Journal of applied electrochemistry. – 1995. – № 25. – P. 993–1003.
2. Rhenium used as an interlayer between carbon – carbon composites and iridium coating: Adhesion and wettability / Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y., Gao W. // Surface and Coatings technology. – 2013. – № 235. – P. 68–74.
3. Ивановский Л.Е., Краев В.И., Багацкий И.С. Электролитическое рафинирование ниобия в бромидных и иодидных расплавах // Труды института электрохимии УФАИ СССР. – 1970. – № 15. – С. 30–35.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАСТРУЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НАНОСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ

Чжо Мью Хтет, А.Л. Галиновский, А.С. Проваторов
МГТУ им. Н.Э.Баумана,
Москва, htet2066@gmail.com

В статье рассматривается актуальная проблема диспергирования наномодификаторов. В настоящее время используемые методы диспергирования недостаточно эффективны и зачастую не обеспечивают необходимую дисперсность наночастиц в суспензиях. Это снижает эффективность последующего использования жидкофазных наномодификаторов, в частности при производстве различных композиционных полимерных и керамических конструкций. Решение проблемы может быть найдено в применении ультразвуковой технологии, позволяющей, как показано в статье, обеспечить достаточно высокий уровень диспергирования.

The article deals with the actual problem of the dispersion of nano-modifiers. At present, the methods used for dispersing are not sufficiently effective and often do not provide the necessary dispersion of nanoparticles in suspensions.

This reduces the effectiveness of the subsequent use of liquid-phase nanomodifiers, in particular in the production of various composite polymer and ceramic structures. The solution to the problem can be found in the application of ultra-jet technology, which allows, as shown in the article, to provide a fairly high level of dispersion.

Разработка современных высокоэффективных композиционных материалов является актуальной задачей, решение которой невозможно без модификации их свойств (прочности, температуро- и влагостойкости и т. д.) [1-4]. Наряду с этим, полученные материалы не должны отличаться по показателям качества от существующих современных аналогов.

Одним из перспективных направлений развития композиционных материалов является модификация их многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), позволяющая добиться повышения эксплуатационных характеристик, за счет направленного изменения структуры матрицы исходного материала [5].

Эффективность применения модифицирующих добавок, представляющих собой наносуспензии на основе МУНТ, зависит от тщательности диспергирования их в жидкостной среде [6].

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что получение наносуспензий является важной технико-технологической

задачей в отрасли производства современных композиционных материалов.

В настоящее время для диспергирования МУНТ применяется ряд традиционных технологий: ультразвуковое диспергирование, кавитационное гидродинамическое диспергирование, механическое диспергирование с помощью различных мельниц, диспергирование с помощью поверхностно-активных веществ [6]. Основными недостатками данных методов является их малая производительность, сложность применяемого оборудования и его высокая энергоемкость.

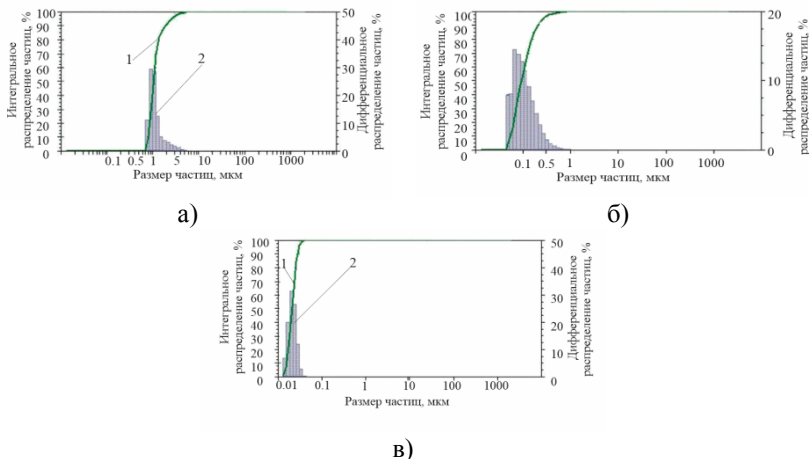
В МГТУ им. Н.Э. Баумана была предложена технология использования сверхскоростной струи жидкости в качестве специфического инструмента для получения на базе размываемого струей материала мишени ультрамелкодисперсных функциональных суспензий [7-8]. Известную технологию получения микросуспензий можно адаптировать для диспергирования МУНТ, тем самым повышая их технологические и потребительские свойства.

Для подтверждения данного предположения, в экспериментальной части работы был использован водный раствор МУНТ, который подавался в камеру смешивания ультраструйной установки с помощью специального дозатора, что позволило ему в процессе обработки приобрести скорость близкую к скорости струи жидкости (600-800м/с) [9-10].

Разогнанные таким образом МУНТ взаимодействовали (ударялись) с твердосплавной мишенью из карбида вольфрама, установленной в специально спроектированную и изготовленную экспериментальную оснастку [11].

В результате данной обработки МУНТ было установлено, что используемая технология позволяет уменьшить минимальный зарегистрированный размер частиц в составе образованной таким образом гидросреды в среднем в 1.5-2 раза, по сравнению с ультразвуковым методом. Анализ средних размеров частиц, полученных наносуспензий проводился с помощью лазерного анализатора размеров частиц Microtrac S3500 Bluewave.

Сравнительные результаты, отображающие количественное распределение частиц в составе МУНТ до обработки и после ультразвуковой и ультраструйной обработки представлены на рисунке 1.



1 – Интегральное распределение частиц; 2 – Дифференциальное распределение частиц

Рис. 1 – Графики значений средних размеров частиц по количественному распределению для исходных образцов МУНТ (а), подверженных ультразвуковой обработке (б) и подверженных ультразвуковой обработке (в)

Полученные в результате анализа данные интегрального и дифференциального распределения частиц иллюстрируют значительное уменьшение среднего размера частиц в составе МУНТ, подверженных ультразвуковой обработке, что отображает эффективность данного метода относительно ультразвукового диспергирования.

Исследования выполнялись в рамках гранта РФФИ 18-29-18081, гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-3778.2018.8 и грантов от фонда содействия инновациям по программе УМНИК-18 (в) в соответствии с договором №14727ГУ/2019 и №14549ГУ/2019.

Литература:

1. Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Романенков В.А., Алямовский А.И. Повышение качества и технологичности полиэфирной матрицы композитных конструкций на базе ультразвукового наномодифицирования // ISSN 0236-3941. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2012. С. 166–174.
2. Леонтьев С.В., Шаманов В.А., Курзанов А.Д., Яковлев Г.И. Многокритериальная оптимизация состава теплоизоляционного

автоклавного газобетона, модифицированного дисперсией углеродных нанотрубок // Строительные материалы. 2017. № 1-2. С. 31-40

3. Галиновский А. Л., Барзов А. А., Проваторов А. С. Изучение параметров гидросуспензий полученных методом ультразвуковой обработки // Наука и образование. Электронный журнал. 2012. № 10

4. Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Malysheva G.V. “A study of structure formation in a binder depending on the surface microrelief of carbon fiber” // *Polymer Science – Series D*, 2016, 9(3), pp.286-289

5. Тарасов В.А., Степанищев Н.А. Упрочнение полиэфирной матрицы углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. Спец. вып. “Наноинженерия”. 2010. С. 53–65.

6. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Мачулайтис Р., Пудов И.А., Полянских И.С., Сеньков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадулина А.В. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: монография // Ижевск: Изд-во ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, 2014. – 196 с.

7. Барзов А.А., Галиновский А.Л., Пузаков В.С. Ультразвуковые технологии жидкостей и суспензий.- М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.- 250 с.

8. Патент: Барзов А.А., Галиновский А.Л., Балашов О.Е., Литвин Н.К., Мельникова Е.И., Сысоев Н.Н. Способ получения суспензий. №2009113198/15(017951), 09.04.2009

9. Mugla D.R., Galinovskiy A.L., Kobernik N.V. Selection of rational technological modes and parameters of underwater waterjet cutting. Lecture Notes in Mechanical Engineering. 2019. P. 267-276

10. Барзов А.А., Вельтищев В.В., Галиновский А.Л., Мугла Д.Р. Кинетический анализ механизма автоколебаний массовой концентрации дисперсно-твердофазных частиц в гидроультраструе // Известия высших учебных заведений. Машиностроение 2018. № 1. С. 55 – 62

11. Галиновский А.Л., Моисеев В.А., Проваторов А.С., Осипков А.С., Яковлев Г.И. Разработка ультразвуковой технологии получения суспензий с углеродными нанотрубками // Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. №11 с.37-43.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОБНАРУЖЕНИЮ СКРЫТЫХ ДЕФЕКТОВ В ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛОВОЙ СТИМУЛЯЦИИ

Б.И. Шагдыров, А.О. Чулков

**Национальный Исследовательский Томский Политехнический
Университет,**

г. Томск, BatorShagdirov@mail.ru

Композиционные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности. Контроль подобных материалов является сложной задачей ввиду специфичности дефектов, которые возникают как в процессе производства и эксплуатации. Активная инфракрасная термография позволяет проводить контроль изделий с высокой точностью и производительностью. В работе рассмотрены различные варианты поиска и расшифровки внутренних дефектов в гибридных композиционных материалах.

Composite materials are widely used in various industries. The control of such materials is a difficult task due to the specificity of defects that arise both in the production and operation process. Active infrared thermography allows you to control wares with high accuracy and performance. The paper considers various options for searching and decryption internal defects in hybrid composite materials.

1. Метод активного теплового контроля.

Метод предусматривает бесконтактный импульсный или сканирующий нагрев поверхности контролируемого изделия с одновременной регистрацией инфракрасных термограмм, отражающих распределение температуры на контролируемой поверхности в пространстве и во времени, с помощью тепловизора.

В качестве источника нагрева использовали галогеновые лампы суммарной мощности 2 кВт, нагревающие поверхность объекта контроля за необходимое время нагрева (от 5 до 50 с) на 2-10 °С. Тепловизор, с температурной чувствительностью 0,06 °С и матрицей 320×240 пикселей, с максимальной частотой записи 30 Гц регистрировал изменение температуры контролируемой поверхности с дискретностью по времени от 100 мс до 1 с, что определяло длительность процедуры неразрушающего контроля каждой стороны изделия до 3-5 минут. Для повышения температурного контраста дефектных областей и подавления тепловых помех полученные инфракрасные термограммы были обработаны с применением различных алгоритмов, входящих в состав используемого программного продукта. Объекты исследований размещали вертикально на экспериментальном столе (Рис. 1). Контроль производился в условиях

защиты от засветок и посторонних тепловых помех в специально оборудованной секции.



Рис. 1 – Расположение основных элементов установки для теплового контроля (объект контроля, источник нагрева, тепловизор).

2. Описание материала контролируемых образцов.

Контролируемые образцы изготовлены из препрегов марки T800 со связующими двух видов. Препреги — это композиционные материалы-полуфабрикаты (Рис. 2). Представляют собой листы тканых или нетканых волокнистых материалов, пропитанных не отвержденными полимерными связующими. Традиционные волокнистые материалы — это углеволокно, стекловолокно, кевлар. В качестве связующих используют термореактивные или химически отверждаемые смолы. Препреги изготавливают путём пропитки армирующей волокнистой основы равномерно распределенными полимерными связующими [2].

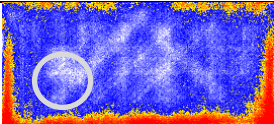
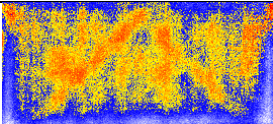
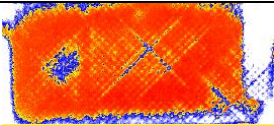
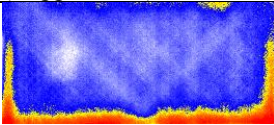
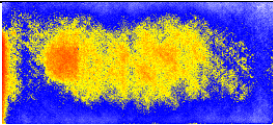
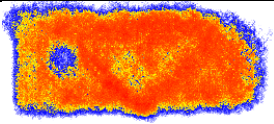


Рис. 2 – Лицевая (а) и тыльная (б) сторона образца КС 17_46-3.

3. Экспериментальная часть, представление результатов.

Вышеописанные образцы были подвергнуты одностороннему тепловому контролю с целью выявления внутренних дефектов. При проведенных исследованиях в качестве источников тепловой стимуляции использовались галогеновые лампы с мощностью 2 кВт. Описание экспериментов содержится в таблицах, где указано: частота съемки и время нагрева образцов. Пример полученных данных представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Дефектограммы образца КС 17_46-1,

№ пластины	Сторона осмотра	Обработка	
КС 17_46-1 Нагрев – 10с Частота – 10Гц	Глянцевая	 PCA, 3 comp (Метод главных компонентов)	 Fourier transformation (Преобразование Фурье)
		 Correlation (Корреляция)	
	Матовая	 PCA, 3 comp (Метод главных компонентов)	 Fourier transformation (Преобразование Фурье)
		 Correlation (Корреляция)	
Вид дефекта	Инородное включение (в образце 3 включения квадратной формы).		
Вывод:	Тепловой контроль обнаружил в образце КС 17_46-1 два инородных включения, третий дефект не обнаружен.		

4. Моделирование экспериментов.

В ходе проведения теплового контроля в образце КС 17_46-3 (Рис. 3) были выявлены три дефекта, размерами 50х50 мм. Необходимо смоделировать эксперимент и определить толщину дефектов и материал дефектной области.



Рис. 3 – Образец КС 17_46-3 (нагрев – 10с, частота – 10Гц).

После полученных данных моделирования, таких как, материал – тефлон и толщина дефекта 0,0003 м, необходимо сравнить данные с реальной зависимостью, полученной тепловым контролем. И на рисунке 4 представлено данное сравнение, где синяя кривая – график разности дефектной области на образце КС 17_46-3, розовая кривая – зависимость, полученная математическим моделированием и подбором необходимых параметров.

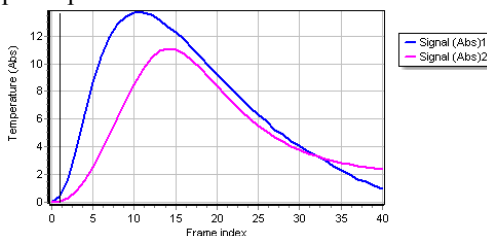


Рис. 4 – Сравнение реальной зависимости и математического моделирования, дефектной области.

Из данного графика можно сделать вывод, что моделирование предоставило искомые значения по материалу и толщине дефектов, так как данные кривые максимально совпадают по температурным и временным значениям.

Вывод: Тепловой метод неразрушающего контроля, наилучшим образом подходит, для исследования композиционных материалов, позволяет выявлять внутренние дефекты структуры без повреждения изделий. Планируемая дальнейшая работа по автоматизации контроля композиционных элементов для авиакосмической отрасли, является главной и необходимой задачей для лаборатории теплового контроля.

Литература:

1. Вавилов В. П., Инфракрасная термография и тепловой контроль. – М.: ИД Спектр, 2009. – 544.
2. Технология формования препрегом, [Электронный ресурс] – URL:<http://graphite-pro.ru/technology/>Технология-формования-препрегом

ПОЛУЧЕНИЕ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.С. Шаненкова, Д.С. Никитин, А. Насырбаев
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет,
г. Томск, shanenkovan@mail.ru

В данной работе показана возможность плазмодинамического синтеза в системе W-C. По результатам аналитического исследования обнаружено преимущественное содержание кубического карбида вольфрама WC_{1-x} в форме наноразмерных частиц. Показана возможность управление гранулометрическим составом продукта посредством изменения давления в камере-реакторе.

This work shows the possibility of plasmodynamic synthesis in the W-C system. According to the results of an analytical study, the predominant content of cubic tungsten carbide WC_{1-x} in the form of nanosized particles was found. The possibility of controlling the particle size distribution of the product by changing the pressure in the reactor chamber is shown.

Карбиды вольфрама обладают рядом выдающихся свойств: высокие температура плавления, твердость, вязкость разрушения, теплопроводность и электропроводность, отличная абразивная и коррозионная стойкость [1], а также физическая и термическая стабильность [2]. Перечисленные свойства делают карбид вольфрама наиболее перспективным материалом для применения в разных областях. Наиболее широкое использование карбиды вольфрама получили в оборонной и химической промышленности, в электронике и катализе, для создания износостойких покрытий, в инструментальной промышленности для производства режущих, горных инструментов [1].

Карбиды вольфрама существуют в виде нескольких кристаллических фаз. Широко известной фазой является гексагональная со стехиометрией WC, при этом в системе существуют менее распространенные модификации W_2C и WC_{1-x} . Известно, что плотность состояний вблизи уровней Ферми у фазы WC_{1-x} больше, чем у W_2C и WC в 2 раза и 6 раз соответственно [3]. Можно предположить, что кубическая модификация карбида вольфрама WC_{1-x} обладает

наибольшей каталитической активностью среди указанных трех фаз карбида вольфрама.

После того как стало известно, что для карбида вольфрама WC_{1-x} характерны каталитические свойства, ученые начали предпринимать попытки внедрения данного соединения для получения и окисления водорода. Предполагается, что WC_{1-x} может заменить платину или может использоваться совместно с ней в некоторых каталитических приложениях. Так, каталитическая активность при взаимодействии карбида вольфрама WC_{1-x} с небольшим количеством платины значительно повышается за счет возникновения синергетического эффекта [3].

На основании выше перечисленных характерных свойств кубический карбид вольфрама WC_{1-x} в настоящее время активно исследуется с целью его дальнейшего перспективного применения в возобновляемой энергетике и других сферах. При этом кубическая фаза WC_{1-x} обладает узким диапазоном температурной стабильности от ~ 2790 К до ~ 3060 К. Данная особенность сильно затрудняет получение модификации WC_{1-x} в отличие от двух других гексагональных модификаций. Существуют разные способы синтеза для получения кубической фаз карбида вольфрама в нано- и ультрадисперсном состояниях такие как: химические методы – пиролиз, золь-гель синтез, механохимический синтез, плазмохимический синтез; физические методы. Однако эти методики обладают рядом недостатков: все методы представляют собой многостадийные технологии, требующие большого количества времени для получения материала; высокая стоимость оборудования и прекурсоров, что обуславливает малочисленность научных групп, занимающихся синтезом данной фазы.

В настоящей работе предлагается использовать для синтеза кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x} плазмодинамический метод, основанный на применении коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) [3]. Данный способ обладает высоким быстродействием, он экологичный, не требует дополнительной очистки продукта за счет высоких скоростей охлаждения и дает возможность использовать недорогие прекурсоры.

Система на основе КМПУ состоит из трех основных элементов: емкостный накопитель энергии, КМПУ и рабочая камера-реактор. Сверхзвуковая плазменная струя образуется ускорением по оси Z КМПУ за счет магнитного поля индуктора и графитового электрода-ствола, состоящего из немагнитных металлических корпусов и графитовых вставок. Канал формирования плазменной структуры

образуется изолятором, который расположен между центральным электродом и электродом-стволом.

Рабочая камера заполняется аргоном при комнатной температуре и атмосферном давлении. Под воздействием сильных токов твердые прекурсоры (порошкообразные вольфрам и углерод) превращаются в плазменное состояние, нагреваются до температуры около 10000 К, ускоряются и выбрасываются в пространство камеры, где начинается процесс охлаждения. Рабочий цикл системы составляет до ~0,3 мс. Настоящая работа направлена на возможность получения ультрадисперсного порошка в системе W-C и определение его гранулометрического состава.

Полученные порошкообразные продукты анализировались без предварительной подготовки известными методами с использованием современной аппаратуры. Рентгеновская дифрактометрия (XRD) проведена с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD7000 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54$ Å). Качественный рентгенофазовый анализ проводился с использованием базы структурных данных PDF2+. На данной рентгенограмме (рис. 1) видно, что максимальные пики интенсивности относятся к кубической фазе WC_{1-x}. Также в испытуемом образце содержатся примеси следующих фаз: C, W и W₂C. При этом пики интенсивностей примесей значительно меньше, чем у фазы WC_{1-x}, следовательно, кубическая фаза карбида вольфрама WC_{1-x} является основной.

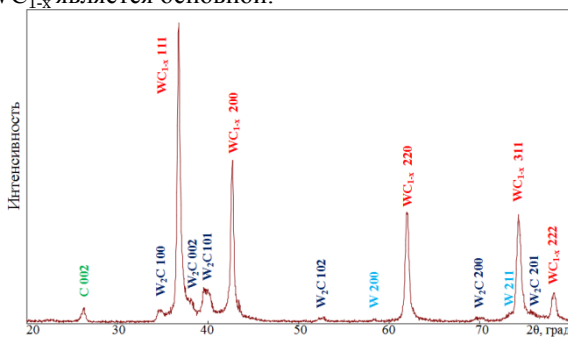


Рис. 1 – Рентгеновская дифрактограмма УДП карбида вольфрама WC_{1-x}

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) выполнена с использованием микроскопа Philips CM12. На рис. 2а показано светлопольное изображение ТЭМ частицы с соответствующим SAED (рис. 4, b), представляющей собой набор рефлексов кубического карбида вольфрама в виде колец Дебая. В продукте присутствуют частицы размером от 10 до 130 нм. Когда апертурная диафрагма

смещена в область рефлексов карбида вольфрама WC_{1-x} , наблюдаются отражающие плоскости (рис. 2, d) относительно крупной частицы 1 (рис. 2, c). Кроме того, очевидно, что частицы находятся в углеродной матрице. Также было рассмотрено распределение частиц по размерам в зависимости от давления в рабочей камере реактора (рис. 2, e). На основании приведенной гистограммы можно сделать вывод об уменьшении среднего размера частиц с увеличением давления в рабочей камере-реакторе. Это происходит вследствие усиления теплоотвода при повышении плотности среды и уменьшения времени квазистационарного режима, необходимого для роста частиц.

Таким образом, показана возможность плазмодинамического синтеза в системе W-C. Результаты аналитических исследований показывают, что уникальная фаза кубического карбида вольфрама WC_{1-x} образуется в виде наноразмерных частиц с размерами до 130 нм. Давление в камере-реакторе влияет на средний размер частиц.

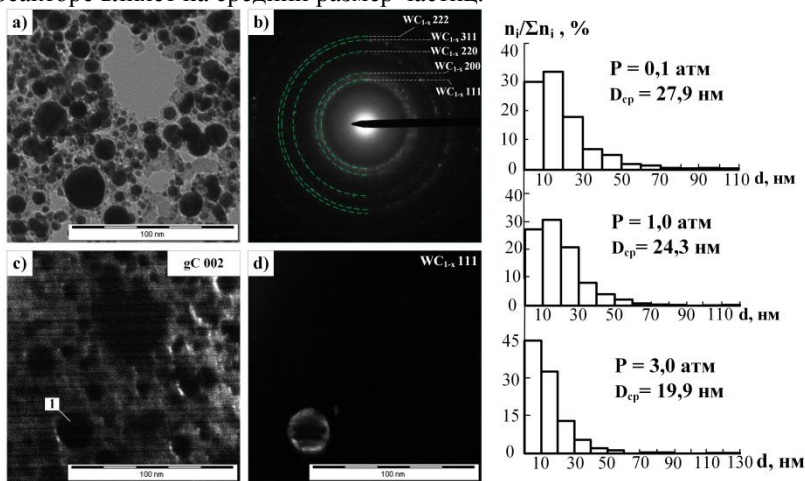


Рис. 2 – а) светлпольное изображение скопления частиц в образце; б) SAED; с, d) темнопольные ПЭМ-снимки кристаллов карбида вольфрама WC_{1-x} в свете указанных рефлексов; е) гистограмма распределения частиц по размерам при разных давлениях в камере реактора

Литература:

1. Wang K. F. et al. Size-controlled synthesis of high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction-carburization process //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – P. 104975.

2. Huang L. et al. Oxygen deficiency assisted synthesis of network-like tungsten carbide-carbon nanotubes composites for methanol oxidation //Ceramics International. – 2019.

3. On the energy efficiency of coaxial plasma accelerator with graphite electrodes / A.Y. Pak, A.A. Sivkov, I.I. Shanenkov, K.N. Shatrova, D.S. Nikitin // 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON): proceedings. – 2015. – P. 1–4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №19-13-00120).

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ВЫЗВАННОЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

К.И. Эмурлаев, И.А. Батаев

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, emurlaev@corp.nstu.ru**

В данной работе эксперимент выполнялся в условиях сухого трения скольжения по схеме «палец-диск» с одновременной регистрацией дифракционных картин с использованием синхротронного излучения. Испытание было проведено на линии ID13 европейского центра синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility). Было установлено, что пластическая деформация, вызванная циклическим фрикционным взаимодействием, приводит к полному переходу аустенита в альфа-фазу в поверхностных слоях путем бездиффузионного превращения.

In this paper the experiment was implemented under dry sliding according to «pin-on-disk» geometry with simultaneous synchrotron X-ray diffraction observation. The test was carried out on the ID13 beamline of the European synchrotron research center (ESRF). It was revealed that the plastic strains caused by cyclic frictional interaction leads to the complete transition of austenite to the alpha-phase in the surface layers by diffusion-free transformation.

Одно из явлений, наблюдаемых в сталях, содержащих метастабильный аустенит, заключается в деформационно-индуцированных фазовых превращениях. Подобные структурные преобразования оказывают существенное влияние на процесс пластической деформации и разрушения сталей, а также способствуют повышению их прочностных свойств в несколько раз [1, 2].

Эксперимент выполнялся по геометрии «палец-диск» как показано на Рисунке 1. Индентор был изготовлен из вольфрамокобальтового сплава, а в качестве материала диска была выбрана хромоникелевая сталь 12X18H10T после закалки.

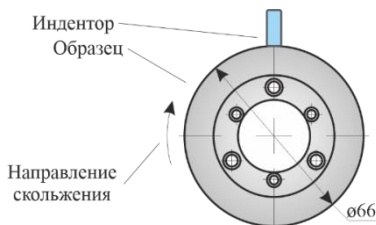


Рис. 1 – Схема трения «палец-диск»

В исходном состоянии поверхностный слой состоял лишь из аустенита, что подтверждается результатами фазового анализа как показано на Рисунке 2. Известно, что диссипация энергии трения может выражаться в измельчении структуры, поворотах микрообъемов, формировании текстуры и т.д. Однако, в случае если пластическое течение ограничено, то рассеяние работы трения может происходить, например, за счет разрушения деформированного слоя [3] или за счет стабилизации метастабильного аустенита, которая выражается в деформационно-индуцированном превращении [1, 2]. Фазовый анализ также показал, что после 200 циклов трения, поверхностные слои состоят из альфа-фазы. Значение микротвердости, измеренное при нагрузке 10^{-2} Н и времени индентирования 10 с вблизи деформированного слоя составило 474.6 ± 47.1 HV и соответствует твердости мартенсита в низкоуглеродистых сталях, а в матричном материале – 228.2 ± 29.6 HV.

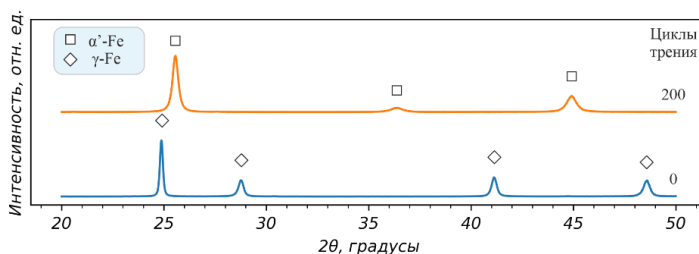


Рис. 2 – Дифракционные картины, полученные со стального образца в исходном состоянии и в результате фрикционного воздействия

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых - кандидатов наук МК-2516.2019.8.

Література:

1. Effect of the conditions of the nanostructuring frictional treatment process on the structural and phase states and the strengthening of metastable austenitic steel / A.V. Makarov, P.A. Skorynina, A.S. Yurovskikh, A.L. Osintseva // Phys. Met. Metallogr+. – 2017. – Vol. 118, iss. 12. – P. 1225-1235. – doi: 10.1134/S0031918X17120092.
2. Skorynina P.A., Makarov A.V., Volkova E.G., Osintseva A.L. Increasing the micromechanical and tribological characteristics of an austenitic steel by surface deformation processing // AIP Conference Proceedings. 12th International Conference on Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures, MRDMS 2018. – Ekaterinburg, 2018.
3. The delamination theory of wear / N.P. Suh // Wear. – 1973. – Vol. 25, iss. 1. – P. 111-124.

СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИЯ ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКИ
МАТЕРИАЛОВ

**ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ДЕКОРАТИВНОГО ПАННО
«ТРАНСФОРМАЦИЯ»**

Ю.С. Базанова, Ю.В. Веселова
Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, Juliabazanova@inbox.ru

Данный проект предполагает разработку декоративного панно с дополнительной функцией светильника. Такое панно позволит совместить два изделия в одном, где составляющие элементы будут служить декором стены и освещением помещения.

This project involves the development of a decorative panel with the additional function of a lamp. Such a panel will allow combining two products in one, where the constituent elements will serve as wall decor and room lighting.

Издавна человек стремился к оформлению своего жилища и места обитания. История появления украшения обстановки очень интересна. По сути, люди старались приукрасить дом, когда его, как такового, еще не существовало. Например, при раскопках стоянок первобытных людей, живущих в теплом климате и ночующих на поляне с костровищем, были замечены декоры из скорлупы яиц с нанесенными рисунками. [1].

С развитием культуры древних людей менялось и оформление жилища, появлялись черты, характерные для населения отдельных областей или даже семей. На Руси очень часто деревянные окна обрамлялись резными наличниками, которые отличались от дома к дому. Стены украшались росписями и фресками. При появлении новых технологий стали распространять изделия из металла и других материалов.

Если спросить взрослого человека о самых запоминающихся годах его жизни, многие ответят про студенчество. В эту пору человек большую часть своего времени проводит в университете, а значит, многим хочется, чтобы там было так же уютно, как и дома.

Основной идеей проекта является разработка оформления одного из интерьеров университета, в частности, декоративного панно, с использованием технологий, отражающих специфику направлений обучения на Механико-технологическом факультете. Эстетика окружающей среды вуза способствует мотивации к обучению, повышает общую культуру студента, в определенной мере служит рекламным целям.

Предполагаемое изделие выполнено из комбинирования металла и дерева. Существуют различные способы изготовления, такие как штам-

повка, ковка, прессование и другие. Для данной заготовки предпочтительна лазерная резка, чтобы лучше передать тонкие детали.

Основой панно служит деревянная подложка с нанесённой на ней пирографией [2]. К деревянной основе крепится металлический лист, в котором с помощью лазерной резки вырезаны фигуры. В некоторых местах крепятся металлические элементы заданной формы. По контуру располагается подсветка в виде светодиодной ленты.

Собрав воедино многослойное панно, получается часть картины «Метаморфозы» известного художника М. К. Эшера [3]. Удивительные переходы объектов из одной формы в другую поражают своей сложностью и фантазийностью. Трансформация так же вдохновляет на новые свершения, что уместно в стенах университета.

Литература:

1. История декора [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.bronopol.ru/y7/i/index.php?ELEMENT_ID=5202 – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.09.2019).
2. Выжигание по дереву [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://art-veranda.ru/original-art/vyzhiganie-po-derevu-pirografija/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 04.10.2019).
3. Метаморфозы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://artchive.ru/escher/works/200075~Metamorfozy_III – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 23.10.2019).
4. Электронная библиотека Techliter [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://techliter.ru/news/aljuminija/2016-02-22-4720> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.10.2019).

ПРОЕКТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДИЗАЙНЕРСКОЙ ЭЛЕКТРОГИТАРЫ НА СТАНКАХ С ЧПУ

А.А. Виноградов, Ю.В. Веселова

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, OuterHeaven.base@gmail.com**

Данный проект направлен на разработку дизайна и технологии изготовления цельнокорпусной электрогитары с применением 3D-моделирования и фрезерных станков с числовым программным управлением. В рамках проекта проанализированы имеющиеся аналоги, обоснована актуальность темы. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.

This project is aimed at developing design and technology for the manufacture of a full-body electric guitar using 3D modeling and milling machines with numerical control. Within the framework of the project, existing analogues are analyzed, the relevance of the topic is justified. Based on the work done, a product design project was created.

История электрогитар началась почти 100 лет назад. К 20-м годам прошлого века струнные инструменты уперлись в потолок своих возможностей и возникла необходимость усилить их звучание, чтобы они не терялись на фоне духовых и ударных инструментов. Тогда возникла идея добавить громкость гитаре электрическим способом, с помощью магнитно-индукционных звукоснимателей. Конструкция корпуса также претерпела значительные изменения: его начали вырезать из цельного древесного массива, а не склеивать из шпона.

В дальнейшем электрогитара становится не только и не столько музыкальным инструментом, сколько произведением искусства. Гитарные мастера старались дать своей продукции уникальный внешний вид, дабы выделиться и защитить себя от копирования. От классических форм корпуса все перешло к полностью дизайнерским решениям, оригинальным отделкам и покраскам, инкрустациям и элементам фурнитуры. Многие профессиональные художники, как, например, Майк Лёрн стали по-настоящему известны, благодаря своим аэрографическим работам на корпусах гитар.

В области дизайна планируется массовое внедрение трехмерного твердотельного и поверхностного моделирования. Программное обеспечение в будущем освободит дизайнеров от ограничений в двумерном планировании, позволив им создавать полные трехмерные проекты до начала производственного процесса. Потенциально, программное обеспечение позволило бы дизайнерам создавать новые проекты в 3D без необходимости создавать прототипы или модели. Затем конструкции могут быть отправлены на компьютерную станцию деревообработки для ограниченного производственного цикла.

Актуальность данного проекта заключается в том, что массового и даже малосерийного гитарного производства на сегодняшний день на территории России нет, а гитарные мастера, делающие инструмент на заказ по-прежнему большинство работ выполняют вручную. Использование станков с числовым программным управлением значительно сократит затраты на время, материал и рабочую силу, поможет повысить точность изготовления.

Таким способом можно обрабатывать не только дерево, но и металлы и пластики, что дает возможность изготовления различных дизайн-элементов, фурнитуры и т.д. Отделку инструмента можно как оставить

открытой (подчеркнуть фактуру дерева лаком), так и расписать аэрографом.

Литература:

1. Martin Koch. Building Electric Guitars / ISBN 3901314075, 9783901314070. 2001 – 236 стр.
2. Leo Lospennato. Electric Guitar Making & Marketing / ISBN 1514353083, 9781514353080 / CreateSpace Independent Publishing Platform, 2015 – 318 стр.

ДИЗАЙН-ПРОЕКТ МОДУЛЬНОГО ДЕКОРАТИВНОГО ПАННО

А. В. Вовкудан, Ю.В. Веселова
Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, viwianna@yandex.ru

Целью проекта является разработка декоративного панно в стилистике университета по мотивам работ Маурица Эшера. Такое панно послужит важным дополнением в декоре ВУЗа. Форма, композиция и стиль панно стали результатом эскизного поиска. В проекте обоснован выбор материала и технологии изготовления изделия.

The aim of the project is to develop a decorative panel in the style of the university based on the works of Maurits Escher. This panel will serve as an important addition to the decor of the university. The form, composition and style of the panel were the result of a sketch search. The project substantiates the choice of material and the manufacturing technology of the product.

С давних времен панно служит важным дополнением в изысканном декоре. Декоративное панно, безусловно, притягивает к себе внимание. С помощью него можно выделить нужные акценты и добавить в декор гармоничную атмосферу.

Сейчас панно делают из различных материалов: бумага, плитка, цветы, металл, кожа, нитки, продукты питания, ракушки и т.д.. Выбор материала зависит от интерьера или от того с какой целью изготавливается элемент декора. Также в изготовлении панно не ограничиваются простой геометрической формой, такой как круг или квадрат, оно может быть модульным или фигурным [1].

Многие студенты и преподаватели большую часть своего времени проводят в стенах ВУЗа, поэтому, очень важным является эстетическое оформление интерьеров и экстерьеров, способствующих созданию позитивной атмосферы, желанию учиться и работать. Соответствующий

дизайн интерьера позволит придать внутреннему облику университета больше комфорта, повышение интереса к профессиональной деятельности. Декоративное панно, выполненное в соответствии с фирменным стилем университета, станет не только элементом декора, но и демонстрацией его возможностей (рисунок 1).

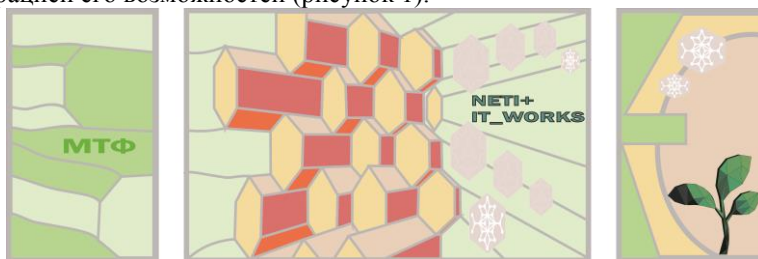


Рисунок 1.11 – Эскиз №4 – Модульное панно в стилистике факультета «Три компонента»

«Три компонента» - модульное панно, каждый модуль которого отличается различным содержанием, но все модули объединены темой, цветовым решением, композиционными приемами. В первом модуле представлены волны, несущие на себе название факультета «МТ», плавно перетекают в следующую картину. Во втором модуле изображена имитация сот, которые преобразуются в шестигранники с изображением шестеренок и кристаллической решетки. Третий модуль – это «механизм», запущенный волнами. Эта шестеренка оберегает росток, что должен вырасти. Почти все элементы панно выполнены с помощью лазерной резки по металлу. Росток изготовлен с помощью металлического каркаса, с выложенной мозаикой. Также, в качестве цветовой основы панно, используется графика на стене в пастельных тонах. В качестве цветового решения для декоративного панно взяты фирменные цвета вуза - слегка приглушенные зеленый и красный.

Литература:

1. Декоративное панно. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://design-homes.ru/idei-dlya-doma/panno-na-stenu>, свободный. Дата обращения: 10.10.2019г.

ПРОЕКТ ИНТЕРЬЕРНОЙ ПОДСТАВКИ ПОД БУТЫЛКУ

А.Р. Егорова, Ю.В. Веселова

**Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, ruvspace@gmail.com**

Данный проект направлен на разработку интерьерной подставки под бутылку. Такое изделие, кроме своего функционального назначения, может служить украшением интерьера. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия, обладающим и функциональными и эстетическими качествами.

This project is aimed at the development of an interior support for the bottle. Such a product, apart from its functional purpose, can serve as interior decoration. On the basis of the work carried out, a design project of the product has been created, possessing both functional and aesthetic qualities.

21-й век – эпоха неординарных идей даже для самых обыденных приспособлений. В современном мире ценятся предметы, сочетающие в себе эргономичность и интересный дизайн. Часто профессия дизайнера граничит с профессией инженера, дизайнеры трудятся над тем, чтобы придать каждой практически значимой детали изделия эстетический вид.

Издревле люди создавали для своего дома небольшие предметы декора, которые служили не только украшением интерьера, но и несли в себе функциональность. Одними из таких предметов были подставки под бутылки.

И хотя по внешний вид многих современных подставок для винных бутылок может быть весьма абстрактным, принцип их функционирования остался прежним с момента возникновения самого первого варианта. Еще во Франции были сформированы основы столового этикета, утверждающего, что вино нужно правильно хранить и подавать исключительно в горизонтальном положении.

Это легко объяснить: на этапе выдержки вина воздух не должен проникнуть внутрь бутылки, когда брожение уже произошло. Если же это и происходит, то напиток не только выдыхается, но и возникает риск порчи. Классические виды деревянных или корковых пробок имеют способность пропускать кислород, поэтому их необходимо покрывать жидкостью изнутри, что в случае с вином возможно только при горизонтальном положении винных бутылок.

Само собой, прогресс не стоит на месте и современные производители стали закупоривать вина пробками из пластмассы, достоинством которых является минимальная пропускная способность. Несмотря на время, бутылки элитных напитков поддерживают вековые традиции и

сохраняют не только внешнюю аутентичность, но и вкусовое сходство с оригиналом, чья история измеряется столетиями.

Первые варианты стойки для винных бутылок выступали в качестве обычных бытовых элементов, предметов мебели. Подставка выглядела как шифоньер с рядами ячеек, а их поверхность была размещена под углом, для того, чтобы бутылки вина имели нужное положение. Присутствие таких изделий в современном интерьере часто свидетельствует о компетентности и глубокой заинтересованности человека в вопросах, касающихся винного этикета.

Сейчас винные подставки не обязательно находятся в подвалах или погребах, - они украшают интерьер кухонь, столовых, приёмных комнат. Размер и дизайн изделий очень варьируется, поэтому для того чтобы выбрать подходящую подставку, стоит подумать о месте, в котором будет красоваться эта вещь.

Самыми распространенными материалами подставок чаще всего являются: дерево, металл и крепкий пластик. Дерево чаще всего используют для подставок в классическом исполнении. Такие подставки станут необычным дополнением для кухонь в стиле «кантри», «прованс» и даже «минимализм». Изготавливая подставки из металла, мастера зачастую вставляют элементы чеканки,ковки, литья.

Помимо материала, подставки могут отличаться по своему функционалу: одни предназначены исключительно для хранения винных бутылок, конструкция других включает в себя держатели или стойки для бокалов, льда, штопора и других «аксессуаров», дополняющих изысканный стиль дегустации вина.

Данный проект предполагал разработку винной подставки в виде кита, на спине которого будет располагаться бутылка. Основным материалом изделия является дерево, из которого будет выполнено основание, т.е. тело кита, в спинке которого будет сделана небольшая выемка и металлические крепления для фиксации бутылки. Подставка будет выполнена в небольшом размере, в соответствии с размерами стандартной бутылки для вина.

Подставка для вина – декоративное изделие, которое придаст колорит любому интерьеру, сделает его более оригинальным и неповторимым. В настоящее время существует большое количество вариантов таких изделий, тем не менее, все еще остается место для творчества дизайнера.

Литература:

1. Подставка для вина. Подставка: как она возникла и зачем нужна [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

<https://receptvina.ru/osnovi/podstavka-dlya-vina-1074.html/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 10.10.19).

2. Подставка под бутылки [Электронный ресурс].– Режим доступа: http://www.akitoza.ru/articles/podstavka_pod_butilki – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 10.10.19).

ДИЗАЙН-ПРОЕКТ КОФЕЙНОГО СТОЛИКА

М.В. Краснопеева, Ю.В. Веселова

**Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, krasnopreeva060400@gmail.com**

Цель проекта – разработать кофейный столик, служащий для формирования зоны отдыха, выполняющий декоративную функцию, и выступающий в качестве практического элемента. Иногда такой стол используют для организации небольшой столовой зоны, так как столик позволяет разместить на нем посуду и столовые приборы. Проведен анализ аналогов. На основе исследования были подобраны оптимальная форма и размеры столика, выбраны материалы и технология изготовления изделия.

The aim of the project is to develop a coffee table that serves to form a recreation area, performs a decorative function, and acts as a practical element. Sometimes such a table is used to organize a small dining area, as the table allows you to place dishes and Cutlery on it. The analysis of analogs is carried out. On the basis of the study, the optimal shape and size of the table were selected, the materials and technology of production of the product were selected.

Впервые журнальный столик появился в Европе в XVIII веке. Вначале такой столик использовался богачами, людьми высшего общества для приема гостей, подачи кофе или чая. Позже столики использовались как столы для журналов, книг, газет, и они перестали быть редкостью. Столики используются и сейчас для подачи напитков, за ними можно провести уютный вечер с гостями [1].

Журнальные столики раньше имели высоту семьдесят сантиметров. В дальнейшем они стали длиннее и ниже. Со временем они стали приобретать разные формы, стали использоваться как письменные столы, исполнены из различных материалов.

Такие столы есть практически в каждом доме, являясь декоративным элементом и исполняя множество функций. Журнальные столы можно изготовить из всевозможных материалов: дерева, ДСП, стекла, металла, пластмассы. Они могут быть с разными полочками, подставками, ящиками, на ножках, на колесиках. Ножки столов могут украшаться с помощью резьбы,ковки и т.д. Крышки могут быть разных форм, рельефными, ажурными и т.п.

В ходе анализа имеющихся на рынке моделей, было выявлено, что очень часто крышки делают стеклянными или деревянными с коваными ножками, или же крышки, похожие чем-то на короба из дерева с колесиками.

В данном проекте крышка кофейного столика выполнена в виде кофейного зерна из дерева и эпоксидной смолы. Ножки - из металлических профильных труб с квадратным сечением изготовлены методом гибки и сварки, а полочки, расположенные лесенкой, соединяющие две металлические ножки столика, изготовлены также как крышка, но прямоугольной формы.

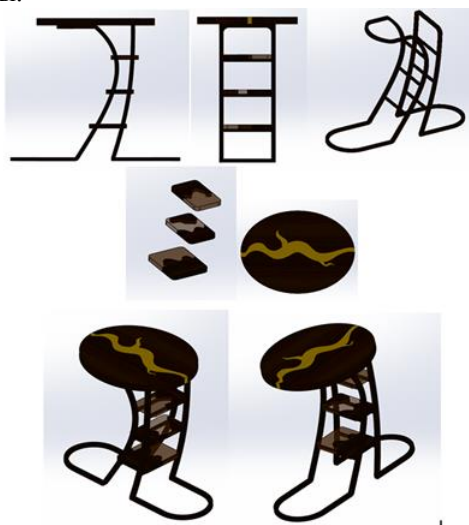


Рисунок 1 –3D модель кофейного столика

Для изготовления крышки столика берется древесина с различными повреждениями или без таковых. Для заливки в трещины используется эпоксидная смола. Эпоксидные смолы обладают устойчивостью к воздействию кислот, галогенов, щелочей. Отвержденные эпоксидные составы не выделяют летучие вещества и отличаются незначительной усадкой [2].

Итоговое изделие имеет красивый внешний вид, обладает интересным дизайном, который впишется практически в любой интерьер, и при этом будет обладать большой функциональностью.

Литература:

1. История появления журнального столика [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https:// http://pro-books.ru/node/17849](https://http://pro-books.ru/node/17849)– Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.09.2019).

2. Как сделать стол из эпоксидной смолы: особенности конструкции и изготовления [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://http://berkem.ru/stoly/kak-sdelat-stol-iz-epoksidnoj-smoly-osobennosti-konstrukcii-i-izgotovleniya/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.09.2019).

ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НАСТЕННОГО ЗЕРКАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ МОТИВОВ

С.И. Ноздрина, Ю.В. Веселова

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, nes.nsk.99@gmail.com**

В работе представлен результат разработки конструкции и дизайна настенного зеркала, с помощью стилизации природных мотивов. Прибор предназначен для применения в помещении, оформленном в данной стилистике. Был проведен анализ аналогов, их преимуществ и недостатков. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.

The paper presents the result of developing the construction and design of the wall mirror, using stylization of natural motifs. The device is intended for use in a room decorated in this style. An analysis was made of analogues, their advantages and disadvantages. Based on the work done, a product design project has been created.

Ученые считают, что возраст зеркал насчитывает уже более семи тысяч лет. Но если раньше тайну изготовления зеркал очень ревностно хранили, и позволить себе такой товар могли лишь немногие богачи, то сегодня возможность приобрести зеркало есть у каждого.

Зеркала уже давно перестали быть просто поверхностью с отражением. В наши дни они активно используются в качестве украшения интерьера. Сегодня можно встретить зеркала практически любых форм и из любых материалов. Их можно использовать как акцент интерьера или для расширения пространства.

Зеркала бывают различных видов. В зависимости от назначения, они могут быть плоские, сферические, купольные. По способу крепления выделяют настенные, потолочные, угловые и висячие зеркала. По видам: старые, с подсветкой, многочастные, факетные, фигурные, цветные, кривые.

Данный проект предполагал разработку настенного плоского зеркала с использованием природных мотивов. Современная сфера дизайна зеркал не ограничивает разработку проекта, предоставляя готовые решения. Актуальность применения природных мотивов заключается в стремлении людей быть ближе к природе даже в большом городе. К тому же, человек всегда черпал вдохновение из окружающего мира, и великая могущественная природа - главный источник новых идей.

Понятия природа включает в себя всё, что не создано человеком. Это могут быть всевозможные растения, водоемы, горы, животные. Природные мотивы не ограничены по цветовой гамме, они включают в себя весь спектр цветов.

При подборе зеркал следует учитывать расположение, размер, освещение, вес, прочность, утилитарность, эргономичность. И, без сомнения, эстетические качества зеркала. При разработке эскизов зеркала был использован прием стилизации. Было выбрано зеркало прямоугольной формы, размером приблизительно 500х650мм. Основание рамы выполнено из металла, в оформлении использованы натуральные сухоцветы, залитые эпоксидной смолой.

Технология изготовления корпуса включает в себя резку, пайку, клейку, а так же сверление.

Итоговое изделие в достаточной мере отвечает требованиям эргономики.

Литература:

1. Родословная вещей. История зеркала [Электронный ресурс] <http://www.publiclibrary.ru/readers/kaleidoskop/goods-zerkalo.htm>
2. Технология изготовления рам [Электронный ресурс] <https://studfile.net/preview/2180729/page:9/>
3. Заливка изделий прозрачной эпоксидной смолой – правила, подробное описание техники [Электронный ресурс] <https://kraska.guru/klej/smoly/prozrachnaya-epoksidnaya-smola.html>

ДИЗАЙН-ПРОЕКТ БРОШИ-КАМЕИ

А.А. Обращева, Ю.В. Веселова

**Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, nastya.obrasheva@mail.ru**

Данный проект направлен на разработку броши-камеи. В рамках проекта рассмотрены современные и исторические аналоги, выявлены их преимущества и недостатки. Изучена технология изготовления камеи. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.

This project is aimed at developing a cameo brooch. Within the framework of the project, modern and historical analogues are considered, their advantages and disadvantages are revealed. The technology of cameo manufacturing is studied. On the basis of this work, a design project of the product was created.

Камеи – гравированные камни с выпуклым изображением.

История искусства резьбы по камню, или глиптики, насчитывает несколько тысячелетий. Первыми камнерезными изделиями считаются печати и амулеты, выполненные в виде полых цилиндров из халцедона и покрытые символическими знаками и фигурами. Изготавливались такие цилиндры мастерами из древних государств Двуречья – Шумера, Вавилона и Ассирии. Первые фигурки из камня появились в Древнем Египте и представляли собой скарабеев [1].

Широкое распространение глиптики получила в античной Греции. Пика своего развития в древнем мире искусство резьбы по камню достигло в Древнем Риме [1].

В средние века в развитии глиптики наступает застой. Однако в эпоху Возрождения в Италии мастера вновь обращаются к этому искусству [1].

Сегодня глиптика распространена во всем мире. Основным сюжетом современных камеи являются женские портреты и, реже, античные мотивы. Отсутствие разнообразия сюжетов является главным недостатком представленной на современном рынке продукции.

Изготавливаются камеи в основном из агата, аметиста и яшмы, однако могут использоваться и другие камни. Важным условием для изготовления камеи является многослойность камня. Поэтому чаще всего используются агаты с плоскопараллельными полосами (главным образом – бразильские агаты) [1].

Данный проект предполагает разработку броши, состоящей из металлической основы с сеттингом и камеи, выполненной на сардониксе (ленточный агат с чередованием слоев с бурой подложкой). На камее изображена стрекоза.

Технология изготовления такой броши включает в себя литье основы из серебра, резку камеи и соединение этих двух элементов при помощи ювелирной закрепки. Брошь будет закрепляться на одежде булавкой с фиксатором, которая закрепляется на литой основе при помощи пайки.

В процессе разработки эскизов было решено отойти от традиционных для глиптики изображений женских профилей. Отличительной чертой разработанного изделия является нестандартный сюжет камеи – изящная рельефная стрекоза, выгодно выделяющаяся на камне за счет его многоцветной структуры. Такое изделие может служить акцентом в деловом или коктейльном образе и подходит женщинам всех возрастов.

Литература:

3. Шуман В. Мир камня: драгоценные и поделочные камни. В 2 т. Т.2. - М: Мир, 1986 – 264 с.

ПРОЕКТ ПОДСВЕЧНИКА «ЛАСТОЧКИНО ГНЕЗДО»

Е.В. Оганян, Ю.В. Веселова

**Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, elena.ogvit@gmail.com**

Проект посвящен разработке подсвечника. Представленный подсвечник может быть прекрасным подарком на свадьбу, годовщину свадьбы или юбилей. Произведен анализ аналогов, с оценкой их преимуществ и недостатков, а также подобрана эстетическая составляющая, материал и технология изготовления.

The project is dedicated to the development of a candlestick. The presented candlestick can be a wonderful gift for a wedding, wedding anniversary or anniversary. The analysis of analogues was carried out; taking into account their advantages and disadvantages; also the aesthetic component, material and manufacturing technology were selected.

В наши дни сложно представить современную квартиру без ювелирных изделий в интерьере. Неудивительно, ведь помимо мебели, именно они помогают создать уникальную атмосферу жилища и подчеркнуть образ жизни его хозяев. Также декоративные изделия зачастую несут в себе и эмоциональную составляющую – дарят нам приятные воспоминания о событиях, людях.

Более того, на протяжении многих столетий люди стремились украсить свой дом в соответствии с модой эпохи. Одним из таких изделий, пользующихся популярностью издавна, является подсвечник. Конечно, изначально он нес свое преимущественно функциональное предназначение – размещать источник света. Подсвечники известны нам еще со времен Древнего Египта. Впоследствии они модифицировались, усложнялись. Наиболее распространенным видом являлись канделябры.

С развитием и распространением электричества подсвечники несут не только свою функциональную и эстетическую составляющую, но и способствуют созданию особой «теплой» атмосферы в доме. Чаще всего они используются осенними и зимними вечерами, напоминая нам о том, что после тепла и холода обязательно придут солнечные светлые дни. А мерцающий огонек свечи оказывает еще и умиротворяющее действие.

В данном проекте был разработан подсвечник, который может украсить современный интерьер и, кроме того, его можно презентовать в

качестве подарка на свадьбу. Его разработка началась с поиска идеи в процессе эскизирования. Такое декоративное изделие должно быть нарядным и торжественным, при этом не вычурным. В результате создания эскизов, был выбран наиболее оптимальный, который получил название «Ласточкино гнездо». Он представляет собой декоративное изделие в виде двух веточек округлой формы, расположенных вертикально, на которых закреплены литые фигурки летящих навстречу друг другу пары ласточек. Основание подсвечника представляет собой округлую пластину, куда помещается ароматическая свеча.

В качестве материала выбрано серебро 925 пробы. Подсвечник из благородного металла всегда будет притягивать взгляд. Большим плюсом серебра является его высокая отражательная способность. Изделие отличается тонкостью и лаконичностью линий.

В качестве технологии изготовления выбрано литье по выплавляемым моделям. Такой способ помогает создать изделие даже с тонкими и сложными линиями, как на эскизе разработанного подсвечника. Сначала создается восковая (или из других материалов, имеющих невысокую температуру плавления) прототип-модель, точно повторяющая конфигурацию изделия. Модель покрывают огнеупорным составом, наносят кварцевую обсыпку. Каждый слой покрытия высушивают, затем нанесение повторяется до получения необходимой толщины. Далее модель выплавляется и получается оболочковая форма, в которую и будет заливаться металл (серебро). После отливки проводится обработка поверхности (шлифование и полирование).

Получившееся изделие полностью собирают при помощи пайки. Подсвечник станет превосходным подарком на свадьбу или юбилей и прекрасно впишется в интерьер современной квартиры.

Литература:

1. Технология конструкционных материалов: Учебник для студентов машиностроительных ВУЗов / А.М. Дальский, Т.М. Барсукова, Л.Н. Бухаркин и др.; Под общ. ред. А.М. Дальского. – 5-е изд., испр. – М. Машиностроение, 2003. – 511с.: ил..

2. Homemania [Электронный ресурс] // Подсвечники, канделябры, тапперты, браны, киндилы: от «времен Адамовых» до наших дней. URL: <https://journal.homemania.ru/article/podsveniki-kandeljabry-tapperty-brany-kindily-ot-v> (дата обращения: 20.10.2019).

3. Ювелириум [Электронный ресурс] // Физические и химические свойства драгоценного металла серебра. URL: <http://juvelirum.ru/spravochnik-po-dragotsennym->

metallam/serebro/fizicheskie-i-himicheskie-svoystva-serebra/ (дата обращения: 20.10.2019).

ПРОЕКТ ДРОВНИЦА «ROYAL FOREST»

М.С. Попова, Ю.В. Веселова

**Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, vivatmaripopins.ru@mail.ru**

В работе представлен результат разработки конструкции и дизайна дровницы, выполненного с помощьюковки. Изделие предназначено для хранения поленьев, которые используют при топке каминов и печей. Был проведен анализ аналогов, их преимуществ и недостатков. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия

The paper presents the result of the development of the design and design of the firewood made using forging. The product is intended for storage of logs, which are used in the fire of fireplaces and stoves. An analysis was made of analogues, their advantages and disadvantages. Based on the work done, a product design project was created.

Оформление пространства возле камина играет важную роль. Функция отопления не столь важна, как красота и уют, а также определенная респектабельность, которую придает наличие камина. Для дизайна пространства возле камина есть масса аксессуаров, принадлежностей. Одним из самых значимых, является дровница. Дровница или дровник – это небольшая конструкция (подставка), в которой хранится связка поленьев возле печки или камина, для поддержания огня.

Изначально, дровницы появились в виде углублений в стене из кирпича. Делались такие ниши возле камина и вмещали около трети куба древесины. Такие хранилища можно встретить в массе средневековых замков, например, в Польше или Англии.

Чуть позже появились кованые дровницы, с обилием завитков, или с фигурками охотничьих трофеев. Дровницы были очень красивые, но при малых размерах довольно тяжелы. Заполненные дровами, их тяжело было поднимать, переносить. Затем появились более простые плетеные корзины для дров, дровницы с дверцами в виде шкафа, или в виде чаши.

Часто материалом для дровницы служит негорючий материал – например, металл. Дровницу делают из чугуна, меди, стали, латуни, бронзы. Или из того же материала, что и сам камин (глина, кирпич). Редко создают деревянные, или кожаные дровницы.

Сейчас все прикаминные дровницы можно условно поделить на переносные и встроенные в камин, или интегрированные в соседнюю сте-

ну. Встроенные в камин дровницы, представляют собой нишу в самом очаге, обычно под топкой. Форма этого хранилища зависит от задумки мастера, - она может быть полукруглой, квадратной или прямоугольной. Такой вариант дровницы, экономит пространство в комнате. Дровница встроенная в стену сейчас редкость. Дело в том, что нужны толстые стены, иначе дрова просто вываливаются на пол. На такие дровницы иногда ставят дверцы.

Переносная поленница – самая распространенная. Она совмещает в себе красоту и функциональность. Легкость и мобильность аксессуара позволяет переносить дрова, не пачкаясь смолой и не «ловя» занозы. Переносные дровницы, как правило, меньше стационарных, предназначены для малого объема поленьев[1].

Данный проект предполагал разработку дровницы переносного типа, выполненной из металла. Металлические изделия отличаются надежностью и долговечностью. Очень популярны и актуальны сегодня кованые поленницы, так как они впишутся в любой интерьер. Встречаются очень оригинальные модели, которые порадуют любителей старины и винтажа. А для дачи или небольшого загородного дома подойдут варианты с узорами, или же минималистская дровница с высокими краями и полукруглой ручкой[2].

К дровницам предъявляется ряд требований: невоспламеняющиеся материалы, умеренный вес, эстетичность, утилитарность, прочность, удобная и беспрепятственная для складывания дров конструкция. При разработке эскизов поленницы были учтены особенности технологии изделия.

Технология изготовления дровницы включает в себя резку, сварку, ковку и гибку. Материалом для изделия была выбрана сталь, её чаще всего используют для ковки. Также, по окончанию изготовления дровницы необходимо произвести покраску в гамме тёмных цветов: чёрный, коричневый или охра, а затем патинирование в медном цвете[3].

Итоговое изделие вполне отвечает требованиям эргономики и эстетики. Кроме того, данная дровница сможет украсить интерьер любой прикаминной зоны, предбанника или веранды с печью.

Литература:

1. Дровница для камина. Краткий обзор [Электронный ресурс] <http://www.drovavoz.ru/drovnitsa-dlya-kamina.html/>
2. Рунге В.Ф. История дизайна, науки и техники – М.: Архитектура-С, 2006 – 368 с.
3. Мельников И.В. Художественная обработка металлов – Изд-во «Феникс» — 448 с.

ПРОЕКТ СЕРИИ ЛИТОЙ МИНАТЮРНОЙ СКУЛЬПТУРЫ

Д. Д. Седов, Ю.В. Веселова

Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, dimassedov30@gmail.com

Этот проект направлен на разработку серии скульптур малой формы по мотивам произведения Дж. Р. Р. Толкина «Властелин Колец». Результатом работы должна стать серия фигурок «Братства кольца», которые могут использоваться для настольных игр, либо собираться в виде коллекции.

This project is aimed at developing a series of sculpture of small forms based on J. R. R. Tolkien's The Lord Of The Rings. The result of the work should be a series of figures "Brotherhood of the ring", which can be used for Board games, or build a collection.

Скульптура малых форм – это один из видов искусства ваяния, подчиняющийся, однако, особым правилам. Даже при небольших размерах, она должна обладать монументальностью, целостностью образа, передавать весь замысел без необходимости увеличения изображения. Такие изделия могут производиться как в промышленных масштабах, так в качестве народно-художественного промысла. В них могут использоваться различные материалы, такие как керамика, металл, кость, камень, стекло или пластмасса[1]. Миниатюрные скульптуры персонажей представляет интерес, прежде всего, для ценителей литературного первоисточника и фильма. В наше время такой вид коллекционирования фигурок любимых персонажей все больше набирает популярность. Помимо этого, такую мелкую пластику можно использовать в качестве игровых фигур в различных настольных играх, в качестве обозначения определенных персонажей. Поэтому наиболее широкое распространение такой род скульптур малых форм получил в варгеймах – настольных играх, симулирующих боевые столкновения различных войск, количество фигурок в которых может превышать несколько сотен. Так как скульптура малых форм - прежде всего элемент эстетики, то независимо от размера, ее назначения и материала изготовления, важно, чтобы в ней был четко передан образ и характер персонажа, которого она олицетворяет, чтобы с первого взгляда персонаж был узнаваем. Когда проектируется такая модель важно, чтобы она соответствовала антуражу произведения, духу временного промежутка, в котором живет персонаж. Назначение также имеет значение: если это коллекционный предмет, то размер таких скульптур может достигать нескольких десятков сантиметров, они должны быть хорошо детализированы, должна быть передана текстура материалов, подобраны верные цветовые решения; если же это фигурка для настольной игры, то она должна быть компактной, чтобы было

удобно размещать ее на игровом поле, прорабатывать детали не имеет большого смысла, т.к. в силу размера, они будут незаметны, однако характерные черты все еще должны быть заметны.

Изготовление скульптуры малых форм происходит, в основном, техникой литья. При этом, существует широкий спектр материалов изготовления, что позволяет варьировать качество и цену конечного изделия. Наиболее удобным материалом является специальный пластик, т.к. его цена умеренная, при этом финальная обработка после литья наиболее комфортная. Помимо этого, для литья можно применять различные металлы, такие как олово, латунь или алюминий. В таком случае применяется литье по выплавляемым моделям, что обеспечивает высокое качество и детализацию конечного изделия[2].

Материалом для проектируемых изделий был выбран пластик, т.к. проект подразумевает разработку скульптур малых форм для настольных игр, и именно пластик обеспечит наиболее удачное сочетание качеств. Изделия представляют собой пластиковые фигурки персонажей известного произведения Дж.Р.Р.Толкина «Властелин колец» высотой 30 мм, на круглой подставке диаметром 20 мм. Литые фигурки могут быть впоследствии окрашены владельцем по его усмотрению. В данной серии представлены следующие персонажи так называемого «Братства кольца»: Арагорн – следопыт и опытный воин, Гэндальф – колдун в просторном одеянии и шляпе конусом и Фродо – полурослик (хоббит). Описание данных персонажей можно встретить на страницах произведений Толкина, а также в фильмах, снятых по этим произведениям. Скульптуры малых форм будут хорошо детализированы, статичны, каждая из них имеет подставку-основание для устойчивости.

Литература:

1. Скульптура [Электронный ресурс] // Википедия: свободная энциклопедия. – URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
2. Н. Бабурина. Скульптура малых форм. – М.: Советский художник, 1982. – 248 с.

СЕРЬГИ "НЕЖНОСТЬ"

В.С. Смердина, Ю.В. Веселова
Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск smerdinavaleria@gmail.com

Проект посвящен разработке серег. Представленные серьги могут быть прекрасным подарком на день рождения, 8 марта, годовщину свадьбы или от-

ношений или любой другой праздник. Произведен анализ аналогов, с оценкой их преимуществ и недостатков, а также подобрана эстетическая составляющая, материал и технология изготовления.

The project is dedicated to the development of earrings. The presented earrings can be a wonderful gift for a birthday, March 8, wedding or relationship anniversary or any other holiday. The analysis of analogues was carried out; taking into account their advantages and disadvantages; also the aesthetic component, material and manufacturing technology were selected.

В наши дни сложно представить современную девушку без ювелирных украшений, будь они из драгоценного металла или просто бижутерия. Неудивительно, ведь помимо одежды и макияжа, именно они помогают создать уникальный образ и подчеркнуть красоту хозяйки. Также ювелирные украшения зачастую несут в себе и эмоциональную составляющую – дарят нам приятные воспоминания о событиях, людях.

Более того, на протяжении многих столетий люди стремились украсить себя в соответствии с модой эпохи. Одними из таких изделий издавна являются серьги. Конечно, изначально серьги несли определенное смысловое предназначение – они являлись оберегами. Затем серьги стали обозначать принадлежность, статус, черты характера владельца – по ним можно было прочесть историю человека и его социальное положение. Точной даты создания ушных украшений, конечно же, нет. Но они существовали даже в первобытных племенах – серьги играли роль ритуальных и тотемных атрибутов и изготавливались из кости, дерева или камня. Впоследствии они модифицировались, усложнялись.

Освоив работы с металлами, люди стали делать потрясающие ювелирные изделия со сложными узорами, изготовленные плетением из золотых нитей, чеканкой, художественным литьем. Ювелирные украшения из драгоценных металлов украшались вставками из драгоценных и полудрагоценных камней, цветной эмалью. Мода на украшения меняется в соответствии с развитием культуры, технологий, открытием новых материалов.

В данном проекте были разработаны серьги, которые, не смотря на достаточно часто используемый мотив, являются оригинальным изделием. Разработка формы серег началась с поиска идеи в процессе создания ряда эскизов. Было решено создать серьги для повседневной носки, которые подойдут к любому костюму владелицы. Такое ювелирное изделие должно быть нарядным, но при этом не вычурным, рассчитанным на разную возрастную категорию. Основными концептами выбраны природные мотивы. Разработанные серьги представляют собой ювелирное изделие в форме листиков с капельками росы, роль которых выполняют прозрачные фианиты.

В качестве материала выбрано золото 585 пробы. Большим плюсом золота является его высокая отражательная способность. Изделие отличается тонкостью и изящностью линий, и выполнено в технике литья по выплавляемым моделям.

Такой способ помогает создать изделие с самым сложным переплетением линий, как на эскизе разработанных серег. Получившееся изделие полностью соответствует задуманному концепту. Серьги прекрасно подойдут и к праздничному и к деловому костюму современной девушки.

Литература:

4. Технология конструкционных материалов: Учебник для студентов машиностроительных ВУЗов / А.М. Дальский, Т.М. Барсукова, Л.Н. Бухаркин и др.; Под общ. ред. А.М. Дальского. – 5-е изд., испр. – М. Машиностроение, 2003. – 511с.: ил..

5. Веселова Ю. В. Дизайн ювелирных украшений. Проектирование. Материалы. Способы декоративной обработки : учеб. пособие / Ю. В. Веселова. - Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2016. - 120 с.

6. Ювелириум [Электронный ресурс] // Свойства золота – физические и химические. URL: <http://juvelirum.ru/spravochnik-po-dragotsennym-metallam/zoloto/svoystva-zolota/> (дата обращения: 20.10.2019).

РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА ШАХМАТНОГО НАБОРА ДЛЯ СЛАБОВИДЯЩИХ И НЕЗРЯЧИХ ЛЮДЕЙ

И.Е. Соснин, Ю.В. Веселова

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, sosnin.98@mail.ru**

В последние годы в России повсеместно реализуется программа «Доступная среда», направленная на повышение качества жизни и комфорта людей с ограниченными возможностями, а также облегчение доступа к различным товарам и услугам.

Комфортное проведение досуга является неотъемлемой составляющей полноценной и счастливой жизни. При этом люди с ограниченными возможностями, в частности незрячие и слабовидящие, вообще не имеют доступа ко многим способам проведения досуга, или же этот доступ значительно затруднён. Это касается, в том числе, и игры в шахматы, так как для неё нужно различать клетки поля, типы и цвета фигур, а также их взаимное расположение.

Данная работа направлена на разработку дизайна шахматной доски и прилагающихся к ней фигур, учитывающих особенности незрячих и слабовидящих людей.

In recent years, the "Accessible environment" program has been widely implemented in Russia, aimed at improving the quality of life and comfort of people with disabilities, as well as facilitating access to various goods and services for them.

Comfortable leisure is an integral part of a full and happy life. At the same time, people with disabilities, in particular the blind and visually impaired, do not have access to many leisure activities at all, or this access is much more difficult. This also applies to the game of chess, since it needs to distinguish between the cells of the field, the types and colors of the figures, as well as their mutual location.

This work is aimed at developing the design of the chessboard and its accompanying figures, taking into account the characteristics of blind and visually impaired people.

Основными требованиями к конструкции доски являются: возможность, не устанавливая визуальный контакт, различать чёрные и белые клетки и фигуры, быстро определять положение фигур на поле и ставить их точно на клетки.

Различие чёрных и белых клеток обеспечивается благодаря их различной высоте, как показано на рисунке 1, также на нём представлены отверстия, обеспечивающие устойчивость и однозначное расположение фигур на клетке. Идентификация цвета фигур осуществляется по насечкам на подставках: у одного цвета они есть, у другого соответственно нет.



Рисунок 1 – возможная конструкция шахмат для незрячих

Приведённая на рисунке конструкция является наиболее распространённой на данный момент, отвечая большинству предъявляемых требований, однако остаётся нерешённым вопрос с быстрым определением положения фигуры на поле. Игрокам приходится вручную счи-

тать, на сколько клеток по горизонтали и по вертикали от края поля они продвинули фигуру.

Для решения этой проблемы предлагается нанести непосредственно на каждую клетку её буквенное и числовое обозначение шрифтом Брайля. На рисунке 2 приведён пример расположения номера клетки на ней самой с учётом нахождения на ней фигуры.

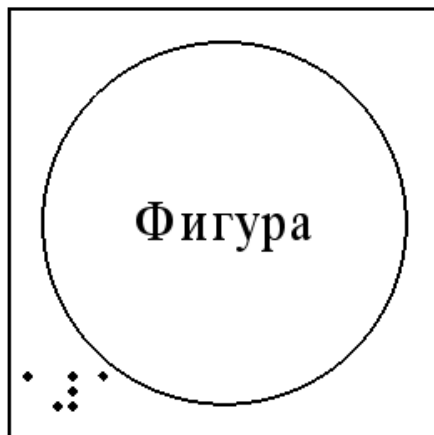


Рисунок 2 – клетка поля A1, обозначенная шрифтом Брайля

Сама конструкция может быть изготовлена из различных материалов и разными методами, в зависимости от серийности производства. Нанесение шрифта Брайля осуществляется с помощью многослойного лакокрасочного покрытия. Либо выполнить шрифт Брайля способом всечки металла в деревянную поверхность доски.

Литература:

1. Дальский А. М. Технология конструкционных материалов : Учебник для машиностроит. спец. вузов / А. М. Дальский, Т. М. Барсукова, Л. Н. Бухаркин и др.; Под общ. ред. А. М. Дальского. - М., 1993. - 447с. : ил.
2. http://ads-3d.ru/blog/nanesenie_shriftov_brajlja/2018-06-14-24 [Дата обращения 08.11.2019]

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЯ «СВЕТОДИОДНАЯ МУЛЬТИМЕДИЙНАЯ СИСТЕМА»

И.Е. Соснин, Н.Д. Корнеев, Д.С. Терентьев
Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, sosnin.98@mail.ru

На сегодняшний день на рынке доступна различная бытовая техника и электроника, направленная на удовлетворение ежедневных потребностей человека и решение определенных задач. В быту широко используется - телевизор, аудио-проигрыватель, светильник, настольная лампа, часы, вентилятор. Эти устройства имеют ограниченную функциональность и являются стационарными.

Данный проект направлен на разработку конструкции и изготовление портативного многофункционального устройства. Основным назначением изделия является воспроизведение аудио-, видео- и графических файлов, светодиодная подсветка

Currently, various appliances and electronics are available on the market, satisfying daily needs and solving certain problems. In ordinary parlance, TV, audio players, table lamps, clocks, fans are widely used. However, these devices are typically immovable and have limited functionality.

This project is aimed to the design engineering and manufacturing a portable multifunctional device. The primary functions of this device are playing audio, video and graphic files and LED backlighting.

Светодиодная мультимедийная система – многофункциональное устройство, предназначенное для воспроизведения аудио-, видео- и графических файлов. Проигрывание аудио- и видеофайлов может осуществляться одновременно со светодиодной подсветкой.

Проектирование изделия осуществляли в программном комплексе SolidWorks 2018. Дизайн конструкции изделия выполнен в космической тематике. Трехмерная модель изделия разработана с учетом технических требований, обеспечивающих: технологичность механической обработки и сборки деталей, свободное размещение электронных компонентов внутри корпуса.

Конструкция изделия показана на рис. 1, а. Корпусные детали были изготовлены на токарных и фрезерных обрабатывающих центрах компании DMG Mori (Германия). В качестве заготовок для механической обработки использовали круглый и листовой прокат из деформируемого алюминиевого сплава Д16Т.

Поверхности корпусных деталей после механической обработки были покрыты белой полимерной краской. Соединение деталей друг с другом в процессе сборки изделия осуществлялось с помощью стандартных

метрических крепежных деталей, изготовленных из нержавеющей стали.

Внешний вид светодиодной мультимедийной системы показан на рис. 2, б. Габаритные размеры изделия составили: 23,5 см ширина, 23,5 см длина, 37,5 см высота. Конструкция изделия позволяет регулировать положение тарелки и вентилятора в процессе эксплуатации.

Внутри корпуса изделия встроены различные мультимедийные и светодиодные устройства. Проектор, стереоколонки, МР3-плеер и цифровые часы размещены в нижней части корпуса изделия. Вентилятор с подсветкой, RGB-ленты, лампа, хрустальный шар установлены в верхней части корпуса.

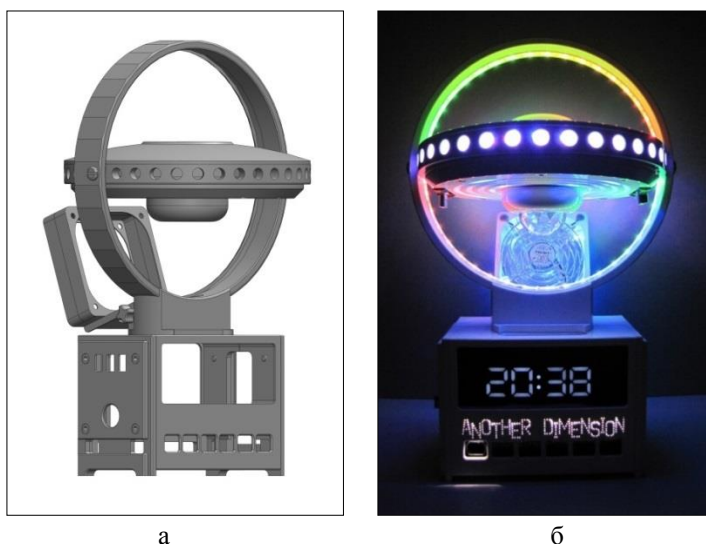


Рис. 1 – Светодиодная мультимедийная система: а – конструкция, разработанная в SolidWorks 2018, б – внешний вид готового изделия

Светодиодная мультимедийная система снабжена автономными литий-полимерными аккумуляторами и может работать без подзарядки в течение 2-3 часов. Встроенные аккумуляторы позволяют осуществлять зарядку внешних подключенных устройств.

Управление светодиодными и мультимедийными устройствами осуществляется по технологии Bluetooth. Через специальные приложения, установленные на смартфоне, регулируется яркость, изменяется цвет и режим подсветки RGB-лент. Беспроводное подключение смартфона к стереоколонкам или проектору позволяет воспроизводить аудио-, видео- и графические файлы.

Компактные размеры и возможность автономной работы позволяют легко перемещать и транспортировать светодиодную мультимедийную систему и активно использовать её для проведения досуга, связанного с отдыхом и развлечениями.

Литература:

1. Обработка деталей на станках с ЧПУ : учеб. пособие / Е.Э. Фельдштейн, М.А. Корниевич. – 3-е изд., доп. – Минск : Новое знание, 2008. – 299 с.
2. Обработка металлов резанием на токарных станках с ЧПУ. Ч. 1 : учеб. – метод. пособие / Д. С. Терентьев, И. С. Лаптев, А. А. Разумаков. – Изд-во НГТУ, 2015. – 44 с.

ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ВИТРАЖНОЙ ЛЮСТРЫ

В.А. Тупикова, Ю.В. Веселова

**Новосибирский Государственный Технический Университет,
г. Новосибирск, viktoriat99@mail.ru**

Данный проект направлен на разработку витражной люстры, служащей как для декора комнаты, так и освещения помещения. Проведен анализ аналогов, рассмотрены их преимущества и недостатки. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.

This project is aimed at the development of a stained glass chandelier, serving both for the decor of the room and the lighting of the room. The analysis of analogs is carried out, their advantages and disadvantages are considered. On the basis of this work, was created a design project of the product.

В изделии будет использована технология витража «Тиффани». Когда были созданы первые витражи, сказать трудно. Во всяком случае, нет основания утверждать, что они появились вскоре после изобретения стекла. По одной версии, известно только, что мозаика из небольших пластинок цветного стекла была обнаружена в древнем Риме времен империи (первое столетие до н. э. начало н. э.) и в храмах первых христиан.

Благодаря соединению света и красок витражи очень привлекательны. Богатство видов витражей, широчайшая сфера их применения в интерьере, эстетическая ценность - все это предпосылки популярности изделий из цветного стекла. Это априори эксклюзив, уникальное творческое произведение, не бездушная машинная штамповка, а элемент авторского видения мира. Возможно, эстетов влечет игра красок цветного стекла и блики света, словно заблудившегося в бесконечной глу-

бине полупрозрачной перспективы. А может это какие-то отголоски детства, наивного чувственного восприятия действительности, когда разноцветные солнечные блики будили в душе ожидание праздника. Искать обоснование актуальности витража можно долго, но плоскость этих поисков сугубо субъективна, так как каждый из нас увидит в витражах какую-то свою, уникальную грань их привлекательности.

Практичность - еще одна характеристика, которую нельзя оставить без внимания. Современные хозяйки очень ценят изделия, способные долго сохранять великолепие при минимуме ухода. Почти все витражи неприхотливы, и уход за ними не более сложен, чем периодическое очищение обычного оконного стекла. Конечно, стоит сказать и о статусном самовыражении, которое может проявляться в атрибутике интерьера. И витражи здесь - одно из ярчайших средств. Общеизвестно, что цены витражей, даже при демократичной политике мастерской, доступны не каждому. И украшение дома витражом - это некое приобщение к определенному кругу с ореолом избранности..

Необычайной красоты люстры по оригинальной технологии «Тиффани» появились на рубеже 19 и 20 века и стали яркими представителями стиля модерн. Эти люстры разработал Чарльз Луис Тиффани. Каждая модель уникальна и по-своему красива. Традиционная витражная техника предполагает нанесение цветных кусочков на базовую поверхность, люстры «Тиффани» изготавливаются путем спайки кусочков тонким металлическим каркасом.

Популярные изделия в стиле «Тиффани» успешно сочетают аристократизм прошлых веков и высокое качество современных технологий. Характерные черты осветительных приборов: продолжительный период эксплуатации; неординарность стиля; насыщенность красок; возможность использовать в интерьерах помещений с различным функциональным назначением.

Основные этапы технологии Тиффани выглядят следующим образом:

- рисуется эскиз будущей композиции в натуральную величину;
- эскиз разбивается на фрагменты;
- из стекла вырезаются детали витража;
- полученные сегменты обтачиваются на специальном станке до нужной формы и размеров;
- каждый элемент витража оборачивается клейкой медной лентой;
- подготовленные детали спаиваются между собой.

Актуальность витражной люстры определяется следующими характеристиками:

- великолепные декоративные качества;
- эксклюзивность;
- универсальность стилового и художественного воплощения;
- стойкость цветов, которые не поддаются выгоранию;
- многолетнее соответствие модным трендам.

Плафон люстры будет обвивать обруч из дерева, закрепленный с помощью анкерных болтов с кольцами, и медная сетка с заклепками. Люстра будет крепиться к потолку арматурой (цепью) на карабинах. Покрывать ее будет бронзовая краска, для придания эстетического облика.

Литература:

1. Технология Тиффани [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://artultra.ru/vitrazhi/vidy-vitrazhey/vitrazhi-tiffani/tehnika-tiffani/tehnologiya-tiffani/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.09.2019).
2. Витражные люстры [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://vitrazh1.ru/vitrazhnye-lyustry.html/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.09.2019).

ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ДОМАШНЕГО ФОНТАНА «DRAGON»

Е.М. Шаймуратова, Ю.В. Веселова

**Новосибирский Государственный Технический Университет,
г.Новосибирск, Volshebnica.1999@gmail.com**

Данный проект направлен на разработку домашнего фонтана, который бы выгодно подчеркивал статус владельца и был удобен в использовании. Проведен анализ аналогов, рассмотрены их преимущества и недостатки. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.

This project is aimed at developing a home fountain that would favorably emphasize the status of the owner and was convenient to use. An analysis of the analogue is made; its advantages and disadvantages are observed. Based on the work done, a product design project is created.

Фонтаны на протяжении всей истории человечества являлись неотъемлемой частью жизни цивилизованного общества. Заглянем вглубь истории: самые первые фонтаны возникли еще в Древнем Египте. Изначально они использовались не столько для красоты, сколько для полива выращиваемых культур и декоративных растений. Подобные источники так же были известны в Персии и Месопотамии.

Чарующая красота текущей воды, воплощенная в фонтане, получила расцвет в эпоху Возрождения. Фонтаны стали играть весомую архитектурную роль. При строительстве любой городской площади считалось необходимым поставить в ее центре богато украшенный источник [1].

В современном мире фонтаны также являются неотъемлемой частью городской среды. Однако прогресс не стоит на месте, и теперь любой человек может наслаждаться этой красотой, не выходя из дома. В последние годы на потребительском рынке стали появляться фонтаны для дома, которые пользуются большой популярностью, ведь это недорого, очень оригинально и даже полезно. Пропитанный влагой воздух, создает в доме ощущения комфорта, благотворно влияет на самочувствие хозяев и на состояние мебели, не позволяет дереву рассохнуться. Кроме увлажнения воздуха домашний фонтан также положительно влияет и на психологическое состояние человека, расслабляет и успокаивает нервную систему.

Разновидностей фонтанов для дома существует огромное множество: от самых маленьких (настольных фонтанов) до самых больших (домашних водопадов). Внимательно изучив потребительский рынок, было отмечено, что большая часть таких фонтанов имеет очень простую форму, эстетический критерий здесь сильно уступает функциональности. Достоинством этих изделий можно считать только достаточно низкую стоимость. Поэтому актуальным было разработать фонтан с более интересным дизайном, способным украсить интерьер любого дома [2].

Были разработаны эскизы будущего фонтана. Центром композиции оптимального эскиза стал литой металлический дракон. В последнее время этот мифический персонаж становится все более популярным: его образ используют в играх, кинематографе, текстиле и т.д. Древние драконы – существа, которых уважали и воспевали, чья роль в развитии человеческой цивилизации была однозначно положительной. Это мудрецы, законодатели, наставники правителей. Дракон олицетворяет начало нового, а также благополучие и богатство. Именно поэтому символ Дракона является символом процветания и непрекращающегося успеха.

Проектируемый фонтан будет иметь габариты: 35х40х50 см. Фонтан имитирует горный водопад, выполненный из натурального камня. На вершине горы располагается мифологический дракон. Он будет выполнен из нейзильбера при помощи технологии литья по выплавляемым моделям. Эта технология позволит наиболее точно отразить черты изделия. Такой мини фонтан может украсить стол, тумбочку и даже подоконник. Места для него требуется совсем немного. Для создания фонтана используется насос (помпа) маленькой мощности. В качестве осно-

вы берется большая чаша, в нее помещаются насос, шланг, а потом все декоративные элементы. Концепция фонтана - каскад.

Литература:

1. История фонтанов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.vodafone-premium.ru/articles/istorija_fontanov/ – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.09.2019).

2. Комнатные фонтаны [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://egidius.ru/katalog/podarki-i-suveniry/fontany/nastolnye-fontany/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 27.09.2019).

СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ

**ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ,
ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

В.А. Веснин, В.П. Гилета

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, vesnin.2015@corp.nstu.ru**

В данной статье рассматриваются различные методы повышения триботехнических свойств титановых сплавов, что позволит существенно расширить область их применения. Одним из эффективных решений указанной проблемы является формирование на деталях из титановых сплавов высокопрочных поверхностных слоев с высокой износостойкостью. В статье представлены такие способы формирования антифрикционных поверхностных слоев как лазерная и электронно-лучевая наплавка, оксидирование, напыление детонационное и ионно-плазменное.

This article discusses various methods of improving the tribotechnical properties of titanium alloys, which will significantly expand the scope of their application. One of the effective solutions to this problem is the formation of high-strength surface layers with high wear resistance on titanium alloy parts. The article presents such methods of formation of antifriction surface layers as laser and electron-beam surfacing, oxidation, detonation and ion-plasma sputtering.

Производство ряда деталей и конструкций машин ответственного назначения невозможно без использования титана и сплавов на его основе. Наиболее широко титановые сплавы применяются в медицине, химической промышленности, космонавтике, авиа- и судостроении, так как титан обладает комплексом уникальных свойств, таких как высокая удельная прочность, высокая коррозионная стойкость во многих агрессивных средах, малая плотность. Однако одним из существенных недостатков титана является низкий уровень антифрикционных и триботехнических свойств [1], обусловленных низкой твердостью и склонностью титана к схватыванию при работе в узлах трения. Это ограничивает возможность их применения для изготовления деталей, работающих в условиях трения и износа.

Многие специалисты ставили задачу по разработке эффективной смазки деталей из титана, обеспечивающей снижение коэффициента трения и повышение сопротивления схватыванию. Однако, ни один из предложенных материалов не является универсальным и не гарантирует отсутствие схватывания в узлах трения.

Таким образом, актуальной научной задачей, имеющей важное прикладное значение, является разработка методов повышения триботехнических свойств титана и его сплавов, что позволит существенно расширить область их применения.

Все методы упрочнения металлических материалов условно могут быть разделены на две группы: объемные и поверхностные [2]. К методам объемного упрочнения относятся термическая обработка, прокатка, методы интенсивной пластической деформации. Объемные методы не приводят к существенному изменению износостойкости титановых сплавов. Поэтому, одним из эффективных решений указанной проблемы является формирование на деталях из титановых сплавов высокопрочных поверхностных слоев с высокой износостойкостью.

Лазерная наплавка обеспечивает получение покрытий, характеризующихся различной степенью разбавления наплавляемых материалов основным металлом [3]. Возникающая при наплавке металлическая связь способствует высокому уровню адгезионных свойств покрытий. Их качество и толщина в значительной степени зависят от параметров лазерной обработки, состава и размера частиц наплавочной смеси, а также от состава и свойств матричного материала. Недостатком метода является высокая отражательная способность металлов, что приводит к уменьшению толщины упрочняемых слоев и к снижению производительности лазерной наплавки.

В работе [4] для улучшения износостойкости титана в условиях сухого трения скольжения при контакте с керамикой была использована технология лазерной наплавки графита. Толщина графитового слоя составляла 18-22 мкм. Испытания наплавленных материалов проводились в условиях сухого трения скольжения. Авторы показали, что включения карбида титана и графита, присутствующие в расплавленной зоне, улучшают трибологические свойства титана. Графит при трении выступает в качестве твердой смазки.

Электронно-лучевая наплавка бывает вакуумная и вневакуумная. Использование вакуумных камер значительно удорожает и усложняет процессы обработки крупногабаритных деталей. Кроме этого, при обработке некоторых материалов могут выделяться пары металлов, негативно влияющие на технологическое оборудование. Поэтому вневакуумная электронно-лучевая наплавка является более перспективной [3].

В работе [5] было показано, что в процессе вневакуумной электронно-лучевой обработки легирующие элементы полностью растворяются и при кристаллизации образуют неравновесную

заэвтектическую или эвтектическую структуру, состоящую из первичных кристаллов и эвтектики на основе TiC, TiB или TiN. Твердость полученных покрытий в 2 раза превышает твердость основного металла и снижается в направлении от поверхности вглубь материала. Максимальной износостойкостью обладают покрытия, упрочненные карбидом и силицидом титана. Далее по уровню износостойкости следуют покрытия, полученные при наплавке порошков боридов и нитрида титана. Авторами было показано, что уровень износостойкости покрытий в значительной степени зависит от объемной доли присутствующих в них высокопрочных включений.

В работе [6] были рассмотрены такие методы повышения износостойкости титанового сплава BT23M как оксидирование, напыление детонационное и ионно-плазменное. Анодное оксидирование в импульсном режиме повышает твердость поверхности, предотвращает контактную коррозию и способствует удержанию смазки. Данное покрытие не снижает чистоту поверхности и не оказывает неблагоприятного влияния на механические свойства титанового сплава. В данной работе анодно-оксидное покрытие толщиной 18-20 мкм наносили в импульсном режиме в течении 1 часа, при этом максимальное напряжение достигало 200 В. Относительно низкая износостойкость получившегося анодно-оксидного покрытия связана с его пористостью, которая возрастает с увеличением толщины покрытия. Очевидно для повышения износостойкости следует несколько снизить толщину покрытия.

Метод ионно-плазменного напыления используют для поверхностного упрочнения деталей, работающих в условиях контактных взаимодействий при повышенных температурах. Высокая и регулируемая в широких пределах энергия наносимых частиц позволяет получать покрытия из различных материалов с высокой адгезией к основе. Покрытие TiN, полученное на ионно-плазменной установке МАП-3, имеет толщину 10 мкм и величину линейного износа ≤ 1 мкм [6]. Данное покрытие характеризуется высокой твердостью (2500 HV₅₀), низким значением шероховатости (Ra < 1 мкм), высокими инертностью соединения и значением адгезионной прочности к подложке (>100 МПа). Недостатком данного метода является технологическое ограничение по размеру обрабатываемой детали, так как процесс протекает в вакуумных камерах.

Детонационное напыление представляет собой разновидность газотермического напыления. Один цикл напыления позволяет наносить покрытия толщиной не более 5-6 мкм. Детонационное напыление предназначено для получения твердых покрытий на базе

высокотемпературных соединений: карбидов, содержащих небольшие количества металлических связующих, различных оксидов и их смесей. В данной работе [6] напыление покрытия WC-Co осуществлялось на установке CCDS2000. Покрытие WC-Co толщиной 80-100 мкм имеет величину линейного износа ≤ 1 мкм. Твердость покрытия составляет 1400 HV₅₀. Повышение износостойкости покрытия WC-Co достигается путем формирования оптимальной структуры покрытия: мягкая матрица из Co и твердые включения из карбида вольфрама. Недостатком металлокерамического покрытия WC-Co является необходимость механической обработки изделия после нанесения покрытия, так как после нанесения величина шероховатости составляет Ra = 2,5-6,3 мкм, что приводит к повышенному износу, по сравнению с гладкой (Ra < 1 мкм) поверхностью.

При выборе метода повышения износостойкости деталей из титановых сплавов необходимо учитывать прочность сцепления покрытия с поверхностью, технологичность метода, его влияние на изменение размеров деталей. Не смотря на большое число научных публикаций в области повышения износостойкости титановых сплавов не один из методов широкого применения в промышленности не нашел. Но однозначно получение антифрикционных покрытий из других материалов является перспективным способом создания износостойкого титанового сплава.

Литература:

1. Белов С. П. Металловедение титана и его сплавов / С. П. Белов, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов; под ред. С.Г. Глазунова. - Москва: Металлургия, 1992. - 352 с.
2. Конструктивная прочность композиции основной металл-покрытие / Л.И. Тушинский, А.В. Плохов, А.А. Столбов, В.И. Синдеев. - Новосибирск: Наука. Сибирская фирма РАН, 1996. - 269 с.
3. Тополянский П.А. Прогрессивные технологии нанесения покрытий -наплавка, напыление, осаждение / П.А. Тополянский, А.П. Тополянский // Технология обработки поверхности. - 2011. - № 4 (73). - С. 63 - 68.
4. Courant B. Surface treatment of titanium by laser irradiation to improve resistance to dry-sliding friction / B. Courant, J.J. Hantzpergue, S. Benayoun // Wear. - 1999. - Vol. 236, iss. 1. - P. 39 - 46.
5. Oh J. C. Correlation of microstructure with hardness and fracture properties of (TiC,SiC)/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation [Text]/J. C. Oh, S. Lee// Surf. Coat. Technol. -2004. -Vol. 179. - P. 340-348.

6. Различные методы повышения износостойкости титановых сплавов и сравнительный анализ их эффективности применительно к титановому сплаву ВТ23М / С.В. Путырский, А.А. Арисланов, Н.И. Артеменко, А.Л. Яковлев // Авиационные материалы и технологии. - 2018. - №1. - С. 19-24.

ФОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДЕТАЛИ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

В.В. Гарбузов, В.П. Гилета

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, garbuzov.2015@corp.nstu.ru**

В статье рассматриваются методы ультразвуковой обработки. Ультразвуковая обработка наиболее перспективный метод формирования качества поверхностного слоя. Существуют две основных схемы для ультразвукового упрочнения: схема, при которой упрочнение производится свободными шарами и использовании волновода в виде стаканов, а также схема, при которой индентор закреплен на волноводе, совершающем продольные колебания. Во втором случае индентор может быть жестко закреплен или не закреплен вовсе, что сказывается на параметрах формируемого поверхностного слоя.

The article deals with methods of ultrasonic processing. Ultrasonic treatment is the most promising method of surface layer quality formation. There are two main schemes for ultrasonic hardening: a scheme in which the hardening is performed by free balls and the use of waveguide in the form of hollow metal cylinder, as well as a scheme in which the indenter is fixed on the waveguide, which transmits longitudinal vibrations. In the second case, the indenter may be rigidly fixed or not fixed at all, which affects the parameters of the formed surface layer.

Повышение срока службы и работоспособности узлов машин производится путем увеличения твердости, износостойкости и контактной выносливости поверхностного слоя.

От качества поверхностного слоя зависят характеристики внешнего трения и износа, коррозия, развитие усталостных явлений, возникновения шумов, КПД машин и другие параметры, и характеристики машин. Поэтому качество поверхностного слоя является одним из наиболее важных факторов, определяющих надежность и работоспособность ответственных деталей и механизма в целом.

Для улучшения качества поверхностного слоя, как самостоятельно, так и после некоторых способов резания применяется обработка поверхностно пластическим деформированием.

Поверхностно пластическое деформирование – обработка давлением при которой деформируется только поверхностный слой. При ППД дефекты поверхностного слоя, образованные на предшествующих операциях резания, особенно при шлифовании, в значительной мере ликвидируются, слой упрочняется в нем создаются сжимающие остаточные напряжения, долговечность детали возрастает. Во время пластического деформирования зерна металла смещаются относительно друг друга, частично дробятся. Кристаллическая решетка зерен искажается, изменяется картина дислокаций, в поверхностном слое образуется запас свободной энергии. При этом изменяются такие свойства материала как усталостная прочность, пределы текучести и прочности, сопротивляемость изнашиванию.

Методы ППД делятся на статические и ударные. Статический метод осуществляется при статическом контакте деформируемого материала с инструментом. Инструмент действует на обрабатываемую поверхность с постоянной силой P , происходит плавное перемещение очага воздействия инструмента на деталь, который последовательно проводит всю поверхность, подлежащую обработке.

Статические методы пластического деформирования из-за относительно малых давлений и скоростей деформации не позволяют в полной мере использовать способность металла к упрочнению.

Чтобы в большей степени задействовать резерв повышения прочности металла заменяют статические методы на ударные.

Ударный метод ППД характеризуется множественным воздействием на всю обрабатываемую поверхность или ее часть, при этом сила воздействия P в каждом цикле меняется от нуля или какого-либо минимального значения до максимума. В случае местного воздействия область деформирования, как и в статическом методе, последовательно и равномерно проходит всю обрабатываемую поверхность.

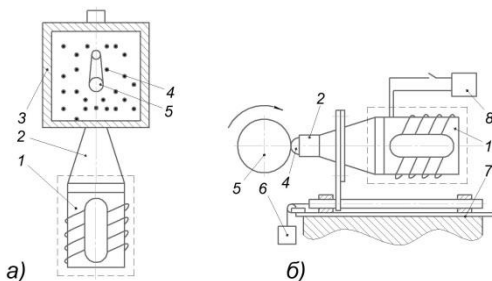
Наиболее перспективным ударным методом является упрочняюще-чистовая обработка ультразвуковым инструментом.

Ультразвуковая обработка (УЗО) – представляет собой прогрессивную технологию отделочно-упрочняющей обработки металлов давлением, которая позволяет заменить классические статические методы ППД (выглаживание, накатывание). УЗО отличается от статических методов поверхностно пластического деформирования сообщением деформирующему инструменту ультразвуковых колебаний с частотой 18-66 кГц и амплитуды

колебаний 15-60 мкм. Это приводит к возникновению периодического ударного воздействия индентора на обрабатываемую поверхность [1].

Ультразвуковая обработка сегодня имеет две разновидности, в первом случае упрочнение производится свободными шарами при использовании волновода в виде стаканов, а во втором упрочнение производится индентором закрепленным на волноводе, который совершает продольные колебания.

Первый метод основан на придании загруженным телам (полимерные шарики; стальная или чугунная дробь; металлическая сечка из проволоки; гранулы из алюминиевых и цветных сплавов), находящимся в замкнутом пространстве, механической энергии от колеблющейся поверхности волновода. Получив энергию, тела хаотично движутся, ударяясь об обрабатываемую поверхность тем самым упрочняя ее. Данный метод (рис. 1, а) похож на метод виброударной обработки. Обрабатываемую деталь 5 помещают в волновод (стакан) 3, в котором находятся рабочие тела 4. Придание механической энергии шарам происходит за счет ультразвукового преобразователя 1, концентратора 2 и волновода (стакана) 3. Основными параметрами процесса является интенсивность ультразвукового поля, размеры и количество рабочих тел.



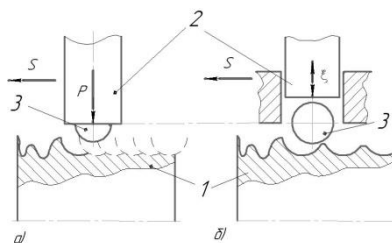
1 – преобразователь; 2 – волновод-концентратор; 3 – волновод (стакан); 4 – загруженные тела, индентор; 5 – обрабатываемая деталь; 6 – груз; 7 – направляющие; 8 – ультразвуковой генератор

Рисунок 1 – Поверхностное пластическое деформирование с применением ультразвуковых колебаний, а – упрочнение свободными телами, б – упрочнение, при котором индентор закреплен на волноводе

При втором методе (рис. 1, б) рабочий инструмент 4 под действие статистической и ударной силы, формирующийся с помощью колебательной системы, состоящей из магнитострикционного или пьезокерамического преобразователя 1 и концентратора 2, совершает

пластическое деформирование поверхностного слоя детали 5. Создание статического усилия $P_{ст}$ осуществляется с помощью пружины или груза 6. При этом волноводная система свободно перемещается по направляющим 7 и поджимается к обрабатываемой детали 5.

Второй метод обработки имеет две основные разновидности: упрочнение с закрепленным (рис. 2, а) и соответственно не закрепленным (рис. 2, б) индентором. Первый случай достаточно распространен и соответственно хорошо изучен, экспериментальные данные показали [2], что при обработке между индентором и поверхностью обработки появляется периодический контакт с частотой ультразвуковых колебаний. В момент касания мгновенные напряжения существенно выше средних, что вызывает интенсивную пластическую деформацию. В процессе обработки закрепленным индентором между инструментом и деталью возникает сила трения скольжения и амплитуда колебаний, задаваемая колебательной системой, передается без изменений.



1 – обрабатываемая деталь, ультразвуковая колебательная система,
3 – индентор

Рисунок 2 – Схемы ультразвукового поверхностно пластического деформирования, а – с закреплённым индентором, б – со свободным индентором

При незакрепленном инденторе так как шарик, или иной деформируемый элемент, имеет свободные перемещения вокруг своей оси, помимо трения скольжения возникает трение качения. Так же частота индентора и колебательной системы будет различна. Данная конструкция приспособления для ультразвуковой обработки более технологична, так как позволяет быстро менять индентор. Вышесказанные отличия сказываются на процессе обработки, если про метод с закрепленным индентором известно достаточно много, установлены зависимости режимов обработки и показателей качества, то про второй метод имеет мало данных, поэтому требуется более углубленное изучение особенностей формирования качества

поверхностного слоя при использовании схемы упрочнения со свободным инденторе.

Литература:

1. *Одинцов Л.Г.* Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием: справочник. – М.: «Машиностроение», 1987. – 328 с.
2. *Муханов И.И.* Упрочнение стальных деталей шариком, вибрирующим с ультразвуковой частотой / И.И. Муханов, Ю.М. Голубев. // Вестник машиностроения. – 1966. – №11. – с. 52-53

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛМАЗНЫХ БОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОАЛМАЗНОГО ШЛИФОВАНИЯ

Е.О. Григорьев, Н.П. Гаар

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, studyneeds@rambler.ru**

В данной работе представлены результаты оценки точности изготовления алмазных боров диаметром 2,5 мм трех разных производителей - «ВладМиВа», «КМИЗ», «Xceldent», с помощью измерения размеров на инструментальном микроскопе. Установлено, что наиболее точные алмазные боры изготавливают фирмы «ВладМиВа» и «КМИЗ».

The current paper presents the evaluation results of manufacturing accuracy of diamond bores with diameter 2,5 mm from three different manufacturers – “ВладМиВа”, “КМИЗ”, “Xceldent” by measuring sizes using instrumental microscope. It was found that the most accurate diamond bores are made by firms “ВладМиВа” and “КМИЗ”.

В современных условиях в машиностроительной отрасли при формообразовании поверхностей деталей из труднообрабатываемых материалов все большее применение получают электрофизические методы обработки, к которым относится и электроалмазное шлифование. Электроалмазное шлифование (ЭАШ) – это комбинированный метод обработки, основанный на электрохимическом (анодном) растворении металла и механической обработки его алмазными зернами. При этом алмазный круг выполняет роль катода, а деталь – анода. Непроводящие абразивные частицы шлифовального круга действуют в качестве разделителя между токопроводящей связкой (катодом) и заготовкой-анодом.

При помощи электроалмазного шлифования изготавливаются не только плоские поверхностей, но и фасонные, например, сферические глухие отверстия малых размеров [1, 2]. В этом случае точность исполнения алмазного инструмента (катода), наряду с локализирующими свойствами электролита, является определяющей погрешность получения размеров. Однако, специальных алмазных инструментов для такого рода обработки не производится.

Выходом из сложившейся ситуации может быть применение в качестве алмазного инструмента алмазных боров, используемых в стоматологии. Они изготавливаются из токопроводящего материала с последующим нанесением на него алмазной крошки. Проблема состоит в недостатке информации о точности их изготовления.

Для измерения были выбраны алмазные боры с заявленным производителем диаметром 2,5 мм. В качестве фирм производителей были выбраны АО «ОЭЗ «ВладМиВа»» (г. Белгород, Россия), АО «КМИЗ» (г. Казань, Россия), «Xceldent» (Китай). В качестве рабочей части у бора выступает наконечник шаровидной формы, покрытый алмазной крошкой средней зернистости (средний размер зерна 100-125 мкм) [3]. Информацию о точности размеров и формы инструмента производители не предоставляют. Количество боров, которое было подвергнуто измерению, 10 штук каждого производителя. Примеры изучаемых боров изображены на рисунке 1.

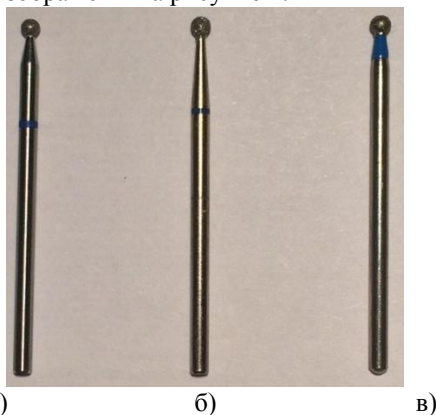


Рисунок 1 – Алмазные боры:

а - АО «ОЭЗ «ВладМиВа»»; б - АО «КМИЗ»; в – «Xceldent»

В качестве средства измерения был использован микроскоп инструментальный ММИ-2 N671549 по ГОСТ 8074-56 с погрешностью измерения $\pm 0,005$ мм. Измерения проводились в двух плоскостях, т.к. во

время обработки инструмент вращается. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – результаты измерения алмазных боров

Номер инструмента	Диаметр рабочей части, мм		Производитель
	№1	№2	
(1)	(2)	(3)	(4)
1	2,540	2,530	АО «ОЭЗ «ВладМиВа», Белгород, Россия
2	2,520	2,520	
3	2,550	2,575	
4	2,535	2,510	
5	2,540	2,535	
6	2,535	2,530	
7	2,500	2,520	
8	2,550	2,530	
9	2,550	2,560	
10	2,500	2,530	
1	2,485	2,465	АО «КМИЗ», Казань, Россия
2	2,445	2,435	
3	2,460	2,445	
4	2,445	2,450	
5	2,420	2,410	
6	2,470	2,470	
7	2,490	2,475	
8	2,440	2,445	
9	2,410	2,420	
10	2,475	2,465	
1	2,630	2,680	«Xceldent», Китай
2	2,580	2,600	
3	2,610	2,490	
4	2,640	2,650	
5	2,565	2,595	
6	2,650	2,670	
7	2,630	2,625	
8	2,640	2,720	
9	2,650	2,635	
10	2,620	2,600	

Анализ полученных результатов показал, что боры производства АО «ОЭЗ «ВладМиВа»» имеют точность $\varnothing 2,5^{+0,075}_{-0,01}$ мм, АО «КМИЗ» - $\varnothing 2,5^{+0,01}_{-0,09}$ мм, а «Xceldent» - $\varnothing 2,5^{+0,22}_{-0,01}$ мм. Следовательно, наибольшая точность изготовления бора у фирм «ОЭЗ «ВладМиВа»» и АО «КМИЗ». Окончательный выбор производителя будет производиться по условиям получения необходимой точности получаемого размера, установленного по чертежу.

Литература:

1. Головкин Н.В. Установка для получения сферических поверхностей малого диаметра электрохимической обработкой / Н.В.Головкин // Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых. Наука. Технологии. Инновации. Новосибирск: НГТУ, 2011 г. С. 28-29.

2. Красильников Б. А. Обработка сферической поверхности малого диаметра / Б.А. Красильников, Д.Б. Красильников, В. В. Янпольский // Современные проблемы в технологии машиностроения: Всероссийская научно-практическая конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора Муханова Ивана Ивановича: сборник трудов. - Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. – С. 94 – 97.

3. ГОСТ Р ИСО 6360-6-2012 Стоматология. Система цифрового кодирования вращающихся инструментов. Часть 6. Специальные характеристики абразивных инструментов. - Введ. 2013-06-01. – М.: Стандартинформ, 2013. – 10 с.

КОМПОНОВКА ТОКАРНО-ПЛАЗМЕННОГО ОБРАБАТЫВАЮЩЕГО ЦЕНТРА

И.Ю. Гулин, Е.А. Зверев

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Gulin1296@mail.ru**

Проведен краткий анализ совмещенного технологического процесса с использованием токарной механической обработки и плазменного напыления. Разработан вариант компоновки токарно-плазменного обрабатывающего центра.

A brief analysis of the combined technological process using turning machining and plasma spraying is carried out. The layout of the turning-plasma processing center is created.

В настоящее время в промышленности наблюдается развитие технологий, связанных с нанесением различных функциональных покрытий на рабочие поверхности деталей машин. Но особое место среди них занимают покрытия, обеспечивающие высокий уровень износостойкости. Это объясняется тем, что совершенствование машин и оборудования неизбежно сопровождается ужесточением условий их эксплуатации. Вследствие тяжелых режимов нагружения детали оборудования часто выходят из строя по причине износа рабочих поверхностей. Поэтому возникает потребность в повышении физико-механических свойств деталей. Среди большого количества методов нанесения износостойких покрытий широкое распространение получил метод плазменного напыления. (Достоинство плазменного покрытия, качественные физико-механические характеристики.).

Традиционно технологические процессы механической обработки и плазменного напыления выполняются на разном технологическом оборудовании. Для обеспечения высокоэффективного выпуска упроченных изделий необходимо объединить технологические операции на одном оборудовании.

Технология плазменного напыления требует проведения:

- предварительной подготовки обрабатываемых поверхностей (для обеспечения высокой адгезии между плазменным слоем и основой за счет применения САО (струйно-абразивной обработки) происходит активация поверхности и формирования грубой шероховатости);
- операции нанесения плазменного покрытия (производится послойно с помощью плазмотрона);
- финишной механической обработки (для круглых деталей осуществляется токарная чистовая обработка для обеспечения геометрической точности и качества поверхности).

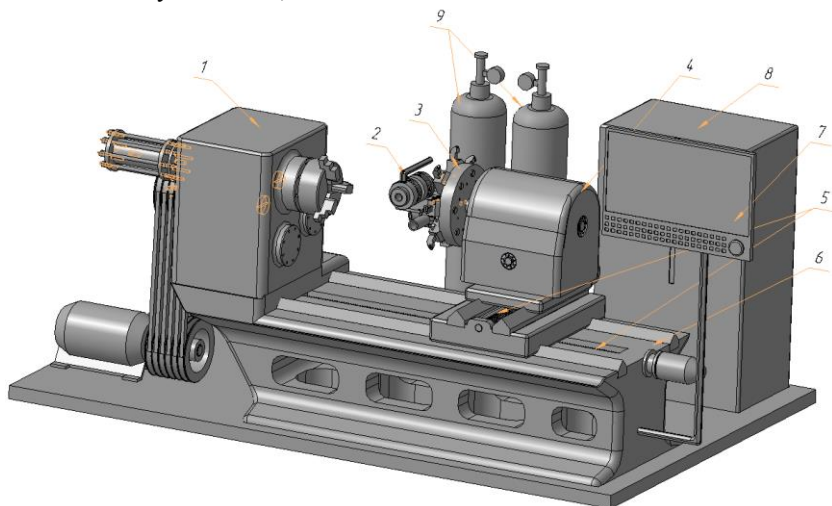
Вариант компоновки токарно-плазменного обрабатывающего центра на базе современного оборудования с ЧПУ изображен на рисунке 1.

Данный центр оснащен всем необходимым оборудованием для реализации комбинированной обработки деталей. В данном варианте компоновки оригинальным решением является конструкция револьверной головки, кинематика которой позволяет осуществить подачу в зону обработки устройства САО и плазмотрона независимо от режущего инструмента.

Применение оборудования, объединяющего механическую и плазменную обработки, обеспечивает:

- возможность производить механическую обработку и плазменное напыление, не меняя схемы базирования, так используя данное оборудование, производитель может более точно изготовить

изделие, совмещая конструкторскую и технологическую базы согласно технической документации;



1 - элементы привода главного движения; 2 - револьверная головка с плазмотроном и устройством САО; 3 - револьверная головка с режущим инструментом; 4 - коробка привода револьверной головки; 5 - элементы привода подач; 6 - станина; 7 - консоль ЧПУ; 8 - установка для обслуживания обрабатываемого центра; 9 - баллоны с газом для плазмотрона

Рисунок 1 – Вариант компоновки токарно-плазменного обрабатываемого центра

- сокращается вспомогательное и установочное время на изготовление изделия, сокращается время на подготовку производства, увеличивается производительность по сравнению с традиционным процессом;
- участие человека (станочника) сводится к минимуму, следовательно, вероятность получить бракованное изделие сводится к минимуму.
- при использовании комбинированного оборудования отсутствует необходимость приобретения нескольких машин (станков), так как комбинированный центр замещает несколько простых станков, что дает положительный экономический эффект.

Однако при эксплуатации оборудования данного типа необходимо учитывать, что при работе с плазмотроном и САО, требуется разработка

систем, которые защитят оборудование и рабочего, от воздействия вредных факторов. Так для защиты оборудования от САО, требуется наличие экранов, а в случае с плазмотроном, наличие системы вытяжки горячих вредных газов.

Литература:

1. Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика / А. Ф. Ильющенко, С. П. Кундас, А. П. Достанко, Е. Lugscheider] ; под общ. ред.: А. П. Достанко, П. А. Витязя ; НИИ порошковой металлургии. Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники. – Минск : Армита-Маркетинг, Менеджмент, 1999. – 543 с.
2. Пузряков А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления / А. Ф. Пузряков. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 357, [1] с.
3. Технология восстановления изношенных деталей машин методом плазменного напыления : методич. указ. / Ю. С. Чёсов, Е. А. Зверев. - : НГТУ, 2010. - 22 с.
4. Автоматизированный расчет станочных приводов: Учеб. пособие / Под ред. Ю.С. Чёсова; Новосибирск: Изд-во НГТУ, 1996. – 98 с
5. Чесов Ю.С. Проектирование металлорежущего оборудования / Ю.С. Чесов, С.В. Птицын– 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2005.-104 с.

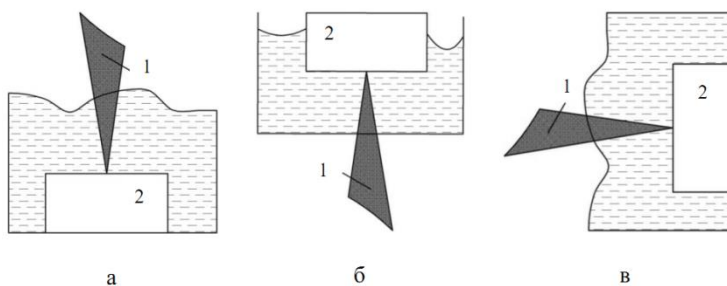
СХЕМЫ ВВЕДЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Д.Е. Дубинин, Х.М. Рахимьянов, Н.П. Гаар
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, dima.dubinin97@gmail.com

В данной работе рассмотрены различные варианты реализации введения лазерного излучения в зону обработки при реализации лазерно-электрохимической обработки: при горизонтальном и вертикальном расположении заготовки. Определена наиболее рациональная схема введения лазерного излучения, при которой происходит минимальное искажение его траектории.

Different versions of implementation of laser radiation introduction into processing zone at laser-electrochemical machining are considered: at horizontal and vertical arrangement of slug. The most rational scheme of laser radiation introduction is determined, at which minimum distortion of its trajectory occurs.

Лазерно-электрохимическая размерная обработка является одним из перспективных методов обработки труднообрабатываемых материалов и материалов со специальными (уникальными) свойствами. Перспективность данной обработки подтверждается рядом работ [1-3], показавшим, что данный метод позволяет повысить скорость электрохимического растворения таких материалов, как безвольфрамовые твердые сплавы, нержавеющая сталь, вольфрам-кобальтовые сплавы, аморфные нанокристаллические сплавы. Однако, данные работы носят исследовательский характер, то есть они выполнялись при помощи электрохимической ячейки [4], специально изготовленной для реализации поляризационных методик, используемых при электрохимической обработке. Для дальнейшего развития данной тематики требуется разработка технологических схем для реализации данного метода обработки. И первоначально необходимо определиться с расположением обрабатываемой поверхности в пространстве (рис. 1).



1- лазерное излучение, 2 - обрабатываемая деталь

Рисунок 1 - Расположение обрабатываемой поверхности в пространстве
а - горизонтально, б - горизонтально сверху, в - вертикально

В случае (рис.1, а) лазерное излучение попадает на поверхность сверху, проходя через слой электролита в процессе обработки. Преимуществом данного варианта введения лазерного излучения является простота его реализации. Однако, в случае применения водных растворов солей при использовании потенциалов близких к 5 В на обрабатываемой поверхности начинается процесс восстановления кислорода, сопровождающийся интенсивным газообразованием на поверхности. Пузырьки в свою очередь будут подниматься с поверхности и попадать в зону распространения лазерного излучения, заставляя его рассеиваться. Это приведет к последующему

неконтролируемому искажению траектории распространения лазерного излучения. Кроме того, возможно, что продукты реакции электрохимического растворения (окислы, пленки) под действием силы тяжести будут осаждаться на обрабатываемую поверхность. Все это делает такое взаимное расположение обрабатываемой поверхности и траектории лазерного излучения не перспективным.

В случае (рис. 1, б) лазерное излучение подводится снизу через жидкость. В этом случае продукты реакции будут под действием сил тяжести оседать вниз, непрерывно попадая в зону прохождения лазерного излучения через электролит. Пузырьки газа, выделяющиеся в результате электрохимических процессов, под действием выталкивающих сил будут скапливаться на обрабатываемой поверхности. Это приведет к тому, что лазерное излучение будет как рассеиваться на них, так и преломляться, что неизбежно приведет к неконтролируемому изменению траектории и геометрии лазерного пучка. Постоянная прокачка электролита могла бы исправить данную ситуацию, но усложнит конструкцию оборудования. Следовательно, данный вариант также является не перспективным.

При вертикальном расположении заготовки (рис. 1, в) продукты, образующиеся в ходе электрохимической реакции, перемещаются вниз под действием сил тяжести и не задерживаются в зоне воздействия лазерного излучения, а пузырьки газа поднимаются вверх из-за разности давлений в объеме жидкости и внутри пузырька. Это позволит без применения дополнительных средств перемешивания электролита обновлять зону обработки. Следовательно, использование данного взаимного расположения траектории распространения лазерного излучения и обрабатываемой поверхности является наиболее привлекательной.

Таким образом, при реализации лазерно-электрохимической обработки наиболее перспективной по простоте реализации является вертикальное расположение обрабатываемой поверхности, когда очищение поверхности от окислов и образующихся пузырьков происходит за счет естественных физических процессов.

Литература:

1. Гаар Н. П. Лазерно-электрохимическая обработка безвольфрамового твердого сплава КНТ16 в 10 %-ном водном растворе хлорида / Н. П. Гаар // Научные технологии в машиностроении. - 2018. - № 5. - С. 14-19. - DOI: 10.30987/article_5ad8d290122ee0.34615800.
2. Rakhimyanov K. M. Role of laser radiation in activating anodic dissolution under electrochemical machining of metals and alloys / K. M.

Rakhimyanov, N. P. Gaar, A. A. Loktionov // MATEC Web of Conferences. - 2017. - Vol.129: International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE 2017). - Art. 01070 (4 p.). - DOI: 10.1051/mateconf/201712901070.

3. Gaar N. Increase of NaNO_3 electrolyte reaction capability by laser irradiation for electrochemical machining / N. Gaar, A. Zhuravlev, A. Loktionov // Applied Mechanics and Materials. - 2015. – Vol. 698: Electrical Engineering, Energy, Mechanical Engineering, EEM 2014. – P. 312-315.

4. Электрохимическая ячейка для исследования интенсификации ЭХРО лазерным излучением. / Н. П. Гаар, Х. М. Рахимьянов // Современные пути развития машиностроения и автотранспорта Кузбасса. Труды первой всероссийской научно-технической конференции, конф., Кемерово., 24-25 октября 2007 г.-Кемерово : ГУ КузГТУ, 2007 г.-С. 251-254.

ВЛИЯНИЕ ИЗНОСА ИНСТРУМЕНТА НА ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ТОЧЕНИИ СТАЛИ 12Х18Н10Т

**А.В. Зубарева, А. С. Верещагина
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, zubareva.2014@stud.nstu.ru**

В статье представлен результат проведенного исследования при чистовой токарной обработке заготовки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Исследование было направлено на изучение влияния износа режущего инструмента на шероховатость поверхности заготовки.

The article presents the result of the study during finishing turning of a workpiece made of stainless steel 12Х18Н10Т. The study was aimed at studying the effect of wear of the cutting tool on the surface roughness of the workpiece.

Одной из наиболее важных проблем современного машиностроения является обеспечение качественного поверхностного слоя деталей машин.

Качество поверхности деталей машин во многом зависит от состояния режущего инструмента. При обработке с повышенными теплосиловыми нагрузками (высокоскоростное резание; обработка деталей из закаленных, нержавеющей, коррозионно-стойких, жаропрочных сталей и сплавов) роль режущего инструмента ещё больше возрастает [1].

Во время механической обработки происходит изменение геометрии режущего инструмента, за счет его изнашивания, которое влечёт за

собой ухудшение качества обработанной поверхности. Износ инструмента происходит вследствие сложных физико-химических процессов, протекающих в зоне резания [2]. Поэтому для обработки труднообрабатываемых материалов используют твердосплавные режущие инструменты с различными покрытиями, которые увеличивают износостойкость инструмента [3].

Материал 12Х18Н10Т широко используется при изготовлении изделий, работающих под давлением, а также в агрессивных средах. Преимуществами данного материала являются: устойчивость к коррозии, высоким температурам и нагрузкам, долговечность в эксплуатации. При обработке данного вида материалов возникают определенные трудности, связанные со структурой.

Одним из показателей качества поверхности детали является шероховатость. Поэтому в качестве критерия износа режущего инструмента можно применять шероховатость обработанной поверхности.

В работе проводится исследование влияния износа режущего инструмента на шероховатость обработанной поверхности.

В качестве заготовки был использован пруток из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с химическим составом, представленным в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав прутков стали 12Х18Н10Т [4]

Содержание элементов, %									
<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Fe</i>
до 0,12	до 0,8	до 2,0	17-19	до 0,3	9-11	0,4-1	до 0,035	до 0,02	~ 54

Обработка проходила на универсальном токарно-винторезном станке 16К20.

Исследование ограничивалось чистовой токарной обработкой в связи с ограниченным количеством исследуемого материала. В качестве режущего инструмента выбран токарный проходной прямой резец со сменной многогранной пластиной (СМП). В эксперименте использовались СМП выполненные из твердого сплава марки ВК8 без покрытия и с покрытием нитрида титана (TiN). Режущие пластины имели радиус при вершине $\sim R=1$ мм.

Для эксперимента были выбраны следующие режимы, подобранные с учетом диаметра заготовки и характеристик станка (таблица 2).

Таблица 2 – Режимы лезвийной обработки

Диаметр заготовки	Частота вращения, об/мин	Подача, мм/об	Глубина резания, мм
Ø150	400	0,11	0,25

Был проведен однофакторный эксперимент для определения характера и предельного износа режущей части инструмента [5]. При обработке каждой пластиной был пройден путь 6000 м, после каждого прохода (1200 м) фиксировался износ пластины и шероховатость обработанной поверхности.

По мере увеличения пути резания износ режущей пластины увеличивается, что приводит к ухудшению шероховатости, что наглядно видно из данных таблицы 3.

Таблица 3 – Шероховатость поверхности Ra, мкм

Путь резания, м	Пластина без покрытия	Пластина с покрытием TiN
1200 м	2,07	1,466
2400 м	1,568	1,641
3600 м	1,283	1,081
4800 м	3,716	1,215
6000 м	-	1,543

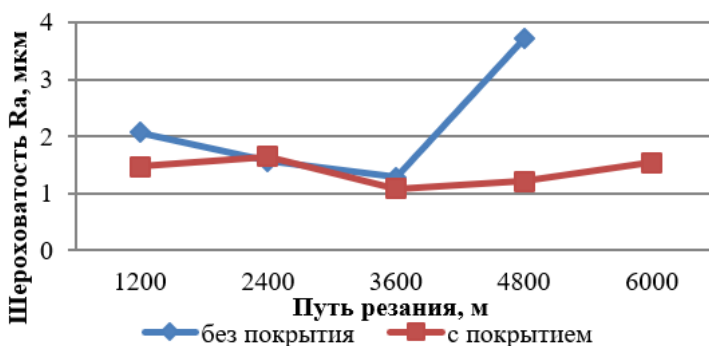


Рисунок 1- График зависимости шероховатости от пути резания с различными режущими пластинами

На режущей пластине без покрытия образовался нарост, который оказывает влияние на шероховатость обработанной поверхности (рисунок 2). Нарост является причиной появления неровностей на обработанной поверхности [6].

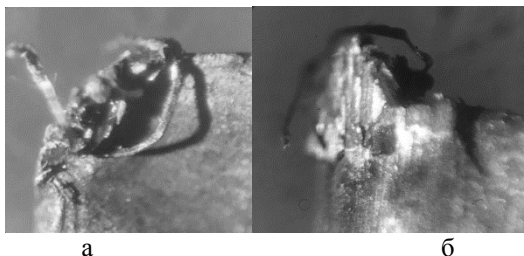


Рисунок 2- Фотография нароста на пластине без покрытия:
а – передняя поверхность; б – задняя поверхность

В результате образования нароста на пластине без покрытия уже после 4500м качество обработанной поверхности резко ухудшилось (рисунок 3), на поверхности видны следы налипания стружки.

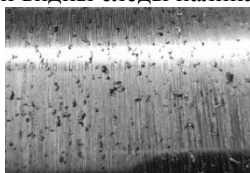


Рисунок 3- Фотография поверхности после 4500 м инструментом без покрытия

Результаты экспериментов показали, что использование СМП с покрытиями при обработке труднообрабатываемых материалов оказывают благоприятное влияние на шероховатость поверхности. При проходе пути более 5 км значение шероховатости при обработке пластиной без покрытия составляло 3,716 мкм, в то время как пластина с покрытием давала результат 1,543 мкм.

Литература:

1. *Маношин Д.В.* Исследование износа режущего инструмента и качества поверхности при токарной обработке прецизионного сплава// Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ, СТИН.-2014.- №1.-С.30-33.
2. *Бобров В.В.* Основы теории резания. М.: Машиностроение, 1978.- 343 с.
3. *Нгуен Ван Кыонг, Ямников А.С.* Влияние износа резца на шероховатость обработанной поверхности //Известия ТулГУ. Технические науки.-2013. -№1.- С.206-209.
4. ГОСТ 5632-2014 Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки (с Изменением № 1).=Stainless steels and corrosion resisting, heat-resisting

and creep resisting alloys.Grades.-Введ.2015-01-01.-М.: Стандартиформ, 2015.-47с.

5. Сейткулов А. Б. Моделирование и оптимизация процесса точения твердосплавными резцами с применением CALS-технологии / А. Б. Сейткулов, Н. Б. Искаков //Наука, образование и культура. - 2016.- №.4(7).- С.8-12.

6. Панкин А.В. Обработка металлов резанием. / А.В. Панкин. М.: Машиностроение, 1961. -264 с.

ВЫБОР МАТЕРИАЛА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ ОБУВИ, ПРИМЕНЯЕМОЙ ПОСЛЕ ОПЕРАЦИИ НА HALLUX VALGUS

Н.О. Картунова, Ю.С. Семенова

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, natasha_kartunova@mail.ru**

Статья посвящена анализу полимерных материалов, которые применяются для изготовления ортопедической обуви, применяемой во время реабилитации после операции на переднем отделе стопы. Обоснована значимость применяемых материалов для достижения необходимого лечебного эффекта. На основе анализа представлены рекомендации по выбору материалов для изготовления подошвенной части ортопедической обуви.

The article is devoted to the analysis of polymeric materials that are used for the manufacture of orthopedic shoes used during rehabilitation after surgery on the forefoot. The importance of the materials used in achieving the necessary therapeutic effect is substantiated. On the basis of the analysis, recommendations on the choice of materials for the manufacture of the plantar part of orthopedic shoes are presented.

Hallux valgus или вальгусная деформация первого пальца весьма распространенное заболевание стопы. Оно может появиться в результате ношения обуви на высоком каблуке с зауженной носочной частью или иметь генетические предпосылки [1]. Данное заболевание выглядит как отклонение как большого пальца стопы [2] и в тяжелых случаях приводит к необходимости операции [3]. После хирургического вмешательства требуется период восстановления, во время которого пациент передвигается в специальной обуви, получившей название туфли Барука.

Терапевтический эффект обуви состоит в том, что вес тела переходит на пяточную часть, разгружая тем самым передний отдел. Одной из особенностей модели обуви, согласно патенту, является эластичность подошвы, которая увеличивается от пятки к носку. За счет этого происходит поглощение напряжений и уменьшение болевых

ощущений травмированной части стопы. В патенте на данную обувь сказано, что для изготовления подошвы используется полиуретановая пена, латекс и резина [4]. Данные материалы имеют высокую степень эластичности. Таким образом, для достижения необходимого эффекта во время реабилитации важна не только конструкция выбранной обуви, но и материалы, используемые для изготовления подошвы.

Специальная обувная резина, нитрил в большинстве случаев используется для изготовления подошв обуви. Это очень прочный и эластичный материал, который является сложным соединением каучука (в основном, синтетического) и разных добавок. Материал устойчив к скольжению, прочен и морозостоек, имеет достаточную износостойкость, высокую степень сцепления с основой, весьма прост в уходе. Минусами материала является большая цена и сложности в производстве.

Существуют термоэластопласты (ТЭП), сочетающие в себе эластические свойства каучуков и пластические свойства термопластов. Пористые формованные подошвы из термоэластопластов отличаются постоянством размеров, что не характерно для обувных резин. По износостойкости термоэластопласты уступают только подошвам из полиуретана, однако больше сопротивляются скольжению, чем ПУ подошвы. Материал обладает морозостойкостью до -20°C и стойкостью к изгибам [4]. Материалы ТЭП возможно переработать множество раз и не произойдет потери или изменения свойств [5].

Полиуретаны – это звенья макромолекул полиуретановых смол, которые связаны между собой уретановой группой. Подошвы из полиуретана имеют ряд преимуществ: при относительно низкой плотности материала и небольшой массе подошвы рабочей обуви имеют высокие прочностные характеристики, сопротивление истиранию, устойчивость к многократному изгибу. Пores полиуретановых подошв рабочей обуви очень малы и не связаны друг с другом, что уменьшает влагопоглощение. ПУ-подошва относительно дешевая, по сравнению с другими видами подошв. Недостатком являются то, что материал не морозостойкий и достаточно скользкий.

Термопластичный полиуретан (ТПУ) имеет устойчивость к истиранию, воздействию низких температур, разрыву. Он способен хорошо сцепляться с поверхностью, восстанавливать форму при деформациях, проявляет сопротивление к проколам, имеет сопротивление к скольжению. Минусами ТПУ можно назвать повышенную плотность материала, которая влияет на вес и эластичность готовых изделий. Подошва из ТПУ проблематично крепится к верхней заготовке при креплении технологией литья.

Подошвы из поливинилхлорида в основном применяют для изготовления домашней, прогулочной обуви и обуви спортивного стиля, которую можно носить в теплое время года. Использование подошв из данного материала ограничено невысокими эксплуатационными свойствами: низкая морозостойкость (при -5°C подошва становится более жесткой и ломается при многочисленных изгибах), большая масса (несмотря на то, что подошва имеет пористость, она имеет плотность $0,8 - 0,85 \text{ г/см}^3$), существуют трудности в обеспечении прочности клеевого крепления.

Нашел применение и этилвинилацетат. Он имеет невысокие физико-механические свойства, но при этом примечателен легкостью и невысокой стоимостью. Материал перерабатывается методом формования. У него следующие преимущества: он довольно легкий (в 4 раза легче, чем ПВХ); обладает высокой амортизацией; - имеет высокую износостойкость; - гигиеничен (устойчив к воздействию бактерий и грибков); - имеет удовлетворительные характеристики эластичности, упругости и гибкости [5].

В таблице 1 представлены сравнительные данные по свойствам представленных полимеров.

Таблица 1- Сравнительные данные пластиков, используемых для производства обувных подошв

Параметры	ПВХ	ТЭП	ЭВА	ПУ	ТПУ	Резина (нитрил)
Вес	большой	большой	малый	малый	большой	средний
Сопротивление скольжению	среднее	высокое	низкое	среднее	высокое	высокое
Сопротивление к истиранию	низкое	низкое	среднее	высокое	высокая	высокое
Прочность	низкая	низкая	низкая	высокая	высокая	высокая
Прочность к крепления к верху кожаной обуви	низкая	средняя	высокая	высокая	низкая	высокая
Стойкость к многократному изгибу	низкая	средняя	низкая	средняя	средняя	высокая
Морозостойкость	средняя	средняя	нет	нет	да	да
Амортизационные свойства	средние	высокие	высокие	высокие	средние	средние
Стоимость	средняя	высокая	средняя	низкая	средняя	высокая

Перераспределения давления и разгрузки травмированных частей стопы (а именно переднюю часть в районе правой плюсневой кости) можно добиться, комбинируя несколько материалов на разных участках подошвы. Основными участками давления являются участки носочной части и пяточная часть. Подошвы, в которых комбинируются материалы с учетом различий в упругих деформациях, называются антишоковыми [6]. Такая система имеет способность не только поглощать давление, но и передать его в течение нескольких секунд с одного участка подошвы на другой. Антишоковая подошва помогает уменьшить воздействие на стопу, а это избавляет от лишней нагрузки на мышцы, суставы нижних конечностей и на позвоночник [2].

Биомеханические свойства обуви определяются показателями параметров амортизационных и фрикционных свойств низа обуви. Амортизационные свойства нижней части обуви определяют её способность уменьшать ударную нагрузку во время ходьбы и распределять давление стопы на опорной поверхности. Амортизационные свойства зависят от физико-механических параметров материала подошвы, простилки, стельки, от степени содержания влаги, от конструкции детали нижней части обуви. Фрикционные свойства отвечают за устойчивость обуви на скользких поверхностях и зависят от материала, конструкции подошвы. От гигиеничности зависят оптимальные условия внутри обуви.

Сравнив свойства выше представленных материалов, можно сказать, что наиболее подходящим материалом является полиуретан из-за его высоких показателей физико-механических свойств. Для достижения необходимого амортизационного эффекта ортопедической обуви лучше использовать систему антишоковой подошвы, комбинируя полиуретан, в качестве разгружающего материала, и ТПУ.

Литература:

1. *Бородулин В.И.* Большой медицинский справочник. - М.: ОНИКС, 2005. - 816с.
2. *Каменев Ю.Ф.* Боль в стопе при статических заболеваниях и деформациях. - Петрозаводск: ИнтелТек, 2004 - 96с.
3. PatentEP0 077 713 B1France. Chaussure, notamment pour patients ayantsubiune intervention chirurgicale au niveau de l'avant-pie / L.S. Barouk, ETABLISSEMENTS MAYZAUD Maurice. - 86401238.0, declared 09.10.1981, published 19.02.1986,Bull. 86/8.-6.
4. Никитина Л. Л., Гарипова Г. И., Гаврилова О. Е Современные полимерные материалы, применяемые для низа обуви // Вестник

Казанского государственного технологического университета. – 2011. - №6.- С.150-154

5. С. О. Косолапова, М. М. Юнусова, Л. Н. Абуталипова К вопросу применения этилвинилацетата в производстве специальной обуви // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - №1. - С.122-123.

6. Никитина Л.Л. Полимерные материалы в обуви с улучшенными эргономическими характеристиками. Никитина Л.Л., Жуковская Т.В., Галялутдинова Р.М. 2012.- №7. - С. 121-124

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ПРИРОДНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ТРЕНИЯ

В.П. Гилета, А.И. Насонов

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, nasonov.2014@stud.nstu.ru**

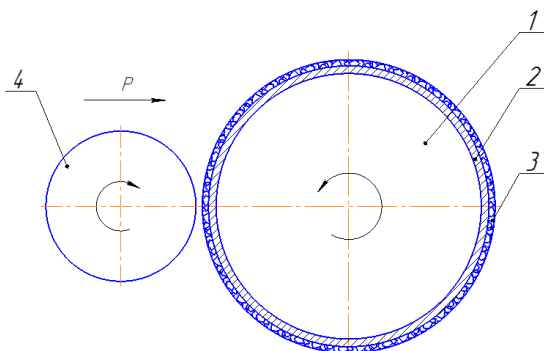
Рассмотрена возможность моделирования формирования износостойкого покрытия, включающего минерал серпентинит на деталях телах вращения. Проанализированы режимные параметры обработки, определяющие свойства и качество получаемого покрытия.

The formation modeling possibility of a wear-resistant coating including the serpentine mineral on the bodies of rotation details is considered. The processing parameters determining the properties and quality of the resulting coating are analyzed.

В современном машиностроении существует проблема повышения рабочего ресурса новых машин и механизмов. Увеличение работоспособности оборудования достигается различными методами модифицирования материалов трибосистем для снижения трения и износа, как во время периода приработки, так и в период нормального установившегося изнашивания. Использование перспективных технологий применения присадок к смазочным материалам на основе природных модификаторов трения, в частности минерала серпентинита, позволяет улучшить триботехнические показатели узла, за счет образования на поверхностях трения сервовитной пленки. Данный защитный слой позволяет снизить коэффициент трения до 0,02...0,04, восстановить изношенные поверхности, уменьшить уровень шума при работе оборудования [1]. Процесс образования пленки основан на эффекте безызносности, так же известном, как эффект избирательного переноса [2]. Одним из недостатков использования таких присадок

является нецелесообразность применения для пар трения, имеющих низкий уровень износа, так как наличие абразивных частиц в зоне контакта будет интенсифицировать износ в период приработки.

Целью данного исследования является обеспечение формирования износостойкого покрытия, включающего минерал серпентинит, технологическими методами для повышения надежности и долговечности пар трения. Моделирование процесса формирования покрытия позволит выявить оптимальные режимы обработки и параметры, которые будут определять свойства и качество получаемого покрытия. Основным фактором, оказывающим главное влияние на трибологические свойства, является технология формирования покрытия. За счет внедрения частиц серпентинита в предварительно нанесенное покрытие возможно получение комбинированного покрытия с повышенными антифрикционными показателями. Внедрение частиц серпентинита предлагается осуществлять по схеме, представленной на рисунке 1.



1 - стальной образец; 2 - подложный слой; 3 - предварительно закрепленные частицы серпентинита; 4 - ролик

Рисунок 1 – Схема формирования комбинированного покрытия

Оборудование для нанесения покрытия – токарно-винторезный станок мод. 1А616, модернизированный установкой, позволяющей передавать контролируемое давление на обрабатываемый образец. На образец (см. рис. 1, 1), с предварительно нанесенным подложным слоем (см. рис. 1, поз.2) и закрепленным порошком серпентинита (см. рис. 1, поз.3), прикладывается давление P свободно вращающимся роликом (см. рис. 1, поз.4), которое позволяет внедрить частицы серпентинита в подслой.

Для надежного внедрения частиц порошка необходим подслои из пластически деформируемого материала, в качестве которого могут быть использованы медь, латунь, бронза или баббитовые сплавы. Вышеперечисленные материалы в свою очередь сами обладают высокими антифрикционными свойствами и широко применяются в машиностроении как самостоятельные покрытия для снижения трения и износа [2]. Подслои на поверхность детали может быть нанесен различными способами, такими как газотермическое напыление, гальваническое нанесение, технологии финишной антифрикционной безабразивной обработки (ФАБО). Наибольший практический интерес представляет технология ФАБО, поскольку она позволяет наносить покрытия на необходимые участки деталей узлов трения, например шейки коленчатого вала, без трудозатрат на защиту поверхностей, не подлежащих обработке.

В качестве параметров, обуславливающих характеристики получаемого покрытия такой технологией, выступают: способ предварительного нанесения и дисперсность порошка серпентинита; концентрация закрепленных частиц на поверхности детали, а также в связующем составе; усилие прижатия ролика Р (см. рис. 1) и скорость вращения детали.

1. *Предварительное нанесение* может осуществляться путем осаждения сухого порошка за счет поверхностной активности взаимодействия частиц, окунанием в суспензию, электрофоретическим, а также электростатическим методами. При окунании в суспензию серпентинита предлагается использование клеевого связующего материала. Таким материалом могут выступать крахмальный клейстер, жидкое стекло, антифрикционные лаки и т.д.

2. *Дисперсность порошка* учитывается при соотношении толщина покрытия – внедряемая частица. С повышением фракции частиц сложность их внедрения с надежным закреплением возрастает. Просеивая порошок ситами с калиброванными отверстиями, можно отделить крупные фракции от наиболее мелких с постоянным шагом, что дает возможность определения предельных размеров частиц, которым невозможно обеспечить закрепление в материале данной технологией.

3. *Концентрация закрепленных частиц* зависит от первоначальной концентрации в связующей основе. Выявление максимально покрываемой частицами площади поверхности определит минимально необходимую концентрацию в объеме связки.

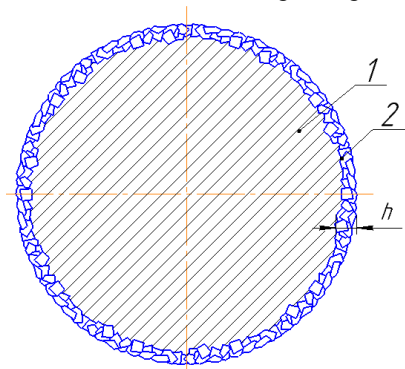
4. *Усилие динамического вдавливания ролика* подбирается экспериментальным путем для надежного вдавливания частиц. При

этом наступают ограничения по максимально допустимой величине давления из-за наступления процесса разрушения нанесенного слоя и осыпания частиц. Выявление необходимых, а также предельно допустимых величин давления возможно контролируемым изменением усилия прижатия ролика.

5. *Скорость вращения детали* определяет время приложения давления на поверхность частиц, которое влияет на количество проходов, необходимое для надежного внедрения порошка в подложный слой.

Для выявления оптимальных соотношений вышеперечисленных факторов предлагается проведение модельного эксперимента, аналогичного представленному на рисунке 1, но обрабатываемый образец выполнен из материала подложки.

Внедрение частиц минерала в материал подложного покрытия также позволит определить минимальную толщину покрытия, необходимую для надежного закрепления частиц в нем (рис.2); характер пластической текучести материала при внедрении в него твердых частиц. Помимо этого, будет выявлена необходимость в последующей обработке, например термическое воздействие для образования механической смеси, которое можно обеспечить посредством токов высокой частоты, лазерным излучением или газопламенной термообработки.



1 - латунный образец; 2 - внедренные частицы порошка серпентинита; h - необходимая глубина подслоя

Рисунок 2 - Схема определения необходимой толщины подложного слоя

Представленный способ моделирования формирования износостойких покрытий, включающих природный модификатор трения за счет внедрения частиц серпентинита в материал подложного слоя, позволит выявить влияние режимов обработки на качество

наносимого покрытия. Оценка результатов моделирования оптическими исследованиями, испытаниями на трение и износ, а также испытаниями на адгезионную прочность позволит построить полный факторный эксперимент, учитывающий все возможные сочетания факторов, определяющих качество покрытия.

Литература:

1. Усачёв В.В. Разработка технологии упрочняющей обработки трибосопряжений природными геомодификаторами трения / Усачёв В.В., Погодаев Л.И., Крюков Е.Ю. // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2009. – № 11. – С. 8–22.
2. Радин Ю.А. Безызносность деталей машин при трении / Радин Ю.А., Суслов П.Г. // Л.: Машиностроение (Ленингр. отд-ние), 1989. – 229 с.: ил. – ISBN 5-217-00560-2.

РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ СБОРКИ И ЗАПРЕССОВКИ ЖЕРЕБЕЕК

Ю.С. Семенова, Д.А. Пуклаков

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, puklakov.2015@corp.nstu.ru**

В статье рассматриваются конструкции жеребеек, а также методы сборки жеребеек (ударный метод, метод контактной сварки, метод запрессовки). Приведен анализ патентных решений по проектированию автоматизированного оборудования для производства жеребеек. Сформулированы цель и задачи работы.

The article describes the design of chaplets, as well as several methods of assembling chaplets (impact method, contact welding method, pressing method). The analysis of patent decisions on the design of automated equipment for the chaplets production is presented. The purpose and objectives of the work are formulated.

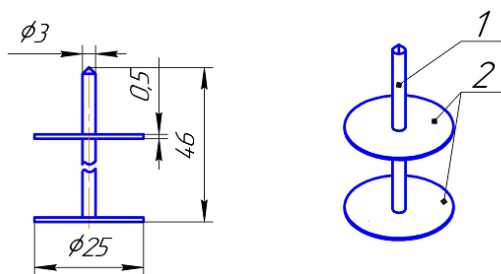
Одной из проблем развития современного машиностроительного производства является автоматизация технологических процессов, требующая создания нового оборудования. В связи с этим необходима комплексная разработка технологии и технологического оборудования.

Целью автоматизации является улучшение качества продукции, повышение производительности труда, облегчение и оздоровление условий труда рабочих, повышение качества и надежности изготавливаемых изделий и др. Суть автоматизации производства заключается в минимизации участия человека в процессе изготовления продукции. При этом важно соблюдать заданные параметры рабочего

процесса для обеспечения требуемой точности и качества выпускаемой продукции.

В литейном производстве для установки элементов литейной формы в больших количествах применяются жеребейки. Жеребейки представляют собой металлическую опору для фиксации в определенном положении стержней при сборке литейных форм, с целью закрепления в определенном положении стержня в литейной форме [1]. Процесс изготовления жеребеек в больших объемах целесообразно автоматизировать, так как затраты времени при ручной сборке значительные. Существует несколько способов сборки жеребеек: ударный способ, сварка, запрессовка [2].

В данной работе рассматривается изготовление стальных жеребеек, представляющих собой цилиндрический стержень (рис. 1) с двумя пластинами (шайбами).



1 – Стержень, 2 – Шайба

Рисунок 1 - Конструкция жеребейки

В исходном технологическом процессе сборка жеребеек происходит по следующему принципу: Сборщик берет заготовленные стержни и устанавливает их в отверстия на специальной форме(матрице), на эти стержни насаживаются шайбы с двух сторон под специальные зазоры на стержни, далее сборщик ставит их во вторую матрицу и сверху устанавливает еще одну такую же матрицу, вся конструкция целиком кладется под пресс. В результате пластической деформации (сжатие стержня) зазоры между стержнем и шайбами устраняются, образуются накладки, которые удерживают шайбы в нужном положении.

Перед проектированием автомата по запрессовке шайб был проведен анализ существующих патентных решений для выявления характеристик изделия его аналогов и определение его технической реализуемости.

Так, в работе [3] описывается конструкция механизированной установки для сборки и сварки жеребеек с помощью сварки.

Недостатком этого устройства является низкая производительность, так как укладка пластин в ложементы производится вручную. Кроме того, после сварки жеребейки каретка возвращается в исходное положение под загрузку (холостой ход). Также недостатком является то, что устройство не позволяет изготавливать жеребки с двумя рядами стоек. Работа [4] также посвящена изобретению способа изготовления сварных жеребеек. Изготовление сварных конструкций как правило менее эффективно по сравнению с механическими способами, так как требуется применять несколько специальных приспособлений типа клещей для осадки под током, так же необходимо изготавливать ножки жеребеек при помощи проволоки с последующим образованием буртиков в форме.

Устройство, описанное в работе [5], предназначенное для контактной сварки жеребеек отличается повышенной производительностью за счет совмещения операций сборки и сварки, то есть данная разработка может выступать прототипом для решения поставленной задачи

В работе [6] изготовление литейных жеребеек предлагается осуществлять на автомате путем склепки ленточных заготовок между собой штифтами проволоки. Склепка осуществляется при помощи двух движущихся навстречу ползунов, несущих пуансоны для вырубки отверстий в лентах. Кроме того, используются инструменты для расклепки штифтов и ножи для отрезки готовых жеребеек. Такое выполнение автомата значительно упрощает его конструкцию, а также минимизирует участие человека. Но данный автомат несмотря на его плюсы, не отвечает требованиям по производительности.

Проанализировав конструкцию жеребеек, количество производимых единиц, материал из которого они изготавливаются, методы изготовления, плюсы и минусы уже готовых решений, был сделан вывод о целесообразности проектирования нового автомата для изготовления жеребеек. Целью работы является проектирование автоматизированного оборудования для сборки и запрессовки жеребеек, обеспечивающего изготовление жеребеек с двумя рядами стоек с выпуском 30 штук в минуту.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- Определение типа проектируемого оборудования (роторного или последовательного действия);
- Поиск существующих решений и выявление проблемы, возникающие при конструировании подобного оборудования, а именно:
- Выбор способа сборки жеребеек;

- Обеспечение возможности изменять типоразмер и форму жеребейки;
- Минимизация участия человека в процессе сборки;
- Снижение затрат на оборудование за счет применения большого количества стандартизированных изделий и экономия производственной площади.
- Моделирование процесса запрессовки жеребеек и расчет необходимых силовых усилий деформирования для заданных размеров, параметров и материалов

Таким образом, автоматизация производства позволит снизить издержки производства, выявить ошибки, которые были допущены ранее. Проведя необходимые расчеты и анализ, можно повысить производительность труда, преобразовать ручной труд в машинный, что в свою очередь позволит выйти предприятию на новый уровень развития.

Литература:

1. ГОСТ 9062-89 Жеребейки для чугунных и стальных отливок. Общие технические условия.
2. Специальные технологии художественной обработки материалов (по литейным материалам) [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://studref.com/438720/tehnika/kreplenie_sterzhnya_zherebeykami, свободный – (16.10.2019)
3. Махов В.И., Моисеев А.П. Установка для сборки и сварки жеребеек// Патент СССР № 1 027 002, 1983.07.07
4. Максимов К.Г. Способ изготовления сварных жеребеек// Патент СССР № 83248. 1950.10.10.
5. Исерсон И.С., Романов Ю.В., Хедекель В.С., Яблуковский М.В. Устройство для контактной сварки жеребеек// Патент СССР № 1 323 295. 1987.07.15.
6. Либерман Ю.М., Подрабинник И.М., Сильников Я.Н. Автомат для изготовления литейных жеребеек// Патент СССР № 158561. 1963.11.12.

УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

К.Х. Рахимьянов, М.В. Иванова, А.Б. Смирнов
Новосибирский государственный технический университет
г. Новосибирск andrei_smirnov_1996@mail.ru

В данной статье рассмотрена принципиальная схема экспериментальной установки для получения отверстий в конструкциях изделий из аморфных сплавов.

In this article the scheme of an experimental installation for obtaining holes in the structures of products made of amorphous alloys is considered.

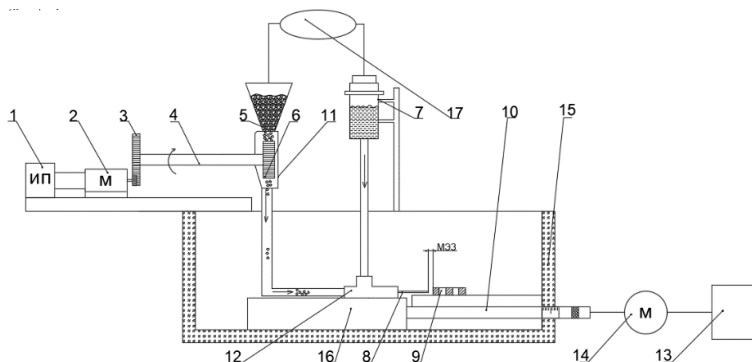
Учитывая физико-механические свойства аморфных сплавов, а также особенности конструкции изделий из них, предлагается использование электрохимической обработки для получения отверстий в изделиях из данных материалов [1, 2].

Необходимо отметить, что конструкция изделия представляет собой чередующиеся слои аморфной ленты и диэлектрической связки. Исходя из того, что последняя не поддается электрохимическому растворению необходимо использовать комбинированный метод формообразования, а именно абразивно-электрохимическую обработку.

Для решения технологической задачи получения отверстий в изделиях из аморфных сплавов была разработана экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке. В связи со слоистостью конструкции обрабатываемого изделия необходимо предусмотреть возможность дозированной подачи абразивных частиц для удаления нетокопроводной связки.

Процесс обработки происходит в электрохимической ячейке 15, выполненной из органического стекла. Катод 8 закреплен на опоре 16, а образец 9 (анод) закреплен на столике 10, который имеет возможность продольного перемещения, необходимого для регулировки межэлектродного зазора, величина которого, как известно, влияет на эффективность электрохимического растворения [3]. Продольное движение столика 10 происходит за счёт электродвигателя 14, для регулировки и контроля скорости подачи которого используется регулятор оборотов 13. Подача абразива происходит из бункера 5 через дозатор 6, закрепленный в корпусе 11. Вращение дозатору передается через вал 4, приводимый в движение от электромотора 2 посредством шестерни 3. Одновременно с подачей абразивных частиц по отдельному каналу из емкости 7 подается электролит. Для обеспечения подачи электролита и абразива под давлением используется компрессор 17. В тройнике 12 происходит смешивание электролита с абразивными

частицами, откуда образовавшаяся суспензия подается через полый катод под давлением на поверхность анода 9.



1 – источник питания; 2 – электродвигатель; 3 – шестерня; 4 – вал; 5 – бункер; 6 – дозатор; 7 – емкость для электролита; 8 – катод; 9 – анод (образец); 10 – столик; 11 – корпус бункера; 12 – тройник; 13 – регулятор оборотов; 14 – электродвигатель; 15 – ячейка; 16 – опора; 17 – компрессор

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки

Литература

1. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото – М. : Metallurgy, 1987. – 328 с.
2. Рахимянов К. Х. Магнитные характеристики изделий, выполненных из нанокристаллических и аморфных сплавов / К. Х. Рахимянов, Н. П. Гаар, А. С. Еремина // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). - 2011. - № 2 (51). С. 8 - 10.
3. Подураев В.Н. Физико – химические методы обработки / В.Н. Подураев, В.С. Камалов. М. «Машиностроение». 1973. - 346 с

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСА ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИН ПРИ ТОКАРНОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ 12Х18Н10Т

**Е.В. Соколы, А.С. Верещагина
Новосибирский государственный технический университет
г. Новосибирск, tetekli@mail.ru**

В работе описаны результаты исследования износа сменных многогранных пластин без покрытия и с покрытием из нитрида титана при чистовой обработке стали 12Х18Н10Т. Было установлено, что режущая пластина без покрытия изнашивается сильнее вследствие адгезии по сравнению с пластиной с покрытием из нитрида титана.

The paper describes the results of a study of the wear of replaceable multifaceted plates without coating and with a coating of titanium nitride during finishing of 12H18N10T steel. It has been found that an uncoated cutting insert wears out more due to adhesion compared to a titanium nitride coated insert.

Обработка резанием жаропрочных сталей достаточно успешно разрешена, но жаропрочные сплавы на никелевой основе, сохраняя свои физико-механические свойства при высокой температуре и имея низкую теплопроводность, не позволяют успешно производить обработку их резанием.

Развивающаяся высокая контактная температура на поверхностях режущего инструмента при большом удельном давлении способствует «слипаемости» (схватыванию) сходящей стружки с передней поверхностью режущего инструмента. Эта проблема сильно ухудшает производительность обработки жаропрочных сталей.

Нанесение износостойких покрытий на поверхность твердосплавных режущих инструментов является одним из методов повышения их стойкости [3, 4]. Помимо превосходной адгезии с подложкой режущего инструмента, высокой твердости в горячем состоянии и химической инертности с материалами заготовки, покрытие может продлить срок службы инструмента и впоследствии повысить производительность механической обработки.

Были проведены испытания твердосплавных пластин ВК8 с покрытием и без покрытия (рис. 1, 2) для оценки износа режущих пластин при точении прутка Ø150 мм из стали 12Х18Н10Т (химический состав приведен в таблице 1).

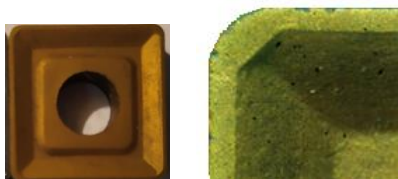


Рисунок 1 – Пластина с покрытием из нитрида титана (TiN)

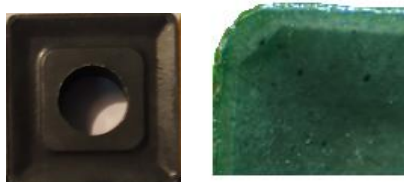


Рисунок 2 – Пластина без покрытия

Механическая обработка проводилась на токарном станке 16K20 в условиях сухого резания при следующих режимах: $n = 400$ об/мин; $s = 0,11$ мм/об; $t = 0,25$ мм.

Таблица 1- Химический состав заготовки [2]

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Ti
до 0,12	до 0,8	до 2	9-11	до 0,02	до 0,035	17-19	до 0,3	5С-0,8

Состояние и износ передней и задней поверхностей режущих пластин фиксировался после каждого прохода (путь резания 1200 м) с помощью инструментального микроскопа ММИ-2. Общее количество проходов 5.

На режущей пластине без покрытия наблюдается налипание стружки (рис.3, а), в тоже время на пластине с покрытием налипание не происходит (рис. 3,б), при этом видны следы трения стружки о поверхность.

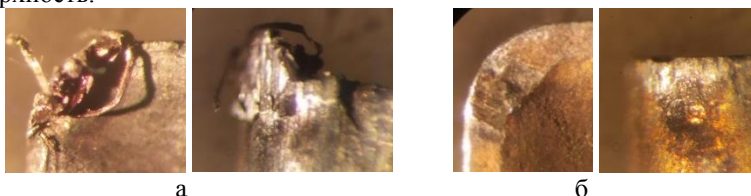


Рисунок 3 – Повреждение режущих кромок инструмента на пластине без покрытия (а) и с покрытием (б) после третьего прохода

В процессе исследования определили зависимость размерного износа от пути резания (рис. 4).

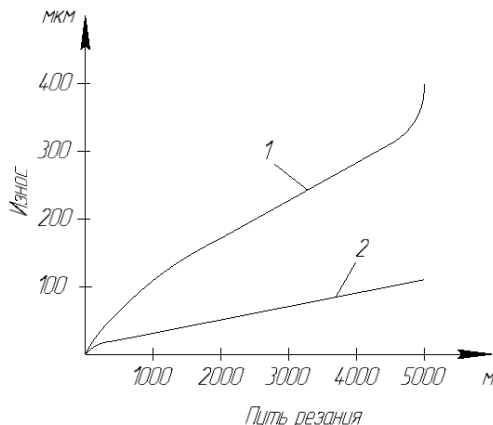


Рисунок 4 – Зависимость размерного износа от пути резания:
1 – без покрытия; 2 – с покрытием

Кривая 1 пластина без покрытия. Износ состоит из трех участков: первый характеризуется повышенным размерным износом вследствие приработки лезвия; второй – уменьшенным размерным износом; третий – интенсивным нарастанием износа, приводящим к разрушению лезвия. Кривая 2 пластина с покрытием. За пройденный путь, наблюдается только два участка износа.

Сравнивая обе кривые, замечаем, что при токарной обработке пластиной без покрытия интенсивность износа непрерывно изменяется. При обработке пластиной с покрытием зависимость с самого начала является линейной, что указывает на равномерную интенсивность износа. Режущий инструмент без покрытия показал меньший срок службы по сравнению с инструментами с покрытием из нитрида титана.

Износ режущей пластины без покрытия уже при длине пути 2000 м в 2 раза превышает износ пластин с покрытием из нитрида титана, при этом на ней образуется значительный нарост.

Литература:

1. *Верещака А.С.* Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий / А.С. Верещака, А.А. Верещака. - М.: Упрочняющая технология и покрытия. № 9, 2005. С.9-18.
2. *Марочник сталей и сплавов* / В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин и др; Под общ. ред. В. Г. Сорокина. — М.: Машиностроение, 1989. — 640 с.

3. Мокрицкий Б.Я. Влияние покрытия режущего инструмента на распределение напряжений в режущем клине /Б. Я. Мокрицкий, В.Ю. Верещагин, А.С. Верещагина, Е.Г. Кравченко // Ученые записки КнАГТУ —№ 1 (33). – 2018. – С. 61 – 65.

4. Верещагин В.Ю. Методология выбора эффективного покрытия на основе моделирования напряжений в режущем инструменте / В.Ю. Верещагин, Б.Я. Мокрицкий, А.С. Верещагина // Металлообработка 2018. № 2 (104). С. 19-22

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ ГРАНИЧНОЙ ВЕЛИЧИНЫ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ВОЛЬФРАМА И АЛЮМИНИЯ

М.А. Личманюк, В.В. Филиппов, Н.П. Гаар
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, lichmanyuk.2014@stud.nstu.ru

Представлены результаты теоретико-экспериментальных исследований по определению максимальной граничной величины плотности мощности лазерного излучения для реализации лазерно-электрохимического растворения вольфрама и алюминия в водных растворах хлорида натрия, нитрата натрия, комбинированных водных растворах хлорида натрия и глицерина, нитрата натрия и глицерина при использовании длины волны 1,064 мкм.

It possibilities results of theoretical-experimental research on determination of maximum boundary value of laser radiation power density for realize laser electrochemical dissolution of tungsten and aluminum in aqueous solutions of sodium chloride, sodium nitrate, combined aqueous solutions of sodium chloride and glycerol, sodium nitrate and glycerol when using wavelength 1,064 micron.

При лазерно-электрохимической обработки материалов (ЛЭХО) процесс электрохимического растворения материала ускоряется за счет лазерного воздействия как на образующиеся, на поверхности образца оксидные пленки, так и на электролит [1]. Однако, закипание электролита является нежелательным фактором при ЛЭХО.

Расчет температуры электролита при идеальном тепловом контакте его с материалом образца, т. е. когда температура материала равна температуре электролита, при наложении лазерного излучения на процесс электрохимического растворения можно осуществить по формуле [2]:

$$T_{эл} = T_0 + \frac{2 \cdot (1 - R) \cdot q_0 \cdot \sqrt{t}}{\sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot \pi \cdot c}} \exp(-kl), \quad (1)$$

где T_0 – начальная температура электролита, °C; R – коэффициент отражения; q_0 – плотность мощности лазерного излучения, Вт/м²; t – время воздействия лазерного излучения, с; λ – теплопроводность, обрабатываемого материала, Вт/(м·°C); c – теплоемкость обрабатываемого материала, Дж/(кг·°C); ρ – плотность обрабатываемого материала, кг/м³; k – коэффициент экстинкции, см⁻¹; l – путь, который прошло лазерное излучение в жидкости, см.

Из представленной формулы можно определить максимальное граничное значение плотности мощности лазерного излучения, при которой температура электролита достигает температуры кипения (100°C). Однако, отсутствие в литературных источниках информации о коэффициенте экстинкции для конкретного состава электролита и длины волны лазерного излучения делает эту задачу затруднительной.

Коэффициент экстинкции k (см⁻¹) может быть определен из закона Бугера-Ламберта [3]:

$$k = \frac{2,303}{d} \cdot \lg \frac{I_1}{I_2}, \quad (2)$$

где d – слой жидкости, см;

I_1 – мощность вводимого в жидкость излучения, Вт;

I_2 – мощность излучения на выходе из жидкости, Вт.

В данной работе для определения коэффициента экстинкции использовалась специальная кювета с окнами из кварцевого стекла, расстояние между которыми составляет 48 мм.

Для измерения мощности лазерного излучения на входе и на выходе из кюветы использовался лазерный измеритель мощности и энергии излучения SOLO2 с головкой для измерения мощности. Использование данного прибора позволяет определять мощность излучения во всем используемом диапазоне длин волн от 1,32 мкм до 0,35 мкм с высокой точностью. Так как дальнейшие исследования по ЛЭХО предполагается проводить в водных составах электролита следующего содержания: 15%NaCl, 15%NaNO₃, 15%NaCl+ C₃H₈O₃ (глицерин), 15%NaNO₃+ C₃H₈O₃ (глицерин), и при использовании лазерного излучения с длиной волны 1,064 мкм с частотой следования импульсов 5кГц, то для данных условий и определялся коэффициент экстинкции.

Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав электролита	Мощность излучения, Вт	
	на входе кюветы I_1	на выходе из кюветы I_2
85% H_2O +15% $NaCl$	3,3	1,5
85% H_2O +15% $NaNO_3$	3,3	1,53
85% H_2O +15% $NaCl$ + 0,05 часть $C_3H_8O_3$	3,3	1,45
85% H_2O +15% $NaNO_3$ + 0,05 часть $C_3H_8O_3$	3,3	1,56

Таким образом, после расчёта по формуле (2) коэффициент экстинкции k оказался равен: для водного раствора 15% $NaCl$ равен $0,163 \text{ см}^{-1}$; для водного раствора 15% $NaNO_3$ – $0,157 \text{ см}^{-1}$; для водного раствора 15% $NaCl$ + $C_3H_8O_3$ (глицерин) – $0,168 \text{ см}^{-1}$; для водного раствора 15% $NaNO_3$ + $C_3H_8O_3$ (глицерин) – $0,155 \text{ см}^{-1}$.

Уровень полученных значений коэффициента экстинкции позволяет утверждать, что лазерное излучение не полностью поглощается электролитом на границе кварцевое стекло-электролит. Это подтверждает возможность использования данных составов для ЛЭХО материалов.

Полученные значения коэффициента экстинкции позволяют рассчитать по формуле (1) граничное максимальное значение плотности мощности лазерного излучения для ЛЭХО различных материалов при обработке в рассмотренных электролитах. Так для ЛЭХО вольфрама (коэффициент отражения $R=0,9$; теплопроводность обрабатываемого материала $\lambda = 130 \text{ Вт/м} \cdot ^\circ\text{C}$; теплоемкость обрабатываемого материала $c = 134,4 \text{ Дж/кг} \cdot ^\circ\text{C}$; плотность обрабатываемого материала $\rho = 19250 \text{ кг/м}^3$; расстояние, преодолеваемое лазерным излучением в жидкости в электрохимической ячейки [4] $l=4,8 \text{ см}$; начальная температура электролита $T_0=20^\circ\text{C}$, время воздействия лазерного излучения $t=10^{-6} \text{ с}$) граничное значение плотности мощности (q_0) составляет:

- для водного раствора 15% $NaCl$ равно $9 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$;
- для водного раствора 15% $NaNO_3$ равно $8,7 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$;
- для водного раствора 15% $NaCl$ + $C_3H_8O_3$ равно $9,2 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$;
- для водного раствора 15% $NaNO_3$ + $C_3H_8O_3$ равно $8,7 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$.

Для ЛЭХО алюминия (коэффициент отражения $R=0,42$; теплопроводность обрабатываемого материала $\lambda = 210 \text{ Вт/м} \cdot ^\circ\text{C}$; теплоемкость обрабатываемого материала $c = 920 \text{ Дж/кг} \cdot ^\circ\text{C}$; плотность

обрабатываемого материала $\rho = 2800 \text{ кг/м}^3$) граничное значение плотности мощности (q_0) составляет:

- для водного раствора 15%NaCl – $3,6 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$;
- для водного раствора 15%NaNO₃ – $3,4 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$;
- для водного раствора 15%NaCl+ C₃H₈O₃ – $3,7 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$;
- для водного раствора 15%NaNO₃+ C₃H₈O₃ – $3,4 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$.

Таким образом, были определены граничные максимальные значения величины плотности мощности лазерного излучения для алюминия и вольфрама, которые возможно использовать при реализации ЛЭХО в дальнейшем в рассмотренных составах электролита.

Литература:

1. Личманюк М. А. Выбор электролита для лазерно-электрохимической обработки вольфрама / М. А. Личманюк, Н. П. Гаар // Электрофизические методы обработки в современной промышленности: материалы 2 междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов, Пермь, 18–20 дек. 2018 г. – Пермь : Изд-во Пермского национального исслед. политехн. ун-та, 2019. – С. 134-137.
2. Филимоненко В. Н. Функция теплового источника в жидкой среде при лазерно-электрохимической обработке [Текст] / В. Н. Филимоненко, А. И. Журавлев // Научные основы высоких технологий. НОБТ-97. В 6 т. Т. 4. Материаловедение. Современные машины и технологии. Авиационная техника и технологии: тр. междунар. науч.-техн. конф. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 1997. – С. 192–202.
3. Сивухин Д. В. Общий курс физики. В 5 т. Т. 4. Оптика [Текст] / Д. В. Сивухин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 792 с.
4. Электрохимическая ячейка для исследования интенсификации ЭХРО лазерным излучением. / Н. П. Гаар, Х. М. Рахиянов // Современные пути развития машиностроения и автотранспорта Кузбасса. Труды первой всероссийской научно-технической конференции, конф., Кемерово., 24-25 октября 2007 г.-Кемерово : ГУ КузГТУ, 2007 г.-С. 251-254.

ШАРИКОВЫЙ РАДИАЛЬНО-УПОРНЫЙ ПОДШИПНИК КАЧЕНИЯ С ЗУБЧАТЫМИ ВЕНЦАМИ

М.С. Черемискина
Томский политехнический университет
г. Томск, cms1@tpu.ru

В статье проведен обзор существующих решений и рассмотрены составные части однорядного радиального подшипника и подшипника роликового бессепараторного, освещены их достоинства и недостатки. Рассмотрена модернизация радиально-упорного шарикоподшипника качения зубчатыми венцами, для увеличения его надежности. Описан принцип действия. Приведена область применения.

The article provides an overview of existing solutions and considers the hundreds of parts of a single-row radial bearing and a full complement roller bearing, illuminated by their advantages and disadvantages. The modernization of angular contact ball bearing rolling gears to increase its reliability is considered. The principle of action is described. The scope is given.

В машиностроении часто применяются подшипники качения. Широкое применение имеет однорядный радиально-упорный подшипник качения (рис. 1). Данный шарикоподшипник имеет внутреннее кольцо 1 и наружное кольцо 2 с сепаратором и тела качения, исполненные в виде шариков 3.

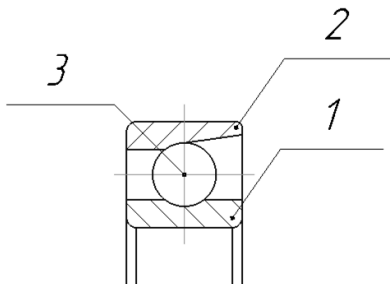


Рисунок 1 – Шариковый однорядный радиально-упорный подшипник качения (ГОСТ 831-75)

Такой тип подшипников имеет определенные недостатки. Например, относительно маленькую частоту вращения колец, относительно друг друга. Малая частота вращения связана с тем, что крутящий момент имеет зависимость от коэффициента трения в контактной паре. Контактной парой в данном случае является «тело качения - беговая дорожка». При большой частоте вращения, коэффициент трения

уменьшается, как и крутящий момент. В контактной паре возникает трение скольжения, что выводит подшипник из строя.

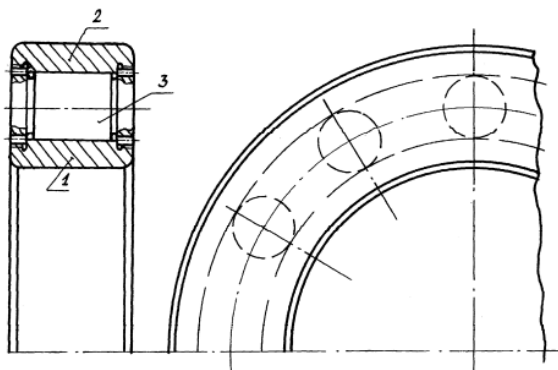


Рисунок 2 – Подшипник качения радиальный роликовый бессепараторный

Так же есть подшипник качения радиальный роликовый бессепараторный. В состав подшипника входят кольца 1 и 2, и ролик 3. На буртах колец и торцевых участках удлиненных роликов нарезаны эвольвентные прямозубые колеса, находящиеся в зацеплении друг с другом, выполняющие функцию сепаратора и имеющие диаметры начальных окружностей, равные соответственно диаметрам беговых дорожек колец и роликов [2]. Данный подшипник имеет высокую себестоимость и сложную сборку. Наличие венечной части колец снижает КПД подшипника.

С изложенными выше недостатками в подшипниках может справиться шариковый радиально-упорный подшипник качения с коническими эвольвентными зубчатыми венцами (рис.3).

На торцах внутреннего кольца выполнены конические эвольвентные зубчатые венцы. Конические эвольвентные зубчатые колеса, расположенные на тела качения - шариках, входят в зацепление с коническими эвольвентными зубчатыми венцами. Касательная, проведенная к телу качения в точке контакта с беговой дорожкой внутреннего кольца, совпадает с начальной образующей конических эвольвентных зубчатых колес и конических эвольвентных зубчатых венцов [1,3].

На рис. 3 изображен шариковый радиально-упорный подшипник. Данный подшипник имеет внутреннее вращающееся кольцо 7 и наружное кольцо 1. Тела качения 2 выполнены в виде шариков. Тела качения 2, на торцевой части имеют конические эвольвентные зубчатые

колеса 3 и 4. Эвольвентные зубчатые колеса находятся в зацеплении с зубчатыми венцами 8 и 9. Для удержания венцов 8 и 9 используются стопорные разжимные кольца 10 и 11 и штифт 12. Позиционирование тел качения относительно друг друга обеспечивается сепаратором 13.

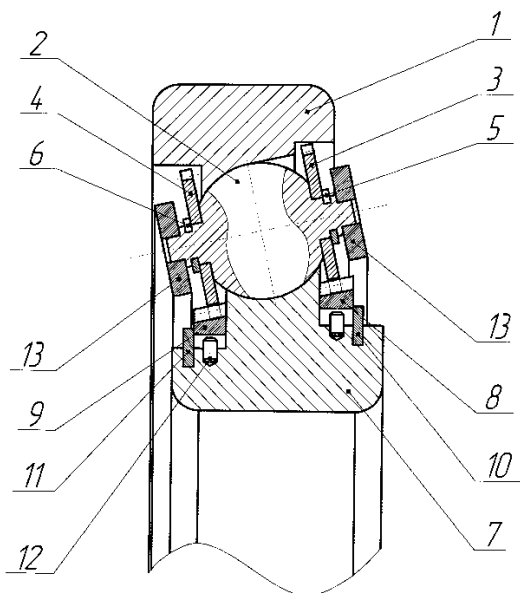


Рисунок 3 - Шариковый радиально-упорный подшипник с вращающимся внутренним кольцом

На практике, при использовании подшипников качения, одно кольцо устанавливается неподвижно, а второе совершает вращательные движения. В процессе работы шарикового радиально-упорного подшипника наружное кольцо 1 неподвижно, в то время как внутреннее кольцо 7 совершает вращательное движение. Вращающееся кольцо, на котором расположены конические эвольвентные зубчатые венцы 8 и 9, передает крутящий момент шарикам 2 через пары конических эвольвентных зубчатых колес 3 и 4. В результате чего шарики 2 обкатываются без скольжения по дорожкам качения колец подшипника [1].

Такой тип подшипника позволит увеличить диапазон частоты и повысить надежность при этом упростить конструкцию (относительно, подшипника качения радиального роликового бессепараторного). Шариковые радиально-упорные подшипники с зубчатыми венцами

могут найти применение в судостроении (например, силовые приводы подводных судов), вертолетостроение. Широкое применение данный тип подшипника может найти в железнодорожном транспорте, в узле ходовой части вагона. Данный узел воспринимает и передает колесам силы тяжести от груза вагона, а также динамические нагрузки, которые возникают при движении вагонного состава.

Литература:

1. Патент России № 135 377. Шариковый радиально-упорный подшипник качения (варианты).
2. Патент России № 2135851. Подшипник качения радиальный роликовый бессепараторный.
3. Орлов А.В. Оптимизация рабочих поверхностей опор качения / А. В. Орлов; Академия наук СССР (АН СССР); Государственный научно-исследовательский институт машиноведения. — Москва: Наука, 1973. — 84 с.: ил.. — Библиогр.: с. 82..
4. Heat and mass transfer in viscous fluid flows in open cavities with moving boundaries under cooling the external contour/Krainov A.V., Pashkov E.N., Yurovskiy P.G.// Advanced Materials Research. 2014. T. 1040. С. 638-641.

ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ КЕРАМИКИ

А.Д. Черников, А.В. Белый

**Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, aleksey.chernikov.97@mail.ru**

Были рассмотрены основные методы получения керамик их разновидности и свойства, структура получаемого материала, так же рассмотрены современные методы механической обработки керамических изделий. Назначение керамики, достоинства и недостатки. Высказано предположение о возможно более приемлемом состоянии керамических изделий для их более эффективной обработки лезвийным (многолезвийным) инструментом.

The basic methods for producing ceramics, their varieties and properties, the structure of the resulting material were studied, modern methods of machining ceramic products were also considered. Purpose of ceramics, advantages and disadvantages. An assumption was made about the most acceptable state of ceramic products for their more efficient processing with a blade (multi-blade) tool.

Введение

Керамика – это поликристаллические материалы и изделия из них, состоящие из соединений неметаллов III–VI групп периодической системы с металлами или друг с другом и получаемые путем формования и обжига соответствующего исходного сырья. Исходным сырьем для производства керамики могут служить как вещества природного происхождения (силикаты, глины, кварц и др.), так и получаемые искусственно (чистые оксиды, карбиды, нитриды и др.) [1].

К главным недостаткам керамических материалов можно отнести хрупкость и сложность обработки. Керамические материалы плохо работают в условиях динамического нагружения или резких перепадов температур, а также при циклических условиях нагружения. Им свойственна высокая чувствительность к надрезам. В то же время керамические материалы обладают высокой жаропрочностью, высокой твердостью, превосходной коррозионной стойкостью и малой теплопроводностью, что позволяет с успехом использовать их в качестве элементов тепловой защиты.

При температурах выше 1000°C прочность керамики выше, чем у любых существующих сплавов.

К основным областям применения керамических материалов в машиностроении относятся: режущий инструмент, детали двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей и др. В быту наиболее распространено применение в сантехнике и посуде, также стоит заметить, что современная медицина использует керамику в качестве замены костных тканей.

Виды керамики

Техническая керамика – это искусственно синтезированные материалы с различным фазовым и химическим составом, благодаря чему она имеет ряд специфических свойств. Основными элементами технической керамики являются оксиды и соединения металлов (бескислородные).

В настоящее время выделяют два вида технической керамики:

1. Оксидная керамика. Данные материалы состоят из чистых оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO и др.

2. Безоксидная керамика. Этот класс составляют материалы на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов) переходных металлов и неметаллов III–VI групп периодической системы.

Обзор оксидной керамики позволил выделить два наиболее перспективных типа: керамика на основе диоксида циркония и оксида алюминия.

Керамика на основе циркония – наиболее перспективный керамический материал конструкционного и инструментального назначения, который применяется в технологии получения деталей дизельных двигателей, элементов запорной арматуры, а также в металлургии и в медицине (для изготовления имплантатов). Материалы на основе диоксида циркония характеризуются высокой механической прочностью, износостойкостью, стойкостью к коррозии и биосовместимостью.

На ряду с этим, керамика на основе оксида алюминия так же характеризуется высокой биосовместимостью, обладает высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью, прочностью [2].

Перспективными являются материалы на основе диоксида циркония, содержащие оксид алюминия в качестве второй фазы. Вследствие высокого модуля упругости и ограниченной растворимости, введение оксида алюминия препятствует процессу рекристаллизации циркониевой керамики и способствует повышению механических свойств.

Технология изготовления керамики

Анализ существующих технологий изготовления керамики выявил 4 основных этапа производства, для различных видов керамики каждый из пунктов имеет свои особенности для придания нужных свойств материала.

1. Подготовка сырья (очистка, отощение и др.).
2. Формование (пластическое, полусухое, сухое, прессование).
3. Сушка (до 0,5-5%).
4. Обжиг (спекание).

В большинстве случаев, для получения необходимой формы изделия на втором этапе производства керамических изделий применяют прессование, основанное на всестороннем обжатию порошковых керамических материалов. Данный способ не позволяет получить сложную форму, поскольку в этом случае не достигается необходимой равномерной плотности материала по всему объёму заготовки. По этой причине, для получения изделий сложной формы прессованием, изначально получают заготовку простой формы, в связи с этим появляется необходимость вводить в технологию производства ещё один этап - механическую обработку, со съёмом большого припуска, который затруднён как прочностными характеристиками обрабатываемого материала, так и появлением в процессе обработки дефектов.

Поскольку механическая обработка после обжига значительно затруднена, так как керамическая масса приобретает высокие

прочностные характеристики, можно сделать вывод о том, что будет целесообразно производить обработку до стадии спекания.

Обработка деталей из керамики

Обработка керамики необходима для получения требуемой точности размеров и необходимой шероховатости с учётом геометрии, поскольку формовкой и последующей термообработкой это не представляется возможным в связи с усадкой или расширением спекаемой массы.

При механической обработке изделий из керамики возникает ряд проблем, связанных с высокими абразивными свойствами, таких как: образование трещин и сколов, быстрый выход из строя режущей кромки инструмента и интенсивное засаливание шлифовальных кругов. Во время формовки заготовки или изделия стоит стремиться к максимальной точности исполнения, чтобы минимизировать объём механической обработки, но это не всегда невозможно, поэтому используются различные методы: обработка шлифованием, **токарная обработка, фрезерная обработка и сверление.**

Вывод

На основе проведённого анализа можно сделать вывод о том, что применение керамики на основе диоксида циркония и алюминия перспективно как в области машиностроения, так и в других областях. Большинство литературных данных содержит информацию по технологии изготовления керамических изделий, которая не соответствует требованиям к созданию современных изделий сложной формы из технической керамики. Отсутствие нормативных документов по режимам резания и применяемому инструменту позволяет сделать вывод о необходимости проведения исследований в данном направлении. Кроме этого, обзор существующих технологий создания керамических изделий позволяет предположить, что прочностные характеристики керамического материала различны на всех этапах производства. Данный факт позволяет сделать вывод о перспективности исследования зависимости обрабатываемости от состояния керамического материала.

Литература:

1. *Лебедева К.К.* Техническая керамика и её применение // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки: сб. ст. по мат. LIX междунар. студ. науч.-практ. конф. № 11(58). URL: [https://sibac.info/archive/technic/11\(58\).pdf](https://sibac.info/archive/technic/11(58).pdf) (дата обращения: 19.10.2019).
2. *Гольдберг М.А.* Создание новых керамических материалов на основе диоксида циркония и оксида алюминия для медицинских

применений / М.А. Гольдберг, В.В. Смирнов, С.М. Баринов // Институт
металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет: сб.
науч. тр. – М.: Интерконтакт Наука, 2018. – С. 286

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ – ТЕХНОЛОГИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ И АВТОМАТИЗАЦИЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ

Секция ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ, БИОЛОГИЧЕСКИХ И ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Алексеев Д.В., Матейшина Ю.Г.	Новосибирск	3
Андрейчикова М.П., Удалова Т.А.	Новосибирск	5
Байраш А.С., Васильев Е.В.	Новосибирск	9
Белоцерковский В.А., Косова Н.В., Гайнутдинов И.И.	Новосибирск	12
Белякова Д.А., Удалова Т.А.	Новосибирск	13
Брестер А.Е., Бутько А.С., Азарьева А.А., Жуков В.И.	Новосибирск	17
Бородулин Д.М., Просин М.В., Моисеев А.А.	Кемерово	21
Васильева Т.А., Бохонов Б.Б., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	24
Герус Ю.Ю., Ильина Е.В., Бедило А.Ф.	Новосибирск	27
Горюнова Ю.С., Григорьева Т.Ф. Восмериков С.В.,	Новосибирск	30
Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л.	Новосибирск	33
Гурин К.В., Сысоев В.И., Окотруб А.В.	Новосибирск	37
Гуськов Р.Д., Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н.	Новосибирск	39
Дубинин М.Е., Казаков М.О.	Новосибирск	42
Дубровская М.В., Крутский Ю.Л.	Новосибирск	45

Загузова В.В., Сараев А.А., Винокуров З.С.	Новосибирск	47
Калижникова Е.Е., Сколяпова А.Д.	Новосибирск	50
Квашина Т.С., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	52
Кисорец Е.Л., Крутский Ю.Л.	Новосибирск	55
Ковалев И.В., Попов М.П., Багишев А.С.	Новосибирск	58
Козлаков П.А., Каргаполова И.Ю., Шелковников В.В.	Новосибирск	61
Козлова А.В., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	64
Комаров В.В., Меженкова Т.В.	Новосибирск	65
Комиссарова Д.В., Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г.	Новосибирск	67
Кочнев Н.Д., Логутенко О.А., Титков А.И.	Новосибирск	69
Кравченко К.А., Охлопкова Л.Б.	Новосибирск	72
Кравченко М.А., Паукштис Е.А.	Новосибирск	75
Кузнецова В.Р., Лобяк Е.В., Окотруб А.В.	Новосибирск	79
Лапекин Н.И., Шестаков А.А., Брестер А.Е., Баннов А.Г.	Новосибирск	80
Логинов А.В., Апарнев А.И., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	83
Лунёва Е.Е., Мищенко К.В.	Новосибирск	87
Лысова Д. Е., Чернявский В.С., Пирютко Л.В.	Новосибирск	91
Мазур А.Д., Гусев А.А.	Новосибирск	94
Макарова С.В., Булина Н.В., Чайкина М. В.	Новосибирск	98
Малахов И.А., Орлова Н.А., Шелковников В. В.	Новосибирск	102
Малахова Ю.А., Виноградова К.А., Бушуев М. Б.	Новосибирск	104

Мальбахова И.А., Титков А.И., Немудрый А.П.	Новосибирск	108
Михайловская А.В., Мызь С.А., Кузнецова С.А., Шахтшнейдер Т.П.	Новосибирск	111
Мозгунова Е.А., Светлов Ф.В., Турло Е.М.	Новосибирск	115
Наливайко К.А., Муравлева А.М., Филатенкова А.П.	Екатеринбург	117
Никитёнок О.В., Нецкина О.В., Баннов А.Г.	Новосибирск	120
Повелицын П.П., Нецкина О.В.	Новосибирск	123
Попов М.В., Брестер А.Е.	Новосибирск	126
Притуленко В.С., Турло Е.М.	Новосибирск	128
Притуленко В.С., Турло Е.М.	Новосибирск	132
Симоненко Е.В., Зима Т.М.	Новосибирск	134
Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	137
Сурмина М.А., Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В.	Новосибирск	139
Титова С.М., Яковлева О.В., Абдрахманова А.К.	Екатеринбург	143
Трунов С.Р., Ануфриев А.В., Реутов В.А.	Владивосток	146
Ухина А. В., Есиков М.А., Дудина Д.В.	Новосибирск	150
Швецов Д.А., Павленко А.Н., Жуков В.И.	Новосибирск	153
Шевченко Н.С., Гусев А.А.	Новосибирск	156
Шестаков Н.А., Каргаполова И.Ю., Шелковников В.В.	Новосибирск	160
Шеховцов Н.А., Виноградова К.А., Бушуев М.Б.	Новосибирск	163
Шеховцов Н.А., Берёзин А.С., Сухих Т.С.	Новосибирск	167

**Секция АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ; НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ
И ТЕХНОЛОГИИ**

Антропова К.А., Черкасова Н.Ю., Фелофьянова А.В.	Новосибирск	175
Баннх Д.А., Прокип В.Э., Уткин А.В.	Новосибирск	178
Бинцева А.А., Гусева В.В.	Новосибирск	181
Вайгель Л.А., Аракчеев А.С.	Новосибирск	183
Волков Д.С., Шевцова Л.И., Немолочнов Д.А.	Новосибирск	187
Воробьев А.М., Логутенко О.А., Титков А.И.	Новосибирск	191
Вымпина Ю.Н.	Томск	195
Гирш А.В.	Новосибирск	197
Ерофеев М.Е., Райков Д.В.	Екатеринбург	199
Зимакова Г.А., Ашуров М.А., Зелиг М.П.	Тюмень	202
Ильин Е.В. Бушуева Е. Г., Батаев В.А.	Новосибирск	206
Ишутин И.А., Поздняков С.В., Чепуров А.А.	Новосибирск	209
Калугина Я. Г., Кузьмин Р. И., Черкасова Н. Ю.	Новосибирск	213
Карманова А.Е., Огнева Т.С.	Новосибирск	215
Кахидзе Н.И., Хрусталёв А.П., Ворожцов А.Б.	Томск	218
Кормышев В.Е., Досымбетова А.А., Плегунова С.В.	Новокузнецк	221
Кутень М.М., Бобров А.Л.	Новосибирск	225
Лебедева А.В., Баскакова К.И., Окотруб А.В.	Новосибирск	228

Лысых С.А., Хараев Ю.П., Корнопольцев В.Н.	Улан-Удэ	232
Масс А.В.	Новосибирск	236
Матвеев А.Е.	Томск	241
Насырова А. К., Корниенко Е.Е.	Новосибирск	245
Нефедов П.С., Хребтов А.А., Иштокина Е.Ю.	Владивосток	249
Никитин П.Ю.	Томск	253
Поздняков С.В., Скороход К.А., Никулина А.А.	Новосибирск	255
Рубанникова Ю.А., Кормышев В.Е., Кондратова О.А.	Новокузнецк	258
Рябинкина П.А.	Новосибирск	261
Сарычев В.Д., Жаворонкова Е.Ю., Кормышев В.Е.	Новокузнецк	263
Соколов С.Д.	Томск	267
Соколовский И.К., Косенко С.А.	Новосибирск	269
Соловьева М.И., Селищев Д.С., Степанов Г.А.	Новосибирск	273
Сопегин Г.В., Семейных Н.С.	Пермь	277
Тёммес А., Ткаченко Е.И., Батаев И.А.	Новосибирск	281
Терехина Е.В., Бушуева Е.Г., Овдина Д.С.	Новосибирск	285
Федорино А.С.	Новосибирск	289
Фролова В.П., Николаев А.Г., Юшков Г.Ю.	Томск	292
Фролова В.П., Николаев А.Г., Юшков Г.Ю.	Томск	295
Чернышев А.А., Шмыгалев А.С., Исаков А.В.	Екатеринбург	300
Чжо Мьо Хтет, Галиновский А.Л., Проваторов А.С.	Москва	304
Шагдыров Б.И., Чулков А.О.	Томск	308
Шаненкова Н.С., Никитин Д.С., Насырбаев А.	Томск	312

**Секция ТЕХНОЛОГИЯ ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКИ
МАТЕРИАЛОВ**

Базанова Ю.С., Веселова Ю.В.	Новосибирск	319
Виноградов.А. А., Веселова Ю.В.	Новосибирск	320
Вовкудан А. В., Веселова Ю.В.	Новосибирск	322
Егорова А. Р., Веселова Ю.В.	Новосибирск	324
Краснопеева М.В., Веселова Ю.В.	Новосибирск	326
Ноздрина С.И., Веселова Ю.В.	Новосибирск	328
Обращева А.А., Веселова Ю.В.	Новосибирск	329
Оганян Е.В., Веселова Ю.В.	Новосибирск	331
Попова М.С., Веселова Ю.В.	Новосибирск	333
Седов Д. Д., Веселова Ю.В.	Новосибирск	335
Смердина В.С., Веселова Ю.В.	Новосибирск	336
Соснин И.Е., Веселова Ю.В.	Новосибирск	338
Соснин И.Е., Корнеев Н.Д., Терентьев Д.С..	Новосибирск	341
Тупикова В. А., Веселова Ю.В.	Новосибирск	343
Шаймуратова Е.М., Веселова Ю.В.	Новосибирск	345

**Секция ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ**

Веснин В.А., Гилета В.П.	Новосибирск	348
Гарбузов В.В., Гилета В.П.	Новосибирск	352
Григорьев Е.О., Гаар Н.П.	Новосибирск	356
Гулин И.Ю., Зверев Е.А.	Новосибирск	359
Дубинин Д.Е., Рахимьянов Х.М., Гаар Н.П.	Новосибирск	362
Зубарева А.В., Верещагина А.С.	Новосибирск	365
Каргунова Н.О., Семенова Ю.С.	Новосибирск	369
Гилета В.П., Насонов А.И.	Новосибирск	373
Семенова Ю.С., Пуклаков Д.А.	Новосибирск	377

Рахимьянов К.Х., Иванова М.В., Смирнов А.Б.	Новосибирск	381
Соколы Е.В., Верещагина А.С.	Новосибирск	383
Личманюк М.А., Филиппов В.В., Гаар Н.П.	Новосибирск	386
Черемискина М.С.	Томск	390
Черников А.Д., Белый А.В.	Новосибирск	393

НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ
Сборник научных трудов в 9 частях

г. Новосибирск, 02-06 декабря 2019 г.

Часть 3

Под ред. Гадюкиной А.В.

Подписано в печать 10.12.2019. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.

Уч.-изд. л. 23,71. Печ. л. 25,5. Тираж 100 экз. Заказ № 3

Отпечатано в типографии

Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

