ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов

XI Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 22–25 апреля 2014 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XI International Conference of students and young scientists

RUSSIA, TOMSK, April 22–25, 2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XI Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 22–25 апреля 2014 г.

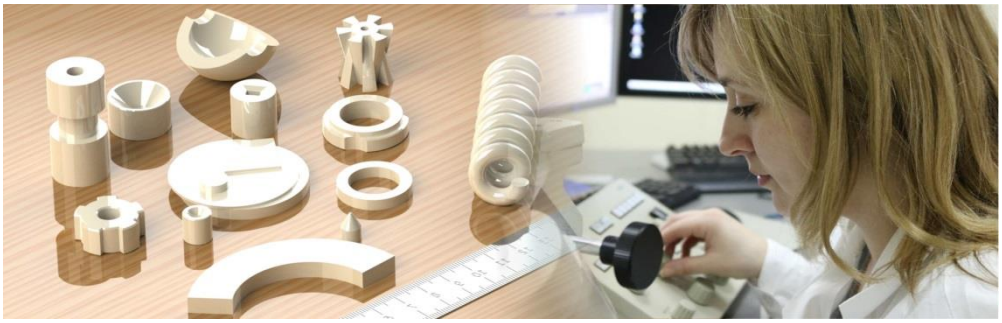
PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XI International Conference of students and young scientists

RUSSIA, TOMSK, April 22–25, 2014

Томск 2014

ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ



Кафедра наноматериалов и нанотехнологий и Нано-Центр Томского политехнического университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

«ТЕХНОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДНЫХ И БЕЗОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ» (144-286 ч.)

http://portal.tpu.ru/departments/kafedra/nmnt

Специализация целевых групп обучающихся:

- Инженеры-исследователи и разработчики технологии производства наноструктурированной керамики
- Инженеры-технологи производства наноструктурированной керамики

Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:

- Прогнозировать влияние микро- и нано- масштаба на механические, физические, поверхностные и другие свойства композиционных керамических материалов
- Разрабатывать технологии производства наноструктурированных композиционных керамических материалов
- Диагностировать и испытывать композиционные керамические материалы, в том числе наноструктурированные
- Модернизировать существующие технологии производства наноструктурированных композиционных керамических материалов

Получение практического опыта:

- Фраунгоферовский институт керамических технологий и систем (Германия)
- ЗАО НЭВЗ-КЕРАМИКС (Новосибирск)
- Томский политехнический университет (Томск)

КОНТАКТЫ

Руководитель программы: Хасанов Олег Леонидович, зав.кафедрой НМНТ, директор Нано-Центра ТПУ, тел: 8(3822)427242, khasanov@tpu.ru

Координатор программы: Лямина Галина Владимировна, доцент кафедры НМНТ ТПУ, тел: 8(3822)419147, lyamina@tpu.ru

АДРЕС

г.Томск, 634050, проспект Ленина, 30, Нано-Центр ТПУ

Программа разработана при поддержке Фонда инфраструктурных и образовательных программ

РОСНАНО
ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

УДК 50(063)
ББК 20л0
П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** [Электронный ресурс]: труды XI Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 22–25 апреля 2014 г. / под ред. Е.А. Вайтулевич. – Электрон. текст. дан. (36.7 Мб). – Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2014. – Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf – 1133 с. – PDF формат, версия 1.5. – Систем треб. Adobe Acrobat 6.0 и выше. – ISBN 978-5-4387-0415-7

Сборник содержит труды участников XI Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов и молодых ученых, представленные на секциях «физика», «химия», «математика», «технология», «наноматериалы и нанотехнологии», «IT-технологии и электроника». В рамках секций представлены доклады студентов представленные для соискания стипендий по программе У.М.Н.И.К. Сборник представляет интерес для студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей в области естественных наук и высшей математики.

УДК 50(063)
ББК 20л0

Конференция организована при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

Редакционная коллегия
Е.А. Вайтулевич, кандидат химических наук, доцент;
Н. И. Косова, кандидат химических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
А.Ю. Годымчук, кандидат химических наук, доцент
М.Е. Семенов, кандидат физико-математических наук, доцент;
А.В. Устинов, кандидат технических наук, доцент;
А.В. Медовник, кандидат технических наук, доцент

ISBN 978-5-4387-0415-7

© ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 2014
© Томский политехнический университет, электронный текст, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ ФИЗИКА 29

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СВС И СПЕКАНИЯ С.Г. Аникеев, В.Н. Ходоренко, О.В. Кокорев 30

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ В СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ ПОД НАГРУЗКОЙ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, А.А. Клопотов 33

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НАСЫЩЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОТРУБКИ ВОДОРОДОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ Би Дунсюэ, Л.В. Гулидова 36

ФОРМИРОВАНИЕ NiO/YSz АНОДНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕСУЩЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА А.О. Бордулева, А.Н. Ковальчук, И.В. Ионов 38

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Zr-Nb Д.Ю. Булынко 41

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ПРОБОЯ А.А. Бухаркин, И.А. Коряшов, С.М. Мартемьянов 44

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЩНОСТИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ НА НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ Ван Яомин, Сун Хонгвей, А.А. Мазыкин 47

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ РАЗНЫХ МОЩНОСТЯХ РАЗРАДА Ван Яомин, Сун Хонгвей, А.А. Мазыкин 50

ИЗГИБЫ ЗЕРЕН ПРИ ДЕФОРМАЦИИ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ И.А. Гиберт, Н.А. Попова, Н.А. Конева 53

РАСЧЁТ ПРОФИЛЕЙ ЭНЕРГИЧЕСКИХ ЗОН В КВАНТОВЫХ ЯМАХ НА ОСНОВЕ КРТ МЛЭ Д.И. Горн 56

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ ТАНТАЛА Е.Ю. Гудимова, М.Г. Остапенко 59

НАНЕСЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ КАРБИДА ТИТАНА НА МЕДНЫЕ ПЛОСКИЕ ПОДЛОЖКИ А.В. Даваа, А.Ф. Макарова 62

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПОЛЗУЧЕСТЬ ПРОВОЛОКИ ИЗ ПРОМЫШЛЕННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА A. Diha, Z. Boumerzoug 65

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ПОД РАСТЯГИВАЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ НА ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В [123]-МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ А.С.

Ефтифеева, 67

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОНО-ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ А.С. Залогина 70

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ СПЛАВА TiNi С ПОКРЫТИЕМ ИЗ Ta М.А.Захарова, Е.Ю. Гудимова, Л.Л. Мейснер 73

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПУЧКА УСКОРЕННЫХ ИОНОВ НА ИМПУЛЬСНОМ УСКОРИТЕЛЕ ИДМ-20 О.А. Звягинцев 76

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ ОТ ТОКА ПУЧКА И ДАВЛЕНИЯ ГАЗА В ФОРВАКУУМЕ Д.Б. Золотухин 79

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСС-ЗАРЯДОВОГО СОСТАВА ПЛАЗМЫ ОБРАЩЕННЫМ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫМ СПЕКТРОМЕТРОМ Д.Б. Золотухин, Ю.Г. Юшков, К.П.Савкин 82

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРНЫХ ПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОГО ЧУГУНА А.П. Зыкова, А.В. Чумаевский, Д.В. Лычагин 84

АНАЛИЗ ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИНИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ТИТАНА МЕТОДОМ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ Г.В. Арышева, В.С. Сыпченко, Н.М. Иванова, 87

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПЗАЗМЫ В РАЗРЯДНОЙ СИСТЕМЕ ФОРВАКУУУМНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРОНОВ НА ОСНОВЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА А.В. Казаков, А.Н. Сниженко, А.В. Медовник 90

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э-110 С ЗАЩИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НИТРИДА ТИТАНА Е.Б. Кашкаров 93

КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Pd Е.А. Кнестяпин, М.М. Морозов, А.А. Клопотов 96

ВЛИЯНИЯ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И микротвердость АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08Х17Н14М2 ПРИ ПРОКАТКЕ Т.А. Козлова, Е.В. Мельников 99

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ГЕНЕРИРУЕМОЙ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ В.А. Конищев, А.С. Климов, А.А. Зенин 102

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СОСТОЯНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО В СТАЛИ 06МБФ МЕТОДОМ ТЕПЛОГО КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В.С. Кошовкина, Г.Г. Майер, Г.В. Хомякова 105

ЭКСПЕРиМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВОЙ НАГРУЗКИ В КАМЕРЕ ИСПАРИТЕЛЯ НА РАБОТУ ХОЛОДИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ А.С. Красношлыков 108

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СОСТАРЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ CoNiGa И.В. Кретинина 111

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ВОДНЫЙ

РАСТВОР ПАРАЦЕТАМОЛА В. Л. Кудрявцева, Н. С. Ермоленко 114

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЯДЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДРЕНАЖНОЙ СИСТЕМЫ В ЛЕЧЕНИИ ГЛАУКОМЫ М.Е. Кузнецова, В.В. Сохорева 117

ТЕРМОУПРУГИЕ γ-α' МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА FeNiCoAlNb О.А. Куц 120

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ Ю.Д. Ленивцева, И.Н. Лапин, Е.Н. Больбасов 123

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ПОКРЫТИЯ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ Ч. Ле, Д. Н. Краснов 125

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ВЧФ-ПЛАЗМОТРОНА В СОСТАВЕ ПЛАЗМЕННОГО МОДУЛЯ Е.С. Ли, Е.Э. Шлотгауэр, О.Д. Подгорная 128

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ А.О. Лязгин, А.Р. Шугуров 130

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ ОКСИДОВ И/ИЛИ ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ Г.В. Арышева, Е.А. Мазурик, А.А. Пустовалова 133

СТРУКТУРА ВОЛНЫ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОНКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ Ni/Al А.Н. Макрушина, В.А. Плотников, С.В. Макаров 136

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИКЕЛИДА ТИТАНА Ю.А. Мальцев, М.В. Надежкин, А.Г. Лунев 139

ДВУХТЕМПЕРАТУРНАЯ ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПОДЗЕМНОГО НАГРЕВА СЛАНЦЕВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ С.М. Мартемьянов, А.Л. Маслов 141

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЫ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА ПРИ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА Е.С. Мельников, Т.М. Мухаметкалиев 144

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЗОВЫХ НАГРУЗОК ПРИ ВЫХОДЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИСТОЧНИКА НА РАБОЧИЙ РЕЖИМ И.А. Милойчикова, С.Г. Стучебров, М.С. Черепнев 147

УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИЙ ИНВАРИАНТ ДЕФОРМАЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ М.В. Надежкин 150

УСТАНОВКА ДЛЯ ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНОЙ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ А.В. Найман, А.А. Бухаркин, И.А. Коряшов 153

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ TIAL НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ А.Н. Николаева 155

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВА ВТ1-0, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ А.В. Никоненко, Н.А. Попова, М.П. Калашников, Е.Л. Никоненко 158

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ГОРЮЧИХ ОТХОДОВ ЗАМКНУТОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА И.Ю. Новоселов, А.В. Ковалев 161

РАСЧЕТ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНОВ-ХРАНИЛИЩ ЖРО Е.А. Орешкин, А.А. Каренгин, И.Ю. Новоселов 164

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ГАФНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ В.И. Панфилов, М.А. Пугачевский 166

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМ-ЛИГНИНА К.Г. Пиунова, И.Ю. Новоселов 169

МАКРОЛОКАЛИЗАЦИЯ ДЕФОРМАЦИИ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРУЕМОГО ДЮРАЛЮМИНИЯ Н.А. Плосков, А.Г. Лунёв 171

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ И МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ О.Д. Подгорная, Е.Э. Шлотгауэр 174

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА FENICOALTI В.В. Поклонов, Ю.Н. Платонова, З.В. Победенная 177

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЧС-139 ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ ОТЖИГОВ Н.А. Полехина, И.Ю. Литовченко 180

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЕЙ ПАРАМЕТРОВ ТОКОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СИГНАЛОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД А.И. Попеляев, Л.В. Яворович, А.А. Беспалько 183

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО–МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛОВ АУСТЕНИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ Г.М. Рахатова 186

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ЦИНКА НА СТЕКЛЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ИСПАРЕНИИ В ВАКУУМЕ А.С. Рожнев, Е.С. Альшевский 189

ДВИГАТЕЛЬ ВНЕШНЕГО СГОРАНИЯ С ЖИДКИМ РАБОЧИМ ТЕЛОМ А.В. Самойлов, Н.А. Кузин, А.Б. Шигаров 191

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ НИКЕЛИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННОЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИЛЬНОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ В.О. Сёмин, А.А. Нейман, Л.Л. Мейснер 194

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ V-Cr-Zr-W И.В. Смирнов, К.В. Гриняев 197

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ НА СОРБЦИЮ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ Т.И. Спиридонова, Е.В. Туч, А.В. Бакулин 200

ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННАЯ ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ТИТАНА В НЕРЖАВЕЮЩУЮ СТАЛЬ А.Н. Сутыгина, И.А. Шулепов, А.И. Бумагина 203

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА С.В. Сыродой 206

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ Сю Шуайкай, Ю.С. Бордулев 209

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМНЫХ ОТЖИГОВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-6Al-4V Сю Линцзя, Ли На 212

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ Сюй Шупэн, Ши Кунь 214

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛУМИНА С ПОМОЩЬЮ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ А.В. Ткаченко, Е.А. Петрикова, Ю.Ф. Иванов 217

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛКИ ПОЛИУРАНАТА АММОНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА УРАНА И ИХ АКТИВНОСТЬ К СПЕКАНИЮ Е.О. Тлеукенов 220

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 О.С. Толкачев, А.А. Клопотов 223

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ О.С. Толкачёв, А.А. Качаев 226

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЧФ-ПЛАЗМАТРОНОВ ДЛЯ ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ГОРЮЧИХ ОТХОДОВ Н.В.Тундешев, А.П. Шеховцова, Е.А. Орешкин 229

ИЗГОТОВЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ ТЕРМОКАТОДОВ А.О. Упеникова 231

ДВИЖЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ В СТОКСОВСКОМ РЕЖИМЕ А.С. Усанина, С.А. Басалаев 234

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА УПРОЧНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ОБЪЕМА ДЕФОРМИРУЕМОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС СУПЕРЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ $L1_2$ Я.Д. Фахрутдинова, Ю.В. Соловьева, В.А. Старенченко 236

ВЛИЯНИЕ ВОЛОЧЕНИЯ НА ЭВОЛЮЦИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ МЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ L. Fellah, Z. Boumerzoug 239

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ИЗ ДВОЙНОЙ ФОРМИРУЮЩЕЙ ЛИНИИ В НАГРУЗКУ И.П. Хайлов, В.Г. Пак 242

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ CVD-ОСАЖДЕНИЯ КАК ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР В ФОРМИРОВАНИИ ПЛЁНОК КОБАЛЬТА С ЗАДАННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКами Р.Р. Хайруллин, С.И. Доровских 244

СТЕНД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОЛЬГИ С.Ю. Харченко 247

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 ПРИ ТЕРМОВОДОРОДНОМ ЦИКЛИРОВАНИИ О.В. Хусаева, Ю.С. Бордулев, В.Н. Кудияров 250

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ НА СОСТОЯНИЕ γ′- ФАЗЫ СУПЕРСПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni-Al-Cr Е.Л. Никоненко, Е.Е. Цедрик, Н.А. Попова 253

МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В АЛЬФА–ФАЗЕ ЦИРКОНИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ Цзя Ци, Син Синхао, Л.А. Святкин 256

ВЛИЯНИЕ ОСАДКОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АТМОСФЕРНЫХ ПОЛЕЙ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ М.С. Черепнев, П.М. Нагорский, В.С. Яковлева 259

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ПРОЦЕСС РАСПЫЛЕНИЯ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА ПЛАЗМЫ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНИ ТИТАНА Сунь Чжилэй, М.Е. Конищев, А.А. Пустовалова 262

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАПЛЫВОВ ПРИ ТРЕНИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ МЕДИ А.В. Чумаевский, Е.А. Алферова 265

РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА ОТРЕЗКОВ МИКРОПРОВОДА В.Ю. Шпильной 267

СЕКЦИЯ ХИМИЯ 271

СИНТЕЗ БИКОМПОНЕНТНЫХ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ДИБЕНЗТИОФЕНА А.С. Акимов[1], М.А. Морозов[2] 272

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРО-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова 275

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА И КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА СКОРОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА И.А. Алексенко 278

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА Р.В. Ануфриев, Г. И. Волкова 281

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТИЙ-ТИТАНОВЫХ ФЕРРИТОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО И РФА АНАЛИЗОВ А.Л. Астафьев, Е. Н. Лысенко 283

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛАХ КАК ИНДИКАТОР ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Д.А. Афанасьев[1], Ю.С. Саркисов[2], А.А. Клопотов[2] 286

АЗОТОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ А.М. Аюрова 289

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА «СВЯЗАННЫХ» СОЕДИНЕНИЙ В МАСЛАХ ПРИРОДНОГО БИТУМА МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ Т.В. Чешкова, О.С. Баканова 291

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ХОЗЯЙСТВЕННО БЫТОВЫХ СТОКОВ В ЛОКАЛЬНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ ОБЪЕКТОВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЖИЛОЙ ЗАСТРОЙКИ А.Ю. Башарова 294

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫХОД 4(5)-НИТРОИМИДАЗОЛА В ПРОЦЕССЕ ЕГО СИНТЕЗА С.И. Белых, М.В.Ляпунова 297

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ АНАЛИЗА НА СОДЕРЖАНИЕ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ А.А. Билялов, Т.А. Толстогузова 300

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ НА ПОРОШКЕ ДЕРНОВИНЫ СФАГНУМА БУРОГО Е.Н. Блохина, Н.В. Келус, Д.А. Кокова 302

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ CEDG ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ А.О. Богданов[3], С.В. Кривощеков[1,3], Н.Б. Дементьева[2] 305

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕР НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ ОТ ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЯ В.В. Болтенков [1,2], В.Д. Страховенко[3], Н.И. Ермолаева[4], И.В. Делий[2] 308

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНЕСЕННЫЕ Pd-Ag КАТАЛИЗАТОРЫ И.С. Бондарчук, F.J.C.S. Aires 311

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ДОБАВКАМИ d-ЭЛЕМЕНТОВ О.Ю. Водорезова[1], В.М. Воробьева[2], Н.В. Штерцер[2] 314

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ С СОЕДИНЕНИЯМИ УРАНА М.Ю. Войтенко 316

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА НА ГАЛЛОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ А.Н. Волынкина[1], Л.Н. Восмерикова[2] 319

ИНФУЗОРИИ КАК ТЕСТ-ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВА СРЕДЫ А.Н. Габышева, В.В. Сон 322

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА ТРАНС-БУТЕНА-2 И ЭТИЛЕНА В ПРОПИЛЕН НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МОЛИБДЕНА А.В. Гордеев 325

ФЕРРИТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА В.В. Горностаева, К.А. Николаева 328

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ КАРБАМИДА В СОСТАВЕ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ НЕФТИ Ю.З.Гусева, Л.И.Сваровская, В.С. Овсянникова 330

РАЗРАБОТКА МЕТОДА МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НОЛЬ ВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОМЕДИЦИНСМКОЙ ОБЛАСТИ О.А. Гусельникова 333

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ФОТОИНДУЦИРОВАНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ И ВЛИЯНИЕ ИХ НА ОЧИСТКУ ТРОПОСФЕРЫ Е.Б.

Дайбова[1], Т.С. Минакова[2], В.С. Захаренко[3] 336

ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМАМИДА БЕНЗОФЕНОНА ИЗ ОКСИМА И ЕГО О-ПРОИЗВОДНЫХ Н.В. Даниленко, В.Ю. Куксёнок. В.Е. Беляева 339

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕКУЩЕГО ТРЕУГОЛЬНИКА LiF-KCl-K_2CrO_4 ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,K||F,Cl,CrO_4 М.А. Демина, Е.Ю. Воронина, И.А. Наследова 342

ВЛИЯНИЕ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ А.Р. Дон[1], Н.Г. Воронецкая[2], Н.Н. Свириденко[2] 344

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОСАДКАХ ПРЕСНЫХ ТАЕЖНЫХ ОЗЕР М.А. Дучко 347

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ВИСМУТОМ Е.Н. Дьяченко 350

ПЕРВЫЙ СЕНСОРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ БОРДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА Е.Г. Ермолина, Ю.В. Аксенова 353

К ВОПРОСУ О БИОАКТИВНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА С ОЛИГОМЕРАМИ МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ И.В. Жук, Д.Н. Лыткина, Л.А. Рассказова 356

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ В МИКРОВОЛНОВОМ ДИАПАЗОНЕ Е.В. Журавлёва 359

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДВУХВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ О.Н. Зарубина[1], А.Г. Турьянский[2], И.В. Пиршин[2] 362

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЕРНИСТЫХ ТОПЛИВНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ ИЗ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ Ю.О. Карпов, Е.Б. Кривцов 364

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛьсий Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова 367

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ И ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ С РАЗЛИЧНОЙ ШЕРОХОВАТОСТЬЮ Е.Г. Комарова[1], В.В. Чебодаева[2], 370

МЕТОД МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ КАК СПОСОБ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ Т.А. Константинова, А.И. Мамаев 373

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МУНТ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ СТЕНОК Е.Ю. Коровин И.П. Хлуновский 376

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ВИБРОМАГНИТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ИЗ САПРОПЕЛЕЙ В.А. Коршиков, Г.Л. Рыжова 379

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА ОТ

УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РАЗРЯДА К.Б. Кривцова, А.Н. Очередько 382

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ОКТАНА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА В.В. Кузина[1, 2], Д.А. Канашевич[2], Л.М. Величкина[2] 385

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПРИ ВВЕДЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ ГЛИОКСАЛЯ А.К. Кульченко, Н.В. Субботина, Н.П. Горленко 388

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ НА ЭТАПЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТАЛЮМИНИЕВЫХ СИСТЕМ НА ХАРАКТЕР ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА О.А. Кунгурова, Н.В. Дорофеева 391

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНО - МЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ О.С. Лазоренко[1], А.В. Абдусалямов[1], Г.И. Волкова[1,2] 394

СВОЙСТВА Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО СПРЕЙ ПИРОЛИЗА Д.В. Лейбо[1], Н.И. Косова[2] 397

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ И МАЛОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ И.В. Литвинец, А.В.Максимова, А.С. Екименко 400

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ Ni-M (M=Cu, Co, Cr) А.С. Лысакова[1], А.В. Руднев[3], Ю.В. Шубин[3], Ю.И. Бауман[2] 402

ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $CaO–P_2O_5–SiO_2$ Е.С. Лютова, Л.Н. Спивакова 405

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С 4d–ЭЛЕМЕНТАМИ К.Е. Мархаева[1], А.В. Савельева[2] 408

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ В SIO_2, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В.В. Масс, Д.О. Мартынова 411

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОРОШКОМ ЖЕЛЕЗА Я.Ю. Мельников, А.О. Абрамов 414

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ IN VITRO НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЗИДОВ КОРЫ ОСИНЫ (POPULUS TREMULA) Л.К. Мингажева, Е.В. Степанова 417

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОСЛЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ М.П. Мирзобекзода[1], Е.В. Мальцева[2], Н.С. Шеховцова[1] 420

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ КАК ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ М.А. Морозов[1], А.С. Акимов[2] 422

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ As^{3+} А.Ю. Мосолков, Е.В. Плотников, Д.В. Мартемьянов 425

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

ДИАМИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ Д.Е. Мурашкин, Р.А. Терентьев 428

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ВОЛОКНИСТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА Нгуен Ван Тхань, Д.А. Русаков 431

ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ Н.М. Хиеу, Д.Н. Тхонг 434

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗА ЛИТИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко 436

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ А.Е. Никулина, Л.Е. Одышева, В.С. Мальков 439

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ ОТ СКОРОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЧЕРЕЗ МАГНИТНУЮ СИСТЕМУ МАУТ А.А. Павлова 442

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ Л.В. Пахместеров[1], М.В. Яковлева[1], Е.А. Новиков[2] 444

СИНТЕЗ КАРКАСНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ SiO_2 –TiO_2, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛЕЙКОКСЕНА И.А. Перовский 447

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ОКСИДА ОЛОВА(II) А.А. Пичугина, С.А. Кузнецова 450

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, КАК ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МОБИЛЬНОЙ ВОДООЧИСТНОЙ УСТАНОВКИ Е.В. Плотников, И.В. Мартемьянова, Д.В. Мартемьянов 453

СИНТЕЗ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГЛИОКСАЛЯ, ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, Е.Г. Шаповалова 456

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИЗ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ С.И. Решетников 459

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРОРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ИРИДИЕМ А.В. Рыбаков 461

ФТОРАММОНИЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ТИПА (NH_4LnF_4) О.Б. Самбуева, Р.А. Нефедов, В.И. Сачков 463

ДВИГАТЕЛЬ ВНЕШНЕГО СГОРАНИЯ С ЖИДКИМ РАБОЧИМ ТЕЛОМ А.В. Самойлов, Н.А. Кузин, В.А. Кириллов 466

ГОРНЫЙ ВОСК. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВОСКА С.Т. Санакулова 469

АКТИВАЦИЯ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (II) ДЛЯ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПАРУТРНОГО

ОКИСЛЕНИЯ СО Д.А. Свинцицкий[1,2], А.И. Стадниченко[1,2], Е.М. Славинская[2] 472

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ А.Н. Святенко 475

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА Н.Ю. Селихова[1], А.Г. Макаров[2], В.С.Мальков[1] 477

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ Г.Ю. Силко, Н.С. Белинская, С.В. Киселева 480

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В БРОМБУТИЛКАУЧУКЕ МЕТОДОМ ^{1}Н ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ И.И. Смоленцева, И.В. Мастушкина, В.И. Машуков 483

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДИОКСИДА ТИТАНА А.А. Смороков, Е.А. Сыса 486

ГИДРООЧИСТКА СМЕСЕЙ ДИЗЕЛЬНЫХ И ВАКУУМНЫХ ФРАКЦИЙ С БЕНЗИНОМ И ЛЕГКИМ ГАЗОЙЛЕМ КОКСОВАНИЯ П.С. Солманов, Н.М. Максимов 488

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОБУТИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СИСТЕМЕ ВОДА / ДОДЕКАН Н.А. Солянникова[1], Н.Н. Томчук[2] 491

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА А.В. Станкевич, Ю.В.Матвеенко, А.А.Пап 494

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ MO/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА А.А. Степанов[1], Л.Л. Коробицына[2], С.А. Перевезенцев[2] 497

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ Ni-P-TiO_2 ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И.Р. Субакова, Н.А. Медведева, И.В. Петухов 500

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННГО ПРОИЗВОДСТВА СОЕДИНЕИЙ ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА В.В. Суховей 503

СИНТЕЗ И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЛАНТОИНА О.В. Татаренко, В.П. Тугульдурова 506

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 3-КАРЕНА Д.Б. Утенкова, Г.М. Сеньков, А.Ю. Сидоренко 509

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ МЕТАНОЛА В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5 А.С. Фадеева[1], П.Г. Мусич[1], А.В. Восмериков[2] 512

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ СУКЦИНИМИДНОЙ ПРИСАДКИ Фам Тиен Тханг[1], Е.В. Мальцева[2] 515

МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ БЕТОНЫ НА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОМ ЗАПОЛНИТЕЛЕ П.В. Фатеев, К.С. Лаврова 517

ПОТЕНЦИАЛ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ, А ТАК ЖЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Д.А. Филатов[1], В.Ю. Селявский[2] 520

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ГЛИОКСАЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ М.А. Фомченков 523

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЛИТИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ ИЗМЕРЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ ЦЕПЕЙ Е.Ю. Коровин, И.П. Хлуновский 526

СОСТАВ ФРАКЦИЙ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ М.А. Хохлова[1], Е.Ю. Коваленко[2] 528

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭКСТРАКТА ЧАГИ А.А. Чумаков 531

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОНЕФТЯНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ И ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ Е.А. Шабаловская, Н.А. Солянникова 534

ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ А.А. Шкарин, А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова 537

ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СМЕСЕЙ Н.Н. Ядревская[1], Ю.В. Лоскутова[2] 540

ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 10,10-ДИОКСОФЕНОКСАТИИН-2,8-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В.С. Ященко 542

СЕКЦИЯ МАТЕМАТИКА 546

АИССЛЕДОВАНИЕ ПСИХОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ С ПОМОЩЬЮ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ Я.С. Бабинская 547

ОЦЕНКА ФИНАНСОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОММЕРЧЕСКИХ БАНКОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ А.А. Богославская 550

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАКЛОННОЙ ПЛОЩАДКИ В ОБЛАСТИ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ КАНАЛОВ НА ПРОЦЕСС ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ А.С. Бодров, Н.В. Позднышева, А.С. Зелепугин 552

АЛГОРИТМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ И.С. Бондарчук[1], В.А. Федорова[2] 555

ПРОСТРАНСТВЕННО-ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЫНКА ЖИЛОЙ НЕДВИЖИМОСТИ Г.ТОМСКА Г.Ф. Галиева 558

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КИСЛОТНЫХ ОСАДКОВ В АТМОСФЕРЕ, ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К РАЙОНУ РАСПОЛОЖЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ Д.В. Гвоздяков, В.Е. Губин 561

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ Л.О. Герасимова 564

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТИ ДЕФОЛТА СУБЪЕКТОВ И МУНИЦИПАЛИТЕТОВ А.В. Герман 567

ВЫЯВЛЕНИЕ ИНСАЙДЕРСКИХ СДЕЛОК ПРИ ВНУТРИДНЕВНОЙ ТОРГОВЛЕ ЗОЛОТОМ, СЕРЕБРОМ И ИХ ФЬЮЧЕРСАМИ Л.А. Глик 570

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЗАЖИГАНИИ ЖИДКОГО КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА ЛОКАЛЬНЫМ ИСТОЧНИКОМ ОГРАНИЧЕННОЙ ЭНЕРГОЕМКОСТИ К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков 573

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЕРДЦА ИСПОЛЬЗУЯ ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФ НА НАНОСЕНСОРАХ М.Г. Григорьев, Н.В. Турушев 575

АСИМПТОТИКА РЕШЕНИЙ НЕЛИНЕЙНЫХ БИСИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ Абыт Уулу Гулчоро, Н.О. Омурзакова 578

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА УПРАВЛЕНИЯ И РИСКА ПОРТФЕЛЯ ПАЕВЫХ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ФОНДОВ В.Ю. Гурьянова 581

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА В СКВАЖИНЕ Т.Г. Дармаев, Б.В. Хабитуев 584

ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ARARCH(2,2) ПО ВЫБОРКЕ ФИКСИРОВАННОГО ОБЪЕМА Т.В. Догадова 588

ИЗУЧЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ МЕТОДов РЕШЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ЗАДАЧИ О РЮКЗАКЕ М.М. Додонова 591

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ АДВЕКЦИИ-ДИФФУЗИИ-РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ С АКТИВНЫМ ИЛОМ П.А. Ермаченко, Н.С. Бузало 594

ЭВЕНТОЛОГИЧЕСКАЯ РЕГРЕССИЯ СЛУЧАЙНЫХ МНОЖЕСТВ СОБЫТИЙ В ВИДЕ УСЛОВНОГО СЕТ-КВАНТИЛЯ А.И. Иванова 597

ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ WEB- СИСТЕМЫ БИОПСИХОСОЦИАЛЬНОЙ ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКИ И ПРОФИЛАКТИКИ ДЕПРЕССИИ С.В. Китлер[1], А.В. Силаева[2] 600

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРТФЕЛЯ БИРЖЕВЫХ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ФОНДОВ ПО МЕТОДУ МАРКОВИЦА Е.А. Королева 603

ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МНОГОМЕРНОЙ GARCH(1,1) МОДЕЛИ МЕТОДОМ МОМЕНТОВ В ЗАМКНУТОЙ ФОРМЕ А.О. Кудрявцева 606

ДВУМЕРНОЕ УРАВНЕНИЕ ТИПА ХАРТРИ: КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЕ АСИМПТОТИКИ И

НЕВЯЗКА А.Е. Кулагин 609

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ВОДО-ВОДЯНОГО ЭЖЕКТОРА И.С. Ласуков 612

СИСТЕМА ЭЙНШТЕЙНА-ЭРЕНФЕСТА ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО УРАВНЕНИЯ ФИШЕРА–КОЛМОГОРОВА–ПЕТРОВСКОГО–ПИСКУНОВА Е.А. Левченко 615

ПОИСК АССОЦИАТИВНЫХ ПРАВИЛ В СТАТИСТИКЕ ПОКУПОК ТОВАРОВ К.И. Максимова 618

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ, ОСНОВАННЫЙ НА СВОЙСТВАХ ДЕЛЬТА ФУНКЦИЙ ДИРАКА (ФИНИТНЫХ ФУНКЦИЙ) Н.О. Марагина 621

ПРОВЕРКА КАЧЕСТВА ИНДЕКСНОГО ПОРТФЕЛЬНОГО ИНВЕСТИРОВАНИЯ ПО МЕТОДОЛОГИИ CAPM Е.В. Мастерова 624

ЭФФЕКТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ В ТРЕХМЕРНОЙ N=2 СУПЕРСИММЕТРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ Б.С. Мерзликин 627

РАЗРАБОТКА РЕГРЕССИОННОЙ МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЕРОЯТНОСТИ БАНКРОТСТВА ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ Я.А. Микулина 630

О ДВОЙНЫХ ЛИНИЯХ ОДНОГО ВЫРОЖДЕННОГО ЧАСТИЧНОГО ОТОБРАЖЕНИЯ ЕВКЛИДОВА ПРОСТРАНСТВА Ч.А. Мустапакулова, Г. Матиева, Т.М. Папиева 633

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕЩЕНИЯ ГАЗОВЫХ ИНФРАКРАСНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ НА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОТОПЛЕНИЯ В.И. Максимов, Т.А. Нагорнова 636

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАДИАЦИОННОГО НАГРЕВА ПОМЕЩЕНИЯ С УЧЕТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ ПО ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ И ВЕРТИКАЛЬНЫМ ОГРАЖДАЮЩИМ КОНСТРУКЦИЯМ А.Э. Ни, Т.А. Нагорнова 639

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ЗАМКНУТОМ ДВУХФАЗНОМ ТЕРМОСИФОНЕ А.Е. Нурпейис 642

АЛГОРИТМ КЛАСТЕРИЗАЦИИ К-СРЕДНИХ И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЯ В СРЕДЕ MATLAB О.Е. Ооржак 645

ГАРАНТИРОВАННОЕ ОЦЕНИВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТАЦИОНАРНОЙ АВТОРЕГРЕССИИ И.Е. Паршевников 648

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФЛУКТУАЦИЙ ОГИБАЮЩЕЙ УЗКОПОЛОСНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ С.М. Пастухова[1], В.П. Мамышев[2] 651

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ РАБОЧЕЙ КАМЕРЫ ПЕЧИ В СРЕДЕ MATLAB А.Ю. Паюсов, А.Ю. Агеев 654

ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЕФОРМАЦИЙ, СКОРОСТЕЙ ДЕФОРМАЦИЙ И ТЕМПЕРАТУР Н.В. Позднышева, Е.В. Ильина, А.С. Зелепугин 657

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТАКТИЧЕСКОГО И СТРАТЕГИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННОМ ПРЕДПРИЯТИИ М.Г. Пономарева 659

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТАКТИЧЕСКОГО И СТРАТЕГИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННОМ ПРЕДПРИЯТИИ М.Г. Пономарева 662

СХЕМОТЕХНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ НОРМИРОВАНИЯ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ Г.Ю. Потанин, А.И. Кушнеров, А.И. Шишкин 665

ОДНОМЕРНОЕ УРАВНЕНИЕ ФИШЕРА–КОЛМОГОРОВА–ПЕТРОВСКОГО–ПИСКУНОВА С НЕЛОКАЛЬНОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ И АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИЕЙ А.А. Прозоров 668

ТЕХНОЛОГИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ОРТОТРОПНЫХ ОБОЛОЧЕК, ПОКРЫВАЮЩИХ ТВЕРДОЕ РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО П.А. Радченко, С.П. Батуев 671

АНАЛИЗ ФИНАНСОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И ВЕРОЯТНОСТИ БАНКРОТСТВА ПРЕДПРИЯТИЯ М.А. Романюк 674

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ВСПЛЕСКОВ ЦЕН Л.Г. Ставчук 677

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РЕШЕНИЯ БИСИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННЫХ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ. ОСОБЕННОСТЬ ПОЯВЛЯЕТСЯ НА ГРАНИЦЕ И ВНУТРИ КРУГА Д.А. Турсунов 680

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ФИНАНСОВЫХ ПРОДУКТОВ СО ВСТРОЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ ОПЦИОНАМИ КЛАССА «KNOCK-IN» М.Э. Фатьянова 683

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВЕРХОВОГО ЛЕСНОГО ПОЖАРА В СОПРЯЖЕННОЙ ПОСТАНОВКЕ Е.С. Хапова 686

КОНТРОЛЬ ДЕФЕКТНОСТИ ПО ПАРАМЕТРАМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОТКЛИКА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ОБРАЗЦА П.Н. Хорсов, В.П. Суржиков 689

АНАЛИЗ РЕЖИМА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СЕТИ НА ОСНОВЕ ВЕРОЯТНОСТНО–СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ Е.С. Черкашина, И.Н. Николаенко 692

ЛОКАЛЬНЫЙ ∂-ОПЕРАТОР КОМПЛЕКСНЫХ ПОРЯДКОВ ОДНОЙ ВЕЩЕСТВЕННОЙ ПЕРЕМЕННОЙ ДЕЙСТВУЮЩИЙ В ПРОСТРАНСТВАХ МНОГОМЕРНЫХ ФУНКЦИЙ В.А. Чуриков 694

МНОГОМЕРНЫЙ ∂-ОПЕРАТОР ИНТЕГРОДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ПОРЯДКОВ НЕСКОЛЬКИХ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ В.А. Чуриков 697

СЕМЕЙСТВО ФРАНКА АССОЦИАТИВНЫХ СЛУЧАЙНЫХ МНОЖЕСТВ СОБЫТИЙ Л.Ю. Шангареева 700

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОЦЕНивание ТОРГОВЫХ СТРАТЕГИЙ С.Г. Щербицкий 703

СПЕЦИФИКА ПРОГРАММНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ КОГНИТИВНЫХ СРЕДСТВ В ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ И ОБУЧАЮЩИХ СИСТЕМАХ А.В. Ямшанов, Н.М. Кривдюк 706

СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИЯ 710

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, РАБОТАЮЩИХ НА ИЗГИБ С КРУЧЕНИЕМ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И КРАТКОВРЕМЕННОМ ДИНАМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ С.А. Арзамасцев, А.Ю. Кудрявцев 711

СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОЙ КОНСТРУКТИВНОЙ ФОРМЫ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ ПРОМЫШЛЕННОГО ЗДАНИЯ А.В. Барышников 714

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ШИРОКИХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ БАЛОК Э.А. Бахышов 717

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТАЛОСТНАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТАЛИ 30ХГСН2А ПОДВЕРГНУТАЯ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ ИОНАМИ Zr^+ О. А. Богданов[1], И.В. Власов[1,2], В. В. Нейфельд[2] 720

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТКАЗОУСТОЙЧИВОГО АСИНХРОННОГО ЭЛЕКТРОПРИВОДА А.Д. Брагин 723

ИССЛЕДОВАНИЕ СРОКОВ СХВАТЫВАНИЯ И ПРОЧНОСТИ ГИПСА ПРИ ЦИКЛОВОЙ МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ Т.В. Васильева 726

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕЩЕНИЯ РАЗРУШЕННОГО МЕРЗЛОГО ГРУНТА А.А. Вахрушев, Р.Н. Котик 728

АНАЛИЗ ОБСЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ ЗАВОДА ОАО «ТАГМЕТ» Ю.О. Виселева, Е.В. Глыбина, Е. Ю. Пчелинцева 732

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТИТАН-НИОБИЙ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОЙ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И.А. Глухов, М.А. Химич, А.М. Майрамбекова 735

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОЛОНН ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ РАЗРУШЕНИЯ КОНТАКТНЫХ СТЫКОВ ПРОФЕССОРА Б.С. СОКОЛОВА М.Е. Гончаров 739

ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ Е.П. Горных 742

ТРОСОВЫЕ ОГРАЖДЕНИЯ НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГАХ У.Ю. Гусева, А.В.Тур, М.О. Моисеенко 745

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НА УДАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ С РАЗМЕРОМ КРУПНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ В БЕТОНЕ А.А. Демихова, Т.В. Фурса 748

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РАСШИРЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ООО «ТОМСКНЕФТЕХИМ» К.А. Дудникова 751

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ПРИ ЦИКЛОВОЙ МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ ЦЕМЕНТА Т.А. Ермилова 754

ОСОБЕННОСТИ РЕКОНСТРУКЦИИ СТАРИННЫХ ЗДАНИЙ В ТОМСКЕ (ЗДАНИЕ ПО

ПРОСПЕКТУ ЛЕНИНА, 62) Е.Ю. Есин, М.О. Моисеенко, Н.А. Фурсова 757

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА ЧЕРЕЗ СВЕТОПРОЗРАЧНЫЕ ОГРАЖДАЮЩИЕ КОНСТРУКЦИИ И.А. Зайцев, А.Ш. Вяслев, Е.В. Петров 760

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МАГИСТРАЛЬНОГО ТРУБОПРОВОДА ПРОХОДЯЩЕГО ЧЕРЕЗ ВОДНЫЕ ПРЕГРАДЫ С.М. Исмагулова 763

ИССЛЕДОВАНИЯ МОБИЛЬНОГО ПОДЪЕМНИКА ПАНТОГРАФНОГО ТИПА В.С. Калиниченко, В.Г. Ананин 766

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ТОРФА ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СМЕСЕЙ А.В. Касаткина, О.В. Демьяненко 769

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГРУЗОПОДЪЕМНЫХ ЛЕБЕДОК, КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАГРУЗОК И ОЦЕНКИ ИХ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ Р.Н. Кахиев, Д.П. Столяров, Д.Ю. Орлов 772

ДИАГНОСТИРОВАНИЕ СИСТЕМ ДВИГАТЕЛЬ-МАСЛО ЭКСПРЕСС-МЕТОДАМИ А.В. Кожаев, М.В. Гаранькова 774

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СТЕНДЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА КРАТКОВРЕМЕННОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ О.О. Кондратенко 777

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА КРАТКОВРЕМЕННОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ О.О. Кондратенко 780

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БАДДЕЛЕИТО-КОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ П.В. Космачев 783

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИХРЕВОЙ СТРУКТУРЫ И ВЕТРОВЫХ НАГРУЗОК ПРИ НЕЛИНЕЙНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ ДВУХ КВАДРАТНЫХ ПРИЗМ А.А. Кошин, Д.И. Мокшин, С.В. Коробков 785

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОЙ АРМАТУРЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛЯННЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН К.Л. Кудяков, А.В. Невский, В.А. Кудяков 788

РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ В.В. Лоскутов, Н.Н. Ядревская 791

ПРОЧНОСТЬ СЖАТО-ИЗГИБАЕМЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПО НАКЛОННЫМ СЕЧЕНИЯМ НА ПОДАТЛИВЫХ ОПОРАХ ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ Н.В. Мещеулов, Д.Р. Галяутдинов 794

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ МОДЕЛЕЙ МОНОЛИТНЫХ ЗДАНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УГЛА АТАКИ И СКОРОСТИ ВОЗДУШНОГО ПОТОКА Д.И. Мокшин, С.В. Коробков, А.А. Кошин 796

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО АРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БЕТОНА К.Л. Кудяков, А.В. Невский, А.С. Ушакова 799

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОЗИТНОЙ АРМАТУРЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ А.А. Овчинников, А.В. Матвеев 802

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ ВТ6 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ А.М. Павленко, В.А. Винокуров 805

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАНТОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ А.А. Проскурин, Е.А. Сыса 808

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЕНТИЛЬНО-ИНДУКТОРНОГО ЭЛЕКТРОПРИВОДА В АВАРИЙНЫХ РЕЖИМАХ РАБОТЫ И.А. Розаев 811

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ КОРПУСОВ № 404 И № 405 ООО “ТОМСКНЕФТЕХИМ” В СВЯЗИ С ЗАМЕНОЙ ОБОРУДОВАНИЯ С.И. Сергеева, Е.П. Иванова 814

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ РАДИАЦИИ В БУРЕНИИ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СКВАЖИН Д.Г. Солтанова, Е.А. Сыса 817

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕПЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ Т.А. Степанова, Е.В. Петров 820

ОБРАБОТКА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ О.Н. Судырь 823

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ НАДЁЖНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ В СЛОЖНЫХ ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ СИБИРИ А.В. Сухоруков, С.В. Ефименко 825

РЕГУЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ НАЧАЛЬНОГО ПРОГИБА ПЛАСТИНЫ И РЕБРА В ДВУХПРОЛЕТНЫХ ГИБКИХ ПЛАСТИНАХ Т.А. Трепутнева, М.О. Моисеенко, А.В. Тур 828

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ БЕЗОПАНОСТИ ЛИФТОВ Д.Г. Фатеев, Р.В. Федяев 831

ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКЕ ТВЕРДЕЮЩЕГО ТЕСТА Н.А. Шамоева 834

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТА ЕГО ПЛАВЛЕНИЯ В.В. Шеховцов 837

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ ЗДАНИЯ ОАО «ИЗДАТЕЛЬСТВО «КРАСНОЕ ЗНАМЯ» В СВЯЗИ С УВЕЛИЧЕНИЕМ НАГРУЗОК В.В. Щербенкова 840

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА ДЛЯ МНОГОДЕТНОЙ СЕМЬИ» А.Э. Алферова 843

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ ДЛЯ ОЛИМПИЙСКОГО ЧЕМПИОНА» А.А. Антух 845

СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОЦЕССЕ ГРАДОСТРОИТЕЛЬНОГО РАЗВИТИЯ О.С.Воронина 847

ПОСЁЛОК ГОРОДСКОГО ТИПА НА КОЛАРОВСКОМ ТРАКТЕ В ТОМСКОМ РАЙОНЕ (5200 ЖИТЕЛЕЙ) С.В. Дондубон, А.О. Полякова 853

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ НА ПРИУСАДЕБНОМ УЧАСТКЕ ДЛЯ МНОГОДЕТНОЙ СЕМЬИ» Е.Ю. Емельянов 855

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ ДЛЯ ЛЫЖНИКА» Я.А. Зиброва 857

МНОГОЭТАЖНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ «АПАРТ-ОТЕЛЬ» А.В. Калашник 859

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ ДЛЯ МНОГОДЕТНОЙ СЕМЬИ С МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КРЫШЕЙ» А.А. Кривошеина 862

АРХИТЕКТУРНО-ПЛАНИРОВОЧНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗАХОРОНЕНИЙ ЕГИПЕТСКОЙ ЦИВИЛИЗАЦИИ А.Б. Медведева 865

Как торговый дом стал университетом Н.Ю. Мирошниченко 867

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА ДЛЯ МНОГОДЕТНОЙ СЕМЬИ» Т.В. Полянская 870

инновационнЫЙ подход к реабилитации пространственной организации исторических центров российских городов (на примере исторического поселения Томск) Л.С. Романова, О.Г. Литвинова 872

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА ДЛЯ ОЛИМПИЙСКОГО ЧЕМПИОНА ПО ФЕХТОВАНИЮ» Э.С. Спеджев 879

Поселок ГОРОДСКОГО ТИПА НА КОЛАРОВСКОМ ТРАКТЕ В ТОМСКОМ РАЙОНЕ (6350 жителей) К.Д. Терентьев, О.А. Карякина 881

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА ДЛЯ СПОРТСМЕНА» Я.В. Шишкина 883

ПОСЁЛОК ГОРОДСКОГО ТИПА НА КОЛАРОВСКОМ ТРАКТЕ В ТОМСКОМ РАЙОНЕ (6000 ЖИТЕЛЕЙ) К.В. Яворовский, А.Г. Андреева 885

СЕКЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ 888

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕДИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА С ПОЛИМЕРНЫМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОМ Е.В. Абдульменова, Е.Т. Ким 889

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ-СЕРЕБРО А.В. Абакшонок, А.Н. Еремин, В.Е. Агабеков 892

РАСТВОРЕНИЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ Д.Б. Абжанова[1], А.Ю. Годымчук[1,2] 895

ОСОБЕННОСТИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ С.А. Аккузин, И.Ю. Литовченко, А.Н. Тюменцев 898

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-C-Ni-Cr-Al-Si На ОСНОВЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА А.В. Андреев 901

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ А.Е. Бардова, М.П. Калашников, В.П. Сергеев 904

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД А.Ю. Баталова, Е.А. Сыса 907

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТА ПЛОТНО УПАКОВАННЫМИ СФЕРОПОЛИЭДРАМИ М.А. Белобородов, Е.В. Дробков 909

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ К.А. Белова, М.И. Федотова 912

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Al-Cr-Si-Ti-Cu-N В.Р. Березовская 915

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА БОРА, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ПОРОШКОВ КАРБИДА БОРА С НАНОДОБАВКАМИ А.С. Братухина, М.С. Петюкевич, А.А. Качаев 918

ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ УГЛЕРОДА НА ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, А.В. Чернявский 921

АНАЛИЗ СТЕПЕНИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ОТНОШЕНИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ К ПЛОЩАДИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ Л.С. Викулина, А.В. Номоев 924

ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ КАК СПОСОБ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ 12Х1МФ И 30ХГСН2А И.В. Власов[1,2], С.В. Панин[1,2], В.П. Сергеев[1,2], О.А. Богданов[2] 927

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ CdS МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАДМИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ Д.А. Гончарова, И.Н. Лапин 930

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ СПЕКАНИЯ TiN-КЕРАМИКИ А.А. Евдокимов, Д.Ю. Герасимов, А.А. Усиков 933

СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ С.Р. Жантуаров, А.В. Пустовалов, Т. Г. Кайралиева 936

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ АЗОТА НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПАР ТРЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ С.Ю. Жарков[1], М.П. Калашников[2], О.В. Сергеев[2] 938

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА ак7ч. Л.А. Казанцева[1], А. П. Зыкова[1,2] 941

ЧИСЛЕННОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ

НАНОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С.В. Калашников, А.В. Номоев 944

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ Е.Е. Карепина[1], А.Ю. Годымчук[1,2], Д.В. Кузнецов[2], А.А. Гусев[2,3] 947

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ КАРБИДА БОРА ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК НАНОПОРОШКОВ 950

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОПОРОШКОВ В РАСТВОРАХ ПАВ А.С. Комутова[1], А.Ю. Годымчук[1,2], Д.В. Кузнецов[2], С.И. Сенатова[2] 953

ПОВЕРХНОСТНЫЙ СПЛАВ TI-Y, СФОРМИРОВАННЫЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ВОЗДЕЙСТВИЯ Н.Н. Морозова, К.В. Соснин 956

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ А.Ю. Мосолков, Ф.Е. Сапрыкин 959

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ Е.А. Нагорных, Д.В. Мартемьянов, П.Е. Слядников 962

УПРАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПРОДУКТА СИСТЕМЫ Si-C, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ КОАКСИАЛЬНОГО МАГНИТОПЛАЗМЕННОГО УСКОРИТЕЛЯ Д.С. Никитин 965

СИНТЕЗ БЕСПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ В ПЛАЗМЕ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА В.Д. Пайгин 968

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ B4C, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ПОРОШКОВ СУБМИКРОННОЙ ФРАКЦИИ С НАНОДОБАВКАМИ М.С. Петюкевич, А.С. Братухина, А.О.Хасанов 971

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПУТЕМ НАПЫЛЕНИЯ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА Т.С. Прямушко, И.Ю. Грубова, Т.М. Мухаметкалиев 974

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Si-Al-N К.С. Пузанова[1], И.А. Божко[1,2], М.П. Калашников[2] 977

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Si-Al-N НА КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ Е.В. Рыбалко, М.П. Калашников, А.В. Воронов, 980

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА А.А. Тимофеева, С.И. Юсин 983

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРОДИСПЕРСНОГО МАТЕРАЛА В СИСТЕМЕ Ti-Si-N А.И. Усиков, Д.Ю. Герасимов, А.А. Евдокимов 986

КЕРАМИКА TiN/Ti_5Si_3 ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ SPS А.И. Усиков, Д.Ю. Герасимов, А.А. Евдокимов 989

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРА НА СТРУКТУРУ ФОТОАКТИВНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА Е.Д. Фахрутдинова, Е.С. Сударева, А.В. Шабалина 992

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАГОТОВОК СПЛАВА Ti-Nb ПЕРЕД ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ М.А. Химич[1,2], Е.А. Парилов[3], А.В. Беляков[3] 995

АДСОРБЦИЯ Cu(II) НА ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННОМ В КУЛЬТУРЕ БАКТЕРИЙ О.В. Цибина[1,2], М.И. Теремова[2] 998

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ Е.А. Чудинова, М.А. Сурменева, И.Ю. Грубова 1001

РАСТВОРЕНИЕ и стабильность наночастиц алюминия в поверхностных водах: влияние навески частиц Е.Н. Юнда[1], Г. Хертинг[2], И. Одневалл Валлиндер[2], А.Ю. Годымчук[1,3] 1004

IT-ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОНИКА 1007

ИНТЕРАКТИВНАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОЖДЕНИЯ В.В. Анисимов, Д.Е. Железовский 1008

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОМБИНИРОВАННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ НАПРЯЖЕНИЯ С ДВУХЗОННОЙ ИМПУЛЬСНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ В.И. Апасов 1010

СКРЫТАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛЬЗОВАТЕЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ И ЕГО ПСИХОФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.А. Архипов 1013

ЦИФРОВАЯ СИСТЕМА АВТОМАТИЧЕСКОЙ ПОДСТРОЙКИ ЧАСТОТЫ ГЕНЕРАТОРА СВЧ А.В. Волков 1015

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИОРИТЕТНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ КАПИТАЛЬНЫХ РЕМОНТОВ НА УЧАСТКАХ ТРУБОПРОВОДОВ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ А.А.Голубева 1021

GaAs МИС PIN-ДИОДНЫХ СВЧ КОММУТАТОРОВ 1×2 И 1×3 С ИНТЕГРИРОВАННЫМИ ЦЕПЯМИ УПРАВЛЕНИЯ В.А. Гущин, И.В. Юнусов, А.Ю. Плотникова 1024

ПОСТРОЕНИЕ АНСАМБЛЯ КЛАССИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДЕРЕВЬЕВ РЕШЕНИЙ В.А. Дель 1026

УЧЁТ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ ИНДЕКСА ПРЕЛОМЛЕНИЯ ТРОПОСФЕРЫ ПРИ РАСЧЁТЕ КОГЕРЕНТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СЛУЧАЙНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ Ф.Н. Захаров 1029

КОМБИНИРОВАННЫЙ РЕЖИМ УПРАВЛЕНИЯ МОСТОВЫМ ИНВЕРТОРОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОДНОПОЛЯРНОЙ И ДВУХПОЛЯРНОЙ РЕВЕРСИВНОЙ МОДУЛЯЦИИ В.В. Иванов 1032

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНОК СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ В ЗАДАЧАХ РАДИОЛОКАЦИИ Д.А. Коротков 1034

ПОСТРОЕНИЕ ДВУХМЕРНОЙ КАРТЫ ОКРУЖАЮЩЕГО ПРОСТРАНСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОДОМЕТРИИ, СТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОДСВЕТКИ И ТЕХНИЧЕСКОГО ЗРЕНИЯ А.Е. Косова 1037

ПОИСК ПРОТОТИПОВ СЛОЖНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТЕКСТА М.И. Кочергин, В.В. Ганджа, С.А. Панов 1042

СХЕМА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ФОРМАЛИЗАЦИИ ФИЗИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НА ОСНОВЕ МЕТОДА КОМПОНЕНТНЫХ ЦЕПЕЙ М.И. Кочергин, Т.В. Ганджа 1044

РАСШИРЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА УСТРОЙСТВ УПРАВЛЕНИЯ АМПЛИТУДОЙ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ СИГНАЛОВ Р.А. Кузовлев, Р.С. Мельников 1047

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МЕТОДОВ ХЕМОМЕТРИКИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СПЕЦИФИЧНОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА БОЛЬНЫХ БРОНХОЛЕГОЧНЫМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ Д.А. Кузьмин , А.А. Буланова, Е.Л. Юмов 1050

АВТОНОМНЫЙ СЧЕТЧИК-РЕГИСТРАТОР Р.В. Латышев 1053

ГЕОИНФОРМАЦИОННАЯ ОБОЛОЧКА ПРОГРАММНО АППАРАТНОГО КОМПЛЕКСА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ГОРОДА ТОМСКА А.А. Лобыкин 1055

ВЫДЕЛЕНИЕ ДВИЖУЩИХСЯ ОБЪЕКТОВ СЦЕНЫ ИЗ ВИДЕОПОТОКА ПОЛУЧЕННОГО С НЕСТАЦИОНАРНОЙ КАМЕРЫ М.С. Лукьянченко 1058

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЛГОРИТМОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ НА ФОНЕ ПОМЕХ В.С. Ляховский 1061

УСТРОЙСТВА ЗАЩИТЫ УСИЛИТЕЛЕЙ МОЩНОСТИ ОТ ПЕРЕГРУЗОК Р.С. Мельников, Р.А. Кузовлев 1064

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФОТООРИЕНТИРУЕМЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ В.С. Микулич, В.С. Безрученко, А.В. Станкевич 1067

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ НЕЧЕТКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМА «КУКУШКИН ПОИСК» Д.Ю. Минина 1069

НЕНАКАЛИВАЕМЫЕ КАТОДЫ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СТРУКТУРЕ А.П. Молева 1072

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ СВЧ ЦЕПЕЙ МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕЛАКСАЦИЙ И СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ Р.А. Мухамадеев 1074

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧЕБНОГО ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ А.А. Мытник, А.П.

Клишин 1076

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРМАННОГО ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФА В ДИАГНОСТИКЕ ИБС И НАРУШЕНИЙ РИТМА Д.Н .Никонирова, А.С.Старчак, А.А. Порхунов 1079

АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ Д.А. Новиков 1081

ОБРАБОТКА ДАННЫХ И УПРАВЛЕНИЕ АППАРАТНЫМИ ФУНКЦИЯМИ КАРМАННОГО ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФА К.В. Оверчук, А.А. Уваров, И.А. Лежнина 1084

АВТОМАТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИКТОРА ПО ГОЛОСУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАУССОВЫХ СМЕСЕЙ И.А. Рахманенко 1087

МЕТОДЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЕРМИНОВ В ДИНАМИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМЫХ КОЛЛЕКЦИЯХ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СЛОВАРЯ ЭМОЦИОНАЛЬНОЙ ЛЕКСИКИ НА ОСНОВЕ МИКРОБЛОГОВОЙ ПЛАТФОРМЫ TWITTER Ю.В. Рубцова 1090

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЕКТОРНОГО АНАЛИЗАТОРА ЦЕПЕЙ ДЛЯ ВЫСОКОТОЧНОГО ТЕСТИРОВАНИЯ УСТРОЙСТВ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛАСТИНЕ А.А. Савин 1093

ВЕБ-ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕДУРЫ ОЦЕНКИ КОМПЕТЕНЦИЙ Д.Е. Семёнов 1096

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ТАНТАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРИБОРОВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ В.В. Скубо 1099

РАСПОЗНАВАНИЕ ОБЛАЧНОСТИ НА СПУТНИКОВЫХ ФОТОГРАФИЯХ НА ОСНОВЕ ЯРКОСТНЫХ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗОБРАЖЕНИЯ В.А. Соловьев 1101

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФОРМАТА ФАЙЛА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ. А.А. Соломыкин, Е.А. Сыса 1104

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ-ПРЕССОВАНИЯ И.В. Солопко 1107

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КАРМАННЫХ ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФОВ ДЛЯ СБОРА ДАННЫХ В КАРДИОЛОГИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ А.С. Старчак, А.А. Порхунов, Д.Н. Никонирова 1109

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ КАРТ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ В ЗАДАЧЕ ОДНОПОЗИЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАТ ИСТОЧНИКА РАДИОИЗЛУЧЕНИЯ В.В. Терешков, А.А. Гельцер, Е.В. Рогожников 1111

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ИСТОЧНИК РЕВЕРСИВНОГО ТОКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С.С. Тюнин, А.В. Храмцов 1114

ОСЦИЛЛЯЦИИ ШУМА В ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛЭКСА С.В. Харитонов 1116

ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВА СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ В

АППАРАТНО-ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИ ЛОКАЛЬНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ Р.В. Хуббиев, А.Ю. Хуторной, Д.О. Пахмурин 1119

ПРИМЕНЕНИЕ РЕКУРСИВНОГО МЕТОДА НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ ДЛЯ НАСТРОЙКИ ПАРАМЕТРОВ КОНСЕКВЕНТОВ ПРАВИЛ САМООБУЧАЮЩЕЙСЯ НЕЧЕТКОЙ СИСТЕМЫ С.А. Черепанов 1122

ПОСТРОЕНИЕ БЕЗОПАСНОЙ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ПРОГРАММ С.А. Черепанов, И.В. Черноусов, П.Е. Густокашин 1125

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ТЕСТИРОВАНИЯ ПРОГРАММ И.В. Черноусов, С.А. Черепанов, М.М. Антонов 1127

ПЕРЕНОСНОЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА П.В. Шатохин 1130

СЕКЦИЯ ФИЗИКА:

- физика ускорителей,
- физика конденсированного состояния,
- физика поверхности,
- физические основы радиационных и плазменных технологий,
- водородная энергетика,
- наноматериалы и нанотехнологии,
- геофизика.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СВС И СПЕКАНИЯ

С.Г. Аникеев, В.Н. Ходоренко, О.В. Кокорев
Научный руководитель: к.ф-м.н. В.Н. Ходоренко
Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

STRUCTURAL FEATURES OF POROUS TINI-BASED MATERIALS PRODUCED BY SHS AND SINTERING

S.G. Anikeev, V.N. Hodorenko, O.V. Kokorev
Scientific Supervisor: Ph.D. V.N. Hodorenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

The structural properties of porous NiTi-based materials produced by the SHS method and the sintering have been investigated. The material having the different pore's wall surface topography, porosity and pore size distribution was shown to be obtained by depending on the powder metallurgy method for porous TiNi alloy. The size factor is turned out to have an influence on the cell's integration mass in incubators. All the materials having 55-70 % porosity as well as the mean pore size 90-150 micrometers and normal pore size distribution are most preferable.

Клеточные технологии в последние годы являются одними из перспективных методов лечения сложных заболеваний. Эффективность этих методов зависит, прежде всего, от выбора материала инкубатора – носителя клеточных культур и его конструктивных особенностей. В зависимости от выполняемых функциональных задач, применяют такие, которые имеют определенную структуру, состав, параметры биохимической и биомеханической совместимости [1-3]. Для решения конкретных медицинских проблем существует широкий спектр биоматериалов - керамика, полимеры, графит, металлы и их сплавы. Решить проблемы в области, как поиска необходимого материала, так и биоинтеграции с тканями организма позволяет использование пористых проницаемых материалов на основе никелида титана, полученных методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и спекания [4,5].

Настоящее исследование посвящено изучению структурных особенностей пористых материалов на основе никелида титана, полученных методом СВС и спекания, исследованию особенностей процессов интеграции мезенхимальных стволовых клеток в поровом пространстве этих инкубаторов.

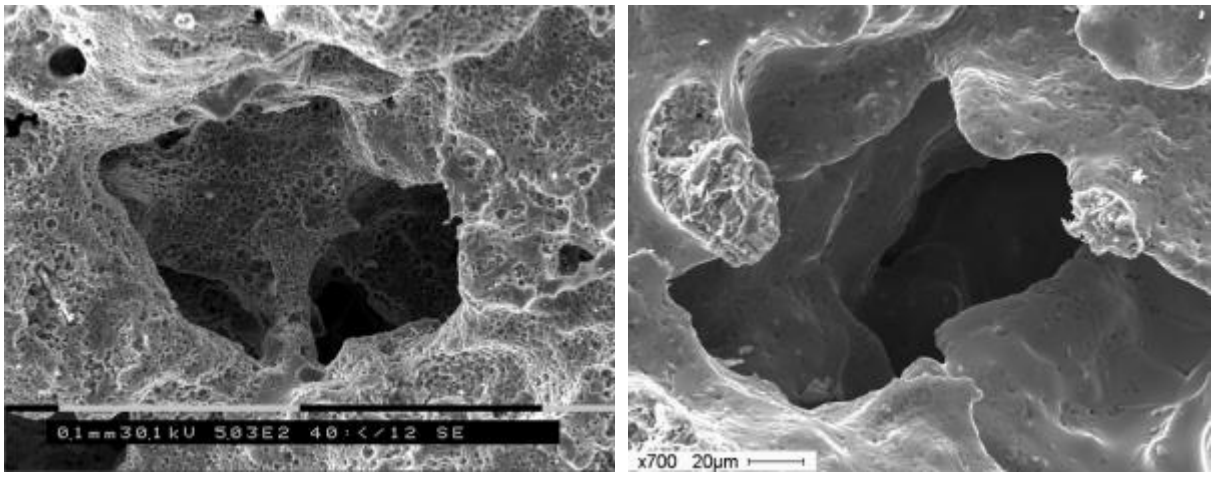
Материалы и методы Для метода СВС использовали порошки титана марки ПТМ, ПТОМ и порошки никеля – ПНК – 10Т2, ПНК – 1Л5. Заготовки образцов получали при начальной температуре синтеза 400 °С. Получение пористых образцов методом двукратного спекания проведено с использованием порошков никелида титана марки ПН55Т45С. Для получения компактной формы образцов и во избежание реакции с углеродом формовки первое спекание проводили при температуре 1200˚С в течение

40 мин. Наиболее оптимальный по своим структурным и прочностным характеристикам спеченый материал был получен после вторичного спекания при T=1250 °C.

Микроструктуру сплавов, топографические исследования поверхности стенок пор, морфологию клеточных структур, их развитие исследовали на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D.

Культивирование клеточных культур проведено на полученных образцах инкубаторов из пористо-проницаемого никелида титана с использованием клеток костного мозга. Инкубаторы с клетками содержали при 37 °C при 100% влажности с 5% CO_2. Образцы на исследование отбирали на 7, 14, 21 сутки.

Результаты и их обсуждение Структура инкубаторов из пористого проницаемого никелида титана, полученных методами СВС и спекания, представляет собой трехмерное поровое пространство, морфологическое строение которого типично для высокопористых материалов, полученных с участием жидкой фазы. Пористый материал имеет большую удельную поверхность, обусловленную наличием в нем системы открытых и взаимосвязанных пор. Пористые материалы, полученные разными способами, отличаются тонкой структурой стенок пор (рис.1). Поверхность стенок пор в СВС материале очень развита, рельефная и шероховато-микропористая, содержит большое количество микро и нанопор (рис.1, а). В спеченном материале стенки пор более гладкие, содержат меньшее количество мелких пор (рис.1, б). Используя различные способы получения пористого материала, меняя температурные и временные режимы, а также параметры исходных порошков, получают различный по структуре и свойствам пористо-проницаемый материал. В зависимости от этих факторов материалы имеют различные максимальный и минимальный размер пор, распределение пор по размерам, а так же, что особенно важно, различное состояние поверхности порового
пространства – топография поверхности стенок пор, фазовая структура, химический состав.



а *б*

Рис. 1. Структура пористых проницаемых инкубаторов на основе TiNi, полученных методом СВС (а) и спекания (б)

Образцы СВС материалов имеют пористость 70%, неупорядоченную пористую структуру с размером пор в интервале 0,1–1000 мкм и средним размером пор 150 мкм. Исследования методом ртутной порометрии показали, что в сплаве кроме открытых пор присутствуют нано поры размером 1–1000нм [6].

Для образцов, полученных методом спекания, пористость составляет 55%, средний размер пор 90 мкм, максимальный размер пор составил 320 мкм, минимальный – 2 мкм. Распределение пор по

размерам для СВС и спеченых материалов имеет одномодальный характер, что характерно для мелко- и среднепористых материалов.

Детальный анализ развития клеток в разные сроки в инкубаторах, полученных разными методами, показал, что в обоих типах пористо-проницаемых инкубаторов происходит рост, размножение клеток и образование тканей идет по одним и тем же механизмам. Однако эти процессы идут медленнее в пористых инкубаторах, полученных методом спекания. Особенности взаимодействия клеток с поверхностью инкубаторов заключаются в том, что клетки прикрепляются чаще и в больших количествах на развитую, шероховатую микропористую поверхность, где имеется множество мелких пор размерами менее 0,1–0,2 мкм, служащих дополнительными хранилищами питательных сред. Клетки прикрепляются к стенкам мелких пор, затем начинают активно расти, размножаться и заполнять все поровое пространство. На 21 сутки СВС-инкубаторы полностью заполняются образовавшейся зрелой тканью, но в спеченном материале наблюдали значительную неоднородность в степени заполнения пор. В отдельных порах (чаще крупных) все еще наблюдали колонии клеток, в других (мелких) – клетки с плотными тяжами, подиями, большого количества межклеточного матрикса или уже сформированная ткань. То есть процесс роста тканей в порах спеченного инкубатора отстает по времени от развития тканей в СВС-инкубаторе, сохраняя при этом последовательность всех механизмов и этапов тканеобразования.

Таким образом, показано, что в зависимости от метода получения пористого никелида титана можно получать материал с различным состоянием порового пространства, топографией поверхности стенок пор, пористостью, распределением пор по размерам. Определено влияние размерного фактора на процесс интеграции клеточной массы в инкубаторах. Наиболее предпочтительными для этих целей являются материалы пористостью 55-70%, средним размером пор 90 – 150 мкм и нормальным распределением пор по размерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы.– Томск: Изд-во «НПП «МИЦ», 2011. – Т. 1. – 534 с.

2.Кокорев О.В., Ходоренко В.Н., Аникеев С.Г. и др. Исследование поведения мезенхимальных стволовых клеток костного мозга в пористо-проницаемых инкубаторах из никелида титана // Вестник новых медицинских технологий – 2012. – Тула. – Т. XIX. – № 1. – С. 32–36.

3. Кокорев О.В., Ходоренко В.Н., Аникеев С.Г. и др. Особенности клеточной интеграции в инкубаторах из пористого никелида титана (ТН-1П)// Сибирский медицинский журнал – 2013. – Иркутск. – Т. 117. – № 2. – С. 117–120.

4. Итин В.И. Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: ТГУ, 1989. – 214с.

5. А.П. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184с.

6. Ясенчук Ю.Ф., Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э. Нанопористая структура никелида титана, полученного методом СВС // Биосовместимые материалы с памятью формы и новые технологии в медицине.–Томск, Изд-во: НТЛ – 2004. – С. 51–59.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ В СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ ПОД НАГРУЗКОЙ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, А.А. Клопотов
Научный руководитель: к.ф-м.н. Е.С.Марченко
НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы при ТГУ,
Россия, г. Томск, ул. 19 гв. Дивизии, 17, 634045
E-mail: gat27@mail.ru

FEATURES OF CHANGES OF STRESS IN THE ALLOY $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ UNDER LOADING IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

G.A. Baigonakova, E.S. Marchenko, A.A. Klopotov
Scientific Supervisor: Ph.D E.S.Marchenko
SRI of Medical Materials and implants with shape memory at TSU,
Russia, Tomsk, Guards Division 19, 17, 634045
E-mail: gat27@mail.ru

In work results of studying of features of changes of strain in the alloy $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ under loading in a wide temperature range are presented. It is established that in a studied alloy at a temperature of 300 K the general deformation of a sample and tensile strength reaches the highest values (ε = 25,5%, σ_B = 1280 MP) in comparison with other temperatures of tests.

Введение Изготовление новых материалов и технологий их производства всегда являлось одной из необходимо важных научных и прикладных задач физического материаловедения. В медицине играют важную роль сплавы на основе никелида титана с эффектами памяти формы (ЭПФ) [1]. Структурно-фазовые состояния сплавов на основе никелида титана очень сильно зависят от химического состава, термических и термомеханических обработок. Для регулирования физико-механических свойств перспективным является легирование никелида титана и его сплавов ванадием [2, 3]. Известно, что легирование ванадием приводит к измельчению зерна, придают вязкость, снижают хрупкость и повышают прочность сплавов [4].

Работ, посвященных исследованию влияния легирования ванадием на физико-механические свойства сплава многокомпонентных сплавов на основе TiNi, практически нет [2,3]. Целью работы являются исследования механических свойств промышленного сплава ТН-10 на основе никелида титана легированного ванадием.

Материалы и методы исследования В НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы для исследований был выплавлен сплав состава $Ti_{50}Ni_{48}$,7$Mo_{0,31}$V1. Температурные зависимости критических напряжений мартенситного сдвига $\sigma=f(T)$ получали по методике разработанной в [5]. Исследования неупругого поведения и пластичности проводили с использованием методики механических испытаний на оригинальной установке, работающей в условиях деформации растяжением. При испытаниях на растяжение под постоянной нагрузкой были получены деформационные зависимости в координатах σ от ε.

Особенности изменения напряжения в сплавах на основе TiNi под нагрузкой в широком температурном интервале

Полученные зависимости σ(T) несут важную информацию о термомеханических свойствах сплавов с ЭПФ. Одной из основных механических характеристик является предел текучести материала, при достижении которого упругие напряжения, возникающие в ходе деформирования или в условиях термоциклирования, релаксируют путем пластического сдвига. При температуре ниже начала мартенситного превращения (МП) предел текучести для сплавов с ЭПФ, по своему физическому смыслу является напряжением мартенситного сдвига, то есть напряжением, необходимым для образования и переориентации пластин мартенситной фазы B19'. Действительное же сопротивление пластическому сдвигу определяется некоторой экстраполяционной кривой от высоких температур к низким (рис. 1). Минимум на кривой σ(T) соответствует области существования температуры M_S. Здесь M_S – температура начала МП без приложения нагрузки. Максимум указанной кривой соответствует температуре M_d, при которой кривая, характеризующая истинное сопротивление пластической деформации, и кривая температурной зависимости напряжения мартенситного сдвига совпадают и выше которой уже невозможно образование мартенсита деформации. Здесь M_d – максимальная температура, при которой еще возможно мартенситное превращение при приложении внешней нагрузки, а выше будет только пластический сдвиг. Максимальное и минимальное напряжения σ_{max} и σ_{min} определяются по напряжениям в соответствующих точках M_d и M_S. Разница между значениями предела текучести и критическим напряжением мартенситного сдвига $\sigma_{max} - \sigma_{min}$ характеризует подверженность материала пластической деформации и, как следствие, особенностям возврата формы при эффектах памяти. Чем выше предел текучести и чем ниже напряжение мартенситного сдвига, тем меньше вероятность релаксации упругих напряжений, накапливающихся при мартенситном превращении путем пластического сдвига [1].

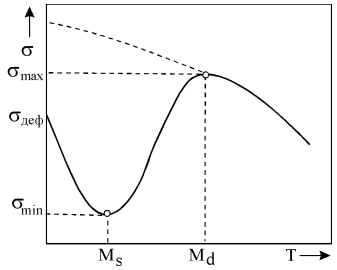


Рис. 1. Схематическое представление развиваемых усилий при нагреве сплавов с термомеханической памятью. Штриховой линией показан экстраполированный предел текучести в аустенитной фазе B2 в области МП [1]

Результаты эксперимента Экспериментально была получена зависимость критических напряжений мартенситного сдвига от температуры $\sigma = f(T)$ в сплаве $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ и деформационные диаграммы $\sigma = f(\varepsilon)$ при различных температурах (рис. 2, *вставки а – к*).

Анализ диаграмм $\sigma = f(\varepsilon)$ показал, что они имеют типичные зависимости для сплавов обладающих МП под действием приложенной нагрузки. В исследуемых сплавах аустенитная *B2*-фаза под действием внешних растягивающих напряжений испытывает термоупругие МП *B2→R→B19'*, которые проходят по разному в зависимости от расположения температуры относительно МП без воздействия нагрузки.

Это находит отражение в различной величине вкладов (δ - *пластического,* $\varepsilon_м$- *мартенситного и* ε_y- *упругого*) в общую деформацию разрушения ε (рис. 2) [1]: $\delta = \varepsilon - \varepsilon_y - \varepsilon_м$

На диаграммах «σ–ε», полученных в области температур начала МП MS (260 – 350 К) (рис. 2, вставки а – д), хорошо проявляется особенность, которая имеет вид «плато» на деформационных кривых. Это участок АВ (рис. 2) деформационной кривой характеризует деформационное МП. При более высоких

температурах испытаний происходит исчезновение плоского участка АВ, что обусловлено процессами пластической деформации доменов мартенситных фаз.

При приближении температуры испытаний к температурной области температуры Md (рис. 2, к), возникающие напряжения близки к значению предела текучести. При этих температурах (≈ 600 К) в процессе деформации под нагрузкой происходит релаксация напряжений уже не за счет возникновения мартенситной фазы, а в значительной степени за счет пластической деформации. Более того, с увеличением внешней нагрузки процессы пластической деформации становятся преобладающими и в большей степени оказывают влияние на зарождение и рост мартенситной фазы [1]. Общая деформация образца и предел прочности достигают максимального значения (ε = 25,5 %, σВ = 1280 МПа) при температуре испытаний 300 К (рис. 2, вставка в). Здесь важно то, что вид деформационных кривых зависит от температур проведения испытаний.

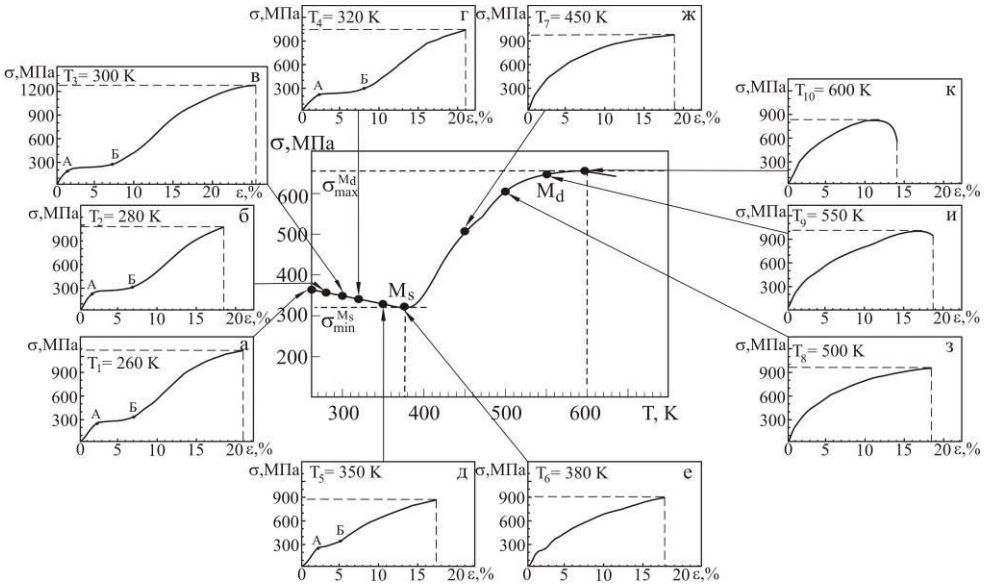


Рис. 1. Зависимость критических напряжений мартенситного сдвига от температуры в сплаве $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ при различных температурах. Вставки (а-к) соответствуют зависимостям σ=f(ε) до разрушения при температурах испытаний: а – T_1= 260 К; б – T_2= 280 К; в – T_3= 300 К; г – T_4= 320 К; д – T_5= 350 К; е – T_6= 380 К; ж – T_7= 450 К; з – T_8= 500 К; и – T_9= 550 К; к – T_{10}= 600 К, соответственно

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., и др. Медицинские материалы с памятью формы. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы / Под ред. Гюнтера В.Э., изд-во ООО «НПП «МИЦ», Т.1. 2011.

2. Марченко Е.С. Структурно-фазовые состояния и физико-механические свойства сплавов на основе никелида титана, легированных ванадием и ниобием: Авт… к-та ф.-м. наук. Барнаул. – 2012. – С. 20.

Марченко Е.С., Матюнин А.Н., Клопотов А.А, Гюнтер В.Э. Структурно-фазовые состояния и физические свойства многокомпонентные сплавов на основе никелида титана, легированных ванадием //Имплантаты с памятью формы. №1-2, 2011. С.48-58.

3. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М., 1972, 1980.

4. Патент № 1698688. Способ определения температурной зависимости предела текучести сплавов / Гюнтер В.Э., Серикова Т.Ю., Монасевич Л.А., Паскаль Ю.И. Опубл. В БИ. – 1991. – № 46.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НАСЫЩЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОТРУБКИ ВОДОРОДОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Би Дунсюэ, Л.В. Гулидова
Научный руководитель: ассистент, зав. лаб.ОФ, Н.А. Дуброва
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: bidongxue@gmail.com

DEVELOPMENT OF METHOD SATURATED CARBON MATERIAL HYDROGEN CONTAINING NANOTUBES FROM THE GAS PHASE

Bi Dongxue, L.V. Gulidova
Scientific Supervisor: Assistant N.A. Dubrova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: bidongxue@gmail.com

The theoretical foundations of carbon nanotubes are presented in the work, as well as methods of saturation of the carbon material containing nanotubes with hydrogen from the gas phase. The dependence of concentration of the hydrogen storage by pressure (from 0 to 8 atmospheres) was obtained at the same temperature for sorption (-30 ° C) and different temperatures for desorption. Particular attention is paid to the influence of temperature on the rate of desorption.

В последнее время наиболее актуальными проблемами являются истощение традиционных источников энергии, а также вызванное их использованием серьезное загрязнение окружающей среды. Так как является высокоэффективным и экологически чистым энергоносителем, он может широко использоваться в энергетике. Основная проблема, препятствующая масштабному использованию водорода в энергетике, заключается в хранении и транспортировке водорода. На данный момент ни один из существующих методов хранения водорода (в адсорбированном состоянии при пониженных температурах, под высоким давлением, в виде гидридов металлов и интерметаллических соединений, в жидком состоянии) не достаточно эффективен для существования безопасного обратимого хранения и компактной транспортировки газообразного водорода [1,2].

Применение углеродных нанотрубок как накопителей водорода является одним из перспективных методов хранения водорода. Углеродные нанотрубки обладают уникальными структурными свойствами, которые делают возможным хранение водорода углеродным материалом, содержащим нанотрубки [3].

Исследование методики насыщения водородом углеродного материала, содержащего нанотрубки, проводилось из газовой фазы с помощью автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller (Advanced Material Corporation, США) [4]. Для исследования цикла сорбции-десорбции было выбрано два режима. При первом режиме сорбция проводилась при температуре -30 °С с постепенным увеличением давления водорода с 0 до 8 атмосфер, а десорбция с постепенным уменьшением давления до 0 атмосфер. Во второй режим было решено добавить стадию выдержки образца при постоянном давлении, чтобы избежать потерь уже накопленного образцом водорода при сорбции. В процессе поддержания постоянного давления образец постепенно нагревался до определенной температуры, а

затем проводился процесс десорбции водорода с постепенным уменьшением давления до 0 атмосфер. Для исследования цикла сорбции-десорбции во втором режиме образцы нагревались до температур -30°C, 0°C, 30°C. Графики зависимости концентрации водорода от давления при различных температурах представлены ниже.

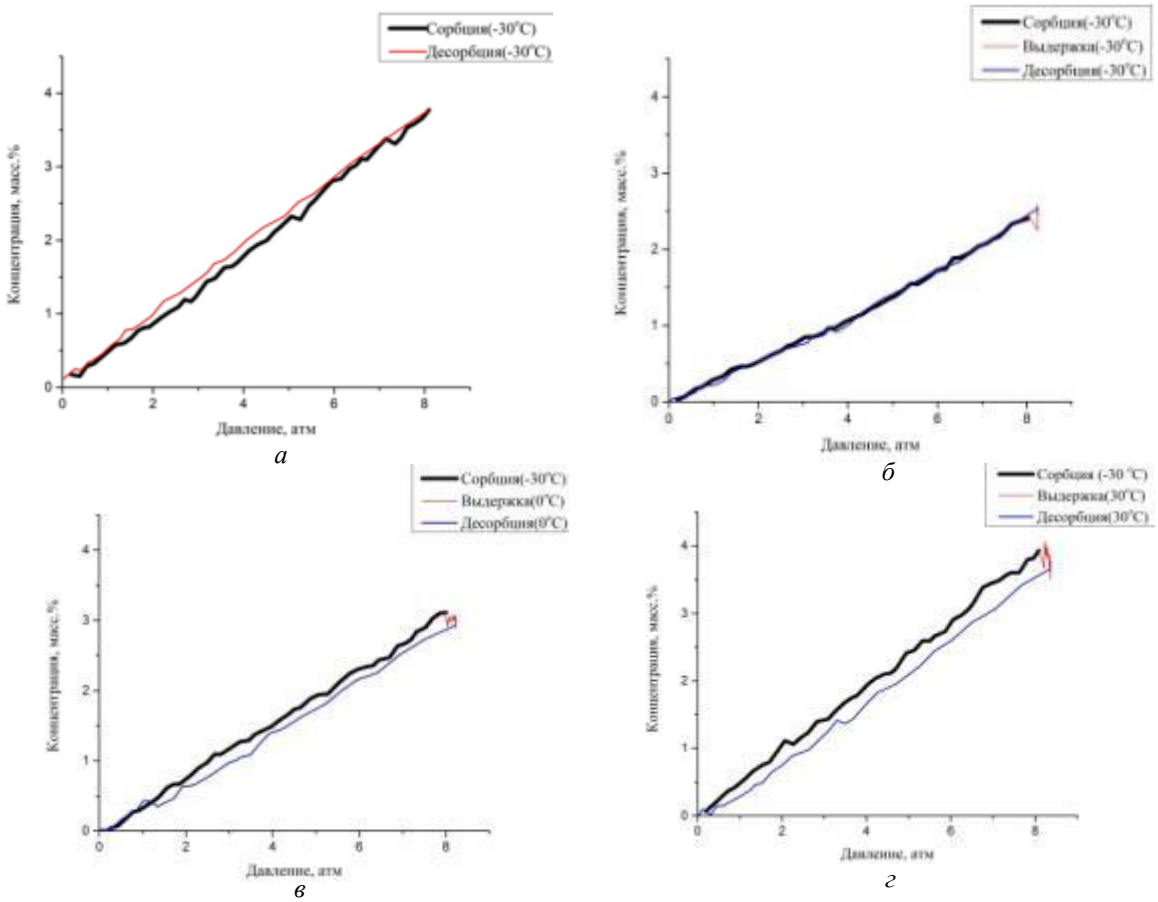


Рис.1. Графики зависимости концентрации водорода в образцах от давления в процессе реализации цикла сорбции-десорбции: а) при первом режиме; б), в), г) при втором режиме (30°C, 0°C, 30°C)

Результаты измерений показывают максимальные концентрации сорбированного водорода, концентрации водорода после цикла сорбции-десорбции в заданных диапазонах температур и давлений. Кроме этого по результатам экспериментов можно определить влияние температуры десорбции на скорость этого процесса.

При температуре -30 ^{o}C без выдержки максимальная концентрация сорбированного водорода составляет 3,7 масс.% при давлении 8 атм. Остаточная концентрация водорода составляет 0,15 масс.% после десорбции (Рис.1а). При температуре -30 ^{o}C с выдержкой максимальная концентрация сорбированного водорода составляет 2,6 масс.% при давлении 8 атм. (Рис.1б). После выдержки скорость десорбции не изменялась и весь поглощённый образцом водород десорбировался в полном объеме. Из рисунка 1в следует, что при температуре -30 ^{o}C сорбции и 0 ^{o}C десорбции с выдержкой максимальная концентрация сорбированного водорода составляет 3,1 масс.% при давлении 8 атм. При увеличения температуры до 0^{o}C происходит снижение концентрации поглощенного образцом водорода примерно на 0,5 масс.% и составляет около 2,6 масс.% и скорость десорбции снижается. При температуре сорбции -30^{o}C и десорбции 30 ^{o}C с выдержкой максимальная концентрация сорбированного водорода составляет 3,75 масс.% при давлении 8 атм. При увеличении температуры на 30 ^{o}C значение сорбционной емкости

уменьшается на 3,4 масс.%, и скорость десорбции снижается.

Из полученных графиков можно сделать вывод, что максимальная концентрация сорбированного водорода достигается при давлении 8 атм. Скорость десорбции зависит от температуры, при которой протекает процесс, и наиболее низкая скорость десорбции получена при температуре 30 ^{o}C [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение/ Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989 .– 672 с.

2. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф. Сорбция водорода углеродными наноструктурами. – Альтернативная энергетика и экология. – 2002. – № 3. – С. 20–38.

3. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки. // Успехи физических наук. -1997. – Т. 167. – № 9. – С. 945.

4. Гулидова Л. В. , Кудияров В. Н. , Дуброва (Дуброва (Нестерова)) Н, Лидер А. М. Применение автоматизированного комплекса GAS Reaction Controller для исследования материалов-накопителей водорода // Альтернативная энергетика и экология. – 2013 – № 3–2. – С. 32–35.

5. Гулидова Л. В. , Дуброва (Дуброва (Нестерова)) Н Влияние отрицательных температур на сорбцию водорода углеродными нанотрубками // Естественные и математические науки в современном мире. – 2013. – № 11. – С. 108–113.

FORMATION OF NiO/YSZ ANODE LAYER ON THE SURFACE OF SOLID OXIDE FUEL CELL CARRIER METAL BASE

A.O. Borduleva, A.N. Kovalchuk, I.V. Ionov

Scientific Supervisor: Assistant professor, PhD. A.A. Soloviev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Institute Of High Current Electronics SB RAS, Russia, Tomsk, 2/3 Akademichesky Avenue, 634050

E-mail: tcybenkoao@gmail.com

ФОРМИРОВАНИЕ NiO/YSz АНОДНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕСУЩЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

А.О. Бордулева, А.Н. Ковальчук, И.В. Ионов

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.А. Соловьев

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2]Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: tcybenkoao@gmail.com

В представленной работе анодный слой твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) был сформирован из NiO/YSZ кермета, который представляет собой композит на основе Ni и YSZ (оксид циркония, стабилизированный 8 мол.% оксидом иттрия). Данный слой был сформирован на поверхности несущей Ni-Al основы ТОТЭ методом спекания Ni/YSZ пасты (NiO(50%)/ZrO_2:Y_2O_3(50%) производства

ESL Electroscience, США). Основными изменяемыми параметрами спекания были температура и атмосфера в камере. Поверхность и структура полученных образцов были исследованы посредствам сканирующего электронного микроскопа. Результаты исследования представлены в данной статье.

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are electrochemical generators that can directly convert the chemical energy of a fuel gas into electrical energy with high efficiency (~ 80%, with released heat) and in an environment-friendly way [1]. The SOFC consists of three main parts: anode, electrolyte and cathode. The given work is devoted to the formation of the anode layer.

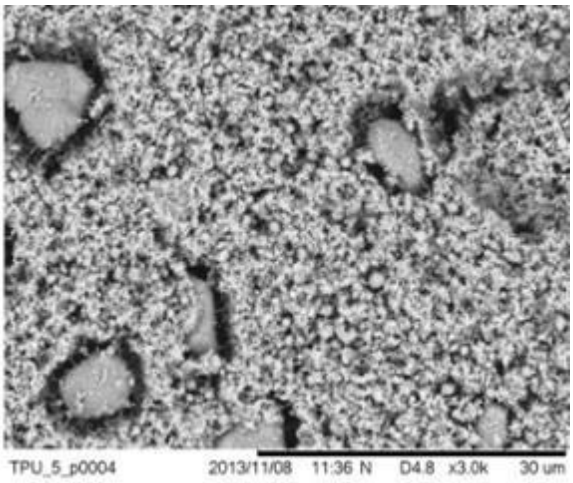


Fig. 1. Ni / YSZ anode layer surface, co-fired in vacuum (1.3 10^{-3} Pa) at T = 1200 ^{0}C

The SOFC anode has four main functions: transport oxygen anions, transport the fuel to the reaction site and products from the reaction site, to catalyze the electrochemical oxidation of the fuel, and transport the product electrons from the reaction site to the current collector at the electrode surface [2]. The chosen NiO/YSZ cermet (mixture of ceramic and metal) allows achieving mentioned properties with one exception; the second function can be achieved by selection of a formation methods. The microstructure of anode layer is determined by the fabrication method.

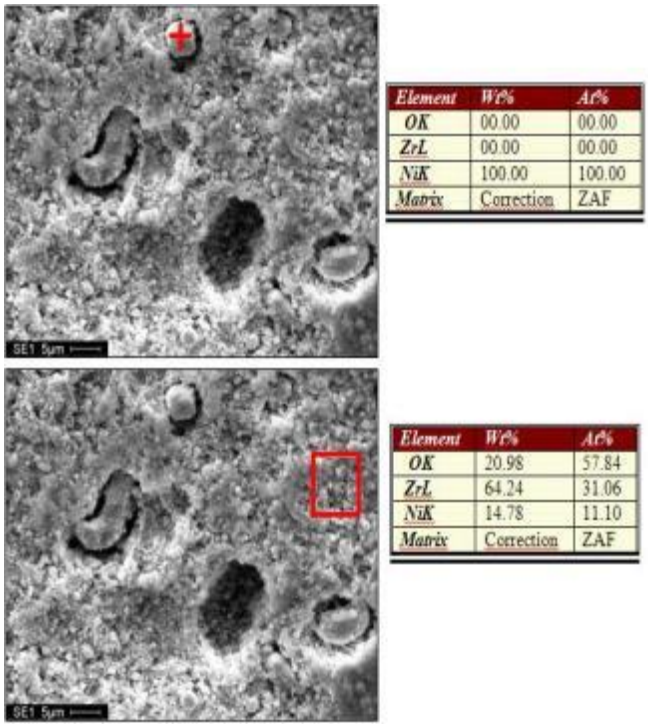


Fig. 2. Analysis of the samples chemical composition

Nowadays there are two main types of anode layer formation: forming of layer at normal temperature followed by high temperature sintering (screen printing, slip casting, sol-gel method) [3]; forming of layer at high temperatures, such as chemical vapor deposition (CVD), electrochemical vapor deposition (EVD), plasma spraying [4].

In this work the method that belongs to the first type was used. Formation of anode layer was carried out by sintering of NiO(50%)/ZrO_2:Y_2O_3(50%) paste (production ESL Electroscience, USA). Thin anode layer was formed by screen printing method on the surface of Ni-Al substrate (Ni_3Al (90 %) + NiAl (10 %)). Such composition of substrates was chosen because during the sintering on the surface of the NiO/YSZ paste under vacuum at temperatures up to 1250 °C shrinkage substrates do not occur. Thin layer of paste was deposed on the surface of Ni-Al substrate, and then it was co-fired in the vacuum atmosphere (1.3 10^{-3} Pa) at the temperature 1200 °C for 2 hours. After that the samples were examined by scanning electron microscope Hitachi TM-3000 (Fig.1).

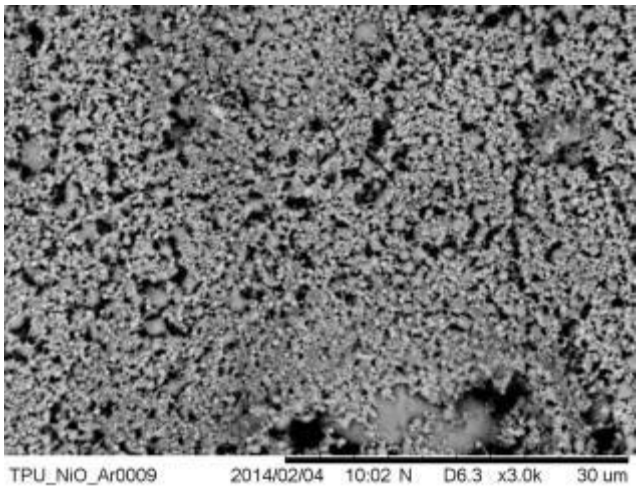


Fig. 3. Ni / YSZ anode layer surface, co-fired in vacuum (1.3 Pa) at T = 1190 ℃

It can be seen that agglomerates of the Ni (1–5 μm) were formed during the sintering. This was proved by the analysis of the samples chemical composition (Fig. 2). The one explanation of the Ni agglomerates formation can be the increase of average particle size at the high temperature (more than 900 °C) [3]. In this case the changing of atmosphere from vacuum to argon did not lead to microstructure change.

For avoiding above mantioned problem it was decided to sinter the anode layer in vacuum atmosphere with background pressure 1.3 Pa. Temperature of sintering was 1190 °C. Usually, the formation of anode layer is carried out at the air atmosphere for avoiding the agglomeration of Ni, but in this case Ni-Al base is used. The metal base is oxidized in an air atmosphere.

The obtained cover was investigated by scanning electron microscope (Fig.3). It can be seen that the anode surface is homogeneous; the agglomerates of Ni and other defects are absent. There are no cracks on the surface, despite the high rate of heating to 600 ° C / hour. The obtained surface is suitable for further formation of an electrolyte layer.

It can be seen that the anode surface is homogeneous; the agglomerates of Ni and other defects are absent. There are no cracks on the surface, despite the high rate of heating to 600 ° C / hour. The obtained surface is suitable for further formation of an electrolyte layer.

Conclusion Based on data obtained in the work it can be noted that the proper selection of background pressure, during the anode paste sintering, allows to avoid the agglomeration of Ni particles. Also it allows to obtain the anode surface without defects. In the sintering process the maximum heating temperature is important. In addition the heating rate affects an anode layer formation. The less heating rate, the anode layer structure is homogeneous; the components evaporate at different temperatures consecutively. In the future a few more techniques for forming the anode layer will be complete and SOFC will be produced.

REFERENCES

1. Sun C., Stimming Ul. Recent anode advances in solid oxide fuel cells // Journal of Power Sources. – 2007. - № 171. – P. 247–260.

2. Materials for High-Temperature Fuel Cells. San Ping Jiang (Editor), Yushan Yan (Editor), Max Lu (Series Editor). – 2013. – P. 392.

3. San Ping Jiang, Siew Hwa Chan. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells // Journal of Materials Science. – 2004. – № 39. – 4405–4439.

4. Ho-Sung Noh, Jong-Sung Park. Physical and Microstructural Properties of NiO- and Ni-YSZ Composite Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition at T<700ºC // Journal of the American Ceramic Society - V. 92. – № 12. – P. 3059–3064.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Zr-Nb

Д.Ю. Булынко
Научный руководитель: д.ф.-м.н. Г.П. Грабовецкая
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: bulynko.dmitriy@gmail.com

REGULARITIES OF FORMATION AND DEFORMATION BEHAVIOR OF ULTRAFINE GRAINED ZR-NB ALLOWS

D.Yu. Bulynko
Scientific Supervisor: Dr. G.P. Grabovetskaya
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: bulynko.dmitriy@gmail.com

The influence of severe plastic deformation modes on the structure and mechanical properties of ultrafine grained Zr-Nb allows has been studied. Deformation behavior and localization of plastic deformation of this allows under a constant strain at room temperature has been described.

Как известно, сплавы циркония имеют высокие биосовместимость и коррозионную стойкость. Однако, несмотря на это применение сплавов циркония в промышленности и медицине ограничено из-за их низкой прочности.

Известно, что эффективным способом повышения прочностных и эксплуатационных характеристик металлических поликристаллов является формирование в них ультрамелкозернистой структуры [1]. Наиболее распространенным методом получения ультрамелкозернистой структуры в металлах и сплавах является интенсивная пластическая деформация (ИПД), которая позволяет уменьшить элементы структуры в материале до наноразмеров. Однако прочностные характеристики ультрамелкозернистых сплавов существенно зависят не только от размеров элементов структуры, но от фазового состава. К настоящему время установлено [2], что ИПД может приводить к развитию в сплавах таких процессов как, фазовые превращения, распад вторых фаз и образование пересыщенных твердых растворов. В связи с этим является необходимым изучение влияния методов и режимов ИПД не только на дисперсность, но и на фазовый состав и, как следствие, на прочностные характеристики и деформационное поведение ультрамелкозернистой структуры.

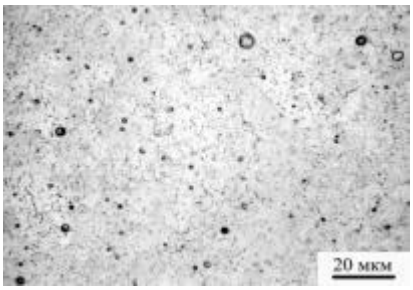


Рис. 1. Микроструктура сплава Zr-1Nb в исходном состоянии

Исследуемый циркониевый сплав Zr-1Nb (марка Э110) в исходном состоянии имеет поликристаллическую структуру с размером зерен 3-5 мкм (рис 1). В объеме и на границах зерен наблюдаются частицы вторичных фаз. Размеры этих частиц изменяются от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон.

Ультрамелкозернистая структура в исследуемом сплаве была получена методом прессования со сменой оси деформации, по двум разным режимам: прессованием с постепенным понижением температуры в интервале 973-573 К (режим 1) и прессованием при комнатной температуре с промежуточными отжигами в интервале температур 873–803 К, 1 час (режим 2). В обоих случаях прессование сплава было проведено за четыре цикла. Каждый цикл состоял из трех прессований. Деформация за одно прессование составляла 40-50 %.

На рис. 2 представлено типичное электронно-микроскопическое изображение структуры сплава Zr-1Nb после прессования по режиму 1. На светлопольном изображении (рис. 2, *а*) сложный деформационный контраст не позволяет выявить особенности микроструктуры. На электронограммах такой структуры, снятой с площади 1,4 мкм^2, наблюдается значительное количество рефлексов, равномерно расположенных по окружности (рис. 2, *а*). Это свидетельствует о наличии в структуре большого числа элементов зеренно-субзеренной структуры в единице объема и существенной разориентации между ними. На темнопольном снимке (рис. 2, *б*) видны элементы зеренно-субзеренной структуры, средний размер элементов структуры составил 0,25±0,1 мкм.

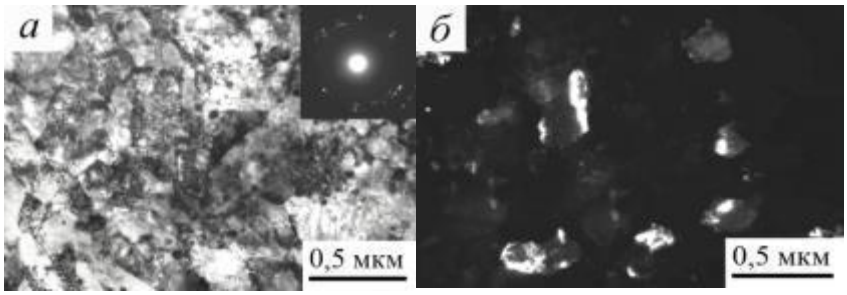


Рис. 2. Микроструктура ультрамелкозернистого сплава Zr-1Nb, полученного по режиму 1. а – светлое поле; б – темное поле

В результате обработки по режиму 2 в сплаве Zr-1Nb также формируется ультрамелкозернистая, однако неоднородная, структура. Средний размер элементов ультрамелкозернистой зеренно-субзеренной структуры после обработки сплава по режиму 2 составляет 0,45±0,18 мкм, что почти в два раза больше по сравнению с размерами элементов структуры, полученной по режиму 1. Характеристики электронограммы и темного поля ультрамелкозернистой структуры, полученной по режиму 2, свидетельствуют о том, что между ее элементами имеют место большие разориентировки (рис. 3, *а* и *б*).

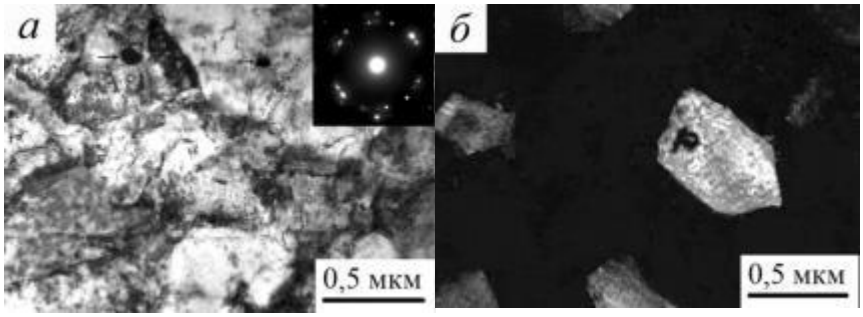


Рис.3. Микроструктура ультрамелкозернистого сплава Zr-1Nb, полученного по режиму 2. а – светлое поле; б – темное поле

Типичные кривые деформации при растяжении сплава Zr-Nb в мелко- и ультрамелкозернистом состояниях при температуре 293 К представлены на рис. 4. Видно, что в общем случае на указанных кривых наблюдаются три стадии: упрочнения, установившейся деформации и падающего напряжения. Для кривых деформации сплава Zr-Nb в мелкозернистом состоянии характерна длительная стадия

деформационного упрочнения (рис. 4, кривая 1). За стадией упрочнения следуют стадии установившейся деформации и падающего напряжения.

На кривых деформации сплава Zr-1Nb в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается короткая стадия деформационного упрочнения (рис. 4, кривые 2 и 3). Стадия установившейся деформации на этих кривых отсутствует, за стадией упрочнения следует продолжительная стадия падающего напряжения.

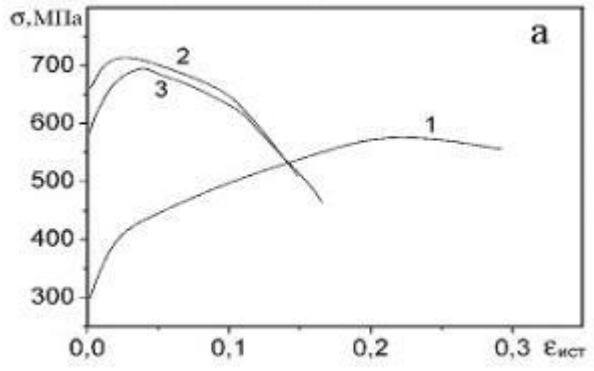


Рис. 4. Кривые деформации сплава Zr-1 Nb в мелкозернистом (1) и ультрамелкозернистом (2, 3) состояниях. 2 – режим 1; 3 – режим 2

Исследование рабочей части образцов, показало, что уже на стадии деформационного упрочнения на предварительно полированной поверхности образцов сплава Zr-1Nb в обоих ультрамелкозернистых состояниях появляются полосы локализованной деформации шириной несколько микрон (мезополосы). Мезополосы локализованной деформации имеют прерывистый характер и располагаются под небольшим углом (0–15°) к направлению приложенной нагрузки. На поверхности мелкозернистого сплава мезополосы локализованной деформации отсутствуют.

Локализация деформации на макроуровне в мелкозернистом сплаве происходит путем образования слабо выраженной шейки. В сплаве Zr-1Nb в обоих ультрамелкозернистых состояниях локализация деформации на макроуровне развивается в две стадии. Первоначально формируется хорошо выраженная шейка, образование которой совпадает с началом стадии падающего напряжения на кривой деформации. Затем по мере развития деформации в области шейки одна за другой появляются полосы локализованной пластической деформации шириной 0,2-0,3 мм под углом ~120^{o} друг к другу.

Таким образом, в работе показано, что формирование ультрамелкозернистой структуры в сплаве Zr-1Nb приводит к существенному (в 1,5-2 раза) увеличению его значений пределов прочности и текучести при одновременном повышении склонности к локализации пластической деформации и уменьшении величины однородной деформации и деформации до разрушения. В зависимости от режима прессования со сменой оси деформации в исследуемом сплаве возможно формирование однофазной или гетерофазной ультрамелкозернистой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П., Жиляев А. П., Дударев Е.Ф., Иванов К.В. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 213 с.

2. Гапонцев В.Л. Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации // Докл. Академии наук. – 2002. – Т.385. – №5. – С. 1–4.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ПРОБОЯ

А.А. Бухаркин, И.А. Коряшов, С.М. Мартемьянов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.В. Лопатин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: amplexor@ya.ru

OIL SHALE CONDUCTIVITY VARIATION UNDER ELECTROTHERMAL BREAKDOWN PLASMA AFFECT

A.A. Bukharkin, I.A. Koryashov, S.M. Martemyanov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Lopatin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: amplexor@ya.ru

Partial discharges with following treeing were discovered in oil shale. These phenomena are cause of breakdown like in dielectrics, but with some features. Shale conductivity increases due to carbonization under discharge plasma affect. Carbonized volume electrical resistance is decreased on 7÷8 degrees to 10÷100 Ω·cm. This effect can be used for pyrolytic conversion of oil shale in fuel gas and synthetic oil by electrophysical heating including in-situ processing.

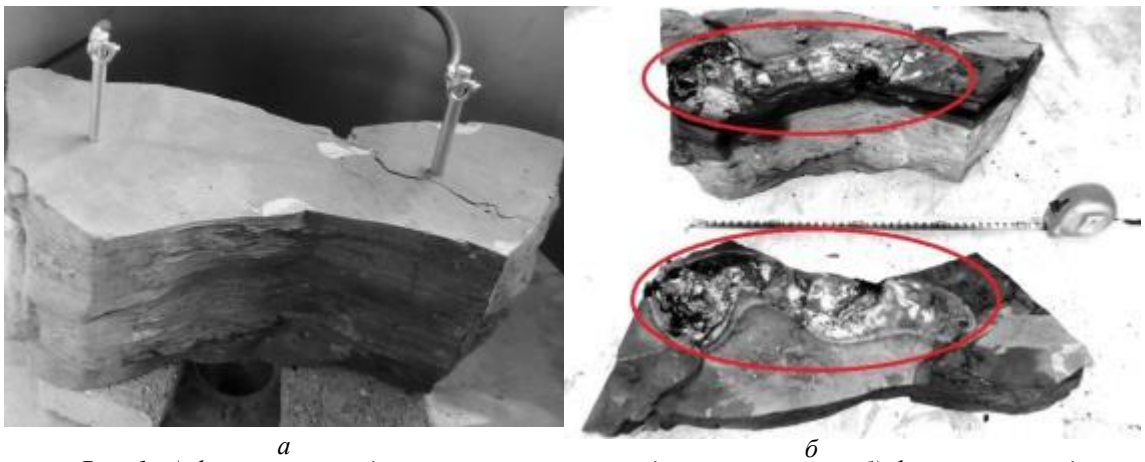
Использование твердых топлив в качестве энергетического сырья влечет за собой неблагоприятные экологические последствия в связи с утилизацией большого количество шлака, строительством шахт и карьеров, итогом чего становятся высокие затраты на освоение. Однако вследствие своих огромных запасов и распространенности твердые топлива весьма перспективны для переработки. Получение жидких и газообразных энергоносителей из твердого энергетического сырья позволит снизить негативное экологическое влияние и расходы на разработку. Особенно выгодно в этом свете выглядят горючие сланцы, распространенность и запасы которых велики. Добыча сланцев традиционными способами практически не ведется по причине их высокой зольности и как следствие нерентабельности. К тому же соотношение органической и минеральной компонент и физико-химические свойства горючих сланцев существенно отличаются от месторождения к месторождению. Поэтому для эффективной переработки сланцев необходимо их всестороннее исследование. В основе существующих способов конверсии твердых ископаемых топлив в жидкие и газообразные энергоносители лежат два явления: пиролиз [1, 2] и топохимическое преобразование [3, 4].

Последнее осуществляется подачей дутья и частичным окислением органической компоненты твердых топлив. В результате происходит потеря части энергии, а так же увеличивается содержание балластного газа в конечном продукте. Таким образом, пиролизом можно получать более энергоемкие продукты. Основная задача, которую необходимо решить для реализации пиролитической конверсии – нагрев твердого сырья до температуры термодеструкции. Один из наиболее эффективных и высокотехнологичных способов нагрева – джоулево тепло непосредственно в объеме твердых топлив, но

в связи с их высоким электрическим сопротивлением ($10^9 \div 10^{10}$ Ом·см) [5] протекание тока через породу невозможно.

Согласно исследованиям Агроскина А.А. [5] при нагревании некоторых видов твердых топлив до 900°С происходит обогащение исходного материала углеродом, в связи с чем сопротивление породы падает на 7÷8 порядков до $10^2 \div 10^3$ Ом·см и остается практически неизменным после охлаждения.

В результате экспериментов по нагреву горючих сланцев и бурых углей электромагнитным воздействием были обнаружены электроразрядные явления в этих видах топлив, позволяющие существенно снизить электрическое сопротивление материала без использования внешних нагревателей. Под действием невысокой (~10^2 В/см) напряженности в породе инициируются частичные разряды (ЧР), представляющие собой локальные разряды по поверхности, электрический пробой инородных включений и микро- и макроскопических пор [6, 7]. При длительном существовании ЧР в сланцах и углях происходит триинг, т.е. рост древовидных разрядных структур, называемых дендритами [6, 7, 8]. Результатом триинга является завершенный разряд в межэлектродном промежутке и образование плазменного канала. Под действием плазмы ЧР при триинге и пробоя наблюдается карбонизация, то есть насыщение породы углеродом. В результате пиролитического разложения керогена (органической составляющей породы), состоящего преимущественно из [9] углерода, водорода и кислорода, происходят многократные химические превращения, часть углерода не реагирует и его концентрация увеличивается. Это приводит к появлению области низкого сопротивления вокруг дендритов и разрядного канала (рис. 1б). Таким образом, в момент пробоя сопротивление межэлектродного промежутка резко снижается на 7÷10 порядков. После карбонизации некоторого объема породы дальнейшая термодеструкция происходит за счет джоулева тепла создаваемого протекающим в этом объеме током.



а *б*

Рис. 1. а) фрагмент породы горючих сланцев перед экспериментом, б) фрагмент породы горючих сланцев после воздействия плазмы, линией выделен карбонизированный объем

Для инициации электроразрядных явлений использовался высоковольтный источник напряжения до 10 кВ. Электромагнитное поле вводилось в образец посредством стальных стержневых электродов диаметром 10 мм (рис. 1а). После образования дендритами в межэлектродном промежутке устойчивого проводящего канала в образец вводился ток ~40 А и поддерживалась постоянная мощность ~1 кВт.

С целью определения удельного сопротивления карбонизированного объема из трех образцов горючих сланцев Хуаданьского месторождения (КНР, провинция Цзилинь), подвергшихся воздействию плазмы, были отделены обуглившиеся фрагменты породы близкой к кубической формы с характерным размером ~20 мм. Для измерения каждый фрагмент зажимался между двух медных пластинчатых

электродов, с целью снижения влияния контактного сопротивления использовалась токопроводящая графитовая смазка. По результатам измерений, проведенных на трех образцах, удельное сопротивление карбонизированного объема составило 10÷100 Ом·см.

Таким образом, ЧР возникают в горючих сланцах при невысокой напряженности. Под действием ЧР при триинге и завершенного разряда происходит термодеструкция керогена и наблюдается карбонизация. Карбонизированный объем имеет весьма низкое электрическое сопротивление и может быть использован в качестве резистивного нагревателя интегрированного в объем породы. Этот эффект можно использовать для подземной пиролитической конверсии сланцевых пластов в горючий газ и синтетическую нефть, в том числе непосредственно на месте залегания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2259384 Российская Федерация, МПК 7 C10B1/04, C10J3/20, C10J3/48. Установка для производства высококалорийного пиролизного газа и угля из углеродсодержащих материалов / Стребков Д. С. и др.; заявитель и патентообладатель ГНУ ВИЭСХ. – № 2003133966/15; заявл. 25.11.03; опубл. 27.08.05.

2. Пат. 2349745 Российская Федерация, МПК E21B43/24 (2006.01). Способ обработки подземного пласта для конверсии органического вещества в извлекаемые углеводороды / Саймингтон В. А. и др.; заявитель и патентообладатель Эксонмобил Апстрим Рисерч Компани. – № 2006101868/03; заявл. 14.04.04; опубл. 20.03.09.

3. Пат. 2495912 Российская Федерация, МПК C10J3/48 (2006.01). Реактор газификации и способ газификации в потоке / Коволль Й. и др.; заявитель и патентообладатель УДЕ ГМБХ. – № 2010115329/05; заявл. 18.09.08; опубл. 20.10.13.

4. Пат. 2066748 Российская Федерация, МПК 6 E21B43/295. Способ нагнетательно-отсосной подземной газификации угольного пласта / Крейнин Е. В., Блиндерман М. С.; заявитель и патентообладатель Инд. ЧП - НТЦ "Полигаз". – № 93014894/03; заявл. 11.03.93; опубл. 20.09.96.

5. Агроскин А.А., Петренко И.Г. Определение электросопротивления углей и сланцев при нагревании // Заводская лаборатория. – 1948. – № 7. – С. 807–812.

6. Кучинский, Г.С. Частичные разряды в высоковольтных конструкциях / Г.С. Кучинский. – Л.: Энергия. Ле-нингр. отд-ние, 1979. – 224 с., ил.

7. Dissado, L.A. Electrical degradation and breakdown in polymers / L.A. Dissado, J.C. Fothergill. - London: Peter Peregrinus Ltd., – 1992. – P. 601.

8. Носков, М.Д. Формирование лапласовских структур в неравновесных условиях / М.Д. Носков. – г. Северск: Изд. СГТИ. – 2005. – 218 с.

9. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. / Ю.А. Стрижакова. – М.: Недра, 2008. – 190 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЩНОСТИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ НА НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ

Ван Яомин, Сун Хонгвей, А.А. Мазыкин
Научный руководитель: В.С. Сыпченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: wangym1110@mails.jlu.edu.cn

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE HIGH-FREQUENCY DISCHARGE POWER IN HYDROGEN PLASMA ON ACCUMULATION OF HYDROGEN IN TITANIUM

Van Yaomin, Sun Hongwei, A.A. Masykin
Scientific Supervisor: Teaching assistant V.S. Sypchenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: wangym1110@mails.jlu.edu.cn

The effect of power of high-frequency discharge in hydrogen plasma on the efficiency of hydrogen absorption in titanium placed in the stream of plasma was studied. A strong increase of the efficiency of hydrogen absorption in VT1-0 titanium with increasing of the discharge power is obtained. Optimum absorbed power of generator for the effective saturation as 250 watts are obtained.

Взаимодействие молекулярного водорода с металлами изучается на протяжении последнего столетия. Взаимодействие низкоэнергетических атомов водорода с металлами также представляет значительных интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в связи с работой крупных токамаков. Ограниченность экспериментальных данных в области водородного материаловедения и химии гидридов обусловлен сложностью и специфическими особенностями проведения эксперимента в активированных газовых средах [1].

Растворимость атомов водорода в металлах зависит от многих факторов, которые можно разделить на внешние и внутренние [1,2]. К внешним факторам относятся температура, давление, различного рода влияний внешнего электрического и магнитного полей. Внутренние факторы определяются природой растворителя и растворяемого вещества. Подробные исследования влияния этих факторов на растворимость примеси внедрения и замещения в металлах и сплавах проведены в обзорах [1].

Насыщение из водородной плазмы (ВП) является одним из наиболее простых способов насыщения. При соответствующем подборе способа получения и параметров плазмы этот способ позволит насыщать материалы до высоких концентраций и высокой чистоты водорода [3]. Для изучения процессов проникновения и состояния водорода в металлах и полупроводниках была разработана и создана установка для насыщения водородом металлов и полупроводников из высокочастотной (ВЧ) ВП [4].

Принципиальная схема вакуумной установки по насыщению из ВП приведена в [4]. Установка, состоит из вакуумной части, источника молекулярного водорода, ВЧ генератор для возбуждения плазмы, системы подогрева и контроля температуры образцов и системой компьютерного управления.

Методика насыщения из ВП на описанной установке состоит в следующем: в начале получают

высокий вакуум (~10^{-6} торр) и включают нагрев для обезгаживания образца при температуре 500 ºС или более (в зависимости от материала) в течение часа. После чего понижают скорость откачки вакуумного объёма и доводят давление до Р~10^{-3} торр. После чего устанавливают нужную температуру для насыщения образца. После обезгаживания образца по системе натекания в реактор подается молекулярный водород, при этом давление в реакторе повышается до необходимого значения ~10^{-1} торр. После чего включают ВЧ генератор и зажигается разряд в водороде (производится атомизация молекул водорода и ионизация атомов водорода – образуется плазма). И в течение необходимого времени выдерживается образец. При этом образец размещается между индуктором и откачным фланцем.

В настоящей работе насыщение образцов титана марки ВТ1-0 производилось при одном изменяющемся параметре насыщения – мощности разряда: 50, 100, 150, 200 и 250 Вт.

Исследования насыщенных образцов производилось методом термостимулированного газовыделения установка (описана в [5]), и на анализаторе водорода RHEN-602. Обработка результатов эксперимента производилась в пакете программ OriginLab 8.6.

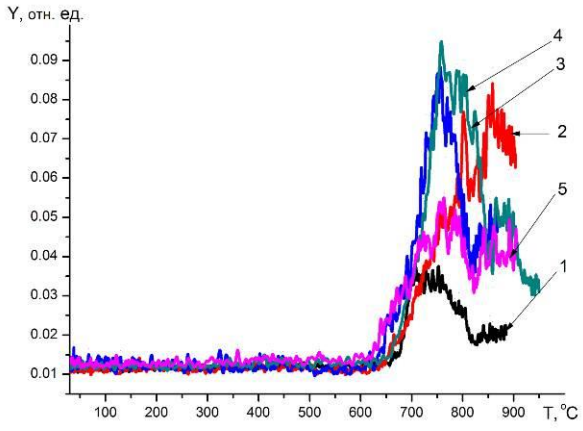


Рис. 1. Спектры ТСГВ H_2 при разных мощностях насыщения: 1 – 50 Вт, 2 – 100 Вт, 3 – 150 Вт, 4 – 200 Вт, 5 – 250 Вт

На рис. 1 показаны зависимости интенсивностей выделения H_2 из образцов ВТ1-0 насыщенных при мощностях разряда 50, 100, 150, 200 и 250 Вт. Видно, что наибольшая интенсивность выхода водорода наблюдается при температуре Т~750 °С для образцов 1, 3, 4 и 5, а для образца 2 температурный пик смещен к Т~800 °С.

Все полученные спектры термо-стимулированного газовыделения (ТСГВ) интегрировались и на анализаторе водорода RHEN-602 измерялось массовое содержание водорода в зависимости от мощности разряда. Полученные зависимости представлены на рис. 2 и 3.

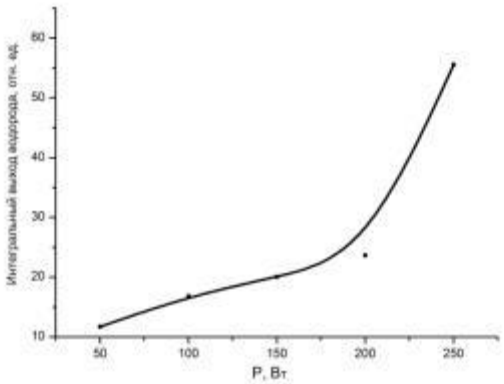


Рис. 2. Интегральный выход после ТСГВ водорода из титана ВТ1-0 в зависимости от мощности разряда

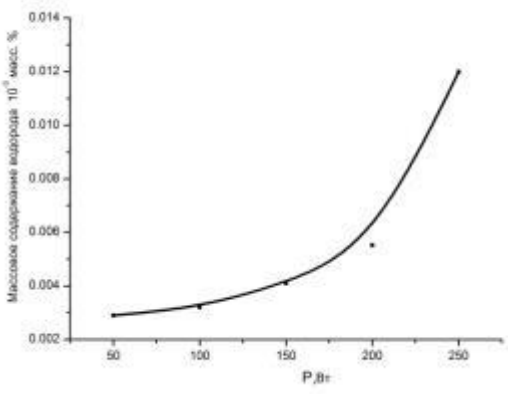


Рис. 3. Концентрации водорода в насыщенных образцах ВТ1-0 (RHEN-602) в зависимости от мощности разряда

Из рис. 2 и 3 видно, что полученные зависимости аналогичны и наблюдается медленный рост содержания водорода в титане, но при мощностях ВЧ выше 200 Вт наблюдается резкое возрастание.

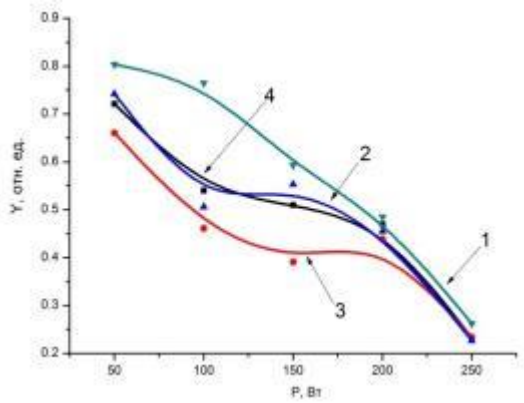


Рис. 4. Интенсивность выхода молекул газов по отношению к водороду в при разных мощностях ВЧ разряда: 1 – CH/H_2; 2 – NH/H_2; 3 – O/H_2; 4 – OH/H_2

Чтобы понять причину такого поведения, произведена нормировка всех интегральных спектров выходов газов при ТСГВ на выход водорода при одних и тех же мощностях разряда.

Результаты такой обработки представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что относительный выход молекул OH/H_2, NH/H_2, O/H_2, и CH/H_2 уменьшается с увеличением мощности. Выход CH/H_2 имеет близкую к линейной зависимость, в то время как зависимостях для остальных молекул наблюдается ступенька в области 100 – 150 Вт. Такое поведение выхода указанных молекул делает понятным различие в зависимостях полученных интегралов по спектрам ТСГВ (рис. 2) и измеренных на анализаторе водорода (рис. 3). Эти различия очевидно вызваны изменением условий формирования молекул при ТСГВ, вызванных модификацией поверхности в водородной плазме при P = 250 Вт.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Обнаружен сильный рост зависимости эффективности насыщения образцов титана ВТ1-0 в высокочастотной водородной плазме при росте мощности поглощенного высокочастотного излучения (возрастание концентрации поглощенного водорода с ростом поглощенной мощности).

2. Оптимальная мощность ВЧ генератора для эффективного насыщения – 250 Вт.

3. Возможна калибровка спектров ТСГВ по результатам анализатора водорода RHEN-602.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матысина З.А. Д.В. Щур. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах. Д.: «Наука и образование», 2002. – 420 с.

2. Кривоглаз М.А. Растворимость в упорядочивающихся сплавах II. // Физ. мет. и металловед. – 1955. – Т. 1. – № 3. – С. 393.

3. Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Сигфуссон Т.И., и др.. Особенности плазменного насыщения нанокристаллических и крупно-кристаллических образцов титана водородом и дейтерием // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т.76. – №6. С. 803 – 807.

4. Сапрыкина А.А., Сыпченко В.С., Сигфуссон Т.И.. Установка и методика насыщения образцов из водородной плазмы // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых. – 2012. – С. 202 – 204.

5. Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Шулепов И.А., Хоружий В.Д., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Е.Н. Кудрявцева. // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 6. – С. 110 – 114.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ РАЗНЫХ МОЩНОСТЯХ РАЗРАДА

Ван Яомин, Сун Хонгвей, А.А. Мазыкин
Научный руководитель: В.С. Сыпченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: wangym1110@mails.jlu.edu.cn

STUDY OF THE HIGH FREQUENCY HYDROGEN PLASMA AT DIFFERENT DISCHAGE POWER

Van Yaomin, Sun Hongwey, A.A. Masykin
Scientific Supervisor: Teaching assistant V.S. Sypchenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: wangym1110@mails.jlu.edu.cn

The characteristics of the hydrogen induction high-frequency plasma at the different absorbed power of discharge (from 50 to 250 watts) are studied. Investigations were carried out using a double Langmuir's probe. It is found that in this range during the growth of power, electron temperature decreases non-linearly up to 3 times, and the degree of ionization increases to 2 times.

Интерес к основным свойствам (элементарным и коллективным процессам, технологическим приложениям) низкотемпературной плазмы проявился почти двести лет тому назад, не только не уменьшился сегодня, но, наоборот возрастает. В первую очередь это связано с поисками новых источников энергии, проблемами энергосбережения, развития плазмохимии и нанотехнологий. Даже в вопросах физики горячей термоядерной плазмы на начальных этапах ее развития встречаемся с элементарными актами возбуждения и ионизации характерными для низкотемпературной плазмы; низкотемпературна плазма в пристеночной области термоядерного устройства источник нежелательных примесей тяжелых частиц в активную зону реактора. В свою очередь, методики исследования неустойчивостей и колебаний в высокотемпературной плазме успешно применяются и в низкотемпературной плазме.

Принципиальная схема вакуумной установки по насыщению из водородной плазмы (ВП) приведена в [1]. Установка, состоит из вакуумной части, источника молекулярного водорода, высокочастотного (ВЧ) генератор для возбуждения плазмы, системы подогрева и контроля температуры образцов, системой для диагностики плазмы и компьютерного управления.

Для исследования плазмы использовался электрический зонд Ленгмюра, он позволяет косвенно измерять концентрацию, температуру электронов, потенциал и электрическое поле в плазме. Преимущество метода зондов заключается в том, что он дает возможность определить локальные параметры плазмы в точке нахождения зонда. Электрический зонд Ленгмюра (на данной установке) представляет собой небольшое по сравнению с общим размером плазмы и основных электродов (анод, катода) металлическое тело (пластинку) вводимое в плазму, на котором поддерживается потенциал. Зонд изготовлен в виде двух параллельных плоских пластинок, потенциал зонда задается и отсчитывается относительно опорного электрода, потенциал которого изменяется в процессе измерения. На практике

простота метода оказывается кажущейся, поскольку зонд и плазма должны удовлетворять ряду достаточно жестких требований и только тогда результаты простых электрических измерений могут быть связаны с параметрами плазмы. Кроме того, зонд является возмущающим методом диагностики и степень возмущения плазмы должна контролироваться. Существует множество факторов, присущих реальной плазме, которые усложняют или делают невозможным применение теоретических представлений о работе зонда [2].

В процессе насыщения материалов из водородной ВП при температуре образцов 500 ºС и давлении в реакторе $P = 2 \cdot 10^{-1}$ торр были получены ВАХ при разных мощностях ВЧ разряда. Зонд размещался в 0,05 м от источника плазмы (индуктора), площадь зонда для получения ВАХ составила $5 \cdot 10^{-4}$ см^2.

На рис. 1 представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) ВП, полученная с помощью двойного зонда Ленгмюра при разных мощностях ВЧ разряда. Из представленных характеристик видно, что при повышении мощности ВЧ разряда увеличивается число электронов приходящих на зонд о чем свидетельствует увеличение тока на зонде $I_з$.

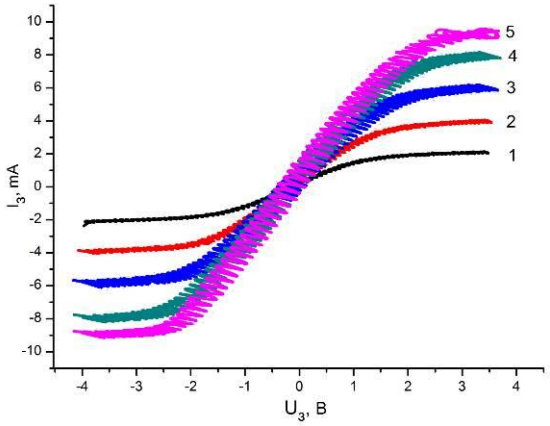


Рис. 1 ВАХ ВП полученные с помощью двойного зонда Ленгмюра при разных мощностях ВЧ разряда: 1 – 50 Вт, 2 – 100 Вт, 3 – 150 Вт, 4 – 200 Вт, 5 – 250 Вт

По полученным ВАХ были рассчитаны основные характеристики плазмы (подробно методика расчета параметров плазмы см. [2, 3]) представленные в таб. 1.

Таблица 1. Характеристики плазмы

P, Вт	$T_e \cdot 10^7$, °С	$V_e \cdot 10^7$, м/с	$N_e \cdot 10^{15}$, м$^{-3}$	$V_g \cdot 10^6$, м/с	$\omega_p, \cdot 10^6$, Гц	$r_D \cdot 10^{-7}$, м	$\alpha \cdot 10^{-2}$, %
50	1,76	2,61	1,60	1,63	2,37	5,80	1,29
100	1,29	2,23	1,87	1,39	2,57	5,80	1,51
150	1,07	2,03	2,05	1,27	2,69	5,80	1,66
200	0,86	1,83	2,29	1,14	2,85	5,80	1,85
250	0,52	1,42	2,95	0,888	3,22	5,80	2,38

где P – мощность; T_e – температура электронов; V_e – средняя скорость движения электрона; N_e – концентрация электрона; V_g – скорость дрейфа. ω_p – плазменная частота; r_D – дебаевский радиус; α – степень ионизации.

На рис. 2 по результатам таб. 1 приведена зависимость средней температуры электронов от мощности ВЧ разряда, поведение средней и дрейфовой скорости электронов от мощности ВЧ разряда аналогичны (на рисунках не представлены). Из рис. 2 видно, что увеличение мощности ВЧ разряда приводит к уменьшению тепловой, кинетической энергии и дрейфовой скорости электронов.

На рис. 3 представлена зависимость степень ионизации водорода от мощности ВЧ разряда, поведение плазменной частоты от мощности ВЧ разряда аналогичны (не представлены). И представленной зависимости можно видеть, что увеличении мощности приводит к возрастанию степени ионизации газа и числу ионизованных атомов.

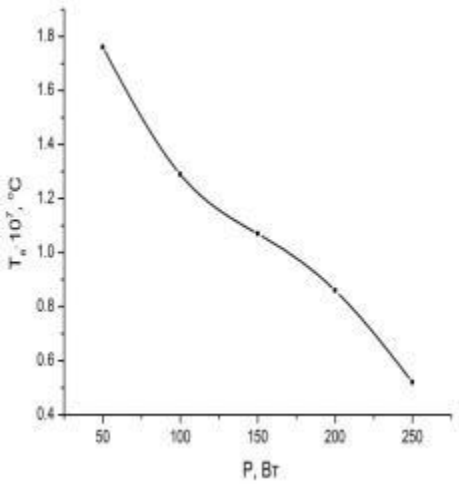


Рис. 2. Зависимость средней температуры электронов от мощности ВЧ разряда

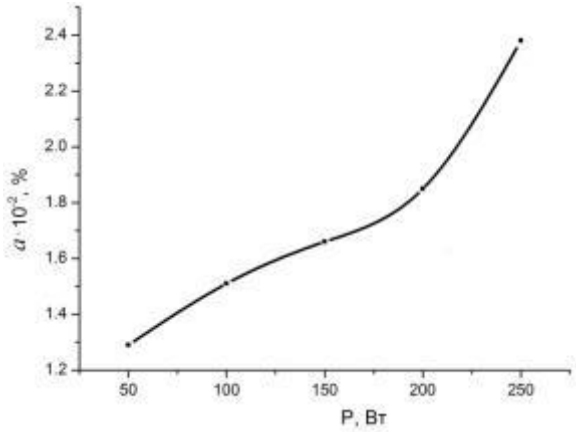


Рис. 3. Зависимость степень ионизации водорода от мощности ВЧ разряда

По результатам исследований ВЧ водородные плазмы методом зондовой диагностики можно сделать следующие результаты:

– при повышении мощности ВЧ разряда тепловая и кинетическая энергия электронов понижается, это, по-видимому, связано с тем, что в процессе ионизации газа увеличивается концентрация электронов и в результате неупругих соударений с электронами и стенками реактора часть энергии рассеивается;

– концентрация электронов и степень ионизации повышается при повышении мощности разряда ВЧ плазмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Сапрыкина А.А., Сыпченко В.С., Сигфуссон Т.И.. Установка и методика насыщения образцов из водородной плазмы // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых. – 2012. - С. 202 – 204.

Лебедев Ю. А. Электрические зонды в плазме пониженного давления [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://plasma.karelia.ru/pub/fntp/Lebedev.pdf. – 25.02.14.

Гарибов Г.И., Садыхзаде Г.М. Газоразрядная плазма в учебной лаборатории. – Баку: Бакинского Университета, 2005. – 155 с.

Чен Ф. Введение в физику плазмы. – М.: Мир, 1987. – 398 с.

ИЗГИБЫ ЗЕРЕН ПРИ ДЕФОРМАЦИИ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

И.А. Гиберт, Н.А. Попова, Н.А. Конева
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.Ф. Киселева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск,пр. Ленина, 30, 634050
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск,пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: kisielieva1946@mail.ru

GRAIN BENDING AT DEFORMATION OF THE STEEL AND ARRANGEMENT OF INTERNAL STRESSES

I.A. Gibert, N.A. Popova, N.A. Koneva
Scientific supervisor: associate professor, candidate of physics-mathematics sciences S.F. Kiseleva[2]
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Tomsk State University of Architecture and Building,
Russia, Tomsk, Solyanaya sq.2, 634003
E-mail: kisielieva1946@mail.ru

Arrangement of internal stresses in deformed austenitic steel is studied. The internal stresses are determined using parameters of bending extinction contours observing on electron microscope images of this steel.

В деформированных поликристаллических материалах возникают внутренние поля напряжений. В результате на электронно-микроскопических изображениях появляются изгибные экстинкционные контуры. По параметрам экстинкционных контуров можно восстановить внутренние поля напряжений [1]. Целью настоящей работы является изучение распределения внутренних напряжений в деформированной поликристаллической (средний размер зерен 34 мкм) аустенитной стали 1,1C–13,0 Mn-Fe. Деформация стали осуществлялась растяжением со скоростью $3{,}4\cdot10^{-4}c^{-1}$ при комнатной температуре на установке ИМАШ-5С вплоть до разрушения ($\varepsilon = 36\%$).

Результаты исследований. Компоненты тензора внутренних напряжений в исследуемой стали определяли по кривизне-кручению кристаллической решетки в соответствии с методикой, предложенной в [2] и успешно примененной в [3]. На электронно-микроскопических изображениях (рис.1а-д) структуры деформированной стали присутствуют дислокации, одиночные деформационные микродвойники и пакеты микродвойников. Также на микрофотографиях видны изгибные экстинкционные контуры. Это свидетельствует о наличии в зерне локальных внутренних напряжений. Были проведены электронно-микроскопические съемки отдельного зерна поликристалла при разных углах наклона гониометра. Эти электронно-микроскопические изображения приведены для степени деформации: $\varepsilon = 14\%$ - на рис.1а-д. Вектор действующего отражения $\vec{g}$ был перпендикулярен оси гониометра. Выбранный участок фольги, на котором проводились исследования, не содержал на пути перемещения контура границ раздела или разориентировки.

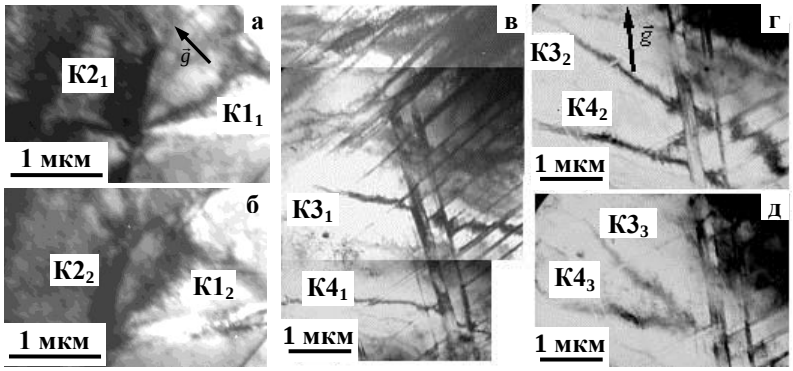


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения деформированной (ε = 14%) растяжением стали при разных углах наклона оси гониометра: а – 1^0, б - 3^0, в – 0^0, г – 9^0, д – $10{,}5^0$. Отмечены изгибные экстинкционные контуры: а – $К1_1$, $К2_1$; б – $К1_2$, $К2_2$; в – $К3_1$, $К4_1$; г – $К3_2$, $К4_2$; д – $К3_3$, $К4_3$. Показано направление дифракционного вектора $\vec{g}$

На рис.1а-б при наклоне фольги наблюдается параллельное перемещение изгибных экстинкционных контуров в одном направлении. Это свидетельствует о простом изгибе исследуемого участка фольги. В случаях, представленных на рис.1в-д, изгибные экстинкционные контуры перемещаются не параллельно самим себе. В результате они либо сближаются, либо удаляются друг от друга. Это означает, что изгиб исследуемого участка фольги является сложным. На рис.2 приведены гистограммы внутренних напряжений σ в зернах с простым и сложным изгибами для степени деформации ε =14%. Анализ



Рис.2 Распределения (W) внутренних напряжений в деформированной (ε = 14%) стали для зерен с простым изгибом (а) и со сложным изгибом (б). Приведены средние значения внутренних напряжений <σ> и их дисперсия σ_σ. Пунктирной линией показаны средние значения внутренних напряжений

распределений показал, что и при простом, и при сложном изгибах зерна деформация по зерну поликристалла является неоднородной. Дисперсия внутренних напряжений в зернах с простым и сложным изгибами соизмерима со средними значениями внутренних напряжений. Все гистограммы в рассмотренных случаях являются многомодальными. Это свидетельствует о том, что в локальных участках образца присутствуют как пластическая, так и упруго-пластическая деформации. При сравнении распределений внутренних напряжений в зернах с простым и сложным изгибами для степени деформации, равной 14%, видно, что площадь первой моды значительно больше, чем суммарная площадь второй и третьей мод. Таким образом, большее количество участков образца и при простом, и при сложном изгибах имеют внутренние напряжения не превышающие 2 ГПа. Суммарная площадь второй и третьей мод значительно меньше, чем первой моды. Следовательно, количество более напряженных (σ > 2 ГПа) участков образца невелико. Отметим также, что суммарная площадь второй и третьей мод для зерна со сложным изгибом больше, чем для зерна с простым изгибом, т.е. количество участков образца с внутренними напряжениями превышающими 2 ГПа при сложном изгибе зерна больше, чем в зернах с простым изгибом. Это означает, что зерно со сложным изгибом является более напряженным, чем зерно с

простым изгибом. Среднее значение внутренних напряжений (<σ>) в зерне с простым изгибом равно 1,11 ГПа и заметно отличается от <σ> в зерне со сложным изгибом (<σ> = 1,67 ГПа).

Проведено сравнение с распределениями внутренних напряжений в стали при ε =25%. Гистограммы также являются многомодальными. Обнаружено малое различие <σ> при степени деформации ε = 25% в зернах с простым и сложным изгибами. Это свидетельствует о релаксации внутренних напряжений в стали. Отметим, что при степени деформации ε > 20% в структуре стали появляется третья система микродвойникования и заметно увеличивается доля материала, охваченного микродвойниками. Это вносит вклад в релаксацию внутренних напряжений. Ранее [3] авторами уже отмечалось, что появление одиночных микродвойников, а также пакетов микродвойников приводит к релаксации внутренних напряжений в деформированной аустенитной стали. Результаты, полученные в настоящей работе, детализируют это явление.

Заключение В аустенитной стали при степенях деформации ε = 14% и ε = 25% деформация внутри отдельных зерен неоднородна. Распределения внутренних напряжений при степени деформации ε > 5% являются многомодальными. Вклад от второй и третьей мод намного меньше, чем от первой моды.

При степени деформации ε = 14%, значения средних внутренних напряжений внутри отдельных зерен со сложным изгибом значительно выше, чем <σ> в зерне с простым изгибом. При ε = 25% среднее внутреннее напряжение для зерен со сложным и простым изгибами мало отличаются друг от друга. Это объясняется существенной релаксацией внутренних напряжений в стали, обусловленной появлением при ε > 20% большого количества пакетов микродвойников в деформированном материале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конева Н.А., Козлов Э.В. Дальнодействующие поля внутренних напряжений в ультрамелкозернистых материалах // Структурно-фазовые состояния и свойства металлических систем / Под общ. ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд-во НТЛ. - 2004. – С. 83–110.

2. Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В. Определение внутренних напряжений и плотности энергии, запасенной при упруго-пластической деформации изотропного тела, по кривизне-кручению кристаллической решетки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. - № 1. – С. 7–14.

3. Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В. Влияние микродвойников превращения на избыточную плотность дислокаций и внутренние напряжения деформированного ГЦК-материала // Изв. РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 13. – С. 70–74

РАСЧЁТ ПРОФИЛЕЙ ЭНЕРГИЧЕСКИХ ЗОН В КВАНТОВЫХ ЯМАХ НА ОСНОВЕ КРТ МЛЭ

Д.И. Горн
Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. А.В. Войцеховский
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: gorn_dim@sibmail.com

ENERGY BAND-STRUCTURE CALCULATION FOR CdHgTe-BASED QUANTUM WELL

D.I. Gorn
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Voitsekhovskii
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Av., 36, 634050
E-mail: gorn_dim@sibmail.com

Description of theoretical model for energy-band diagram calculation for the heteroepitaxial CdHgTe (MCT) structures grown by molecular-beam epitaxy (MBE) method with the single quantum wells (QW) is presented in this work. This computation model allows to calculate different electro-physical properties of this structures and allows to explain features of their C-V and G-V characteristics in the wide temperature range, i.e. from "helium" till room temperatures.

В настоящее время большое число научных работ, посвящено экспериментальному исследованию фотолюминесценции структур КРТ с КЯ [0–0]. Целью данной работы является разработка модели описания спектров фотолюминесценции структур с квантовыми ямами, учитывающей специфику материала КРТ МЛЭ. При постановке задачи о нахождении распределения электростатического потенциала в структурах КРТ мы будем исходить из того, какими свойствами обладают гетероструктуры, выращенные методом МЛЭ на установке «Обь-М» в Институте физики полупроводников СО РАН (г. Новосибирск).

Для расчёта профиля электростатического потенциала решается уравнение Пуассона, которое для структуры КРТ МЛЭ *n*-типа имеет следующий вид:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\varepsilon\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\right)=\frac{q}{\varepsilon_0}\left[n-p-N_d^{+\mathrm{int}}-N_d^{+\mathrm{dop}}\right], \quad (1)$$

где φ – электростатический потенциал в структуре, ε – относительная диэлектрическая проницаемость материала, n, p – концентрации электронов и дырок, $N_d^{+\mathrm{int}}$, $N_d^{+\mathrm{dop}}$ – концентрации ионизированных донорных центров, обусловленных собственными дефектами и легирующей примесью, соответственно.

Используя явный вид для выражений n, p, описывающих распределение концентрации носителей заряда в структуре с неоднородным потенциальным профилем, которые были получены нами ранее, а также выражения для двумерных концентраций электронов и дырок в квантовой яме, описанные в [0], получим общий вид уравнения Пуассона для рассматриваемой структуры:

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi(z)}{\mathrm{d}z^2}=\frac{1{,}8\cdot10^{-8}}{\varepsilon(z)}\left[\begin{array}{l} n_0\exp\left(\left(q\varphi(z)+\Delta\chi(z)\right)\Big/kT\right)\left(\dfrac{m_c^*(z)}{m_c^*}\right)^{3/2}- \\ -p_0\exp\left(-\left(q\varphi(z)+\Delta\chi(z)+\Delta E_g(z)\right)\Big/kT\right)+ \\ +\sum\limits_{n=1}^{2}\dfrac{m_e^*kT}{\pi\hbar^2}\ln\left(\exp\left[\left(F-E_{en}\right)\Big/kT\right]+1\right)\left|\psi_{en}(z)\right|^2- \\ -\sum\limits_{n=1}^{2}\dfrac{m_{hh}^*kT}{\pi\hbar^2}\ln\left(\exp\left[\left(E_{hhn}-F\right)\Big/kT\right]+1\right)\left|\psi_{hhn}(z)\right|^2- \\ -\sum\limits_{n=1}^{2}\dfrac{m_{hl}^*kT}{\pi\hbar^2}\ln\left(\exp\left[\left(E_{hln}-F\right)\Big/kT\right]+1\right)\left|\psi_{hln}(z)\right|^2- \\ -N_d^{+\mathrm{int}}(z)-N_d^{+\mathrm{dop}}(z) \end{array}\right].$$

Величины $\Delta\chi$ и ΔE_g представляют собой разности между значениями электронного сродства и ширины запрещённой зоны в рассматриваемой точке структуры с координатой z и их значениями в некоторой опорной точке в однородном слое структуры, например в барьере КЯ вдали от гетерограницы, где электростатический потенциал однороден.

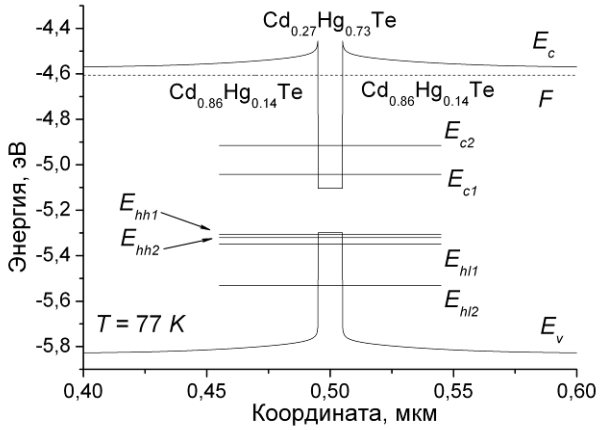


Рис. 1. Профили энергетических зон в структуре с КЯ $Cd_{0,86}Hg_{0,14}Te/Cd_{0,27}Hg_{0,73}Te$ с толщиной ямы 10 нм при температуре 77 К

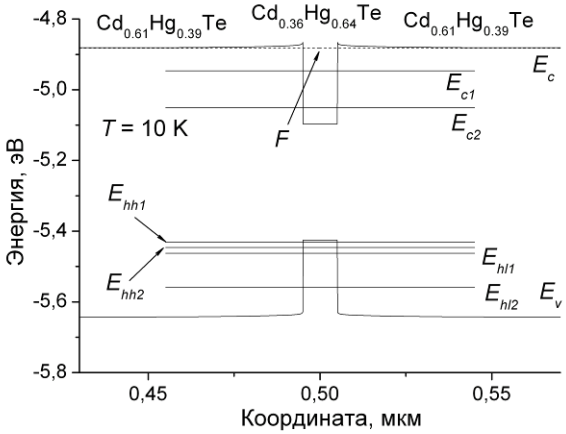


Рис. 2. Профили энергетических зон в структуре с КЯ $Cd_{0,61}Hg_{0,39}Te/Cd_{0,36}Hg_{0,64}$ с толщиной ямы 10 нм при температуре 10 К

В структурах, содержащих квантовые ямы, для описания электрофизических и оптических свойств необходимо знать энергии уровней размерного квантования. Положение уровней размерного квантования E_{en}, E_{hhn} и E_{hln}, а также огибающие волновых функций носителей на соответствующих уровнях ψ_{en}, ψ_{hhn} и ψ_{hln} определяются из решения стационарного одномерного уравнения Шрёдингера для области квантовой ямы [0]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}+U\right]\psi_i=E_i\psi_i\,, \qquad (2)$$

где ψ_i – волновая функция на i-м уровне размерного квантования, E_i – энергия уровня размерного квантования, U – профиль потенциальной энергии в структуре. Для корректного расчета зонной диаграммы структуры с квантовой ямой необходимо находить самосогласованное решение уравнений (1) и (2).

Для расчёта профиля электростатического потенциала решается уравнение Пуассона, которое для структуры КРТ МЛЭ *n*-типа имеет следующий вид [0]:

$$N_d^{+\text{int}}(x) = (1,26x - 0,26)\cdot 10^{16} \ [\text{см}^{-3}], \quad (3)$$

На рисунках 1 и 2 представлены рассчитанные профили энергетических зон в структурах КРТ $Cd_{0,86}Hg_{0,14}Te/Cd_{0,27}Hg_{0,73}Te$ и $Cd_{0,61}Hg_{0,39}Te/Cd_{0,36}Hg_{0,64}$, включающих одиночную квантовую яму толщиной 10 нм при температурах 77 К и 10 К соответственно.

Таким образом, в данной работе описана теоретическая методика расчёта зонной диаграммы неногетероструктур КРТ МЛЭ с квантовыми ямами, которая основана на численном самосогласованном решении уравнений Пуассона и Шрёдингера для исследуемой структуры. Особенностью представленной модели является то, что при расчётах учитывается зависимость электронного сродства от состава КРТ и температуры, чего ранее для материала КРТ не производилось. В расчётах использована оригинальная зависимость $\chi(x,T)$, полученная авторами работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Exitation density dependence of the photoluminescence from CdxHg1-xTe multiple quantum wells / C.R. Tonheim, E. Selvig, S. Nicolas, A.E. Gunnaes, M. Breivik, R. Haakenaasen // J. Physics: Conference Series. – 2008. – V. 100. – 042024

2. Оптические переходы в квантовых ямах на основе CdxHg1-xTe и их анализ с учетом особенностей зонной структуры / Н.Л. Баженов, А.В. Шиляев, К.Д. Мынбаев, Г.Г. Зегря // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, вып. 6. – С. 792–797.

3. Оптические свойства наноструктур: учеб. пособие / Л.Е. Воробьев, Е.Л. Ивченко, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгина, под ред. Е.Л. Ивченко и Л.Е. Воробьева. – СПб.: Наука. – 2001. – 188 с.

4. Войцеховский А.В. Анализ спектров фотолюминесценции гетероэпитаксиальных структур на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$ с потенциальными и квантовыми ямами, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии / А.В. Войцеховский, Д.И. Горн, И.И. Ижнин, А.И. Ижнин, В.Д. Гольдин, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, Ю.Г. Сидоров, М.В. Якушев, В.С. Варавин // Изв. вузов: Физика. – 2012. – № 8. – С. 50–55.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ ТАНТАЛА

Е.Ю. Гудимова, М.Г. Остапенко
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: egu@ispms.tsc.ru

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF NICKELIDE TITANIUM COATED WITH TANTALUM

E.Yu. Gudimova, M.G. Ostapenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner
Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634021
National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: egu@ispms.tsc.ru

In present work investigated the structure of coatings and surface layers of NiTi after magnetron deposition of tantalum. As a result of the magnetron sputtering deposition of tantalum on the NiTi surface is formed amorphous-nanostructured three-phase coatings having high adhesive strength. It is shown that coatings inherited morphology characteristic of the original surface of the base NiTi material. It is established that after the coating deposition of tantalum the integral B2 phase lattice parameter in the near-surface region was equal to the original value a_{B2}*=3.0179 ±0.0005 Å. Microstrain of the first and second kinds B2 phase are small (*εI ≈ ±1%, εII = 0.14%). *Thus, coatings do not affect on the NiTi structure-phase states in the areas of the base material adjacent to the coating.*

Сплавы на основе никелида титана широко применяются в различных областях медицины, благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам (эффекту памяти формы и сверхэластичности) [1-2]. Однако, при использовании их в сердечно-сосудистой хирургии, возникает проблема визуализации устанавливаемых имплантатов под слабоинтенсивным рентгеновским излучением. Наличие рентгенокотрастных покрытий субмикронной толщины на поверхности сплава на основе никелида титана позволит повысить визуализацию имплантатов до необходимого уровня. При этом необходимо учитывать, что осаждение покрытий может привести к изменения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях материала-основы, что в свою очередь может оказать существенное влияние на объемные функциональные свойства материала.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств поверхностных слоев никелида титана после магнетронного осаждения покрытий из тантала на его поверхность.

Материал-основа - сплав TiNi, состоящий из основной фазы со структурой B2 (ОЦК, упорядоченная

по типу CsCl, параметр решётки a^0_{B2}=3.0188±0.0005 Å) и небольшого количества (< 10 об.%) фазы Ti_2Ni. Магнетронное осаждение тантала на поверхность образцов TiNi (далее – Ta/TiNi) проводили в ИСЭ СО РАН (г. Томск) при следующих режимах: ток катода (Ta) I = 2,5 А, напряжение U = 270 В, разность потенциалов между образцом и мишенью U = 0 В. Перед нанесением покрытий камеру заполняли Ar под давлением PAr = 0,3 Па. Толщина осаждаемого слоя контролировалась по скорости осаждения (v = 10 мкм/ч) и составила 500 нм. Образцы находились в неподвижном состоянии.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск. Изучение рельефа поверхности проводили с помощью оптического микроскопа Axiovert 200 MAT (Zeiss, Германия) и интерферометра-профилометра New View 5000 (Zygo, США). Для определения прочности сцепления покрытий использовали метод царапания (скретч-тест) на измерительной установке REVETEST – RST (CSM-Instruments, Швейцария). Рентгеноструктурные исследования структурно-фазовых состояний образцов до и после осаждения покрытий проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в Co-Kα излучение с использованием симметричных и асимметричных схем съемок с углами скользящего падения α=3°,6°,12°.

Используя метод оптической микроскопии, было выявлено, что покрытия, осажденные на поверхность образцов TiNi, полностью наследуют морфологию исходной поверхности материала-основы. Это подтверждается и данными профилометрии. Средняя шероховатость поверхности исходного образца и образов с покрытиями составила Ra~0.12 мкм и Ra~0.11 мкм, соответственно. Методом царапания (скретч-тест) была проведена оценка прочности сцепления покрытия с материалом-основой. Установлено, что покрытия из тантала не отслаиваются, а лишь частично разрушаются с образованием трещин внутри царапин в диапазоне выбранных для эксперимента нагрузок (0.5÷20 Н). Для количественной оценки прочности сцепления за место отрыва принимали появление первой поперечной трещины. Критическая прочность сцепления в выбранной области составляет Pсц ~ 1 ГПа.

Анализ рентгенограмм образцов Ta/TiNi (рисунок 1), показал, что в результате магнетронного осаждения формируются трехфазные покрытия, состоящие преимущественно из метастабильной фазы β-Ta, объемная доля которой порядка 55 об.%, стабильной фазы α-Ta (~25 об.%) и аморфной фазы на основе Ta (~20 об.%). При изменении угла α (при изменении толщины анализируемого слоя) не наблюдается перераспределение интенсивностей рефлексов фаз α-Ta и β-Ta, что свидетельствует о равномерном распределении этих фаз по всей толщине покрытий. Установлено, что после осаждения покрытий параметр решетки фазы B2 в области, прилежащей к покрытию, a_{B2}=3.0179±0.0005 Å практически равен значению в исходном состоянии (таблица 1). Качественная оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР, D) фазы B2 показала, что величина ОКР D>100 нм как и в исходном образце. Как видно на рисунке 1 угловое положение рентгеновских рефлексов фазы B2 в образцах Ta/TiNi не изменилось, что свидетельствует об отсутствии микродеформации 1-го рода (ε^I ~ ±1%). Полученные методом аппроксимаций значение микродеформации (ε^{II}) 2–рода в фазе B2 также малы (ε^{II}=0,14%). Анализ параметров решетки фаз α-Ta и β-Ta в покрытии показал, что значения близки к эталонным и равны $a_{\alpha Ta}$=3.3543±0.0005 Å, $a_{\beta Ta}$=10.5500±0.0005 Å, $c_{\beta Ta}$=5.2900±0.0005 Å, соответственно (таблица 1). Размеры ОКР (α-Ta+β-Ta) фаз покрытий не превышают 50 нм.

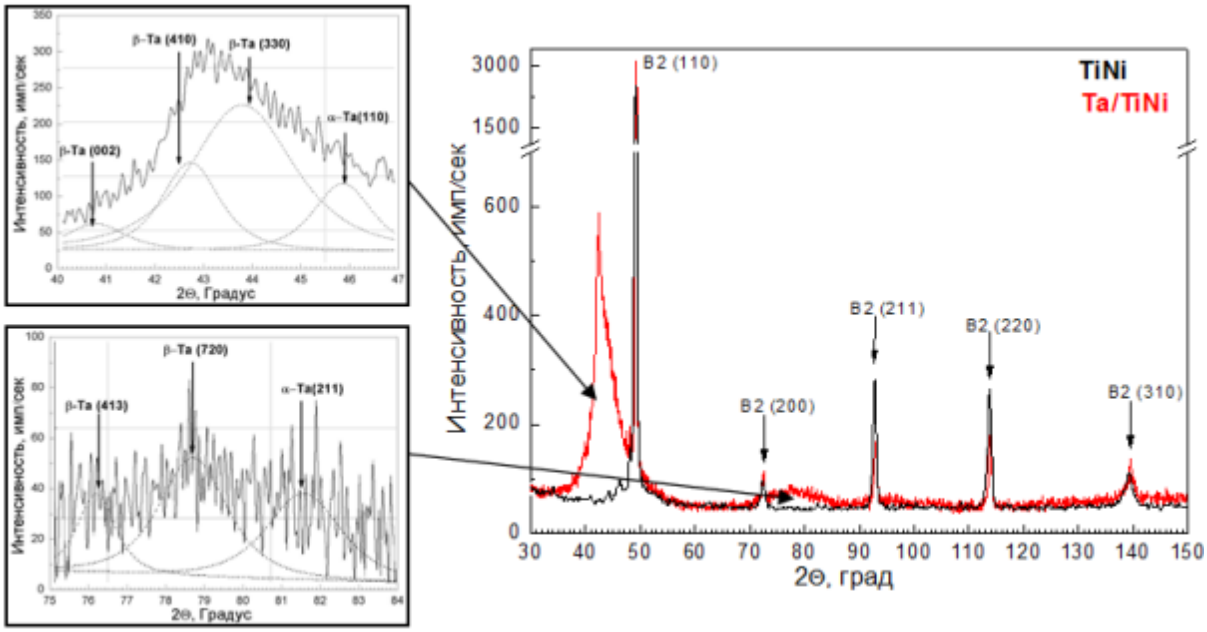


Рис. 1. Рентгенограммы образцов до и после осаждения покрытий из тантала

Таблица 1. Структурные параметры основных фаз покрытия из тантала и материала-основы из никелида титана

	a_{B2}, Å	$a_{\alpha Ta}$, Å	$a_{\beta Ta}$, Å	$c_{\beta Ta}$, Å	ОКР$_{B2}$, нм	ОКР$_{\alpha Ta+\beta Ta}$, нм
Ta (эталон) [3]	-	3.3058	10.1949	5.313	-	-
TiNi (исх)	3.0188	-	-	-	> 100	-
Ta/TiNi	3.0179	3.3543	10.5500	5.2900	> 100	~ 50

Таким образом, в результате магнетронного осаждения тантала на поверхность сплава TiNi формируются аморфно-нанокристаллические трехфазные покрытия, обладающие высокой адгезионной прочностью. Наличие данных покрытий не оказывает существенного влияния на рельеф поверхности и структурно-фазовые состояния материала-основы в слоях прилежащих к покрытиям.

Исследования структурно-фазовых состояний образцов с покрытиями из тантала (Ta/TiNi) проведены при финансовой поддержке СО РАН (проект № III.23.2.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / Под ред. В.Е. Панина – Новосибирск: «Наука», 1995. – Т.2. – 320 с.

2. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine / edited by Buddy D. Ratner…[et al.]. – 2nd ed. - San Diego: Elsevier, 2004. – 851 p.

3. Lee S.L., Doxbeck M., Mueller J., Cipollo M., Cote P Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating // Surface and Coatings Technology. – 2004. – P. 44–51.

НАНЕСЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ КАРБИДА ТИТАНА НА МЕДНЫЕ ПЛОСКИЕ ПОДЛОЖКИ

А.В. Даваа, А.Ф. Макарова
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: arsenaldavaa@tpu.ru

APPLICATION OF NANOSTRUCTURED TITANIUM CARBIDE COATING TO COPPER FLAT-SURFACE SUBSTRATES

A.V. Davaa, A.F. Makarova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30,634050
E-mail: arsenaldavaa@mail.ru

This paper considers the possibility of obtaining nanostructured titanium carbide on the surface of the copper substrate using a coaxial accelerator. Therefore, experiment was carried out by means of coaxial magnetoplasma accelerator (CMPA). A discharge hypersonic jet titanium-carbon plasma is carried out of the accelerating channel and deposition on the surface of the substrate, which located at some distance from the end of the accelerating channel. XRD, TEM and SEM methods have been used for investigation of the phases and coating surface. Our results of the different analyses emphasize that the titanium carbide coating has nanostructure and a content of the titanium carbide phase is about 100%

Важным и перспективным настоящее время является использование наноструктурированных покрытий на поверхности материалов. Большая перспектива связана с тем, что наноструктурированное покрытие дает уникальные возможности улучшать физические и повышать эксплуатационные характеристики материала в несколько раз при относительно невысоких затратах [1]. На сегодня широкое применение наноструктурированных покрытий во многом ограничивается качеством этих покрытий.

Особый интерес представляет покрытие карбида титана на меди, так как медь является широко применяемым материалом в электронном приборостроении. В связи с тем, что при высоких температурах она активно испаряется, в ряде случаев возникает необходимость использования на ней защитного покрытия [2].

С целью получения покрытия карбида титана на медной подложке с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя был проведен опыт. Конструкция КМПУ [3], примененного в этом опыте, более подробно приведена в работе [4]. Исходный реагент порошок карбида титана со средним размером частиц до 40 мкм в количестве 1,3 г закладывался в канал формирования плазменной структуры. Электропитание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя при зарядном напряжении $U_{зар}$=3 кВ и емкости конденсаторов C=6 мФ. Таким образом, была подведена энергия W=27 кДж.

В результате было получено равномерное покрытие темно-серого цвета на медной подложке. Также

был собран порошок черного цвета массой 0,15 г.

С помощью рентгеноструктурного анализа определили фазовый состав покрытия. На рисунке 1 приведена рентгеновская дифрактограмма покрытия подложки, полученная с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD7000 ($Cu\text{-}K_a$).

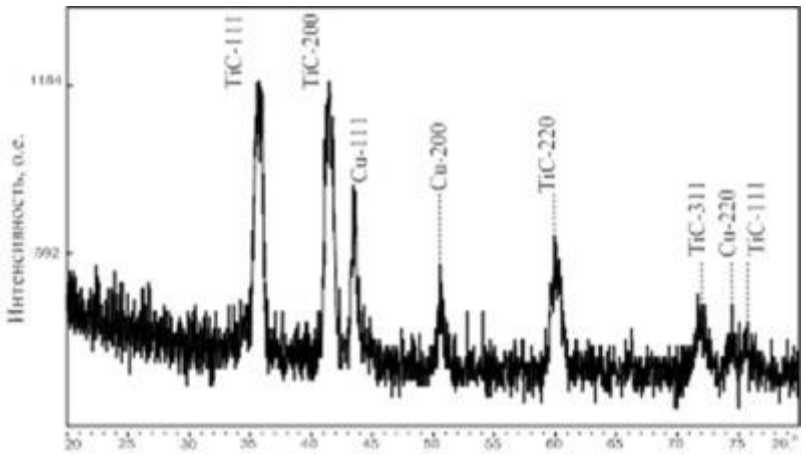


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма подложки после воздействия плазменной струи

Полнопрофильный анализ дифрактограммы покрытия проведен с использованием программы “PowderCell2.4” и базы структурных данных PDF4+, результаты которого представлены в таблице 1. Наилучшие показатели сходимости получены при суперпозиции расчетных спектров кристаллических фаз карбида титана с кубической сингонией TiC {*SG F4/m-3 2/m*} и меди Cu {*SG F4/m-3 2/m*}. Доминирующей фазой покрытия является карбид титана с содержанием в 99,8 %. Средний размер областей когерентного рассеивания для TiC составляет 26 нм, а для Cu – 16 нм.

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа фазового состава

Фаза, простр. группа	Содерж, % масс	ОКР, нм	Параметр решетки расчет/ PDF
			a
TiC F4/m-3 2/m	99,8	26,0	4,3280/4,3491
Cu F4/m-3 2/m	0,2	16,0	3,6150/3,5969

С целью более подробного исследования поверхность покрытия была изучена с помощью растровой электронной микроскопии. Изображение поверхности, сделанная с помощью микроскопа Hitachi TM 3000, представлена на рисунке 2.

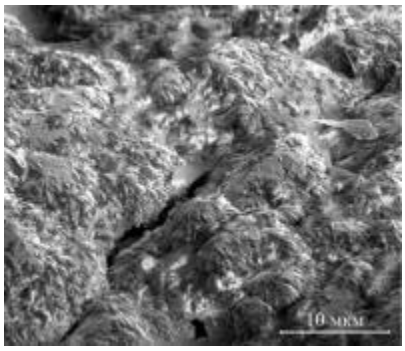


Рис. 2. SEM-изображение поверхности пленки

Как видно на рисунке (рис.2), покрытие имеет неровную поверхность, имеются бугорки и трещины размерами от 2 мкм до 10 мкм. Также наблюдается, что поверхность имеет зернистую структуру.

На рисунке 3а представлено светопольное изображение образца, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (*TEM*). На этом изображении хорошо видна зернистая структура покрытия, размер зерен составляет около 200 нм. Для определения толщины покрытия и её сцепления с основанием было проведено исследование профильного среза покрытия (рисунок 3б). Толщина покрытия составляет около 15-20 мкм. По границе раздела подложки и покрытия видим, что покрытие имеет хорошее сцепление с основанием. Об этом мы можем судить благодаря области взаимного перемешивания, т.е. при соударении выносимого материала из ускорительного канала и подложки, в силу высокой температуры, произошло плавление поверхности подложки и перемешивание материалов.

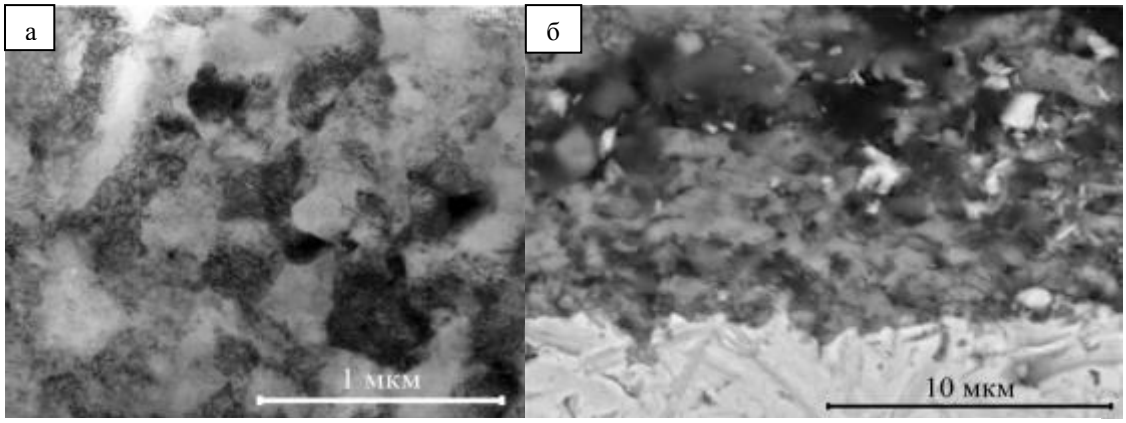


Рис. 3. а) Светопольное ТЕМ-изображение покрытия; б) Изображение профильного среза покрытия

В ходе проделанной работы была доказана принципиальная возможность нанесения нанодисперсного карбида титана на медную подложку с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Данный вывод был сделан на основе анализа покрытия методом рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Далее в ходе дальнейшего исследования была определена толщина покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.

2. Быстров Ю.А., Ветров Н.З., Лисенков А.А. Плазмохимический синтез карбида титана на медных подложках // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 15. – С. 33–39.

3. Пат. 2150652 РФ. 7F41B 6100. Коаксиальный ускоритель / Сивков А. А. Заявлено 24. 02. 1999; Опубл. 10. 060 2000.

4. Даваа А.В., Макарова А.Ф. О возможности нанесения наноструктурированных покрытий на основе титана с помощью коаксиального ускорителя // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: Труды XIV Международного студенческого научно-технического семинара: в 2-х томах – Томск, 2012 г. – Т. 1 – С. 170–173.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПОЛЗУЧЕСТЬ ПРОВОЛОКИ ИЗ ПРОМЫШЛЕННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

A. Diha, Z. Boumerzoug

LMSM, Университет Бискра, Бискра-07000, Алжир
e-mail: zboumerzoug@yahoo.fr

HEAT TREATMENT EFFECT ON CREEP STRENGTH OF AN INDUSTRIAL ALUMINUM DRAWN WIRE

A. Diha, Z. Boumerzoug
LMSM, University of Biskra, Biskra-07000, Algeria
e-mail: zboumerzoug@yahoo.fr

The paper industry has been studied creep of aluminum wire having a purity of 99.5 % in the temperature range 130-190 ° C and applied voltage of 109 to 162 MPa. Annealing performed at a temperature of 400 ° C in the range of from 15 min. up to 5 hours and a study on the creep at 160 ° C and a load of 109 MPa to study the effect on the material properties such as the minimum rate of creep , ductility , lifetime, crack propagation . Found that increasing the temperature and stress influence on the fatigue strength of the material . Changing the material properties during the creep test due to the evolution of the microstructure depends on the annealing time . Identify indicators of stress creep and creep activation energy

Introduction. Wiredrawing is the cold working operation which allows reducing the cross section by pulling it through a sequence of dies [1]. This process is one of the important applied techniques in the wire manufacturing industry. This technique is most significant for the metal forming processes. The wire diameter is reduced by plastic deformation during of cold wire drawing [2, 3]. During creep, different materials exhibit different microstructural changes which can influence the creep performance of an engineering component [4]. The aim of this paper is to study the effect of annealed treatment on pre-strained industrial aluminum wire up to 96, 41 %. We studied also the effect of stress and temperature on the creep damage and ductility of prior plastic deformation of aluminum drawn wire. The plot of creep strain depending on time at constant stress can be divided in three characteristic stages. During the stage of primary creep lasting for some minutes to a few hours initially after applying mechanical stress the creep strain increases rapidly [5]. The second stage of creep, i. e. stationary creep is reached while the dynamic equilibrium of recovery and deformation strengthening is obtained. The creep strain rate is constant and does not depend on time. The third stage, i. e. the tertiary creep is characterized by an increasing creep rate until the fracture of the material occurs [6].

Experimental procedures. The material used in this study is an industrial aluminum electric wire produced by wiredrawing (Size: 1.8 x 100 mm). This material is submitted to successive reduction by cold wiredrawing process. The chemical compositions of the industrial aluminium wire are presented in Table 1.

Table 1. Chemical compositions of aluminum (at %)

Al	Cu	Fe	Si	Zn	Cr + Mn + Ti + V	Others %
99.5	0.01	0.2	0.08	0.05	0.01	0.02

Creep tests were all made under constant stress, which are applied by hanging loads on the end of the lever arm. All creep tests presented here were performed in tension. A creep machine conceptualized in our mechanical laboratory was used for this purpose. The specimen elongation (strain) was measured by an

acquisition data computer. During the creep test, the temperature was maintained constant within ± 2K of the test temperature. We notice that all creep tests were conducted in air.

Experimental Results and discussion. In this study three effects are considered: stress, temperature and annealed time.

Effect of stress. Figure 1 shows series of creep curves, plotted as creep strain versus time for aluminum drawn wire with a rate of reduction up to 96.41 %. Creep tests were carried out at different stresses (126, 144 and 162 MPa.), with constant temperature of 160°C ($0.46T_m$). It is common known that when the test specimen is subjected to a constant load, the initial instantaneous response includes elastic and time independent plastic flow. The curves present typical and classical creep behaviour. In addition, whenever the applied stress increases, the strain and strain rate increase, while the lifetime decrease.

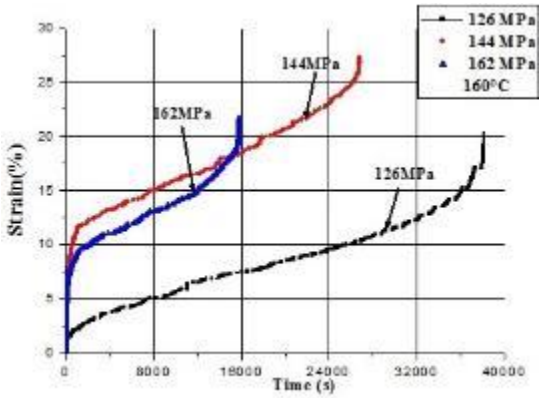


Fig. 1. Creep curves of aluminum wire with rate of reduction up to 96.41% at (σ_1 =126, σ_2 =144, σ_3=162 MPa) and T = 160°C

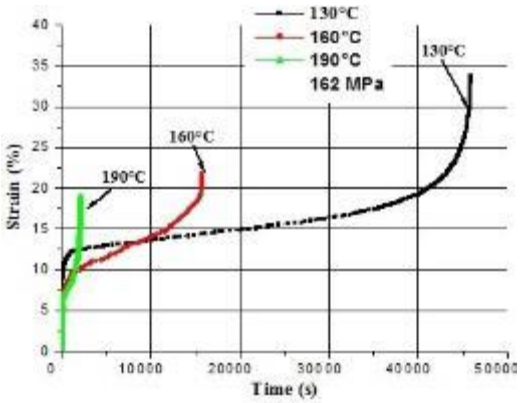


Fig. 2. Creep curves of aluminum drawn wire with rate of reduction up to 96.41% at (T_1 =130, T_2 =160, T_3=190 °C) and σ = 162 MPa

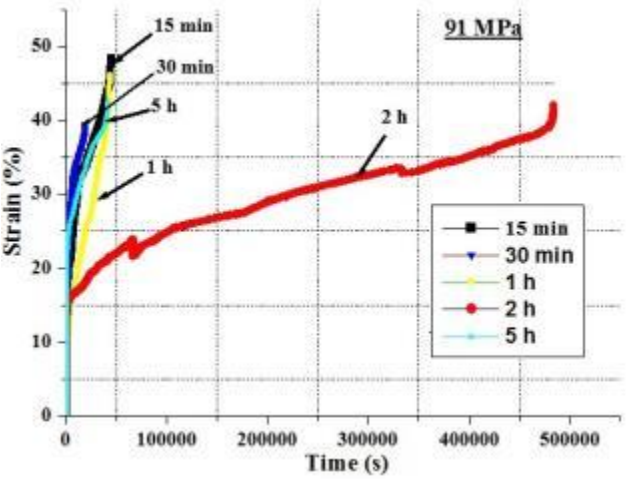


Fig. 3. Creep curves of annealed aluminum drawn wire with rate of reduction up to 96.41% at (T =160 and σ = 91 MPa) for treatment time in range 15 min – 5 h

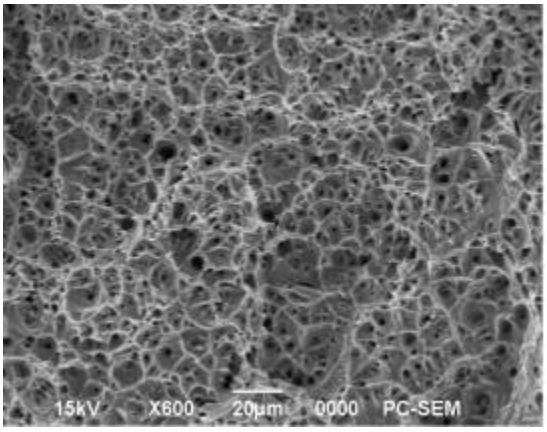


Fig. 4. SEM fractograph of the tensile creep fractured surface of aluminum drawn wire up to 96.41 % crept at 160 °C under 91 MPa

Effect of temperature. In this section we present the results of the creep tests at different temperatures. Fig. 2 which shows creep strain vs. time curves. For a sample, was plastically deformed 96.41% and then crept at different temperatures (130, 160 and 190 °C), with constant stress of 162 MPa, whenever the applied temperature increases, the strain rate increase, while the lifetime is much reduced, it can also be clearly seen that the strains decrease.

Effect of annealed time. Fig. 3 which presents a series of creep curves for pre-strained industrial aluminum wire up to 96, 41 %. The sample was submitted to a successive annealing time at 400 °C in range 15 mn-5h. We

note that the wire for two hours annealed time presented the longest time to rupture compared to the rest of treatments times, which increase the creep resistance.

SEM observation. To study the mechanism of the fracture during creep tests fractograph of the crept fractured surface of the aluminium drawn wire up to 96.41 % specimen was analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM) as shown in fig. 4. The fracture of the specimen took place in ductile manner which is evident from the presence of cuplike depressions called dimples on the fractured surface. These dimples are the result of the microvoids nucleation.

REFERENCES

1. Dixon R.F. Company Works to Develop Die-Less Drawing Process. Wire Journal International. – 1987. – V. 20. – № 10. – P. 25–28.
2. Boumerzoug Z, Baci L, Hamana D. Etude des fils électriques de cuivre tréfilés, Congrès Matériau 2002, Ville de Tours, France.
3. Boumerzoug Z, Baci L. Etude des fils électriques de cuivre et d'aluminium déformés par tréfilage, EuroWire, Novembre 2001.
4. Djakovic A, Dyson B.F, and Mclean M. Damage identification in creep of aluminium alloy 2650-T8, Metalurgija, 2005.
5. Mitomi O, Nozawa T, Kawano K. Effects of Solder Creep on Optical Component Reliability. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology. – 1986. – V. CHMT-9. – № 3. – P. 265–271.
6. Cadek J .Creep in metallic materials. Materials Science Monograps, 48, Elsevier, Amsterdam, 1988.

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ПОД РАСТЯГИВАЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ НА ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В [123]-МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$

А.С. Ефтифеева,

Научные руководители: к.ф.-м.н., доц. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков
Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,
Россия, г.Томск, пл. Новособорная,1, 634050
E-mail: anna_eftifeeva@rambler.ru

INFLUENCE OF STRESS-ASSISTED AGING ON THE SHAPE MEMORY EFFECT IN FERROMAGNETIC [$\bar{1}$23]-ORIENTED $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ SINGLE CRYSTALS

A.S. Eftifeeva

Scientific Supervisor: Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor E.Yu. Panchenko, Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences Yu.I. Chumlyakov
Siberian Physical Technical Institute of Tomsk State University,
Russia, Tomsk, Novosobornaya, 1, 634050
E-mail: anna_eftifeeva@rambler.ru

The effects of stress-free and stress-assisted aging on the stress-induced B2-$L1_0$ martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ (at. %) single crystals are investigated. The ageing at 673 K for 0.5 h under tensile stress of 100 MPa along [$\bar{1}$23] is created necessary conditions for observation two-

way shape memory effect (TWSME) due to the internal stress field at oriented arrangement of the not spherical ε-Co particles. TWSME in stress-free aged these [$\bar{1}$23]-oriented crystals is not observed. The TWSME with reversible strain of ε_{TWSME} =+1.3(±0.3)% in stress-assisted aging [$\bar{1}$23]-oriented $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ single crystals takes place in either no trained samples or after thermal cycling through temperature interval of martensitic transformations under counteracting compression stress up to 250 MPa.

В последнее время возрос интерес к ферромагнитным сплавам с термоупругими мартенситными превращениями (МП), которые могут преобразовывать тепловую и магнитную энергию в механическую работу. Обратимая деформация в сплавах с термоупругими МП наблюдается при проявлении одностороннего эффекта памяти формы (ЭПФ), который заключается в способности деформированного за счет внешних механических напряжений в мартенситном состоянии образца восстанавливать форму в результате обратного МП при нагреве. Значительно упростить конструкцию исполнительных элементов возможно при проявлении двухстороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ), при котором образец без внешних нагрузок испытывает самопроизвольную деформацию при охлаждении и обратное восстановление исходной формы при нагреве за счет созданных в материале внутренних дальнодействующих полей напряжений. В ферромагнитных сплавах с ДЭПФ при создании необходимых условий возможно управление размерами образца за счет приложения магнитного поля. Такие исполнительные элементы с магнитоиндуцированными обратимыми деформациями представляет большой практический интерес для применения в современных инновационных технологиях в различных областях техники и медицины. Ферромагнитные сплавы CoNiAl с термоупругими *B2-L1*$_0$ МП являются перспективными материалами с магнитоиндуцированной деформацией до 3,3% при одновременном воздействии внешних напряжений и магнитного поля [1]. В работе [2] показано, что старение под нагрузкой [011]-монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ при 673 К, 0,5 ч приводит к появлению высокотемпературной сверхэластичности и увеличению температуры начала МП M_s по сравнению с состаренными без нагрузки [011]-кристаллами за счет внутренних полей напряжений в материале при ориентированном расположение неравноосных дисперсных частиц ε-Co, вытянутых вдоль ~ <111>$_{B2}$. Предполагается, что за счет старения под нагрузкой можно создать условия для проявления ДЭПФ в монокристаллах CoNiAl, как это имеет место в сплавах TiNi [3]. Подобных исследований на [123]-монокристаллах CoNiAl до сих пор не проводилось. Поэтому целью работы является исследование влияния старения при 673 К, 0,5 ч в свободном состоянии и под растягивающей нагрузкой 100 МПа на развитие *B2-L1*$_0$ МП и выяснение возможности наблюдения ДЭПФ в [123]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ (ат.%).

Монокристаллы выращивали по методу Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы в форме двойных лопаток старились парами-один под растягивающей нагрузкой 100 МПа, другой без нагрузки. Затем из рабочей части образцов на растяжение вырезали образцы для сжатия в форме параллелепипеда размером 3×3×6 мм^3. Подробно методика эксперимента изложена в [3].

Экспериментально показано, что в состаренных под нагрузкой [123]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ созданы условия для проявления ДЭПФ. При охлаждении в условиях минимальных сжимающих напряжений $|\sigma_{вш}|$=1 МПа, с помощью которых можно фиксировать изменение размера образца, под действием внутренних полей напряжений, образующихся при ориентированном расположении частиц, растут варианты мартенсита, которые увеличивают размеры образца вдоль [123] направления с величиной обратимой деформации $\varepsilon_{ДЭПФ}$ =+1,3(±0,3)% (рис.1(а)). При нагреве исходная форма образца восстанавливается. При внешних напряжениях $|\sigma_{вш}|$=50÷100 МПа изменение размера образца при охлаждении/нагреве не наблюдается. При увеличении до $|\sigma_{вш}|$=125 МПа обратимая деформация меняет

знак, образец при охлаждении/нагреве уменьшается. Величина обратимой деформации при $|\sigma_{вш}|$=250 МПа в состаренных под нагрузкой [$\bar{1}$23]-монокристаллах составляет $\varepsilon_{ЭПФ}$=-1,8(±0,3)% (рис.1(б)).

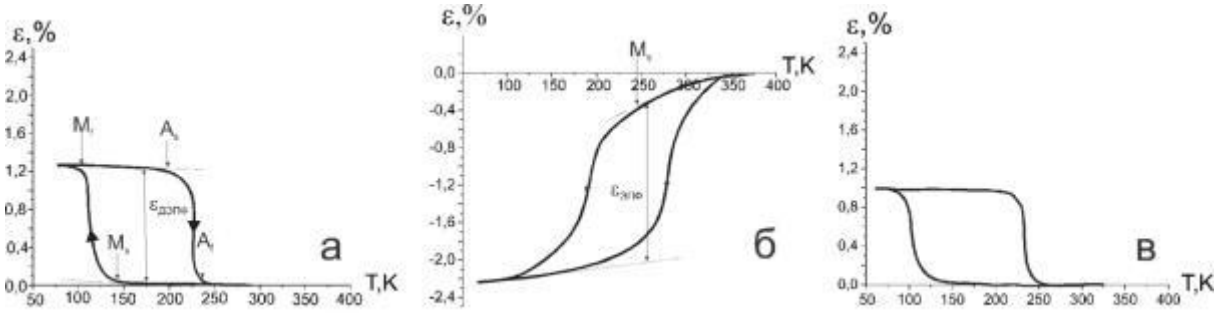


Рис. 1 – Зависимость обратимой деформации от температуры ε(T) в состаренных под нагрузкой [$\bar{1}$23]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$: а – при $|\sigma_{вш}|$=1 МПа, б – при $|\sigma_{вш}|$=250 МПа, в - при $|\sigma_{вш}|$=1 МПа после 5 циклов охлаждение/нагрев при $|\sigma_{вш}|$=75÷250 МПа.

Оценка дальнодействующих полей напряжений в состаренных под нагрузкой [011]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ [3] показывает, что они составляют $<\sigma_G>$~60÷80 МПа, что способствует сдвигу температур B2-$L1_0$ МП в сторону более высоких на ΔM_s=40 К. Если $|\sigma_{вш}|$<60 МПа, то внутренние поля напряжений приводят к росту вариантов мартенсита, которые увеличивают размеры образца вдоль [123] направления, наблюдается ДЭПФ. При повышение до $|\sigma_{вш}|>|\sigma_G|$ при охлаждении/нагреве в кристаллах, состаренных как под нагрузкой, так и без нагрузки растут варианты мартенсита, преимущественно ориентированные по отношению к внешним сжимающим напряжениями, и размеры образца уменьшаются. В кристаллах, состаренных без нагрузки, дальнодействующие поля напряжений отсутствуют и ДЭПФ не наблюдается.

Зависимость критических напряжений для начала развития МП σ(T) исследована на состаренных в свободном состоянии и под нагрузкой [$\bar{1}$23]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ (рис.2). Данная зависимость получена по кривым ε(T), как зависимость температуры M_s' (начало МП под постоянной нагрузкой) от величины внешних приложенных напряжений и $\sigma_{вш}(\varepsilon)$, когда образец нагружали при данной температуре и определяли критические напряжения начала развития МП под нагрузкой. Для обоих состояний изменение M_s' при увеличение внешних напряжений описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса [3]:

$$d\sigma(T)/dT = -\Delta H/(\varepsilon \cdot T_0) \quad (1),$$

где ε-деформация превращения, ΔH-изменение энтальпии при МП (ΔH<0 при прямом МП), T_0-температура равновесия фаз. В соответствии с уравнением (1) M_s' должна расти с увеличением $\sigma_{вш}$, но при $|\sigma_{вш}|$<60 МПа в состаренных под нагрузкой кристаллах M_s' уменьшается с ростом внешних сжимающих напряжений с коэффициентом $\alpha_1 2$=d|σ|/dT (рис.2). Поскольку внутренние и внешние напряжения генерируют различные варианты мартенсита, то увеличение внешних сжимающих напряжений приводит к уменьшению эффективных напряжений в кристалле $|\sigma_{eff}|=|\sigma_G|-|\sigma_{вш}|$, которые способствуют росту варианта мартенсита, увеличивающего размеры образца вдоль [$\bar{1}$23] направления. Это приводит к снижению температуры M_s' при увеличении $\sigma_{вш}$ от 3 до 20 МПа (рис.2). При $|\sigma_{вш}|$>100 МПа M_s' в обоих состояниях возрастает с ростом внешних приложенных напряжений в соответствии с (1).

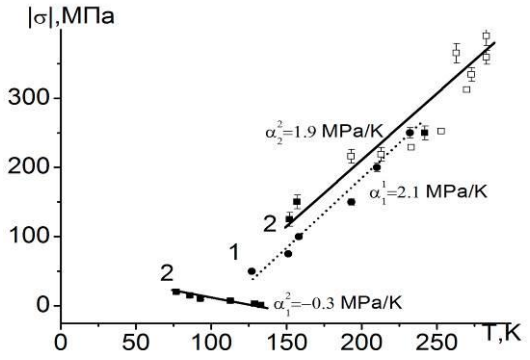


Рис.2. Зависимость σ(T) для состаренных в свободном состоянии (кривая 1) и под нагрузкой (кривая 2) [$\bar{1}$23]-монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ (закрашенные точки получены по зависимости ε(T), пустые – σ(ε).

Экспериментально показано, что если в состаренных под нагрузкой образцах после 5 циклов охлаждение/нагрев под действием внешних сжимающих напряжений от 75 до 250 МПа снова провести цикл охлаждение/нагрев при минимальных внешних напряжениях $|\sigma_{вш}|$=1 МПа, то при охлаждении внутренние поля напряжений приведут к росту варианта мартенсита, который приводит к увеличению размеров образца вдоль [$\bar{1}$23]-направления (рис.1(в)). Величина ДЭПФ составляет $\varepsilon_{ДЭПФ}$=+1,1(± 0,3)%, деградация обратимой деформации при проявлении ДЭПФ в пределах погрешности измерений. Таким образом, термоциклирование через интервал прямых и обратных МП под действием противодействующих напряжений до 250 МПа не приводит к подавлению ДЭПФ в состаренных под растягивающей нагрузкой [$\bar{1}$23]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, 13-03-98024 р_сибирь_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morito H., Oikawa K., et. all. Large magnetic-field-induced in Co–Ni–Al single-variant ferromagnetic shape memory alloy // Scripta Mater. – 2010. – V. 63. – P. 379–382.
2. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in Materials Science. – 2005. – V.50. – P. 511–678.
3. Панченко Е. Ю., Чумляков Ю. И., MaierH. и др. Влияние старения в свободном состоянии и под нагрузкой на функциональные свойства [011]-монокристаллов Co35Ni35Al30 // Известие вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – С. 19–27.

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОНО-ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ

А.С. Залогина
Научный руководитель: ст. преподаватель, к.ф.-м.н. Н.С. Пушилина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: anast.zalogina@gmail.com

CHANGES OF MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM ALLOY TREATED BY PULSED ELECTRON BEAM

A.S. Zalogina
Scientific Supervisor: Ph.D N.S. Pushilina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: anast.zalogina@gmail.com

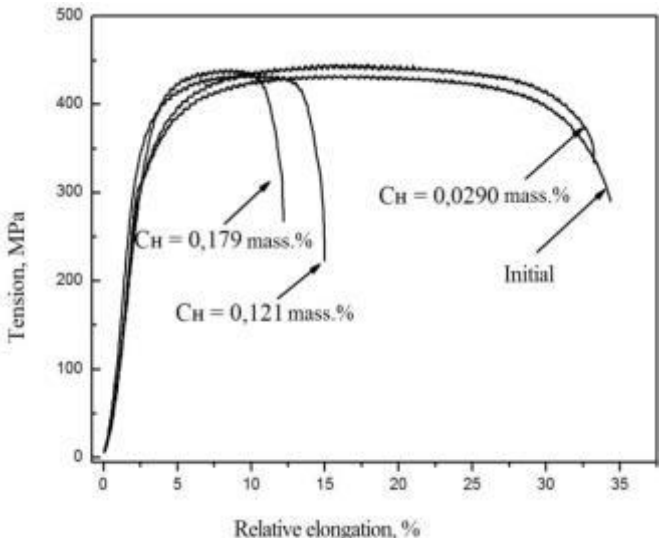
Experimental results are presented according to changes in the mechanical properties of zirconium-alloy evogo Zr-1Nb from modifying its pulsed electron beams (IEP) at different exposure settings and hydrogenation. The results show that the hydrogen saturation of the starting sample and irradiated IEP increases strength and hardness, but decrease the plasticity.

There arise many problems studying zirconium products protection. It is connected with requirements to a products surface (for example, for components operating in an active zone of nuclear reactors) and criteria of the material choice [1]. One of the promising directions in designing of materials with a high quality level of a surface layer is the use of pulsed low-energy electron beams (PEB). The submicrocrystalline structure is formed during irradiation by concentrating flaxes of energy, which influences the improvement of mechanical and structural properties and creation of new and unique material characteristics.

A thin surface layer of a solid can achieve melting temperature, melt and evaporate during the irradiation in the wide range of parameters, such as initial electron energy and density of energy. At that, heating occurs with very high speeds and subsequent high-speed cooling, which is followed by high-speed crystallization of melt and quenching phenomena. Finally, all these processes lead to the change of physical-mechanical properties of the material. The choice of beam parameters plays an important role in treatment by high-current pulsed electron beam: initial electron energy, density of energy, duration of pulse and quantity of pulses. Beam density of energy and quantity of pulses influence on mechanical properties of zirconium alloy were studied in this work.

Blade-shaped samples of the zirconium alloy Zr1Nb (brand E110) were made for the research. All surface defects (dents, scratches, rough risks) were removed by grinding and polishing operations. The irradiation of zirconium alloy surface was carried out with the help of the electron beam system «SOLO». The treatment was performed at $\tau = 50$ μs, energy density (E_s) was varied from 5 to 25 J/cm^2, quantity of pulses (N) - from1 to 10. Sample saturation by hydrogen was realized with equipment PCI «Gas Reaction Controller» using the Siverts method. Mechanical properties (strength, plasticity and microhardness) of zirconium alloy were studied in the tests for uniaxial tension with the help of device DFM-5000 with speed $v = (2 \times 10^{-7})$ m/s before destroying at room temperature and Micro Durometer PMT-3M with Vickers indenter and load 0,3, 0,5 и 1,5 N. Fractography of fracture surface of samples after tests for tension were performed by the scanning microscope method (microscope Philips SEM 515).

To study mechanical properties of zirconium alloy Zr-1Nb one carried out tests for uniaxial tension of the samples of the following series: unirradiated by PEB, after irradiation by PEB, containing hydrogen and after hydrogenation. It is out from results (pic.1) saturation by hydrogen leads to degradation of mechanical properties of samples, the relative elongation decreases to 53 % in comparison with the initial material. The implantation of hydrogen almost does not influence the limit of the sample strength. It is connected with the reason of hydride formation in the result of saturation by hydrogen from gas medium. Zirconium hydride is characterized by high strength and low plasticity [2].



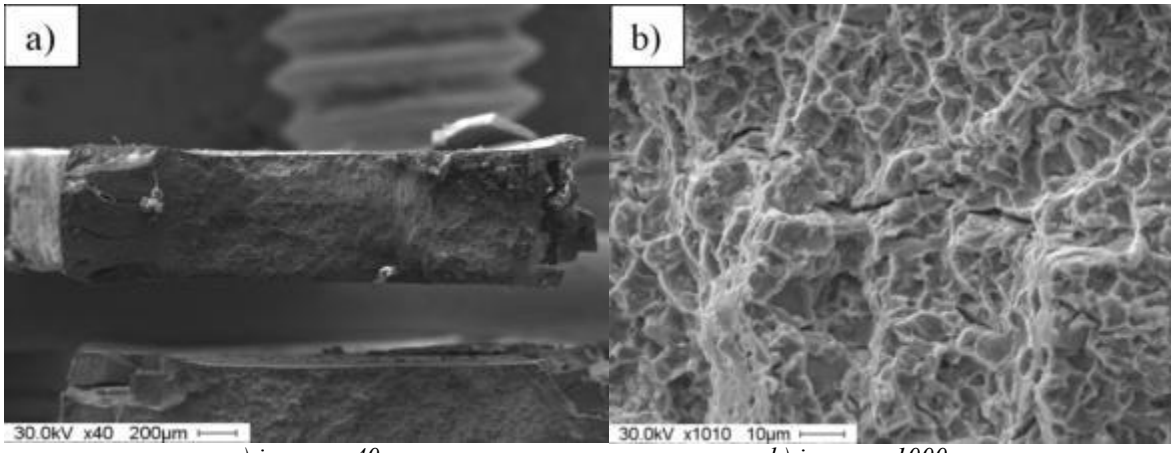
Pic.1. The diagram of zirconium alloy (Zr-1Nb) tension depending on hydrogen concentration

It is established, that hydrogenation from gas medium causes surface strengthening of samples under study, at that, the hardness of material increases with

the growth of hydrogen concentration to 0,179 mass %. According to earlier results [3], after irradiation of samples Zr-1Nb by PEB the formation of martensite of a complex morphology occurs, that leads to the increasing of hardness (on the surface HV = 3160 MPa, initial – 1600 MPa). Submicrocrystalline martensite plates, formed at E_s = 10 J/cm^2 and N = 3 and internal stresses in zirconium alloy, caused by them, make a significant contribution to the strengthening of a material. The irradiation of a sample surface by PEB almost does not influence the limit of strength and plasticity value. This is due to the fact that the depth of modification (a melt is about 10 μm, the heat-affected zone is about 40 μm) is much smaller than the thickness of the samples (0, 7 mm).

Saturation of samples irradiated at E_s = 18 J/cm^2, N = 10, N = 5 and at E_s = (5 – 25) J/cm^2, N = 3 leads to reduction of plasticity (to 12 %), like in the case of the initial material saturation. It is important to note, that saturation by hydrogen from a gas medium of samples irradiated at E_s = 18 J/cm^2, N = 1 does not influence the deformation behavior of alloy Zr-1Nb.

Microscopic research has shown that saturation of modified samples during 60 minutes leads to the formation of microcracks on the fracture surface. At that the largest density and crack length (100 μm) is observed at an energy density Es = 18 J/cm^2 and N = 5 and E_s = 5 J/cm^2 and N = 3 (Fig. 2). Earlier it has been found that one feature of the samples data is a high density of craters having a wide spread of dimensions (from 1 to 5 μm) [3]. Obviously, such defects accelerate sorption of hydrogen by samples. This conclusion has been confirmed by the results of absolute hydrogen content measurements in zirconium alloy. Thus, at E_s = 18 J/cm^2 and N = 5 the content of hydrogen is 0,20 mass %, at E_s = 5 J/cm^2 and N = 3 – 0,55 mass %, at E_s = 18 J/cm^2 and N = 1 – 0,11 mass. %.



a) increase 40; *b) increase 1000*

Pic.2. The failure surface of zirconium alloy samples after irradiation by PEB (E_s = 5 J/cm^2 u N = 3) and saturation to Сн = 0,55 mass *%*

The study of influence of the high-current pulsed electron beam impact on mechanical and structural-phase properties of zirconium alloy Zr-1Nb has ascertained:

1. The saturation by hydrogen leads to the increase of surface hardness of initial samples (to 1,5 times) and abrupt decrease (to 53 %) of material plasticity .
2. The formation of martensitic plates in the surface layer considerably increases microhardness of samples (maximum increase during at E_s = 10 J/cm^2 and N = 3). But irradiation of sample surface by PEB does not influence the limit strength and plasticity.
3. A specific feature of the samples previously irradiated at E_s = 18 J/cm^2, N = 1 is that the saturation by hydrogen from gas medium has no effect on the magnitude of strength and plasticity of the material.

REFERENCES

1. Ivanova S.V., Glagovskiy A.M. and etc. The surface modification of zirconium components of thermal neutrons nuclear reactors FA for increasing of exploitation properties// Physics and chemistry of materials processing. – 2009. – №3. – P. 5-7.
2. Sain A., Samajdar I. etc. Resistance to hydride formation in zirconium: An emerging possibility // Acta Materialia. – 2006. – V.54. – P. 4665-4675.
3. Zalogina A.S. Changes of structure and properties of zirconium alloy treated by pulsed electron beam // Theses of reports: X International Conference of students and young scientists “Prospect of fundamental sciences development”, April 23-26, 2013. Tomsk, 2013. – P. 68-70.
4. Guang Q.F., Yang P.L. Nanocrystalline and amorphous surface structure of 0.45%C steel produced by high current pulsed electron beam // Mater SCI. – 2006. – V. 41. – P. 479-483.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ СПЛАВА TiNi С ПОКРЫТИЕМ ИЗ Ta

М.А.Захарова, Е.Ю. Гудимова, Л.Л. Мейснер
Научный руководитель: ассистент, к.ф-м.н М.Г.Остапенко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: maz1@tpu.ru

THE EFFECT OF ELECTRON BEAMS ON THE STRUCTURE-PHASE STATE OF NITI WITH TANTALUM COATING

M.A.Zakharova, E.Yu.Gudimova, L.L.Meisner
Scientific Supervisor: assistant, PhD M.G.Ostapenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: : maz1@tpu.ru

After the electron beam processing on the alloy TiNi with tantalum coating it was developed, that the amount of β-Ta phase increases in modified layer, the phase state changes with the appearance of B19’ martensite phase.

Никелид титана как конструкционный материал широко применяется в современной имплантологии, что делает его объектом множества исследований, направленных на улучшение биосовместимости сплава. В частности, одной из проблем, возникающих при контакте имплантов с биосредой, может быть выход ионов никеля, провоцирующих повышение вероятности возникновения злокачественных новообразований. Наиболее привлекательным для решения такой задачи представляется метод магнетронного нанесения покрытий, использование которого в комплексе с электронно-пучковыми поверхностными обработками обеспечивает формирование однородных покрытий с заданными химическим составом и толщиной [1]. Известно, что тантал, обладающий высокими показателями биосовместимости и рентгеноконтрастности, необходимой при проведении эндоскопических операций,

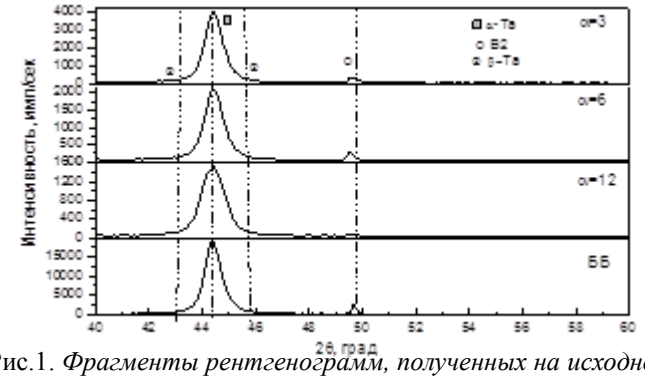


Рис.1. *Фрагменты рентгенограмм, полученных на исходном образце с покрытием. Симметричная (ББ) и асимметричные (α=3,6,12°) схемы съемок, CoK$_\alpha$-излучение.*

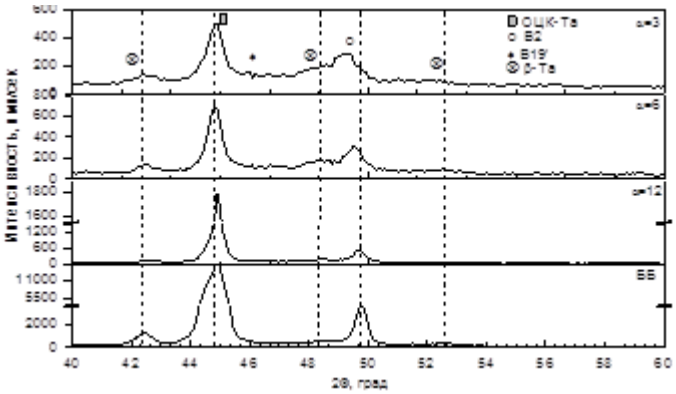


Рис.2. Фрагменты рентгенограмм, полученных на образце (400Ta/TiNi)^{e15}. *Симметричная (ББ) и асимметричные (α=3,6,12°) схемы съемок, CoK$_\alpha$-излучение.*

является одним из наиболее перспективных материалов в области медицины [2]. Как показали исследования, покрытия из тантала не нарушают морфологию поверхности и обладают высокой адгезионной прочностью [1, 3]. При нанесении покрытий из тантала возможно образование двух фаз α- и/или β-Ta, которые имеют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) и тетрагональную кристаллическую решетку, соответственно. Наличие в покрытиях из тантала α-Ta и/или β-Ta фазы может оказать влияние на их физико-механические свойства [4].

Целью данной работы являются исследование влияния электронно-пучковой обработки на структурно-фазовые состояния никелида титана с покрытием из тантала.

В качестве подложки был использован сплав $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$. Магнетронное осаждение проводилось в ИФПМ СО РАН в условиях высокого вакуума (~ 10^{-4} Па). Толщина покрытий из Та составила ~400 нм. (далее образцы обозначались 400Ta/TiNi). Импульсная электронно-пучковая обработка поверхности образцов никелида титана с покрытиями из тантала проводилась в Институте сильноточной электроники СО РАН с использованием источника сильноточных электронных пучков низких энергий с плотностью энергии пучка электронов Е=15 Дж/см^2 (далее образцы обозначались (400Ta/TiNi)^{e15}). Исследование параметров структуры проводили методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск) с использованием симметричной и асимметричной схем съемок [5] на Co-K$_\alpha$ излучении.

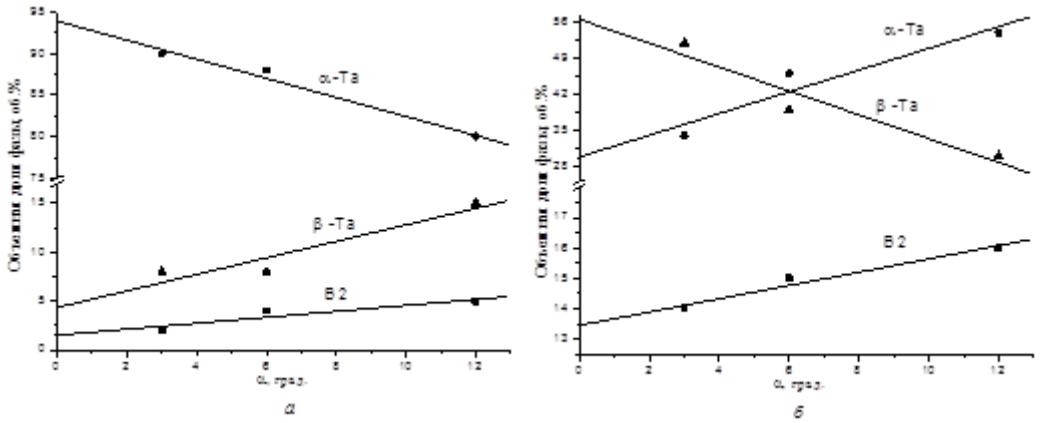
Рентгеноструктурные исследования образцов 400Ta/TiNi сразу после осаждения показали (рис. 1), что на рентгеновских дифракционных картинах, полученных при симметричных и асимметричных съемках с углами скольжения первичного рентгеновского пучка α=3, 6, 12 градусов, присутствуют фаза B2 материала подложки (TiNi), α-Ta и β-Ta фазы покрытия, причем рефлексы фазы α-Ta обладают значительно большей интенсивностью, чем рефлексы β-Ta фазы.

Для облученного образца 400Ta/TiNi^{e15} анализ рентгенограмм, снятых с использованием симметричных схем съемок с максимальной толщиной анализируемого слоя, выявил в образце помимо фаз B2, α-Ta и β-Ta наличие низкотемпературной фазы B19’. При этом интенсивность рефлексов фазы α-Ta уменьшается по сравнению интенсивностью рефлексов данной фазы на рентгенограмме, полученной

на исходном образце 400Ta/TiNi. Анализ рентгенограмм, полученных при использовании ассиметричных схем съемок, показал, что в приповерхностных слоях, претерпевших модификацию электронным пучком, отсутствуют рефлексы мартенситной фазы B19'. Это свидетельствует о том, что слой, содержащий фазу B19', находится на некоторой глубине от поверхности образца. Также установлено увеличение интенсивности рефлексов фазы β-Ta по мере уменьшения угла скольжения пучка, что говорит о преобладании этой фазы в приповерхностных слоях образца (400Ta/TiNi)[e15].

На рисунке 3 показан характер изменения фазового состава образцов в зависимости от обработок и геометрии рентгеновских съемок. Как видно из рисунка 3*а*, до обработки в покрытии преобладала фаза α-Ta, объемная доля которой при α=3° составила 90 об.%. Однако при изменении угла скольжения до 12° и, как следствие, увеличении глубины анализируемого слоя относительно поверхности, было зафиксировано уменьшение количества данной фазы. После электронно-пучковой обработки (рис 3*б*), помимо возникновения мартенситной фазы B19’, наблюдается также изменение соотношения фаз α- и β-Ta. В поверхностных слоях образца (400Ta/TiNi)[e15] зафиксировано увеличение объемной доли фазы β-Ta до 52 об.% с одновременным уменьшением количества фазы α-Ta до 34 об.%.

Таким образом, модификация поверхности никелида титана с покрытием из тантала электронным пучком приводит к образованию низкотемпературной фазы B19' и увеличению объемной доли фазы β-Ta в приповерхностных слоях образца.



а *б*

Рис.3. Зависимость объемной доли фазы от угла скольжения α для исходного образца с покрытием (а) и образца, модифицированного электронным пучком (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng Y.. Cai W.. Li H. T.. Zheng Y. F. Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity // J Mater Sci – 2006 – V. 41. – P. 4961–4964.

2. Zardiackas L.D., Kraay M.J., Freese H.L. Titanium, Niobium, Zirconium, and Tantalum for Medical and Surgical Applications. – ASTM, 2005. – 265 p.

3. Мейснер Л.Л., Гудимова Е.Ю., Остапенко М.Г., Лотков А.И. Адгезионная прочность и структурно-фазовые состояния покрытий из тантала и поверхностных слоев никелида титана// Сборник материалов V международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – Москва, 2013. – Т. 1. – С. 472–474.

4. Йоханнон А. Характеристика альфа- и бета- фаз покрытий из тантала. – Диссертация канд. физ.-мат. наук. – Нью-Джерси, 2001. – 107 с.

5. Иванов А. Н., Ягодкин Ю. Д. Рентгеноструктурный анализ поверхностного слоя // Заводская лаборатория. – 2000. – Т. 66. – № 5. С. 24–35.

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПУЧКА УСКОРЕННЫХ ИОНОВ НА ИМПУЛЬСНОМ УСКОРИТЕЛЕ ИДМ-20

О.А. Звягинцев

Научный руководитель: старший научный сотрудник, В.Н. Падалко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kudriashkin@inbox.ru

MEASUREMENT OF PARAMETERS OF ACCELERATED ION BEAM WITH THE IMPULSE ACCELERATOR IDM-20

O.A. Zviagintcev

Scientific Supervisor: Senior Researcher, V.N. Padalko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kudriashkin@inbox.ru

In present paper the method was developed and energy spectrums of hydrogen ions and helium ions were obtained and analyzed. The contribution of neutral particles in the flux was measured. The result of experiments enables to determine the value of energy spread for specified energy range, measure the upper bound of fraction of fast neutral particles in the accelerated ion flow and find the value of the coefficient of ion-impact emission. The final results will be used in physical calculations in future.

Импульсный сильноточный ускоритель ионов используется для изучения ядерных реакций $^{2}H(d,n)^{3}He$, $^{2}H(p,\gamma)^{3}He$ в области низких энергий 4 – 20 кэВ[1]. Изучение состава пучка ионов является трудоемкой, но необходимой составляющей экспериментальных исследований. Как правило, в таких исследованиях пучок частиц падает на металлическую дейтерированную мишень и количество частиц, провзаимодействовавших с мишенью в каждом импульсе ускорителя, определяется интегрированием тока мишени.

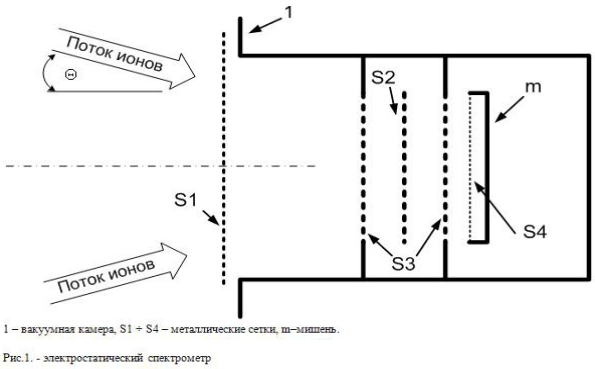
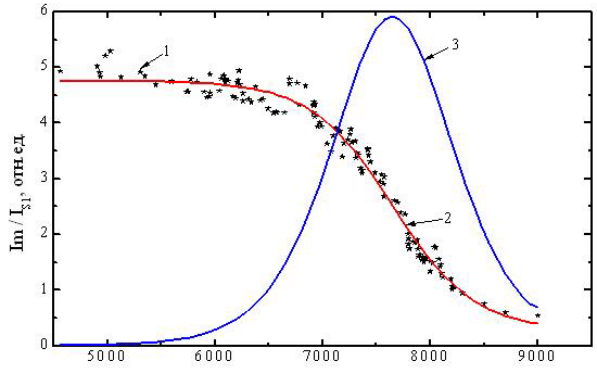


Рис.1. Электростатический спектрометр 1 – вакуумная камера, S1 ÷ S4 – металлические сетки, т–мишень

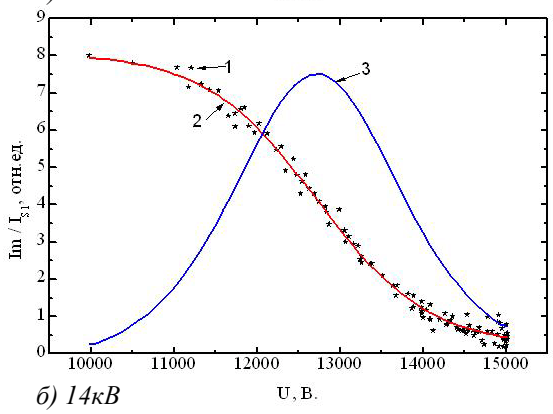
В настоящей работе разработана методика и измерены энергетические спектры ионов водорода и гелия. Измерен вклад нейтральных частиц в потоке. Результат проведенных экспериментов позволил: определить величину энергетического разброса для заданного диапазона энергий; измерить верхнюю границу относительного содержания быстрых нейтральных частиц в потоке ускоренных ионов; получить значение коэффициента ионно-электронной эмиссии.

Для вышеперечисленных измерений разработан многосеточный электростатический спектрометр энергетического спектра ускоренных протонов, позволяющий измерять спектр ионов непосредственно на мишени в рабочей конфигурации (рисунок 1).

На входную сетку S1 подается напряжение – 150 В для очистки ионного пучка от электронов. На ней же измеряется опорное (входное) значение ионного тока. На высоковольтную сетку S2 подается напряжение $+U$, отсекающее из потока ионы с энергией меньше U эВ. Для обеспечения геометрической симметрии электрического поля, потенциальная сетка S2 расположена между двумя одинаковыми заземленными сетками S3. Сборка из двух сеток S3 и потенциальной сетки S2 является основным анализирующим устройством. После анализирующего устройства поток ионов, пройдя сетку S4, попадает на мишень m. Для корректного измерения тока пучка на сетку S4 подается напряжение -150 В для подавления вторичной ионно – электронной эмиссии, инициируемой ионным пучком в материале коллектора.[2]



а) 8кВ



б) 14кВ

Рис.2. Зависимость тока мишени от напряжения отсечки для напряжения ускорения

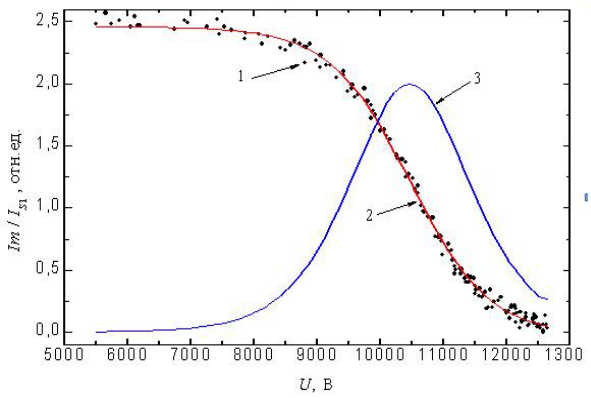


Рис. 3. Зависимость тока мишени от напряжения отсечки для напряжения ускорения 11кВ.

Энергетический спектр измерялся для ионов водорода и гелия в диапазоне 8 – 14 кэВ.

На рисунках представлена экспериментальная зависимость I_m/I_{S1} от напряжения отсечки U, результат аппроксимации гладкой кривой и энергетический спектр как производная сглаженной кривой. Для удобства представления все значения приведены в относительных величинах.

На рисунках цифрами обозначены: 1 - экспериментальные значения, 2 – аппроксимация экспериментальных точек, 3 – восстановленный энергетический спектр.

Результат аппроксимации (рисунок 2«а»): Параметры энергетического распределения: среднее значение: $\bar{E}$ = 7.65кэВ; разрешение (ПШПВ): $\Delta E(½)$ = 17 %.

Результат аппроксимации (рисунок 2«б»): Параметры энергетического распределения: среднее значение: $\bar{E}$ = 12.72кэВ; разрешение (ПШПВ): $\Delta E(½)$ = 18 %. Аналогично были измерены энергетические спектры ионов гелия.

Параметры энергетического распределения: $\bar{E}$ = 10.46кэВ; $\Delta E(½)$ = 21 %.

Из рисунка 2(б) видно, что экспериментальные точки при больших

напряжениях отсечки имеют большой разброс. Нестабильность связана с тем, что при этих напряжениях в вакуумной камере возникают микроразряды. Поэтому измерение энергетических спектров для энергий ускорения более 14 кэВ не проводилось из-за риска высоковольтного пробоя в области отсекающей сетки. Несовпадение установленной энергии и центра измеренного энергетического распределения можно объяснить тем, что пучок ионов падает на мишень не под прямым углом в результате баллистической фокусировки.

Для диапазона энергий ускоренных ионов 8 – 14 кэВ определена величина энергетического разброса: $\Delta E(½) = 17.4 \pm 0.8$ %. Для определения количества быстрых нейтралов и определения величины γ мы использовали возможности сеточного электростатического анализатора энергии, расположенного перед мишенью. Поскольку для быстрых ионов и нейтралов атомарного водорода коэффициенты ионно - электронной эмиссии равны, ток, снимаемый с металлической мишени I_m, будет обусловлен потоком ионов, и электронами вторичной эмиссии. $I_m=I^+ + \gamma(I^+ + I^0)$ где I^+ - поток ионов, I^0 – поток нейтральных частиц.

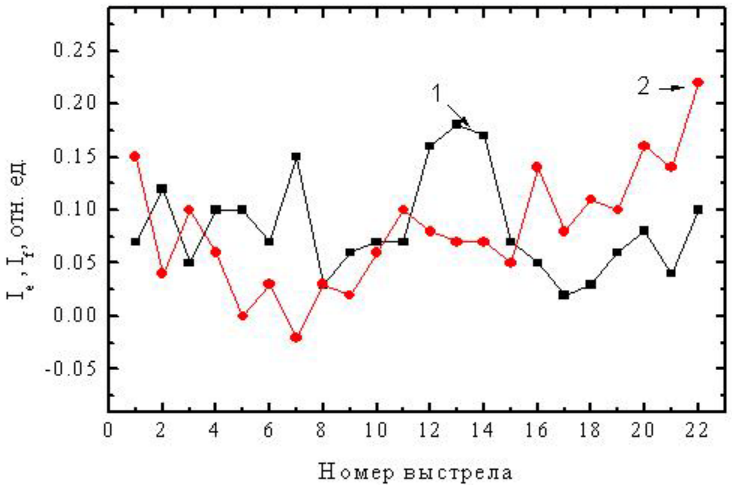


Рис. 4 Ток фоновых измерений (1) и ток электронной эмиссии, обусловленный нейтральными частицами (2)

Для уточнения вклада нейтрализованных частиц в потоке ускоренных ионов необходимо знать величину коэффициента γ. С этой целью проведены две аналогичных серии измерений ионного тока (с подавлением вторичной эмиссии электронов и без подавления) в рабочем режиме - $U_{S2}=0$.

Измерена верхняя граница относительного содержания быстрых нейтральных частиц в потоке ускоренных ионов: $I^0 \leq 0.024$ (2.4 %)

Для быстрых ионов атомарного водорода и используемой в экспериментах металлической мишени измерен коэффициент ионно– электронной эмиссии: γ=**1.085 ±0.098**

Полученные данные будут использованы в дальнейших физических расчетах

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудкин Г.Н., Нечаев Б.А., Падалко В.Н. и др. // Изв. Вузов. Физика. – 2010. № 10/2. – С. 45.

2. Суворов А.Л, Гусева М.И, Коршунов С.Н, Залужный А.Г, Лазарев Н.Е. // ВАНТ. – 2000. – № 4 – С. 6–9.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ ОТ ТОКА ПУЧКА И ДАВЛЕНИЯ ГАЗА В ФОРВАКУУМЕ

Д.Б. Золотухин
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.М. Окс
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com

NUMERICAL SIMULATION OF THE BEAM PLASMA PARAMETERS AS FUNCTIONS OF BEAM CURRENT AND GAS PRESSURE IN FORE-VACUUM PRESSURE RANGE

D.B. Zolotukhin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.M. Oks
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com

The results of the numerical simulation of the density and electron temperature in beam-produced plasma are presented. Beam plasma was generated by continuous electron beam with current of 10-50 mA at pressures of 1-15 Pa in nitrogen. Electron beam was produced by fore vacuum plasma electron source. It is shown that the beam plasma parameters could be easily controlled by electron beam current and the pressure of working gas.

Плазма, создаваемая ускоренным до энергий 1-10 кэВ электронным пучком [1] при давлениях газа 1-15 Па, достигаемых откачкой форвакуумными насосами, является привлекательной средой для инициирования плазмохимических реакций [2], а также может служить источником ионов для травления фоторезиста [3]. При этом, как указано в [4], такие важные параметры пучковой плазмы, как ее потенциал, концентрация и энергия ионов, будут напрямую определяться температурой T_e и концентрацией n самых быстрых и легких частиц пучковой плазмы – электронов. Именно поэтому важное значение имеет численное моделирование процессов генерации пучковой плазмы для определения T_e и n и описание тенденций их поведения в зависимости от параметров эксперимента, таких как давление рабочего газа, ток пучка и энергия пучковых электронов.

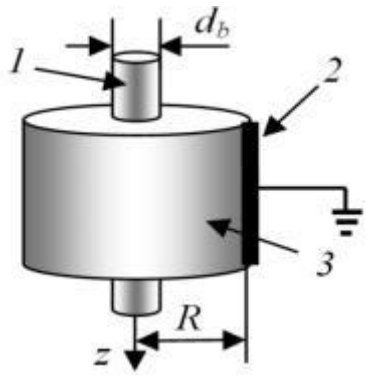


Рис. 1. Модель пучковой плазмы: 1 – электронный пучок диаметром d_b, 2 - заземленная стенка камеры на расстоянии R от оси пучка, 3 – пучковая плазма

В качестве модели рассмотрим однородный по сечению параллельный аксиально-симметричный непрерывный пучок электронов, имеющий диаметр d_b, ток I_b и энергию E_b, который распространяется в рабочем газе при давлении p вдоль оси z, параллельной оси пучка, ионизует газ и создает пучковую плазму (рис.1).

Радиальное распределение концентрации пучковой плазмы $n(r)$ описывается выражением [5]:

$$n(r)=\begin{cases} n_0 \cdot J_0\left(\sqrt{\frac{\nu_{ip}}{D_a}}\cdot r\right)+\frac{z_{iT}}{\nu_{ip}}, & \text{при } 0<r<r_b, \\ n(r_b)\cdot J_0\left(\sqrt{\frac{\nu_{ip}}{D_a}}\cdot r\right), & \text{при } r_b<r<R, \end{cases} \quad (1)$$

где n_0 – концентрация плазмы на оси пучка; $n(r_b)$ – концентрация пучковой плазмы на границе пучка радиусом r_b; $J_0(r)$ – функция Бесселя первого рода нулевого порядка, z_{iT} – выход ионизации пучка, ν_{ip} – средняя частота ионизации плазменными электронами, зависящая от температуры электронов T_e, D_a – коэффициент амбиполярной диффузии. Выражение для температуры плазменных электронов выведем на основе баланса энергии, вносимой в плазму электронным пучком:

$$\frac{dT_e}{dt}=P_{in}-P_{at}-P_{amb}-P_{ion}=0\,, \quad (2)$$

где P_{in} – вносимая мощность быстрыми электронами пучка при столкновениях, P_{at} – мощность, отдаваемая атомам газа при столкновениях, P_{amb} – мощность, затрачиваемая на создание амбиполярного поля, P_{ion} – мощность, затрачиваемая на ионизацию газа. Распишем уравнение (2):

$$\frac{dT_e}{dt}=\nu_{ee}E_b-Q_{ea}\bar{v}_e\chi_{ea}\left(kT_e-kT_a\right)-kT_e\left(2+\frac{e\Delta\varphi_{pc}}{kTe\cdot\left(2+\ln\left(\frac{M_i}{m_e}\right)\right)}\right)-eU_i n_a\left(\alpha_i\left(U_i+\frac{2kT_e}{e}\right)\cdot\exp\left(\frac{-eU_i}{kT_e}\right)\right)=0, \quad (3)$$

где e, m_e – заряд и масса электрона, ν_{ee} – средняя частота столкновения плазменных и пучковых электронов, зависящая от концентрации плазменных электронов n, Q_{ea} – полное сечение столкновения плазменного электрона с атомом газа [6], $\bar{v}_e$ – тепловая скорость плазменных электронов, χ_{ea} – доля передачи энергии при столкновении электрона и атома, T_a, M_i – температура и масса иона газа, $\Delta\varphi_{pc}$ – разность потенциалов между плазмой и стенкой [4,5], U_i – потенциал ионизации газа, n_a – концентрация атомов газа, α_i – коэффициент пропорциональности. Совместное численное решение уравнений (2) и (3) дает возможность однозначно связать концентрацию и температуру плазменных электронов и найти численные значения $n(r)$ и T_e в зависимости от легко регулируемых в процессе эксперимента параметров – тока и энергии пучка, а также давления газа. Результаты моделирования их сравнение с экспериментом [7] приведе ны на рис. 2 и 3.

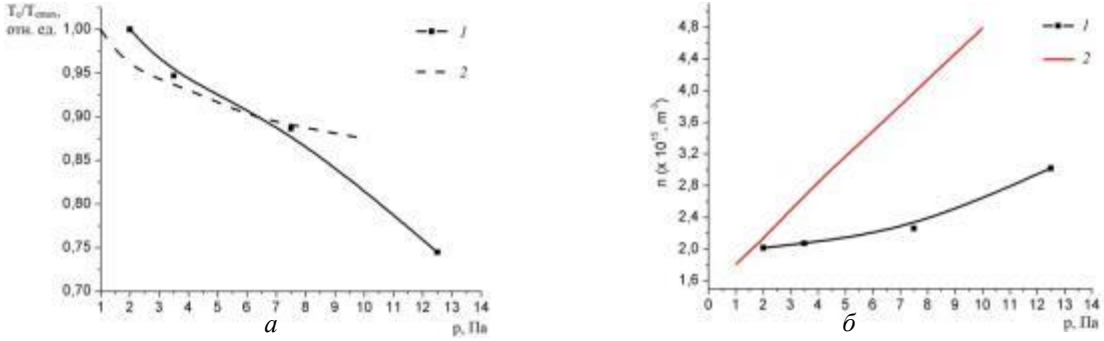


Рис. 2. Зависимость T_e (а) и n (б) от давления: 1 – эксперимент, 2 – моделирование. Параметры: E_b = 3 кэВ, I_b = 30 мА, $d_b \approx 1$ см. Экспериментальное значение T_{emax} = 6,9 эВ, расчетное –2 эВ, газ-азот.

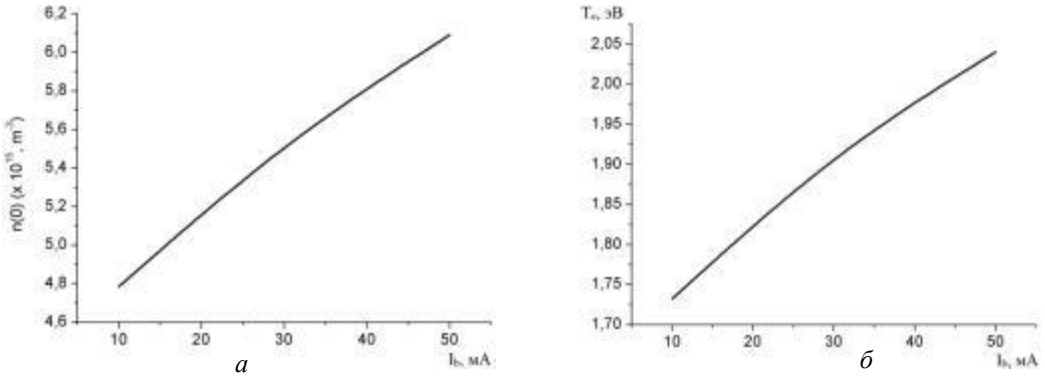


Рис. 3. Смоделированная зависимость концентрации в центре пучка n(0) (а) и температуры плазменных электронов T_e (б) от тока пучка. Параметры: E_b=10 кэВ, I_b=10 мА, d_b≈1 см, p=10 Па, азот.

Можно заключить, что созданная модель генерации пучковой плазмы электронным пучком позволяет прогнозировать зависимость основных параметров пучковой плазмы – концентрации и температуры электронов – от экспериментальных параметров, которые легко можно изменять в процессе моделирования, таких как ток, энергия пучка, род и давление рабочего газа. Показано, что согласно результатам моделирования, параметры пучковой плазмы можно плавно регулировать изменением тока пучка или давления газа. Этот факт дает возможность поиска оптимальных режимов генерации и параметров пучковой плазмы применительно к плазмохимии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения. Томск: Издательство НТЛ, 2005. – 216 с.

2. Васильев М.Н. Экспериментальное исследование генерации и приложений неравновесной низкоэнтальпийной электронно-пучковой плазмы: Автореф. дис. … докт. физ.-мат. наук. – Москва, 1998. – 39 с.

3. Manheimer W.M. et al. Theoretical overview of the large-area plasma processing system (LAPPS) // Plasma Sources Sci. Technol. – 2000. – V. 9. – № 3. – P. 370–386.

4. Lock E. H. Experimental and theoretical evaluations of electron temperature in continuous electron beam generated plasmas / E. H. Lock, R.F. Fernsler, S.G. Walton // Plasma Sources Sci. Technol. – 2008. – V. 17, № 2. – P. 025009.

5. Золотухин Д.Б. и др. Параметры плазмы, создаваемой пучком в форвакууме // Доклады ТУСУР. – 2013. – Т. 30. – № 4. – С. 79–82.

6. Левитский С.М. Сборник задач и расчетов по физической электронике: учеб. пособие для вузов. – Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1964. – 210 с.

7. Климов А. С. и др. Исследование параметров пучковой плазмы в форвакуумном диапазоне давлений // Электронные средства и системы управления: Труды IX Междунар. научно-практической конференции. – Томск, 2013. – Ч. 1. – С. 109–112.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСС-ЗАРЯДОВОГО СОСТАВА ПЛАЗМЫ ОБРАЩЕННЫМ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫМ СПЕКТРОМЕТРОМ

Д.Б. Золотухин, Ю.Г. Юшков, К.П.Савкин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.М. Окс

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com

RESEARCH OF THE MASS AND CHARGE COMPOSITION OF PLASMA USING TOF SPECTROMETER

D.B. Zolotukhin, Yu.G. Yushkov, K.P. Savkin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.M. Oks

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com

The paper describes the principle of operation, design peculiarities, and parameters of an inverted time-of-flight spectrometer. The spectrometer design is such that its deflecting plates, drift tube, and primary measuring system are at high potential with respect to ground, whereas plasma is formed near grounded electrodes. This type of configuration greatly extends the application range of the device making it possible to measure the mass-charge state of almost any plasma formation.

Методика определения состава ускоренного ионного пучка путем разделения ионов различных масс-зарядовых состояний по времени их пролета в пространстве дрейфа широко применяется для анализа плазмы [1]. Простота конструктивного исполнения спектрометра по сравнению с магнитным анализатором ионного пучка привела к относительно невысокой разрешающей способности этого устройства. Однако такого уровня разрешения оказалось достаточно для получения достоверных сведений о масс-зарядовом составе исследуемых ионных пучков, кроме того, он лучше приспособлен для исследования временной эволюции ионного спектра. Сравнения результатов измерения ионного спектра этим времяпролетным спектрометром и магнитным анализатором не выявили заметных отличий [2].

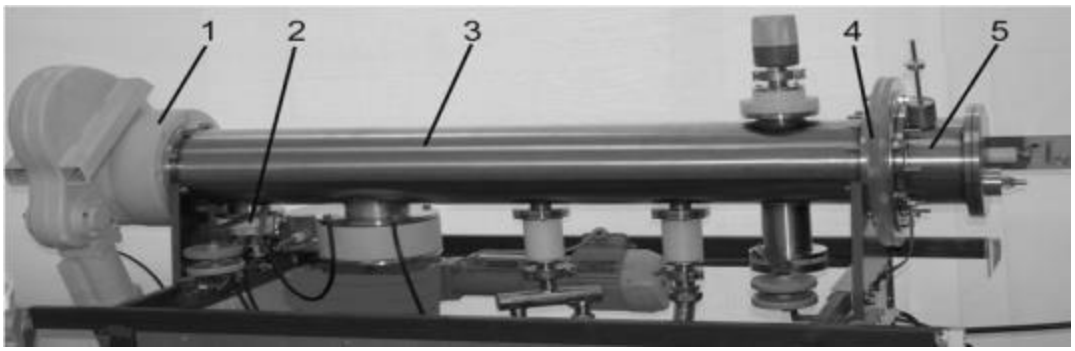


Рис. 1. Фотография спектрометра. 1 – изолятор ионно-оптической системы, 2 - высоковольтный ввод отклоняющих пластин, 3 – труба дрейфа, 4 – проходной изолятор электрода-конвертора, 5 – измерительная камера (находится под потенциалом «земли»).

Времяпролетная методика применяется в основном для измерения параметров ионных пучков. В ионных источниках потенциал генерирующей ионы плазмы поднят на величину полного ускоряющего напряжения, тогда как электроды масс-спектрометра находятся под потенциалом, близким к нулевому. В

инверсной конфигурации времяпролетного спектрометра его электроды смещены относительно земли на полное ускоряющее напряжение, а плазма, эмитирующая ионы, формируется вблизи заземленных электродов [3]. Существенно расширяет область применения спектрометров такого типа и то, что такая система представляет собой устройство не только для измерения параметров ионного пучка, но и для диагностики любого плазменного образования.



Рис. 2. Фотография экспериментальной установки. 1 – генератор плазмы, 2 – труба дрейфа. 3 – блок управления.

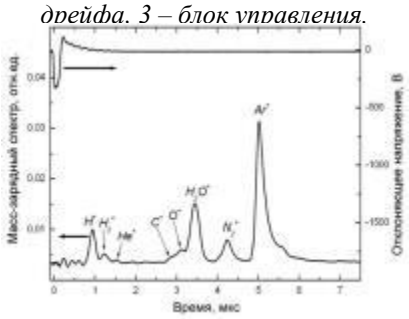


Рис. 3. Осциллограммы напряжения на отклоняющих пластинах (верхний луч) и времяпролетного спектра ионного пучка (нижний луч). Давление в спектрометре – $4 \cdot 10^{-5}$ Торр, извлекающее напряжение – 11,5 кВ, величина измерительного сопротивления – 1 кОм, емкость измерительного щупа – 8 мкФ

Спектрометр был разработан для исследования масс-зарядового состава пучковой плазмы, генерируемой форвакуумным плазменным источником электронов [4].

Фотография спектрометра и экспериментальной установки с этим спектрометром приведена на рис. 1 и 2. соответственно. Для тестирования спектрометра использовался генератор плазмы на основе разряда с полым катодом. Диаметр катодной полости 9–5 см, ее протяженность – 9 см. Диаметр анодного отверстия 10^{-2} мм. Ток разряда варьировался в пределах 5–30 мА. При этом напряжение горения разряда изменялось от 400 В до 450 В. Рабочий газ – аргон. Давление газа в области генерации плазмы составляло $9 \cdot 10^{-3}$ Торр, в области трубы дрейфа – $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Дифференциальная откачка разрядной камеры в данном эксперименте не осуществлялась.

Характерная осциллограмма ионного спектра разряда такого типа представлена на рис. 3

На спектре явно наблюдается пик однозарядных ионов рабочего газа аргона. Присутствующие в спектре пики молекулярных и атомарных ионов остаточной газовой атмосферы также определяются вполне удовлетворительно.

Разработан обращенный времяпролетный спектрометр, обеспечивающий возможность определения масс-зарядового состава плазмы, генерируемой в области повышенных давлений. Несмотря на то, что спектрометр специально создавался для исследования пучковой плазмы, генерируемой форвакуумным плазменным источником электронов, он также может быть использован для изучения параметров плазмы широкого круга разрядных систем низкого давления.

Работа выполняется при поддержке проекта РФФИ 14-08-31090.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mirsaleh-Kohan N., Robertson W.D. and Compton R.N. // Mass Spectrometry Reviews, 27, 237– 285 (2008).
2. Gushenets V.I., Bugaev A.S., Oks E.M., at al. // Rev. Sci. Instrum. – 2008 – V. 79(2). 02B701-3.
3. Chandezon F., Huber B., and Ristori C. // Rev. Sci. Instrum. – 1994. – V. 65(11). – P. 3344–3453.
4. Зенин А.А., Климов А.С., Бурдовицин В.А., Окс Е.М. // Письма в ЖТФ. – 2013. – . Т. 39. – Вып. 10. – С. 9–14.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРНЫХ ПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОГО ЧУГУНА

А.П. Зыкова, А.В. Чумаевский, Д.В. Лычагин
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: zykovaap@mail.ru

INFLUENCE OF THE ULTRAFINE POWDERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CAST IRON

A.P. Zykova, A.V. Chumaevsky, D.V. Lychagin
Scientific Supervisor: Dr. I.A. Kurzina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, sq. Solyanaya, 2, 634003
E-mail: zykovaap@mail.ru

In this paper we carried out a comparative investigation of influence of the modification by the ultrafine powders of refractory metals and cryolite on the structure and deformation behavior of cast gray iron.

Среди современных методов внепечной обработки конструкционных чугунов особое место занимает модифицирование ультра- и нанодисперсными добавками, которое позволяет в широких пределах регулировать процесс структурообразования при охлаждении отливки и получать высококачественные изделия с высокими эксплуатационными свойствами [1]. Раннее в работах [2, 3] было показано, что при модифицировании высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 модифицирующей смесью на основе ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита достигается повышение прочности при сжатии на 53%, пластичности на 10,7 %, снижается износостойкость и повышается коррозионная стойкость образцов в 1,5–4 по сравнению с отливками, полученными по обычной заводской технологии. При достижении вышеуказанного эффекта модифицирования целесообразно было проведение исследований влияния ультрадисперсных оксидов тугоплавких металлов и криолита на другую номенклатуру конструкционных чугунов. Поэтому целью работы являлось исследование влияния ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита на структуру, механические свойства и разрушение серого чугуна марки СЧ25.

Материал и методы исследований. В работе исследовали серый чугун марки СЧ25, отливки которого были получены в производственных условиях ОАО «РМЗ «Енисей» и исследованы в 2-х состояниях: 1) немодифицированные образцы, полученные по обычной заводской технологии; 2) модифицированные образцы, после введения ультрадисперсной модифицирующей смеси.

Модифицирующая смесь (МС) состояла из ультрадисперсных порошков оксидов титана, циркония (с содержанием примесей Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Al, Cu не более 5 %) и криолита, средний размер которых равен 0,93 мкм. Исследования структуры и характера разрушения, модифицированных и немодифицированных образцов проводили на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II LMU, совмещенного с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) INCA Energy 350. Механические свойства при активной пластической деформации определяли в испытаниях на одноосное сжатие на установке Instron ElectroPuls E10000 со скоростью деформации 0,3 мм/мин при 20°С. Измерение твердости проводили по методу Бринелля при нагрузке 30000 Н на твердомере ТШ-2М.

Результаты и их обсуждение. Качество отливок серого чугуна оценивали по морфологическим характеристикам и распределению пластинчатого графита, фазовому составу матричной основы, дисперсности пластин перлита. На рис. 1 представлена микроструктура немодифицированного и модифицированного серого чугуна при одинаковом увеличении. Из металлографического анализа поверхности шлифов видно, что для немодифицированного образца (рис. 1 *а*), согласно ГОСТ 3443-87 характерно равномерное распределение графита пластинчатой формы в металлической матрице, при этом длина (l) пластинчатого графита лежит в диапазоне от ~13 мкм до ~266 мкм, средняя длина составляет $l_{ср}$≈41 мкм .

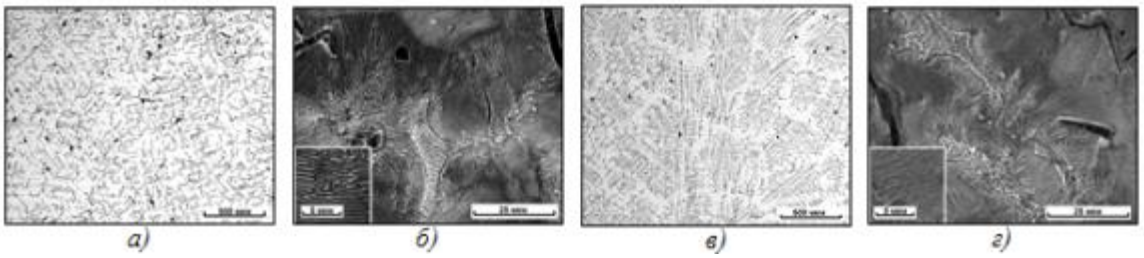


Рис. 1. Микроструктура чугуна СЧ25: а, б) немодифицированный образец; в, г) модифицированный образец; а, в) металлография; б, г) травлено

После введения МС распределение пластинчатого графита в металлической матрице имеет существенные изменения. Согласно ГОСТ 3443–87 характер распределения пластинчатого графита приобретает вид колоний дендритного направленного строения, наблюдается значительное уменьшение размера длины пластинчатого графита (рис. 1 *в*). Согласно гистограмме, размер длины пластинчатого графита после модифицирования лежит в диапазоне от ~6 до ~114 мкм, т.е. в 2 раза ниже по сравнению с немодифицированным образцом, средняя длина составляет $l_{ср}$≈30 мкм. Введение ультрадисперсной МС привело к изменению величины дисперсности пластин перлита (рис. 1 *г*): дисперсность пластин в немодифицированном чугуне составляет D≈0,57 мкм, и соответствует характеристике мелкопластинчатый перлит; дисперсность пластин в модифицированном образце увеличилась и составила D≈0,32 мкм, что соответствует характеристике скрытопластинчатый перлит. Характер кривых деформации не модифицированного и модифицированного чугунов СЧ25 одинаков (рис. 2). Модифицирование серого чугуна привело к небольшому повышению предела текучести на 40 Мпа и прочности на 90 МПа. Твердость чугунов марки СЧ25 не изменилась и составила 207 НВ ±5%. Измерение плотности отливок также не показало значительных изменений: для немодифицированного образца плотность составила 7100±100 кг/м^3, для модифицированного – 7250±100 кг/м^3. Таким образом, модифицирование оказывает небольшое положительное влияние на прочностные свойства и плотность

отливок, не изменяя пластичность и твердость.

Небольшое увеличение прочности в модифицированном образце, по-видимому, связано и с образованием фосфидной эвтектики (рис. 1 б, г). В работе [4] показано, что практически во всех серых промышленных чугунах, даже при небольшом содержании фосфора (иногда при 0,05%) образуется фосфидная эвтектика большей протяженностью, что видимо связано с введением в расплав частиц МС, блокирующих диффузию соответствующих атомов к зарождающимся и растущим кристаллам, что, в конечном счете, способствует сильной микроликвации фосфора, концентрирующегося при затвердевании в последних участках расплава.

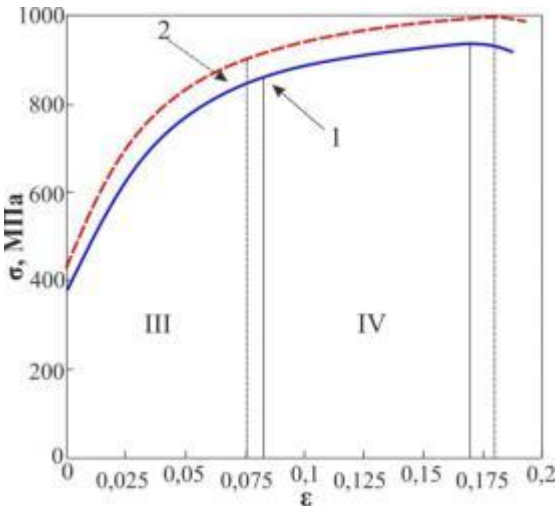


Рис. 2. Кривые «напряжение (σ) – деформация (ε)» не модифицированного (1) и модифицированного (2) чугунов СЧ25

Модифицирование чугуна СЧ25 ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита приводит к существенному изменению характера распределения и размеров пластинчатого графита, а также повышению дисперсности перлита, плотности отливок и предела прочности. Кроме того, при производстве отливок серого чугуна на производственных площадках ОАО «РМЗ «Енисей», металлургами было отмечено существенное уменьшение количества литейного брака.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-02-98034 р_сибирь_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сабуров В. П., Черепанов А. Н., Жуков М. Ф., Галевский Г. В., Крушко Г. Р., Борисов В. Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Сиб. изд. фирма РАН, 1995. . – 344 с.

2. А.П. Зыкова, А.В. Чумаевский, Д.В. Лычагин, И.А. Курзина, Ю.А. Абзаев, Т.В. Дement. Влияние модифицирования на механические свойства чугунов // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №12/2. – С. 110–115.

3. А.П. Зыкова, А.В. Чумаевский, Д.В. Лычагин, И.А. Курзина, С.Ю. Тарасов, Т.В. Дement. Исследование износостойкости доэвтектического чугуна при комплексном модифицировании // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №12/2. – С. 116–120.

4. В.П. Мельников, К.В. Митюхина. Микростроение фосфидной эвтектики в чугуне крупных отливок // Вестник Брянского государственного технического университета. . – 2008. . – № 1. . – С. 10–13.

АНАЛИЗ ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИНИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ТИТАНА МЕТОДОМ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Г.В. Арышева, В.С. Сыпченко, Н.М. Иванова,
Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор В.Ф. Пичугин,
Консультант по переводу: канд. филол. наук доцент Т.Г. Петрашова
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: ivanovanina91@mail.ru

ANALYSIS OF THE SURFACE TOPOGRAPHY OF TITANIUM OXYNITRIDE COATINGS BY THE METHOD OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY

G.V. Arysheva, V.S. Sypchenko and N.M. Ivanova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin, Language Adviser: Associate Prof. T.G. Petrashova
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin's Avenue, 30, 634050
E-mail: ivanovanina91@mail.ru

In this paper we investigate the surface topography of coatings based on oxides and dioxins-titanium hydrides obtained by reactive sputtering, the analysis of roughness parameters, chemical composition and surface topography described.

Introduction. Today, the diseases of the cardiovascular system are reported to be the leading cause of human deaths. The most promising treatment for such diseases is coronary artery stenting. Frequently used metal for such stents is stainless steel (316L). Steel is well suited for mechanical properties, and shows sufficient corrosion resistance [1]. However, when using stainless steel the potential release of nickel ions, chromium, and molybdenum from the stent may cause allergic reactions, neointimal hyperplasia, and restenosis [2]. Therefore, the problem of biocompatibility of stainless steel remains relevant at present.

Surface modification of stents by coating formation is the most common way to overcome this problem. Much attention today is paid to the thin film coatings based on the titanium oxynitrides due to their ability to improve *the* thrombogenicity as well due to their high hemocompatibility [2,3].

The material of the coatings changes its properties depending on the N/O ratio in TiN_xO_y composition, that makes it promising for various applications. These coatings are used for coronary stents in vascular surgery. The coatings must be intact, with no cracks and defects, have good mechanical characteristics, and adhesion *strength* with a thickness of several hundred nanometers.

Among the methods of preparing such coatings, the dominants are: ion-plasma methods, sputtering with ion bombardment, arc ion plating, spraying, plasma immersion deposition [3]. Each method has its advantages and disadvantages. Reactive magnetron sputtering method is one of the most promising methods for the preparation of coatings based on titanium oxynitride. It delivers controlled chemical composition of the coating using inexpensive starting materials (metals and gases) of high purity.

Materials and methods The laboratory magnetron sputtering setup UVN - 200MI made at Tomsk Polytechnic University was used for deposition of Ti-O-N coatings [4]. Oxygen (O_2) or mixture of oxygen and nitrogen (N_2) were used as working gases. The material of the substrates is stainless steel 316L. The *spraying*

modes are: the material of the cathode is Ti, the working pressure in the chamber is $P=10^{-1}$Pa , power - p=1kW , current I=3A, leakage rate of the working gas is 5ml/min, and the bias voltage is varied from 0V to *minus* 100V. The ratio of partial pressure of the gases is p (O_2)/p (N_2) = 1/1, deposition time t_1=90min and t_2=180 min. Centaur research complex is used to study the topography of the coatings by atomic force microscopy (AFM) and to define their surface chemical composition by Raman spectroscopy (LLC "Nano Scan Technology", Russia). The thickness of the coatings is measured by ellipsometry method using a "Ellipse - 1891 SAG" complex.

Experimental results and conclusions. This study focuses on the coating specimens with different chemical composition (oxides and oxynitrides of titanium) . The coating thickness is about 200 nm. The test specimens were divided into groups : Group number 1 is the specimens coated with TiO_2: bias voltage U_{bias} = -100 V, pure O_2, deposition time t=180 min, (Figure 1.a) , group number 2 is the specimens coated with titanium oxynitride TiON (t = 90min , U_{bias} = minus 100V , p(O_2)/p(N_2) = 1), and group number 3 is TiON specimens (t = 90min U_{bias}= minus 100V , p(O_2)/p(N_2) = 1/3). Determination of the topography and surface quality of the specimens was performed using atomic force microscopy (AFM). Surface roughness profile was built with an accuracy of 1nm in the “Origin” program (fig.1.b. and 2.a., b), showing that all coatings have developed a fragmented structure.

The analysis of the roughness parameters describing the morphology of the surface and allowing to quantitatively describe its geometry using GOST 2789-73, GOST 25142-82 (ISO 4287/1-1997), shows that the surface of the specimens number 1 and number 2 after the coating deposition is characterized by the parameters corresponding to the two scale levels (bimodal distribution).

It was found that the average roughness of the samples of the group number 1 on the first scale level (R_a^I) was 17 nm, and those of samples of group number 2 (R_a^{II}) was 6 nm, respectively.

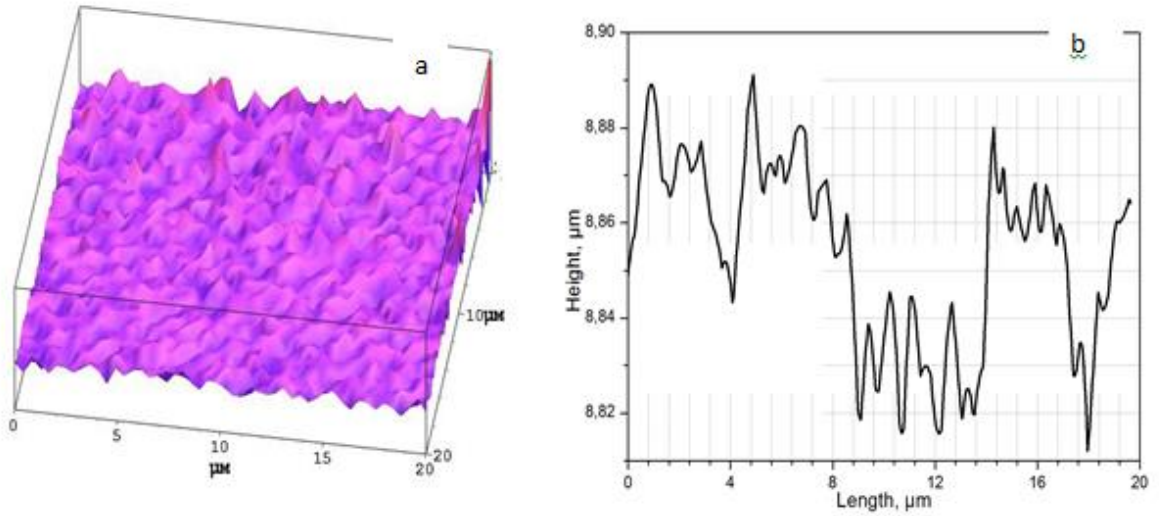


Fig.1. 3D AFM image of the sample group number 1 (a), the roughness profile of the sample group number 2 (b)

Particular attention should be given to the S_m parameter which is an average period of the surface profile at different levels of scale that make up the first large-scale level S_m^I = 14 microns(μm), and the second - S_m^{II} = 1,4 μm, respectively. Roughness class is 13.

In accordance with the obtained data, the same calculation of roughness parameters can be performed for the group of specimens’ number 2 and 3. Average roughness , which on the first scale level for the specimens of the

group number 2 (R_a^I) was 23 nm , and on the second scale level (R_a^{II}) - 5 nm , the average period of the surface profile is S_m^I = 5,8 µm, and S_m^{II} = 2,5 µm, on the first and second scale level respectively. For the specimens of the group number 3 (R_a^I) was 35 nm , and for the second (R_a^{II}) - 15 nm , the average period of the surface profile is S_m^I = 11,16 µm. Roughness class is 13. In addition, the calculated asymmetry parameter (R_{sk}), which describes the symmetry of the scatter profile relative to the midline. For samples № 1, № 2, and number № 3 on the first large-scale levels received R_{sk}^I = 0,019, R_{sk}^I = 1,46, R_{sk}^I = 1,45 respectively. In all cases obtained R_{sk} <| 1.5 |, that uniquely describes the topography of the specimen surface.

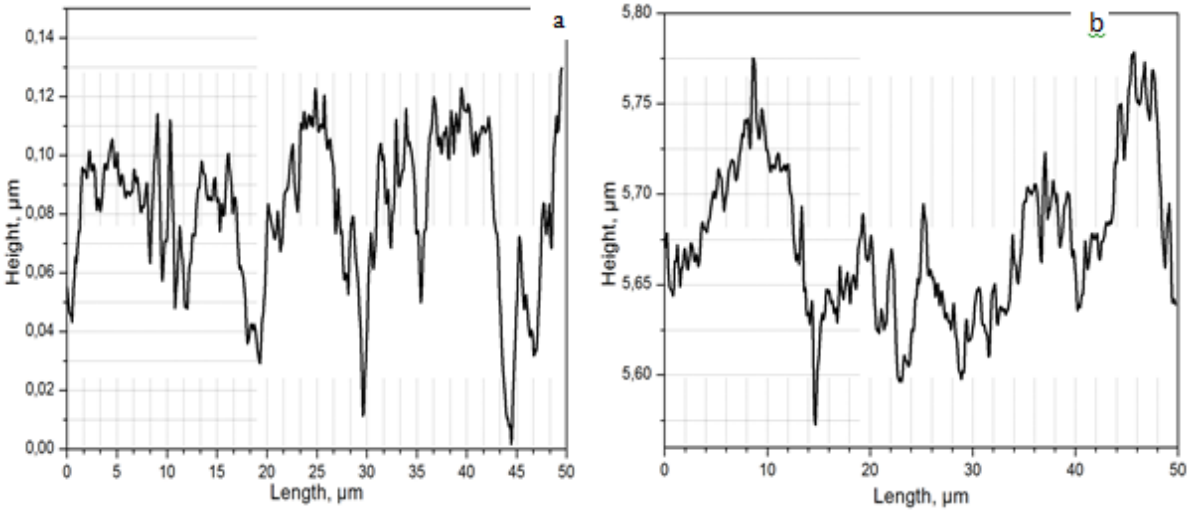


Fig. 2. Profile of surface roughness samples number 2 (a) and number 3 (b)

Thus, according to the analysis results of the is specimens № 1, № 2, and number 3, surface topography is characterized by a bimodal distribution of roughness parameters, which suggests a complex heterogeneous surface structure. In addition, the elements of the large scale level are formed by the smaller fragments.

REFERENCES

1. Gopinath M., Marc D., Mauli C. Coronary stents: A materials perspective // J. Biomaterials. – 2007. – № 28. – P.1689–1710.

2. Chappe J-M., Nicolas M. Gradual Evolution of the Properties in Titanium Oxynitride Thin Films // Metallic oxynitride thin films by reactive sputtering and related deposition methods. – 2013. – P. 113–132.

3. Kudryavtseva E.N., Pichugin V.F., Nikitenkov N.N., et al. Study of coatings based on titanium oxides and oxynitrides complex methods / / X-ray , synchrotron and neutron is research work. – 2012. – № 8 – P. 1–52.

4. Ong A.T.L., McFadden E.P., Regar E. Late angiographic stent thrombosis (LAST) events with drug-eluting stents / / J. Am Coll Cardiol. – 2005. –№ 45. – P. 2088–92.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПЗАЗМЫ В РАЗРЯДНОЙ СИСТЕМЕ ФОРВАКУУУМНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРОНОВ НА ОСНОВЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

А.В. Казаков, А.Н. Сниженко, А.В. Медовник
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.А. Бурдовицин
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: Kazakov89@sibmail.com

DENSITY DISTRIBUTION OF PLASMA IN DISCHARGE GAP OF FOREVACUUM PULSE ELECTRON SOURCE BASED ON ARC DISCHARGE

A.V. Kazakov, A.N. Snizhenko, A.V. Medovnik
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Burdovitsin
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk,
Lenin str., 40, 634050
E-mail: Kazakov89@sibmail.com

The research of a concentration distribution of plasma, generated by arc discharge with cathodic spot, in a pulse forevacuum electron source is presented. It is shown that increase of a working gas pressure is a cause of increase of plasma concentration near an emissive aperture.

Введение Электронные пучки, генерируемые в форвакуумном диапазоне давлений (3-50 Па), позволяют обрабатывать различные диэлектрические материалы [1]. Импульсные пучки в частности используются для модификации поверхности керамики [2] и полимерных материалов [3]. Существующие форвакуумные плазменные источники импульсных электронных пучков функционируют на основе тлеющего разряда с полым катодом, однако данные источники имеют ограничения по максимальному току и длительности импульса, связанные с переходом тлеющего разряда в дуговой. Для решения этой проблемы и увеличения мощности импульсного пучка в разрабатываемом нами источнике электронов в качестве плазмообразующего используется дуговой разряд с катодным пятном. При формировании электронных пучков важным параметром является однородность плотности тока по сечению пучка, которая в свою очередь зависит от распределения концентрации плазмы, генерируемой разрядом, на границе её эмитирующей поверхности. В связи с этим цель данной работы состояла в исследовании распределения концентрации плазмы в разрядном промежутке форвакуумного импульсного источника электронов на основе дугового разряда с катодным пятном.

Техника и методика проведения эксперимента Электродная схема разрядного промежутка импульсного плазменного источника (рис. 1) состоит из стержневого катода *1* и цилиндрического анода *2*. Оба электрода выполнены из меди. Стержневой катод заключен в керамическую трубку *3*, которая обеспечивает электрическую изоляцию электрода и ограничивает его рабочую поверхность торцевой частью с диаметром 5 мм. Цилиндрический анод на противоположенном от катода основании имеет эмиссионное окно диаметром 90 мм, перекрытое мелкоструктурной сеткой из нержавеющей стали *4*, в

которой выполнена диаметральная прорезь для проведения зондовых измерений. Зажигание дугового разряда осуществляется вспомогательным разрядом по поверхности керамики между катодом 1 и поджигающим электродом *5*, который электрически соединен с анодом через резистор R = 200 Ом. Электрическое питание разрядной системы источника осуществлялось с помощью импульсного блока питания *6*. Амплитуда тока разряда I_d изменялась в диапазоне 30–150 А, а длительность импульса τ составляла 200 мкс, за исключением эксперимента по влиянию длительности импульса на параметры плазмы. Частота следования импульсов во всех экспериментах составляла 1,5 Гц. Разрядная система источника размещалась на вакуумной камере, которая откачивалась механическим насосом. Давление P изменялось в диапазоне 4–15 Па непосредственной подачей рабочего газа в камеру. Во всех экспериментах рабочим газом являлся воздух.

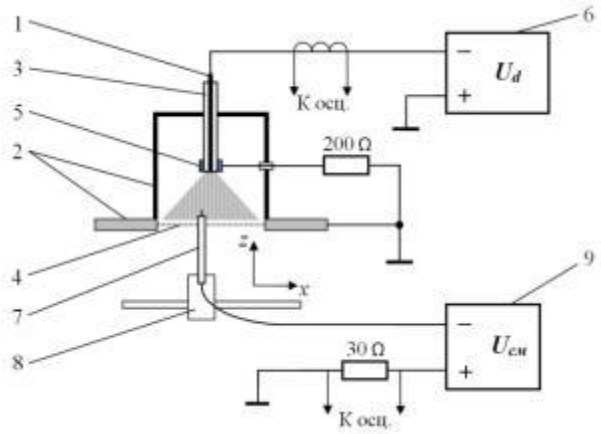


Рис. 1. Разрядный промежуток и схема измерений: 1 – катод, 2 – анод, 3 – керамическая трубка , 4 – мелкоструктурная сетка, 5 – поджигающий электрод, 6 – импульсный блок питания разряда, 7 – одиночный зонд, 8 – система перемещения, 9 – источник напряжения.

Измерения тока разряда I_d осуществлялось с помощью трансформатора тока (пояс Роговского) с чувствительностью 50 А/В, сигнал с которого подавался на осциллограф Tektronix TDS 2004B. Исследование распределения концентрации плазмы в разрядном промежутке осуществлялось с помощью одиночного ленгмюровского зонда *7*, который был размещен на двухкоординатной системе перемещения *8*. С помощью источника питания 9 на зонд подавался отрицательный потенциал смещения $U_{см}$ = 100 В.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рисунках 2 и 3 представлены радиальные распределения концентрации плазмы n при различных параметрах. Расстояние z отсчитывается от эмиссионного окна, перекрытого мелкоструктурной сеткой до собирающей поверхности зонда, координата x – от оси симметрии разрядного промежутка, совпадающей с центром катода.

По полученным данным видно, что при движении от прикатодной области (z = 35 мм) к эмиссионному окну в аноде (z = 5 мм) в несколько раз уменьшается концентрация плазмы на оси симметрии (x = 0) и улучшается радиальная однородность распределения плазмы вдоль оси x (рис.3.а). Данное изменение однородности распределения концентрации связано с тем, что полая часть анода действует как расширитель для плазмы, основным источником которой является катодное пятно. Кроме того, падение концентрации вблизи стенок полой части анода, по-видимому, связано с уходом на них заряженных частиц из плазмы. Увеличение тока разряда I_d приводит к росту концентрации плазмы вблизи эмиссионной границы (z = 5 мм) по всему диаметру полости (рис. 2.б), при этом значительного изменения характера радиального распределения концентрации плазмы не наблюдается.

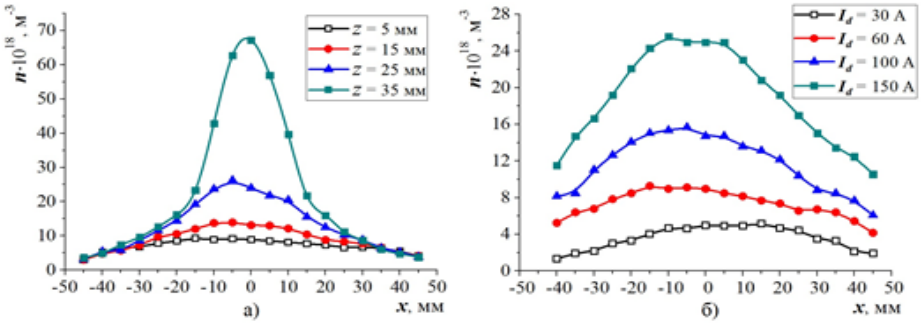


Рис. 2. Радиальные распределения концентрации плазмы на различном расстоянии z от эмиссионного окна (P = 4 Па, I_d = 60 А) (а) и при различных токах разряда I_d (P = 4 Па, z = 5 мм) (б)

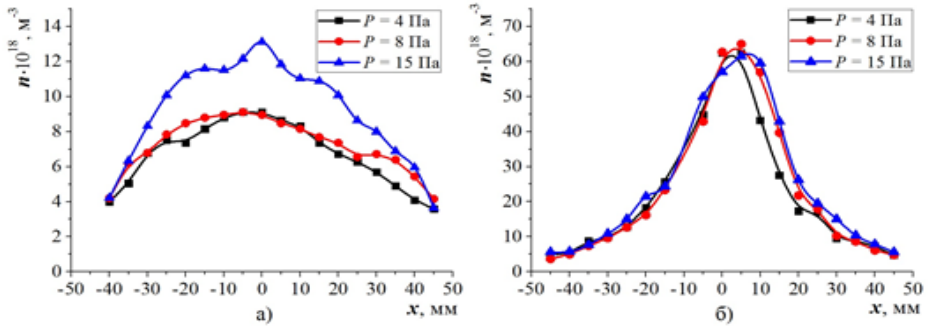


Рис. 3. Радиальное распределение концентрации плазмы при различных давлениях рабочего газа со сдвигом z = 5 мм (а) и z = 35 мм (б) от эмиссионного окна (I_d = 60 А)

С ростом давления рабочего газа концентрация плазмы n у эмиссионного окна в аноде (z = 5 мм) увеличивается (рис.3.а), однако в прикатодной области (z = 35 мм) концентрация остается практически неизменной (рис.3.б). Таким образом, вблизи эмиссионного окна давление оказывает значительное влияние на концентрацию плазмы, что связано с ионизацией рабочего газа. Обнаруженная особенность отличает данный форвакуумный плазменный источник от традиционных источников на основе дугового разряда, функционирующих в диапазоне давлений 10^{-3}–10^{-1} Па. Эксперименты по исследованию влияния длительности импульса тока τ на концентрацию плазмы n показали, что длительность импульса практически не влияет ни на величину концентрации плазмы, ни на характер её распределения.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-2253.2014.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурдовицин В.А., Климов А.С., Окс Е.М. О возможности электронно-лучевой обработки диэлектриков плазменным источником электронов в форвакуумной области давлений // Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – № 11. – С. 61–66.

2. Медовник В.А., Бурдовицин В.А., Двилис Э.С., Окс Е.М., Хасанов О.Л., Юшков Ю.Г. Структура поверхности алюмооксидной керамики при облучении импульсным электронным пучком // Журнал технической физики. – 2013, – Т. 83. – №1. – С. 117–120.

3. Казаков А.В., Климов А.С., Смаилов А.С., Медовник А.В., Юшков Ю.Г., Бакеев И.Ю. // Модификация поверхности полимерных материалов импульсным электронным пучком // Доклады ТУСУРа. – 2013. – № 4 (30). – С. 75–78.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э-110 С ЗАЩИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НИТРИДА ТИТАНА

Е.Б. Кашкаров
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Н.Н. Никитенков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ebk@tpu.ru

HYDROGEN ABSORPTION KINETICS IN ZIRCONIUM ALLOY E-100 WITH TITANIUM NITRIDE COATINGS

E.B. Kashkarov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.N. Nikitenkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ebk@tpu.ru

This paper is devoted to investigation of hydrogen absorption kinetics in zirconium alloys (E-110) with titanium nitride coatings. In Russian PWR of VVER type the E-110 alloy is used as a cladding material. The progress in nuclear technique, new requirements and development of prevention techniques as to avoid a risk of premature failure make the recognition of determinants and mechanisms of hydrogen degradation of zirconium alloys very important. Titanium nitride (TiN) thin film are coated on zirconium alloy to explore their diffusion barrier properties.

Существует проблема защиты конструкционных материалов, работающих в водородосодержащих средах от деструктивного воздействия водорода. Особенно это важно для склонных к наводороживанию и охрупчиванию материалов, таких как цирконий и его сплавы. Использование циркониевых сплавов (Э-110, Э-635) в активной зоне ядерных реакторов типа ВВЭР и РБМК должно обеспечивать необходимую защиту этих сплавов от коррозии, наводороживания и фреттинг-износа. Известно, что водород при определенных концентрациях вызывает охрупчивание материала и последующее его разрушение Ввиду этого, проблема воздействия водорода на физико-механические свойства циркониевых сплавов представляет практический интерес и является весьма актуальной. Вакуумные ионно-плазменные покрытия TiN являются перспективными для защиты циркониевых сплавов от водородной коррозии. Известно, что покрытие TiN обладает высокой эрозионной стойкостью, что благоприятно влияет на износостойкость покрытия (защиту от фреттинг износа). В литературе практически отсутствуют данные по сорбции водорода покрытием TiN нанесенным на циркониевый сплав Э-110 методом магнетронного распыления. В то же время, такие исследования имеют важное практическое значение для разработки технологии нанесения покрытия TiN на циркониевые изделия, позволяющие работать в жестких условиях ядерных реакторов.

Целью настоящей работы является исследование сорбции водорода циркониевым сплавом Э-110 с защитным покрытием TiN полученным методом магнетронного распыления с различными концентрациями азота в смеси газов $Ar+N_2$.

Схема эксперимента В ходе экспериментов было подготовлено 4 образца циркониевого сплава Э-110 диаметром 15 мм и толщиной 0,5 мм. Поверхность образцов предварительно шлифовалась до шероховатости 0,12-0,14 мкм. Нанесение покрытий осуществлялось на вакуумной установке для ионно-плазменной обработки «Яшма 5» при различных концентрациях азота в смеси газов $Ar+N_2$. Остаточное давление в камере составляло 3×10^{-3} Па. Очистка поверхности проводилась ионным источником в течение 5 мин при напряжении 2500 В и силе тока 0,25 А. После ионной очистки производилось нанесение покрытия TiN методом магнетронного распыления, при режимах магнетрона представленных в таблице 1. Толщина покрытий составляет 2,2 мкм, что достигалось варьированием времени напыления покрытия от 18 до 22 минут, при изменении расхода азота от 10 до 30 % соответственно.

Таблица 1. Режимы работы магнетрона при нанесении покрытий

№ образца	Давление P, 10^{-1} Па	Ток разряда I, А	Мощность W, кВт	Время t, мин	Концентрация N_2, %
2	0,85	4,48	4,86	18	10
3	0,9	4,72	5	20	20
4	0,95	4,9	5	22	30

Исследование скорости сорбции водорода покрытием TiN проводилось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller, в котором процесс наводороживания осуществляется из газовой фазы. Насыщение образцов проводилось при температуре 350 ºС и давлении водорода в камере 2 атм. Выбор температуры наводороживания обусловлен условиями эксплуатации оболочек циркониевых твэлов в ядерных реакторах. Уменьшение давления в камере будет свидетельствовать о процессе поглощения водорода образцами. Наклон кривых «давление-время» характеризует интенсивность поглощения водорода. Таким образом, можно рассчитать скорость сорбции водорода по следующей формуле:

$$q = \frac{V}{t \cdot S} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right), \qquad (1)$$

где V – объем камеры (175 $см^3$), t – время наводороживания, S – площадь эффективной поверхности образцов, P и P_0 – конечное и начальное давление соответственно.

Результаты и их обсуждение В ходе экспериментов были сняты кривые падения давления водорода в камере с течением времени (рис. 1). Графики имеют линейный характер, причем наклон кривых для образцов циркониевого сплава с покрытиями значительно меньше, чем для исходного образца (рис. 1а).

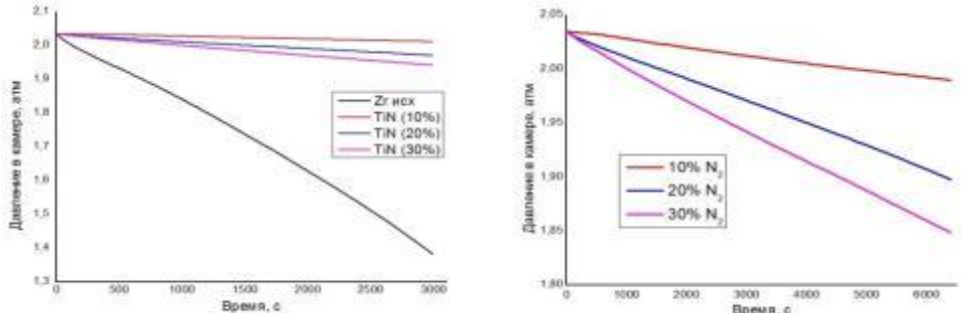


Рис. 1. Кинетические кривые падения давления в камере при насыщении водородом (T=350 ºС)

Таким образом, покрытия нитрида титана приводят к снижению интенсивности поглощения водорода циркониевым сплавом Э-110. Из рис. 1б видно, что с увеличением расхода азота от 10 до 30 % интенсивность поглощения водорода увеличивается. На основании формулы (1) были рассчитаны скорости сорбции водорода для сплава Э-110 в исходном состоянии и с покрытиями (табл. 2).

Таблица 2. Скорости сорбции водорода циркониевым сплавом в исходном состоянии и с покрытиями TiN

№ образца	1	2	3	4
Концентрация азота в смеси $Ar+N_2$, %	-	10	20	30
Скорость сорбции водорода $\times 10^{-4}$ см^3 H_2/(с·см^2)	60,2	1,7	4,9	7,2

Нанесение покрытий нитрида титана приводит к существенному снижению скорости сорбции водорода образцами. Покрытия TiN снижают в 35 (№2), 12 (№3) и 8 (№4) раз скорость сорбции в сравнении с циркониевым сплавом в исходном состоянии. Снижение скорости сорбции водорода обусловлено диффузионным барьером, создаваемым покрытием. Увеличение расхода азота от 10 до 30 % приводит к увеличению скорости сорбции образцов. По-видимому, это связано с изменением стехиометрии, а также кристаллической структуры покрытия.

В дальнейших исследованиях, для объяснения механизма снижения скорости сорбции водорода образцами при увеличении концентрации азота в смеси газов свыше 10 %, будет проведен рентгеноструктурный анализ.

Выводы Защитное покрытие нитрида титана, нанесенное на циркониевый сплав Э-110 методом магнетронного распыления, существенно снижает интенсивность поглощения водорода. Увеличение концентрации азота в смеси $Ar+N_2$ от 10 до 30 % приводит к увеличению скорости сорбции водорода. Покрытие TiN, полученное при концентрации азота 10%, в 35 раз снижает скорость сорбции водорода при температуре 350 ºС. Таким образом, покрытия нитрида титана создают высокий диффузионный барьер и подходят для использования в качестве защитных покрытий от проникновения водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии // ВАНТ. – 2013. – № 5. – С. 16–31.

2. Silva K.-R.F., dos Santos D.S., Robeiro A.F., Almeida L.H. Hydrogen diffusivity and hydride formation in rich-zirconium alloys used in nuclear reactors // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V. 297–301. – P. 722–727.

3. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hudrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – P. 8619–8629.

4. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А. и др. Пути решения проблемы водородного охрупчивания циркониевых изделий // Труды 4-ой Международной Школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». – Новгород, 2008. – С. 51–75.

5. Мубояджян С.А., Луценко А.Н. и др. Исследование свойств нанослойных эрозионно-стойких покрытий на основе карбидов и нитридов металлов // ВИАМ. – 2011.

КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Pd

Е.А. Кнестяпин, М.М. Морозов, А.А. Клопотов

Научный руководитель Клопотов А.А.

Томский государственный архитектурно-строительный университет. 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

Томский Государственный университет. 634050, Томск, Россия

Сибирский государственный индустриальный университет. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42

E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

KRISTALGEOMETRIC PARAMETERS IN BINARY SYSTEMS ON BASIS OF Pd

Knestyapin E.A, Morozov M.M., Klopotov A.A.

Scientific Supervisor: PhD. A.A. Klopotov

Tomsk state university of architecture and building, Tomsk, Russian Federation

Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

Sibirsky State Industrial University. Novokuznetsk, Russian Federation

E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Results of the analysis of phase equilibria of the ordered phases in binary systems on the basis of Pd-Me palladium Pd-Me (Me=Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Ni, Pt) with the purpose of search of correlations the crystall geometry the crystal chemistry that the packing coefficient in the solid solutions of firm solutions in binary systems on the basis of Pd is close to value 0,74 against an insignificant deviation from the law Zena of nuclear volumes. It is revealed that the increase in a of hydrogen diffusion in binary alloys of Cu-Pd system correlates with considerable fall of coefficient of packing in the ordered phase B2 in the field of 40 am. Pd %.

Сплавы на основе палладия находят широкое применение в приборостроении, электрохимической, химической и ювелирной, медицинской и других отраслях промышленности [0,0]. Так, например сплавы Ti(Ni,Pd) обладают высокотемпературным эффектом памяти формы [0]. Из сплавов на основе палладия получают хорошие мембранные материалы, которые принадлежат к особому классу материалов. Мембранные сплавы должны обладать набором необходимых функциональных свойств; должны иметь хорошую водородную проницаемость, высокую механическую прочность и термическую стойкость в газовой среде. В ряду сплавов на основе Pd при изготовлении мембран для извлечения водорода из промышленных газовых смесей обсуждаются системы Pd-Cu, Pd-Ni, Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Rh, Pd-Ru и др. [0-0].Работы по изучению структурно-фазовых свойств бинарных сплавов на основе Pd являются актуальными.

Цель данной работы исследовать особенности изменения кристаллогеометрических параметров в бинарных системах Pd-Me (Me=Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Ni, Pt).

Стандартным методом поиска общих закономерностей устойчивости структурных соединений в бинарных и многокомпонентных системах используют определенный набор кристаллогеометрических параметров. Таких как размерный фактор $\delta=R_B/R_A$ (где R_A и R_B - радиусы атомов сорта A и B в бинарных сплавах) [9], величина отклонения от линейной зависимости атомного объема $\Delta\Omega/\Omega_Э=(\Omega_Э - \Omega_З)/\Omega_Э$ от концентрации (закон Зена [8]) и др. Здесь $\Omega_Э$ - атомный объем, приходящийся на один атом в элементарной ячейке, определенный из экспериментальных данных и на основе расчета атомных диаметров (полученных из кратчайших расстояний между атомами в структурах). $\Omega_З$ - атомный объем в

законе Зена. Интегральным параметром, характеризующим кристаллические структуры, является коэффициент заполнения пространстваψ [8, 9]. Для анализа плотности заполнения пространства атомами различных кристаллических структур используют коэффициент упаковки ψ, предложенный Лавесом–Партэ [9].

По экспериментальным зависимостям параметров элементарных ячеек сплавов систем Pd-Me (Me=Co, Rh, Ir, Ni,Pt,Cu, Ag, Au) [6,0] были определены концентрационные зависимости атомных объемов, а на их основе вычислены значения отклонений от закона Зена [0] и значения коэффициента упаковки в фазах A1, $L1_2$(M) и B2 (рис. 1). Анализ полученных данных и фазовых диаграмм состояния позволил выявить ряд интересных особенностей. Отметим основные. В бинарных системах на основе Pd, в которых второй образующий сплав элемент принадлежит к первому большому периоду таблицы

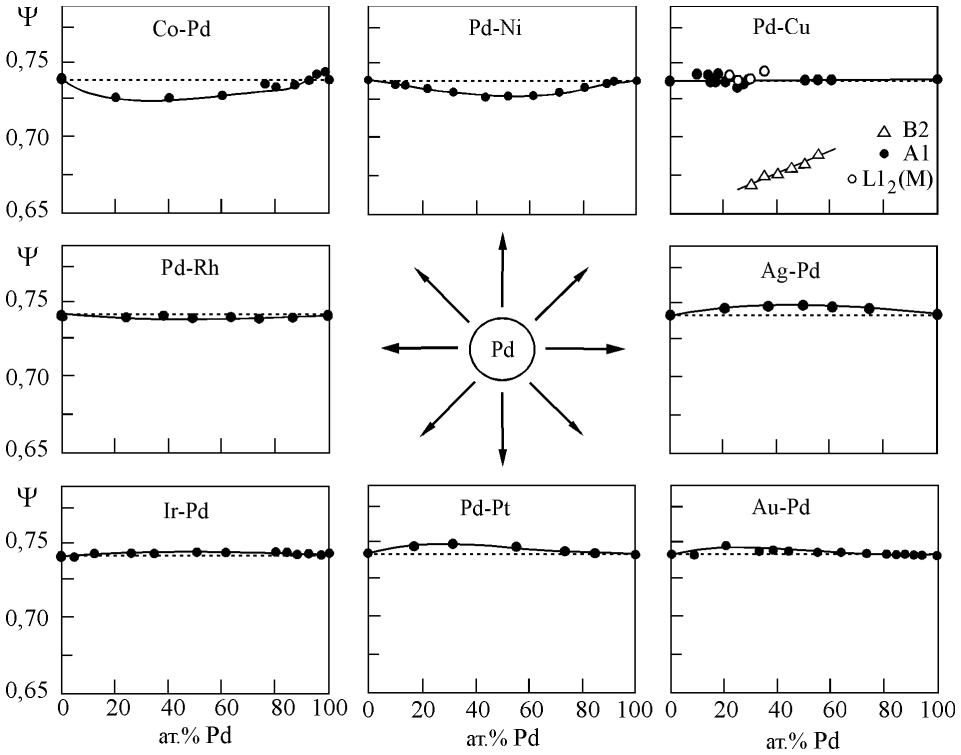


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента упаковки в бинарных соединениях на основе Pd. Данные для расчета взяты из [6,7]

Д.И. Менделеева (Co,Ni,Cu), линии ликвидуса и солидуса на фазовых диаграммах соответствующих систем имеют вид вогнутых кривых. После кристаллизации из жидкой фазы образуется твердый раствор с A1 структурой, в котором при понижении температуры в результате фазового перехода порядок–беспорядок происходит образование упорядоченных фаз. При этом было установлено, что имеет место положительное отклонение от закона Зена на экспериментальных концентрационных зависимостях атомного объема. Также было установлено, что в бинарных системах на основе Pd, в которых второй образующий сплав элемент из 2-го и 3-го периодов таблицы Д.И. Менделеева (Co, Rh, Ni, Pt, Cu, Ag, Au), линии ликвидуса и солидуса на фазовых диаграммах соответствующих систем имеют вид выпуклых кривых. После кристаллизации из жидкой фазы образуется твердый раствор с A1 структурой, а в низкотемпературной области не происходит образования упорядоченных фаз. Только в системах Pd-Rh и Pd-Ir наблюдается явления расслоения твердых растворов. В сплавах этих систем обнаружено отрицательное отклонение от закона Зена на экспериментальных концентрационных зависимостях атомных объемов.

Были рассчитаны концентрационные зависимости коэффициента упаковки ψ (рис. 1). Анализ этих зависимостей показывают, что значение коэффициента ψ во всех твердых растворах в сплавах исследуемых систем находятся в области значений ~0,74. В системе Pd-Cu в упорядоченной фазе B2 в области 40 ат.% коэффициент упаковки значительно ниже, чем в твердых растворах на основе ГЦК решетки. Это значение соответствует значению в однокомпонентных металлах с ОЦК решеткой (ψ=0,68).

Таким образом, анализ диаграмм состояний бинарных систем на основе Pd, образующих твердые растворы при кристаллизации, с точки зрения поведения кристаллогеометрических параметров и температурного фактора позволил выявить корреляцию между видом изменения кривых ликвидус и солидус и характером отклонения атомного объема от закона Зена. Установлено, что в бинарных системах Pd-Me (Me=Co, Rh, Ir, Ni,Pt,Cu, Ag, Au) при определенных сочетаниях температурного и размерного факторов образуются разные структурно-фазовые состояния. Показано, что коэффициент упаковки в разупорядоченных твердых растворах в бинарных системах Pd-Me близок к значению 0,74. Обнаружено значительное понижение коэффициента упаковки в упорядоченной фазе B2 в области 40 ат.% Pd в сплавах бинарной системы Cu-Pd, что коррелирует с изменением водородопроницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М.: Наука. – 1967. – 215 с..

2. Дытнерский Ю.И., Брыков. В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов М., Химия, 1991. – 344 с.

3. Клопотов А.А, Сивоха В.П. и др. Особенности рассеяния рентгеновских лучей и изменения электросопротивления при мартенситных превращениях в сплавах TiNi-TiPd// Изв. Вузов. Физика. – 1993. №6. – С 20–24.

4. Бурханов Г.С., Горина Н.Б. и др. Сплавы палладия для водородной энергетики//Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50 – С. 36–40.

5. Иевлев В.М., Бурханов Г.С., Максименко А.А. и др. Структура и свойства фольги мембранного сплава Pd-Ru, полученного в процессе магнетронного напыления //Материаловедение - 2013. – Т. 11. – С. 15–18.

6. Kim D.W., Park Y.J. Moon J.W. and et. al. The effect of Cu reflow on the Pd–Cu–Ni ternary alloy membrane fabrication for infinite hydrogen separation//Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 3036–3044.

7. Pearson W.B. A handbook of lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys. - London, New York: Pergamon Press. 1958. – 1300 p.

8. Zen E. J. //Mineralogist Soc. America. – V. 41. – № 5–6. – P. 523–524.

9. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Козлов Э.В. и др. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля Томск: ТПУ, 2011. – 312 с.

10. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Потекаев А.И., Козлов Э.В. Среднеквадратичные смещения атомов в различных структурных состояниях в сплаве CuPd// Изв. Вузов. Физика. – 1999. – № 7. – С. 55–59.

ВЛИЯНИЯ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08Х17Н14М2 ПРИ ПРОКАТКЕ

Т.А. Козлова, Е.В. Мельников
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
E-mail: Tati21@inbox.ru

THE INFLUENCE OF HYDROGENATION ON STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND MICROHARDNESS OF Fe-17Cr-14Ni-2Mo-0.08C AUSTENITIC STEEL UNDER ROLLING

T.A. Kozlova, E.V. Melnikov
Scientific supervisor: assistant professor, doctor of sciences (Phys & Math) E.G. Astafurova
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia,
Tomsk, Akademichesky pr. 2/4, 634021
E-mail: Tati21@inbox.ru

The influence of a combination of rolling and reversible hydrogenation on the structural and phase transformations in Fe-17Cr-14Ni-2Mo-0.08C (in wt. %) austenitic stainless steel was studied. Plastic deformation as with hydrogen, and without it does not lead to a phase γ-α' transformation in steel. Microhardness increases slightly with increasing hydrogenation time and current density.

Введение. В настоящее время быстрыми темпами идет развитие техники и технологий, промышленность ежедневно требует разработки новых долговечных и экономичных материалов, а так же улучшения уже существующих и широко используемых. Возрастают требования к качеству и свойствам материалов. Все это повлекло за собой создание нового поколения специальных сталей. Стали используются во всех сферах человеческой деятельности: строительстве, газовой и нефтяной промышленности, судостроении, энергетике, авиакосмической технике, железнодорожном транспорте.

Проблема водорода в металлах и сплавах постоянно находится в центре внимания широкого круга исследователей – физиков, химиков, металлургов и др. Интерес к этой проблеме из года в год растет. Исключить проникновение водорода в материалы не удается из-за большого содержания водорода в атмосфере и водной среде, а также по техническим условиям эксплуатации. Водород, растворяясь в металлах в ходе плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств, приводящих к разрушению изделий.

Работа посвящена изучению структуры, фазового состава и микротвердости коррозионностойкой аустенитной стали 08Х17Н14М2, подвергнутой химико-деформационной обработке – многоходовой плоской прокатке с обратимым легированием водородом.

Материалы и методы исследования. В качестве материала для исследования была выбрана сталь аустенитного класса 08Х17Н14М2. Образцы для испытаний вырезали на электроискровом станке в форме прямоугольных пластин с размерами 15×10×1,5 мм^3 из стали промышленной выплавки (закалка от 1100°С). Поврежденный при резке поверхностный слой на образцах удаляли химическим травлением в растворе: 2 части HNO_3 + 3 части HCl. Затем образцы подвергали механической шлифовке и электролитической полировке в растворе 25 гр CrO_3 + 210 мл H_3PO_4.

Насыщение образцов водородом осуществляли в электролитической ячейке в 1М растворе серной кислоты (H_2SO_4) с добавлением тиомочевины (CH_4N_2S). Электролитическое насыщение образцов водородом проводили при плотностях тока 10, 100, 200 мА/см^2 и продолжительности 5 часов, температура – комнатная.

Образцы прокатывали непосредственно после наводороживания до различных степеней обжатия (ε) 25, 50, 75 и 90% с использованием вальцов настольных электромеханических В-51. Механические свойства (микротвердость) образцов изучали с помощью микротвердомера ПМТ-3 с механической нагрузкой P=200 г. Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием Cu K_α–излучения. Зеренную структуру изучали методом анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ) с использованием сканирующих электронных микроскопов Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG при ускоряющем напряжении 30 кВ. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили стандартными методами.

Результаты исследования. Анализ рентгенограммы показал, что исходная структура исследуемой стали 08Х17Н14М2 – аустенит с параметром решетки a=3.59834Å, размер областей когерентного рассеяния составляет >200 нм, микродеформация кристаллической решетки – 7×10^{-4}. ДОЭ-анализ зеренной структуры показал, что средний размер зерна аустенита составляет 15 мкм; границы зерен в основном большеугловые (разориентация более 15º). Микротвердость в исходном состоянии составляла 2,2 ГПа.

Прокатка стали 08Х17Н14М2 приводит к измельчению зерна аустенита. Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры, измеренный по темнопольным ПЭМ изображениям, после прокатки на 50% составляет 230 нм. Анализ зёренной структуры с использованием метода ДОЭ показал, что структура аустенита имеет ориентированный характер, сформированный при прокатке. Микротвердость стали после деформации увеличилась (табл. 1).

Таблица 1. Микротвердость образцов стали 08Х17Н14М2 после различных режимов обработки

ε, %	$H_ц$, ГПа			
	Без наводоро-живания	j=10 мА/см^2	j=100 мА/см^2	j=200 мА/см^2
25	3,4	3,0	3,3	2,8
50	3,5	3,7	3,9	3,7
75	3,7	4,2	4,2	4,2
90	3,9	4,4	4,4	4,5

Анализ ДОЭ-карт для образцов исследуемой стали после различных режимов электролитического насыщения водородом и прокатки показал, что зеренная структура в них также измельчается до субмикронного масштаба и носит ориентированный характер (вдоль направления прокатки). После прокатки образцов, наводороженных при плотности тока 100 мА/см^2 наблюдается максимальное измельчение (фрагментация) структуры. При плотности тока 10 и 200 мА/см^2 также происходит

измельчение исходных аустенитных зерен за счет накопления деформационных дефектов и внутренних напряжений в результате прокатки. По данным ПЭМ, средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры для наводороженных и прокатанных (ε=50%) образцов составляет: при плотности тока 10 мА/см^2 – 185 нм; 100 мА/см^2 – 160 нм; 200 мА/см^2 – 310 нм. Параметры структуры стали 08Х17Н14М2 (размеры областей когерентного рассеяния – ОКР, микродеформация кристаллической решетки – $\Delta d/d$ и параметр решетки – a) при заданной продолжительности наводороживания (t), переменных плотности тока (j) и степени деформации (ε) при прокатке свидетельствуют об измельчении структуры и росте внутренних напряжений.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что пластической деформации как с водородом, так и без него не приводит к фазовому γ–α' превращению, на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только от γ-фазы. ДОЭ-анализ фазового состава образцов после наводороживания и прокатки показал, что в ее структуре есть небольшая доля феррита. Больше всего феррита наблюдается в образце, наводороженном при плотности тока 10 мА/см^2. Но так как метод ДОЭ является локальным по сравнению с рентгенофазовым анализом, можно судить о том, что его объемная доля составляет менее 3%. То есть пластическая деформация как исходных, так и предварительно наводороженных образцов стали 08Х17Н14М2 не приводит к появлению заметного количества α'-мартенсита.

Микротвердость предварительно наводороженных по различным режимам образцов стали 08Х17Н14М2 возрастает с увеличением степени деформации при прокатке (табл. 1). Дополнительное легирование образцов водородом перед прокаткой приводит к уменьшению микротвердости при степени обжатия 25% и росту микротвердости на 0,2-0,6 ГПа при степенях обжатия 50-90% и слабо зависит от плотности тока при наводороживании (табл. 1). Для объяснения такого поведения прочностных свойств исследуемой стали при наводороживании необходимы дополнительные исследования механизмов деформации и характера формируемой зеренно-субзеренной структуры.

Заключение. В исходном состоянии образцы стали 08Х17Н14М2 имели аустенитную структуру с размером зерна 15 мкм и микротвердостью 2,2 ГПа. Микротвердость образцов стали 08Х17Н14М2 возрастает при прокатке до 3,9 ГПа (осадка 90%), а структура измельчается до субмикронного размера. Введение водорода перед прокаткой (со степенями осадки более 25%) приводит к дополнительному увеличению микротвердости по сравнению с прокаткой исходных (без наводороживания) образцов и слабо зависит от режима наводороживания. После пластической деформации как с водородом, так и без него на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только от γ-фазы, то есть предварительное легирование водородом не приводит к появлению заметного количества α'-мартенсита при прокатке.

Авторы работы выражают благодарность к.ф.-м.н. Майер Г.Г. и к.ф.-м.н. Тукеевой М.С. за помощь в проведении исследований. Работа выполнена с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования и Белгородского государственного университета.

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ГЕНЕРИРУЕМОЙ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

В.А. Конищев, А.С. Климов, А.А. Зенин
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.А. Бурдовицин
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР),
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: klimov@main.tusur.ru

PARAMETERS OF THE PLASMA GENERATED BY AN ELECTRON BEAM IN THE FOREVACUUM PRESSURE RANGE

V.A. Konishchev, A.S. Klimov, A.A. Zenin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Burdovitsin
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: klimov@main.tusur.ru

In this article are showing the results of probe measurements of the plasma electron temperature and concentration of plasma produced by ionization of gas by the electron beam in the pressure range 10-120 Pa. It was found that increasing gas pressure and current of an electron beam leads to an increase in the temperature and concentration of the plasma electrons.

Низкотемпературная неравновесная плазма находит широкое применение в различных технологических процессах, применяется для обработки и модификации поверхностей [1], плазмохимического нанесения тонких пленок при изготовлении микросхем [2], служит источником света и выступает в качестве активной среды электроразрядных газовых лазеров и других областях. Одним из наиболее перспективных способов формирования плазменного образования является ионизация газа электронным пучком в диапазоне давлений 1-100 Па. Для генерации электронного пучка при таких давлениях наиболее рационально использование эмиссии электронов из плазмы тлеющего разряда с полым катодом [3]. Исследование параметров формируемой в области транспортировки электронного пучка плазмы обуславливает актуальность представленной работы.

Цель работы – исследование концентрации и температуры плазмы, создаваемой при ионизации газа электронным пучком в диапазоне давлений 10-120 Па.

Эксперименты проводились с использованием форвакуумного плазменного электронного источника на основе разряда с полым катодом 1 (Рис.1). Источник устанавливался на фланце вакуумной камеры 2, которая откачивалась форвакуумным насосом BocEdwards 80 до предельного давления 6 Па.

Формируемый плазменным источником электронный пучок после прохождения в атмосфере вакуумной камеры улавливался коллектором 7. Ток через коллектор контролировался амперметром. В качестве рабочего газа использовался гелий. Измерение давления осуществлялось емкостным вакуумметром Pfeiffer active capacitive transmitter CMR 362. Для измерения температуры электронов и концентрации создаваемой на участке транспортировки плазмы был выбран зондовый метод. Достоинством зондового метода является возможность произведения локальных измерений и сравнительная простота необходимого оборудования.

Измерения, проведенные одиночным Ленгмюровским зондом, не позволили надежно определить параметры плазмы, так как на электронной части вольт-амперной характеристики (ВАХ) зонда отсутствовал четко выраженный участок насыщения. Поэтому измерения проводились двойным зондом с экраном, служащим для защиты приемной части зондов от попадания электронов пучка. Зонды были изготовлены из медной проволоки диаметром 0,4 мм и имели длину рабочей части 5 мм. Нерабочая часть зонда закрывалась керамической изоляцией. Зонд укрепляли на металлической стойке, и устанавливали на оси электронного пучка на расстоянии 16,5 см от электронного источника (рис. 1). В качестве источника питания зондов использовали стабилизированный выпрямитель MASTECH HY3005F-2. Для измерения тока $I_з$ и напряжения $U_з$ зондов использовали аналоговый мультиметр Ganzuniv 4 и цифровой мультиметр S-line DT-830C. Во всех экспериментах ускоряющее напряжение U_a было равным 5кВ, так же поддерживался постоянным ток на коллекторе I_k.

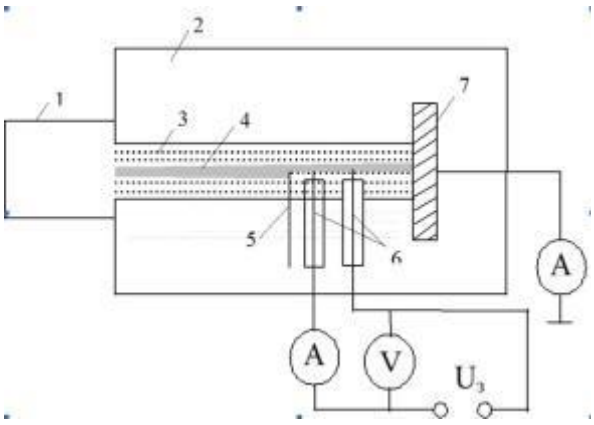


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – электронный источник с полым катодом, 2 – вакуумная камера, 3 – плазма, 4 – электронный пучок, 5 – экран, 6 –двойной зонд, 7 – коллектор

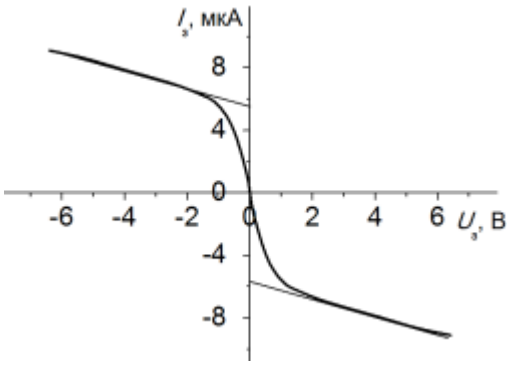


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика двойного зонда.

Обработка результатов зондовых измерений производилась по методике, предложенной в [4]. ВАХ зонда разбивалась на три линейных участка: левый пологий, правый и центральный, отличающиеся углом наклона к оси абсцисс. Участки аппроксимировались прямыми с использованием метода наименьших квадратов (рис. 2). Для построенных прямых определялись точки пересечения с осью $I_з$, угловые коэффициенты и значение производной от тока I в точке с потенциалом U=0.

Расчет электронной температуры производился по формуле [4]:

$$T_e = \frac{e \cdot (i_+)_0}{\left(\left(\frac{di_+}{dU}\right)_0 - 2\left(\frac{di}{dU}\right)_0\right) \cdot k}$$

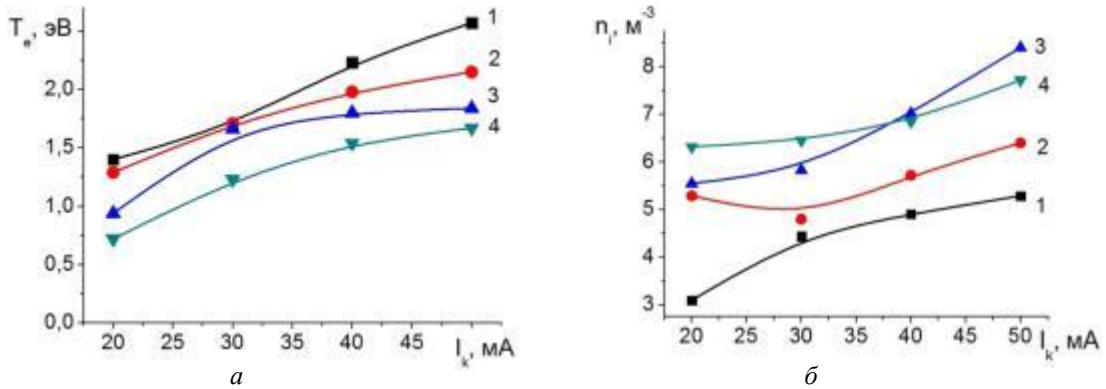
где k - постоянная Больцмана, T_e - электронная температура, e - элементарный заряд, $(i_+)_0$ – точка пересечения линейной экстраполяции левой пологой части ВАХ с осью i, $\left(\frac{di_+}{dU}\right)_0$ – угловой коэффициент зависимости тока i_+ левой пологой зависимости ВАХ зонда, $\left(\frac{di}{dU}\right)_0$ – тангенс угла наклона характеристики в области начала координат (производная полного тока в точке с потенциалом U=0).

Концентрация электронов определялась по формуле [4]:

$$n_e = \frac{i_+}{0.4 \cdot S_з \cdot e \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T_e}{M_i}}}$$

где M_i - масса иона гелия; $S_з$ - площадь поверхности зонда.

Результаты зондовых измерений представлены на рис. 3.



а *б*

Рис. 3. Зависимость температуры электронов T_e и концентрации плазмы n_i от тока коллектора I_k при разных рабочих давлениях: 1 – 30 Па, 2 – 60 Па, 3 – 90 Па, 4 - 120 Па.

Как видно, электронная температура растет с ростом тока пучка, в качестве которого принимался ток коллектора и падает с ростом давления, так как уменьшаются диффузионные потери и достаточно меньшей скорости ионизации. Рост концентрации пучковой плазмы с повышением тока пучка связан с повышением частоты ионизации газа за счет прохождения через него большего числа электронов пучка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 264 с.

2. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. М.: Радио и связь, 1991. - 528 с.

3. Генерация стационарных электронных пучков форвакуумным плазменным источником в области давлений 100Pa / А.А. Зенин, А.С. Климов, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // Письма в ЖТФ, 2013. – Т. 39, № 10. – С. 9–14.

4. Диагностика плазмы. / Под ред. Р. Хаддлстоуна, С. Леонарда. М.: Мир, 1967. – 250 с

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СОСТОЯНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО В СТАЛИ 06МБФ МЕТОДОМ ТЕПЛОГО КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.С. Кошовкина, Г.Г. Майер, Г.В. Хомякова
Научный руководитель: доцент, д.ф.- м.н. Е.Г. Астафурова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: koshovkina_vs@mail.ru

THERMAL STABILITY OF ULTRAFINE-GRAINED STATE FORMED IN Fe-Mo-V-Nb-C STEEL BY WARM HIGH-PRESSURE TORSION

V.S. Koshovkina, G.G. Maier, G.V. Chomyakova
Scientific Supervisor: assistant professor, Dr. E.G. Astafurova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk,
pr.Akademicheskii,2/4,634021
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: koshovkina_vs@mail.ru

The influence of warm high-pressure torsion on microstructure, microhardness and thermal stability of low-carbon steel Fe-0,1Mo-0,6Mn-0,8Cr-0,2Ni-0,3Si-0,2Cu-0,1V-0,06Nb-0,09C, (wt.%) was investigated. It was shown that ultrafine-grained structure formed by high pressure torsion possesses a high microhardness (Hμ=5,7 GPa) and high thermal stability up to the temperature of 500ºC.

В качестве объекта исследования была выбрана низкоуглеродистая сталь 06МБФ (Fe-0,1Mo-0,6Mn-0,8Cr-0,2Ni-0,3Si-0,2Cu-0,1V-0,06Nb-0,09C, мас.%). Исходные заготовки закаливали от 920 °С (30 мин.), затем отпускали при температуре 670°С (1 час). Деформацию стали проводили под давлением 4 ГПа на наковальнях Бриджмена при Т=450 °С на пять полных оборотов. После КГД получали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,26 мм. Затем образцы подвергали отжигам в интервале температур 500÷700ºС (1 ч.).

Микроструктурные исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Technai G2 FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ и растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D с использованием метода анализа картин дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD-анализ). Средний размер структурных элементов определяли методом секущих по электронно-микроскопическим снимкам. Для измерения микротвердости использовали микротвердомер Duramin 5 с нагрузкой на индентор Р=200 г. Среднее значение микротвердости вычисляли по измерениям, проведенным на середине радиуса диска.

Исходная структура стали состояла из полиэдрического феррита с размером зерна 2,4 мкм и пластинчатого феррита с толщиной пластин ~ 0,4 мкм [1].

Показано, что КГД приводит к формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в исследуемой стали. Микродифракционные картины (электроннограммы) после КГД носят кольцевой характер. На кольцах различимы отдельные рефлексы, их равномерное распределение по кольцу и наличие азимутальных размытий свидетельствуют о наличии высоко- и малоугловых разориентировок между структурными элементами, с которых получены электронограммы. Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры, рассчитанный на основе анализа темнопольных электронно-микроскопических изображений, составляет 120 нм.

Методом ПЭМ обнаружены карбиды цементитного типа разной дисперсности (15−90 нм в исходном состоянии и < 5 нм после КГД) на границах и внутри элементов структуры, их расположение в структуре квазиоднородно. Отжиг при температуре 500°С не вызывает роста элементов структуры, но приводит к ее частичной релаксации, наблюдается большое количество зерен с равновесными большеугловыми границами (рис.1 а,б).

Средний размер (суб)зерна, определенный по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, составляет 120 нм. После отжига при 600°С средний размер элементов зеренно-

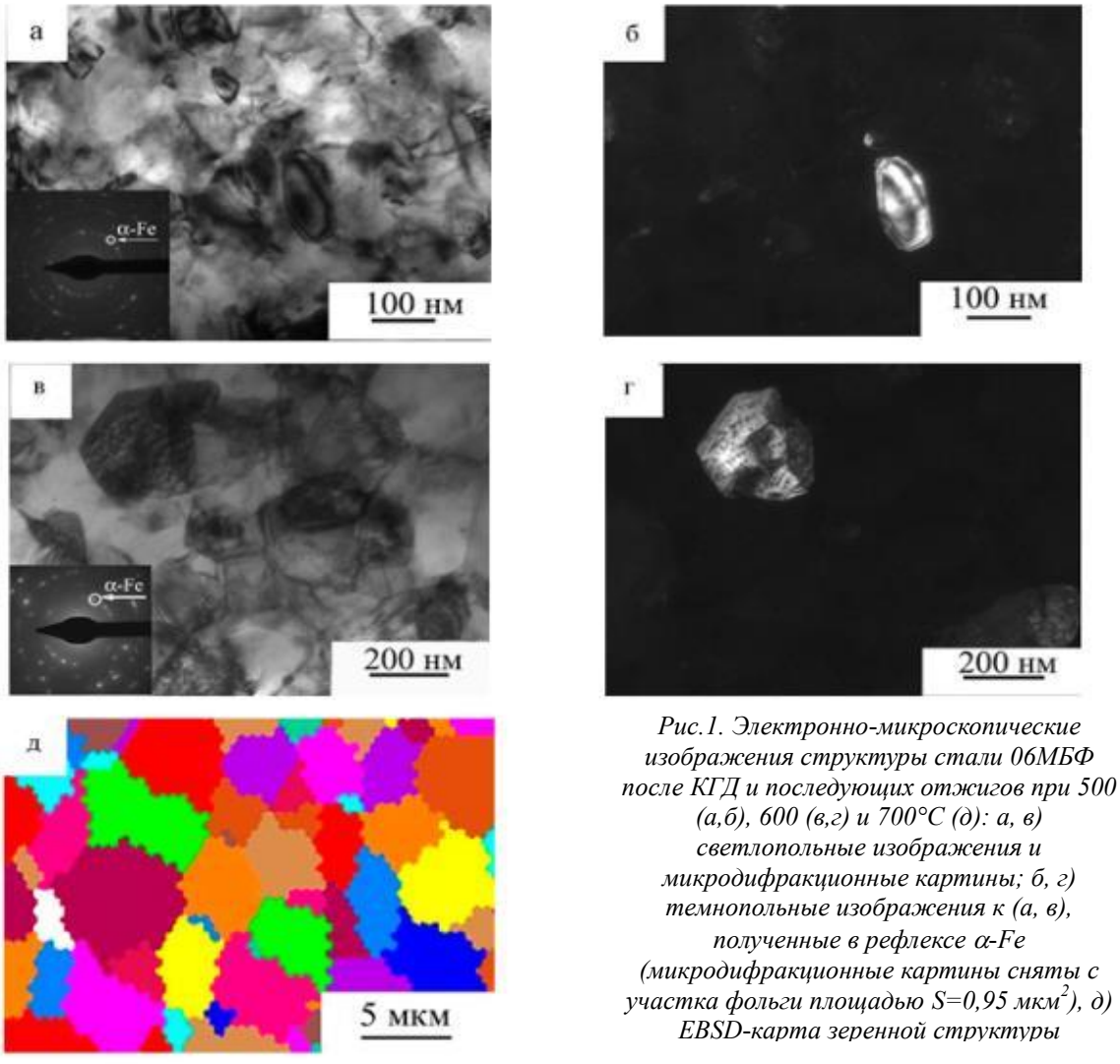


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения структуры стали 06МБФ после КГД и последующих отжигов при 500 (а,б), 600 (в,г) и 700°С (д): а, в) светлопольные изображения и микродифракционные картины; б, г) темнопольные изображения к (а, в), полученные в рефлексе α-Fe (микродифракционные картины сняты с участка фольги площадью S=0,95 мкм^2), д) EBSD-карта зеренной структуры

субзеренной структуры возрастает до 290 нм (Рис. 1 в, г). А после отжига при 700°С структура стали трансформируется в мелкокристаллическую с размером зерна более 4 мкм (Рис. 1 д). Наряду с ростом элементов зеренно-субзеренной структуры наблюдали увеличение размеров карбидов.

Изучение эволюции значений микротвердости при отжигах показало, что вплоть до температуры 500°С сохраняются высокие значения микротвердости (Нμ=5,7 ГПа), сформированные в стали при КГД (Рис. 2). Последующее увеличение температуры отжига до 600°С сопровождается спадом значений микротвердости, и по достижении температуры 700°С значения микротвердости приближаются к значению для исходного состояния.

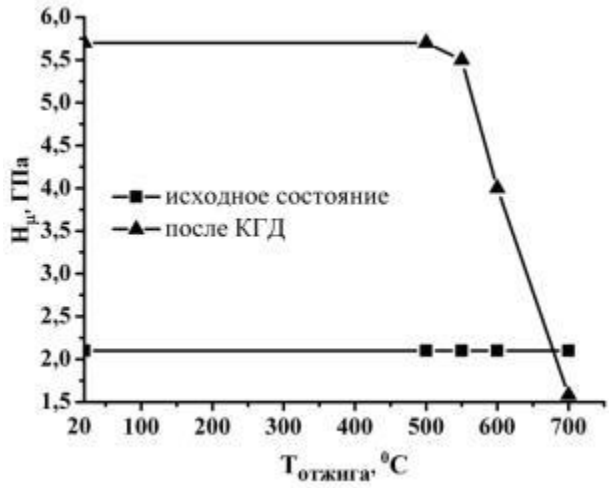


Рис.2. Зависимость значений микротвердости стали 06МБФ в исходном состоянии и после КГД от температуры отжига

Таким образом, исследование низкоуглеродистой стали 06МБФ после КГД и отжигов показало, что ультрамелкозернистый характер структуры (средний размер структурных элементов 120 нм) и высокие значения микротвердости (Нμ=5,7 ГПа) сохраняются вплоть до температуры отжига 500°С (1 ч). Высокая термическая стабильность сформированной при КГД структуры в стали 06МБФ обусловлена, в первую очередь, карбидным упрочнением.

Авторы выражают благодарность профессору Добаткину С.В., д.т.н. Одесскому П.Д., д.ф.-м.н. Найденкину Е.В. за помощь в организации исследований. Исследование проведено на оборудовании Томского материаловедческого центра коллективного пользования и Новосибирского государственного технического университета.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке стипендии Президента РФ (СП-4682.2013.1)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астафурова Е.Г., Майер Г.Г., Тукеева М.С., и др. Влияние кручения под квазигидростатическим давлением на структуру, механические свойства и термическую стабильность низко- и высокоуглеродистых сталей// Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – №12/2. – С. 76–81.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВОЙ НАГРУЗКИ В КАМЕРЕ ИСПАРИТЕЛЯ НА РАБОТУ ХОЛОДИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

А.С. Красношлыков
Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.И. Максимов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: alexhhl@mail.ru

ABSTRACT TITLE: EXPERIMENTAL STUDY OF LOAD IN CAMERA EVAPORATOR SYSTEM CONDITIONS

A.S.Krasnoshlykov
Scientific Supervisor: docent, Ph.D. V.I. Maksimov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: alexhhl@mail.ru

Experimental research of the temperature in the refrigerator with a thermal load under natural convection. It was getting that small thermal load does not affect the operation of the refrigeration unit.

Значительная часть холодильных установок применяемых в настоящее время на промышленных предприятиях малоэффективна, так как при их проектировании не учитываются особенности конвективного теплопереноса внутри камер охлаждения [1]. Несмотря на значительное количество работ, посвященных проблемам конвективного теплообмена в морозильных камерах холодильных установок, на сегодняшний день, в основном, эти исследования представлены математическим моделированием, и не имеют экспериментальную составляющую [2,3].

Целью данной работы является экспериментальное определение значений температур в морозильной кам ере холодильной установки в условиях естественной конвекции и наличии тепловой нагрузки в ней

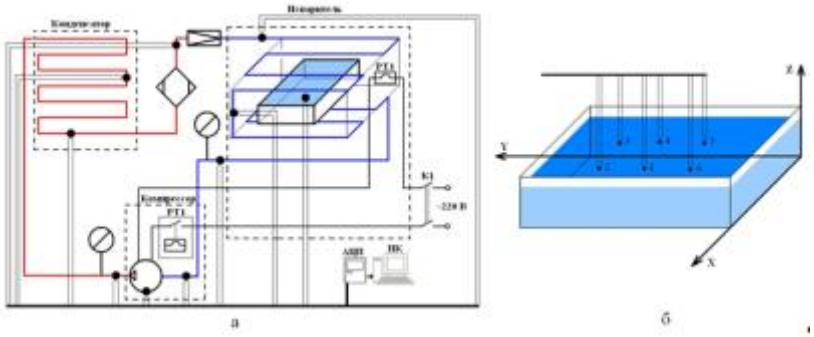


Рис. 1. Схематическое изображение лабораторной установки (а) и расположения термопар в исследуемой области (б)

Экспериментальная установка (рис.1) представляет собой парокомпрессионную холодильную машину, состоящую из компрессора, конденсатора, фильтра-осушителя, дросселя, и испарителя. Испаритель представляет собой теплообменник с горизонтальными и ертикальными трубками, расположенными по периметру морозильной камеры. Так же система снабжена манометрами, для определения давления хладоносителя (R-134A) в линии высокого и низкого давления.

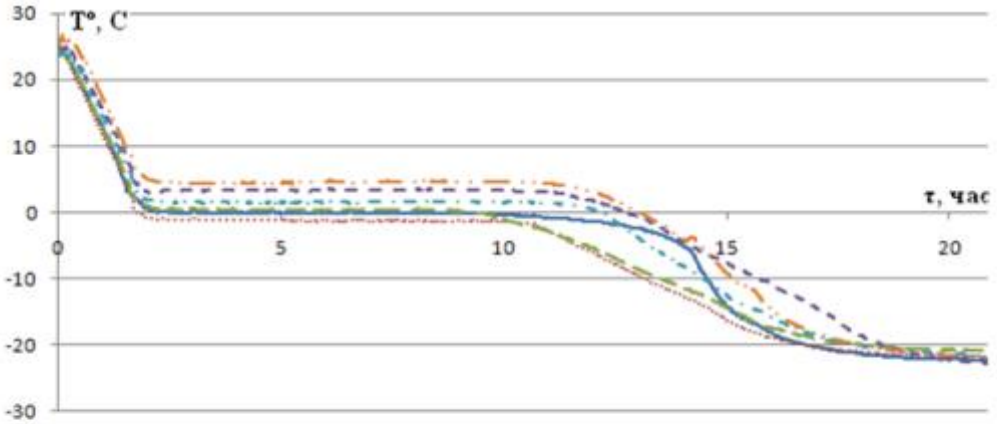


Рис. 2. Динамическое изменение температуры воды в зависимости от времени работы установки в сечении по координате Z=0,05м.

– 1 термопара; ..... – 2 термопара; – 3 термопара; – 4 термопара; – 5 термопара; –6 термопара.

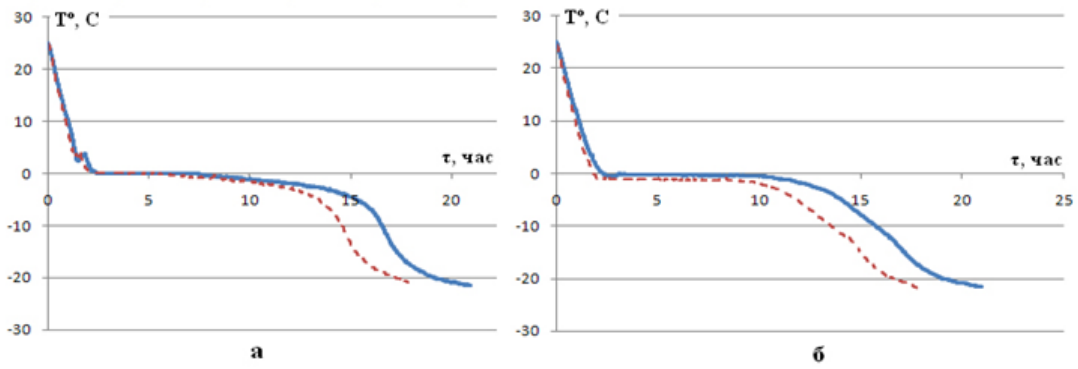


Рис. 3. Динамическое изменение температуры в зависимости от времени работы установки в сечении по координате Z=0,015м. (а) – термопара 1; (б) – термопара 2.

–температура в центре емкости при первом режиме работы;

–температура в центре емкости при втором режиме работы.

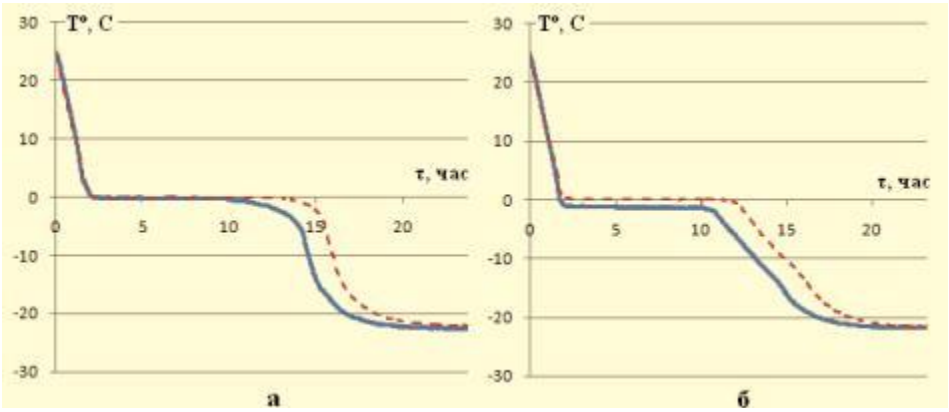


Рис. 4. Динамическое изменение температуры в зависимости от времени работы установки в сечении по координате Z=0,05м. (а) – термопара 1; (б) – термопара 2

–температура в центре емкости при первом режиме работы;

–температура в центре емкости при втором режиме работы.

Эксперимент проводился с морозильной камерой (0,35×0,5×0,25)м. в которой располагалась емкость с водой (0,24×0,3×0,1)м. Использовались два варианта условий работы установки: 1 - емкость размещается

в морозильной камере с момента запуска установки; 2 – емкость с водой, помещается в морозильную камеру после выхода установки на стационар. Температуры измерялись в ключевых узлах установки и в объеме воды при помощи 6 термопар.

На рисунке 2 представлены графические зависимости температуры воды от времени, в случае, когда емкость располагалась в морозильной камере при запуске.

На рисунках 3 и 4 приведены типичные зависимости для первой и второй термопар при двух условий работы установки.

Проводя анализ полученных значений температур для различных режимов работы установки можно сделать вывод о том, что конвективные течения, возникающие в исследуемом образце, оказывают влияние на поле температур замораживаемого жидкого продукта. Так же, следует отметить, что различные заданные условия работы не значительно влияют на время протекания фазового перехода, так как при более экономичном режиме, в случае, когда емкость располагалась в морозильной камере при запуске, вода замораживалась быстрее. При условии размещения емкости в морозильной камере в момент выхода установки на стационарный режим, процесс фазового перехода жидкости осуществлялся быстрее по времени в области нижней границы емкости (рис. 3), это связано с тем, что емкость устанавливалась на охлажденную испарителем подложку, что приводило к интенсификации процесса теплопередачи между жидкостью и камерой.

Проведены исследования по получению температурных зависимостей замораживаемой жидкости в морозильной камере при различных условиях работы холодильной установки. Выявлено, что режимы охлаждения не оказывают значительного влияния как на общую работу установки, так и на скорость заморозки продукта.

Работа выполнена в рамках НИР Госзадания «Наука» (Шифр федеральной целевой научно-технической программы 7.3073.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Н.Н. Теоретические аспекты энергосбережения и повышения энергетической эффективности промышленных предприятий // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Экономика. – 2013. – 29-36с.

2. Красношлыков А.С., Цветков Г.В., Максимов В.И. Моделирование теплообменных процессов в холодильной камере с применением программного пакета COMSOL MULTTIPHYSICS// Материалы I международного молодежного форума «Интеллектуальные энергосистемы». – Томск, 2013. – Т. 1. – С. 279–283.

3. Кузнецов Г.В., Максимов В.И., Шеремет М.А. Естественная конвекция в замкнутом параллелепипеде при наличии локального источника энергии // Прикладная механика и техническая физика. – 20 13. – Т. 541. – № 4 (320). – С. 86–95.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СОСТАРЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ CoNiGa

И.В. Кретинина
Научные руководители: вед.н.с., д.ф-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф-м.н. Ю.И.Чумляков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: irbas@sibmail.com

ORIENTATION DEPENDENCE OF SHAPE MEMORY EFFECT IN CoNiGa AGED SINGLE CRYSTALS

I.V. Kretinina
Scientific Supervisors: leading scientist., Dr. I.V. Kireeva, Prof., Dr. Yu.I. Chumlyakov
National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: irbas@sibmail.com

The influence of nanometric γ'- phase particles on the values of shape memory effect $\varepsilon_{ЭПФ}$ and thermal hysteresis $\Delta T\sigma$ in [001], [011] single crystals alloy $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ (at. %) with B2-$L1_0$ thermoelastic martensitic transformation under compression deformation are investigated. It is shown that, precipitation of nanometric γ'-phase particles leads to a decrease the onset temperature of martensitic transformation M_s on 175K, value $\varepsilon_{ЭПФ}$ in 1,5 times and growth $\Delta T\sigma$ in 2-4 times compared with monophase crystals. In the [011] crystals, in which the detwinning deformation ε_{detw} $L1_0$–martensite isn't equal zero, $\Delta T\sigma$ is larger in 1,5 times than in the [001] orientation where $\varepsilon_{detw}=0$.

Известно, что выделение частиц оказывает влияние не только на уровень напряжений высокотемпературной фазы, но и на тонкую структуру мартенсита и характер развития мартенситного превращения (МП) под нагрузкой, так как частицы, с одной стороны, могут затруднять процессы раздвойникования, а, с другой стороны, являться источниками неориентированного мартенсита [1-3].

В сплавах CoNiGa, испытывающих термоупругие *B*2-$L1_0$ МП, за счет термической обработки можно выделить наноразмерные дисперсные частицы γ'-фазы, которые сами не испытывают МП, но приводят к изменению тонкой структуры $L1_0$ – мартенсита [2, 3]. Такое изменение структуры $L1_0$ – мартенсита может оказать существенное влияние на величину превращения, термический и механический гистерезисы в экспериментах по изучению эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности [1].

Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния наноразмерных частиц γ'-фазы на развитие под нагрузкой термоупругих *B*2-$L1_0$ обратимых МП, на величину ЭПФ $\varepsilon_{ЭПФ}$, и на термический гистерезис $\Delta T\sigma$ в [001] и [011] монокристаллах сплава $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ (ат.%) при деформации сжатием.

Для выделения наноразмерных частиц γ'-фазы выбрали старение при температуре 623 К в течение 0,25 часа. Показано, что в [001] и [011] кристаллах при старении в свободном состоянии формируется 4 варианта частиц γ'-фазы [2]. Вклад раздвойникования ε_{detw} в деформацию решетки ε_0 при *B*2-$L1_0$ МП в кристаллах [001] равен нулю и $\varepsilon_0=\varepsilon_{CVP}=4,5\%$. В кристаллах [011] раздвойникование имеет место и связанная с ним деформация $\varepsilon_{detw}=2,2\%$, тогда $\varepsilon_0=\varepsilon_{CVP}+\varepsilon_{detw}=2,3\%+2,2\%=4,5\%$ [4]. Такой выбор

ориентаций позволит проследить не только влияние наноразмерных частиц γ'-фазы, но и раздвойникования на величины $\varepsilon_{ЭПФ}$ и $\Delta T\sigma$.

На рис.1 представлены результаты исследования ЭПФ при охлаждении/нагреве при различном уровне внешних приложенных напряжений $\sigma_{внеш}$ от 10 МПа до 112 МПа для однофазных кристаллов. Такие эксперименты позволяют определить не только деформацию превращения $\varepsilon_{ЭПФ}$ в зависимости от внешних приложенных напряжений $\sigma_{внеш}$, но и температуры B2-$L1_0$ МП и величину ΔT^{σ}.

Из рис.1 видно, что в однофазных кристаллах обеих ориентаций деформация превращения $\varepsilon_{ЭПФ}$ реализуется при минимальных напряжениях при $\sigma_{внеш}$=10 МПа. Следовательно, этих напряжений оказывается достаточно для разрушения самоаккомадирующей структуры $L1_0$–мартенсита. Видно, что при этом $\varepsilon_{ЭПФ}^{[001]}$=3,4%>$\varepsilon_{ЭПФ}^{[011]}$=3,0% и эти значения близки к теоретически рассчитанным значениям деформации решетки ε_0 для кристаллов соответствующих ориентаций при B2-$L1_0$ МП [4]. Значит при развитии МП под $\sigma_{внеш}$=10 МПа в обеих ориентациях происходит рост ориентированного варианта $L1_0$–мартенсита и в [011] кристаллах ориентированный вариант $L1_0$–мартенсита не содержит двойников [4]. При $\sigma_{внеш}$=40 МПа достигается максимальная величина обратимой деформации и $\varepsilon_{ЭПФ}^{[001]}$=4,1%, а $\varepsilon_{ЭПФ}^{[011]}$=3,4%. С ростом $\sigma_{внеш}$ величины $\varepsilon_{ЭПФ}$ практически не изменяются.

Температуры M_s, определенные при минимальных напряжениях $\sigma_{внеш}$=10 МПа для обеих ориентаций совпадают: M_s=267 К(±2К). С увеличением уровня приложенных напряжений в однофазных [001] и [011] кристаллах наблюдается рост температуры M_s и величины $\alpha=d\sigma_{внеш}/dT$ оказываются близкими: $\alpha^{[001]}$=1,27 МПа/К, $\alpha^{[011]}$=1,44 МПа/К, при этом отношения $\alpha^{[011]}/\alpha^{[001]}=\varepsilon_{ЭПФ}^{[001]}/\varepsilon_{ЭПФ}^{[011]}$, что находится в соответствие с соотношением Клапейрона-Клаузиуса: $d\sigma/dT=-\Delta H/\varepsilon_0 T_0$. Величина $\Delta T^{\sigma}=A_f-M_s$ в [001] ориентации в интервале $\sigma_{внеш}$=10 – 30 МПа уменьшается от ΔT^{σ}=22К до ΔT^{σ}=14К, затем остается постоянной. В [011] кристаллах, напротив, ΔT^{σ} при $\sigma_{внеш}$=10 – 30 МПа увеличивается от ΔT^{σ}=50К до ΔT^{σ}=58К, и затем с ростом $\sigma_{внеш}$ также не изменяется. Видно, что $\Delta T^{\sigma}_{[011]} > \Delta T^{\sigma}_{[011]}$ в 2,5 раза (рис.1). Следовательно, в [011] кристаллах процесс раздвойникования $L1_0$–мартенсита под нагрузкой $\varepsilon_{detw} \neq 0$ приводит к увеличению рассеяния энергии в отличие от [001] кристаллов, где ε_{detw}=0.

На рис.2 представлены результаты исследования ЭПФ при охлаждении/нагреве при различном уровне приложенных напряжений $\sigma_{внеш}$ от 10 МПа до 300 МПа для [001] и [011] кристаллов, состаренных в свободном состоянии. При выделении наноразмерных частиц γ'-фазы при старении при T=623К, 0,25ч деформация превращения $\varepsilon_{ЭПФ}$ также реализуется при минимальных напряжениях: в [001] кристаллах при $\sigma_{внеш}$=10МПа, а в [011] при $\sigma_{внеш}$=30 МПа. При этом $\varepsilon_{ЭПФ}^{[001]}>\varepsilon_{ЭПФ}^{[011]}$ и величина $\varepsilon_{ЭПФ}$ в обеих ориентациях оказывается меньше в 1,5–2 раза по сравнению с однофазным состоянием. Уменьшение величины $\varepsilon_{ЭПФ}$ может быть связано с тремя факторами: 1) уменьшением объема материала, испытывающего МП в результате выделения частиц; 2) влиянием частиц на процессы раздвойникования под напряжением и 3) влиянием частиц на зарождение мартенсита под $\sigma_{внеш}$ [3].

Видно, что выделение частиц γ'-фазы сопровождается понижением температуры M_s на 175К(±2К) и возрастанием величины ΔT^{σ} в 4 и 2 раза для [001] и [011] кристаллов, соответственно, по сравнению с однофазным состоянием (рис.1,2). Следовательно, частицы создают значительное сопротивление движению межфазных и двойниковых границ. С ростом уровня напряжений $\sigma_{внеш}$>10МПа M_s возрастает и $\alpha^{[001]}=d\sigma_{внеш}/dT$=0,86 МПа/К, $\alpha^{[011]}$=1,07 МПа/К, что в 1,5 раза меньше, чем для однофазных кристаллов. Тогда как ΔT^{σ}, напротив с ростом $\sigma_{внеш}$ уменьшается. Можно полагать, что при высоких $\sigma_{внеш}$ происходит

изменение механизма взаимодействия частиц с мартенситом, при котором рассеяние энергии при МП под нагрузкой уменьшается. В [011] кристаллах ΔT^{σ} больше, чем в [001] кристаллах и с ростом $\sigma_{внеш}$ уменьшается медленнее. Следовательно, различие в термическом гистерезисе с ростом $\sigma_{внеш}$ связано с вкладом раздвойникования в рассеяние энергии в [011] кристаллах при развитии МП под нагрузкой.

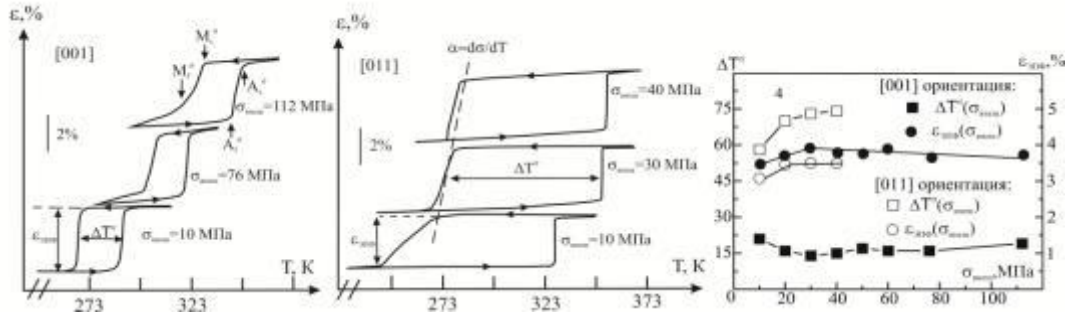


Рис.1. Кривые зависимости величины эффекта памяти формы $\varepsilon_{ЭПФ}$ и термического гистерезиса ΔT^{σ} от уровня приложенных напряжений $\sigma_{внеш}$ для однофазных [001] и [011] монокристаллов сплава $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ при деформации сжатием

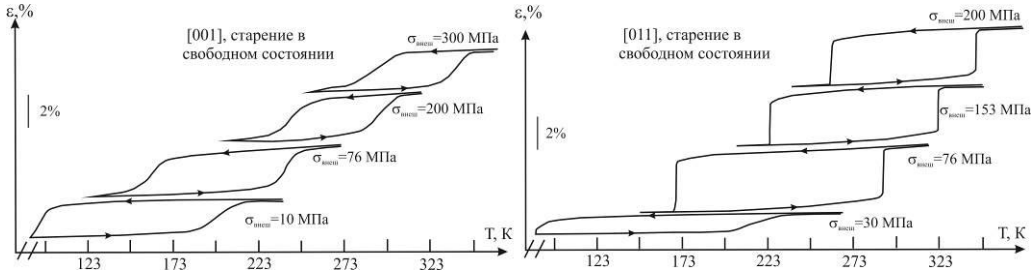


Рис.2. Кривые зависимости величины эффекта памяти формы $\varepsilon_{ЭПФ}$ и термического гистерезиса ΔT^{σ} от уровня приложенных напряжений $\sigma_{внеш}$ для состаренных при T=623K, 0,25 часа в свободном состоянии [001] и [011] монокристаллов сплава $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ при деформации сжатием

Итак выделение наноразмерных частиц γ '– фазы в монокристаллах сплава $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ (ат.%) при старении в свободном состоянии приводит к понижению температуры M_s, уменьшению величина $\varepsilon_{ЭПФ}$, росту термического $\Delta T\sigma$ гистерезиса по сравнению с однофазными кристаллами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-08-98036_Сибирь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 436 с.

2. Kireeva I.V., Pons J., Picornell C., Chumlyakov Yu.I., Cesari E., Kretinina I.V. Influence of γ' nanometric particles on martensitic transformation and twining structure L10 martensite in Co-Ni-Ga ferromagnetic shape memory single crystals // Intermetallics. – 2013. – V. 35. – P. 60–66.

3. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах, содержащих дисперсные частицы // Изв. ВУЗов. Физика. – 2011. – № 8. –С. 96–108.

4. Dadda J., Maier H.J., Niklasch D., Karaman I., Karaca H.E., Chumlyakov Y.I. Pseudoelasticity and cyclic stability in Co49Ni21Ga30 shape memory alloy single crystals at ambient temperature // Physical metallurgy and materials science. – 2008. – V. 39. – №9. – P. 2026–2039.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ВОДНЫЙ РАСТВОР ПАРАЦЕТАМОЛА

В. Л. Кудрявцева, Н. С. Ермоленко
Научный руководитель: м.н.с. Д. Ю. Колоколов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина 30, 634050
E-mail: kudruavtseva.valeriya93@gmail.com

THE INVESTIGATION OF EFFECT OF PULSED ELECTRON BEAM ON PARACETAMOL CONCENTRATION IN AQUEOUS SOLUTION BY

V.L. Kudryavtseva, N. S. Ermolenko
Scientific Supervisor: D. Yu. Kolokolov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kudruavtseva.valeriya93@gmail.com

In this paper describes the methods for removing paracetamol from aqueous solution and presents the results of preliminary experimental studies of the degradation paracetamol in aqueous solution by pulsed electron beam.

В настоящее время всё больший интерес вызывают исследования химии окружающей среды, в которых наиболее важной проблемой является возникновение и дальнейшая судьба фармацевтических активных соединений - ксенобиотиков в водной среде. По данным исследований [1] в поверхностных водах множества стран содержатся такие препараты, как анальгетики, антибиотики, противоэпилептические средства, липидные регуляторы и др.

Особую актуальность приобретает вопрос предотвращения попадания ксенобиотиков в окружающую среду, за счёт их удаления с помощью различных методов и технических решений.

Одним из перспективных методов очистки сточных вод от ксенобиотиков является метод, основанный на воздействии импульсного электронного пучка. Так же в ходе данной работы были рассмотрены и другие перспективные методы уменьшения концентрации парацетамола в водных растворах, а именно – сонолиз, озонирование и обработка УФ излучением. В качестве исследуемого вещества был выбран парацетамол, так как данный препарат имеет широкое распространение и доступность.

При озонировании воде из-за нестабильности молекулы озона происходит распад молекулы трехатомной аллотропной формы кислорода на простой двухатомный кислород и свободный активный атом. В стремлении создать равновесные стабильные связи, атом кислорода агрессивно стремится присоединиться к любым инородным соединениям в воде, за счет чего разрушает белковые формы микроорганизмов, бактерий и вирусов, окисляет соединения вызывающие неприятный цвет и запах воды, разлагает жиры и очищает воду от примесей. По данным [2], при озонировании водного раствора парацетамола с исходной концентрацией 18 мг/л, было достигнуто полное его удаление, а также определены побочные и промежуточные продукты: перекись водорода, глиоксалевая, щавелевая и муравьинная кислоты.

Сонохимическое разрушение загрязняющих веществ в водной фазе происходит в результате повышения локальных температур вследствие взрыва кавитационных пузырьков до 5000 К. Известно, что уже при 2000 К около 0,01 % молекул H_2O внутри пузырька диссоциируют на водородные H и гидроксильные OH свободные радикалы. OH радикалы находятся в возбужденном состоянии, характеризующимся одноэлектронным дефицитом, следовательно, являются крайне неустойчивыми. Из-за их нестабильности они стремятся прореагировать с любыми инородными загрязнителями в воде и расщепить их, как правило, они окисляют любые органические и неорганические примеси в воде с образованием углекислого газа, воды и солей в качестве продуктов реакции. По данным [3] при обработке водного раствора вышеописанным методом концентрация парацетамола снижается при определенных условиях вплоть до 95 %. Также в литературе описаны дополнительные эксперименты обработки водного раствора парацетамола ультразвуком в сочетании с окислителем, таким как H_2O_2, что при определенных концентрациях перекиси, повышает эффективность процесса.

Суть ультрафиолетового облучения воды состоит в том, что фотоны УФ излучения поглощаются молекулами воды, вследствие чего вода распадается на высокореактивный гидроксильный радикал OH, который является одним из сильнейших окислителей и атом водорода. Добавление перекиси водорода H_2O_2 способствует образованию еще большего количества гидроксильных радикалов, которые, как описано выше, взаимодействуют с загрязнителями. По данным [2] при обработке водного раствора парацетамола с исходной концентрацией 18 мг/л, концентрацией перекиси водорода 90 и 100 мг/л лампой мощностью 17 Вт и длиной волны 254 нм в диапазоне pH раствора от 2.0 до 7.0 было достигнуто полное удаление парацетамола. Однако были образованы промежуточные продукты: гидроксинон, дикарбоновая кислота и 2-гидрокси-4-N-ацетил-аминофенол.

При воздействии ионизирующих излучений на воду, происходит радиолиз воды, в результате чего, так же как и при озонировании и сонолизе, образуются радикалы H и OH, воздействующие на примеси.

В ходе данной работы была проведена серия экспериментов с целью исследование процессов снижения концентрации парацетамола в водном растворе инициированных воздействием импульсным электронным пучком.

В данной работе генератором импульсного электронного пучка выступал импульсно-частотный сильноточный электронный ускоритель «Астра – М». Параметры ускорителя были следующими: ускоряющее напряжение от 450 до 470 кВ, ток пучка до 1,2 кА, длительность импульса напряжения (по основанию) порядка 300 нс, энергия электронного пучка за импульс до 20 Дж, частота следования импульсов до 50 имп/с.

Обработка раствора парацетамола производилась в кювете в стационарном режиме. Определение концентрации парацетамола в водном растворе производилось фотометрическим методом с использованием КФК-2 по методике [4].

Эксперимент был проведен следующим образом. Раствор парацетамола наливали в кювету диаметром 90 мм с концентрацией парацетамола 20 и 10 мг/л. Затем, располагали кювету перед выходным окном ускорителя, и производили обработку электронным пучком. Для разных исходных концентраций парацетамола были проведены серии экспериментов с изменением поглощённой дозы.

На рисунке 1 представлены результаты облучения водного раствора парацетамола с исходной концентрацией 20 мг/л и 10мг/л.

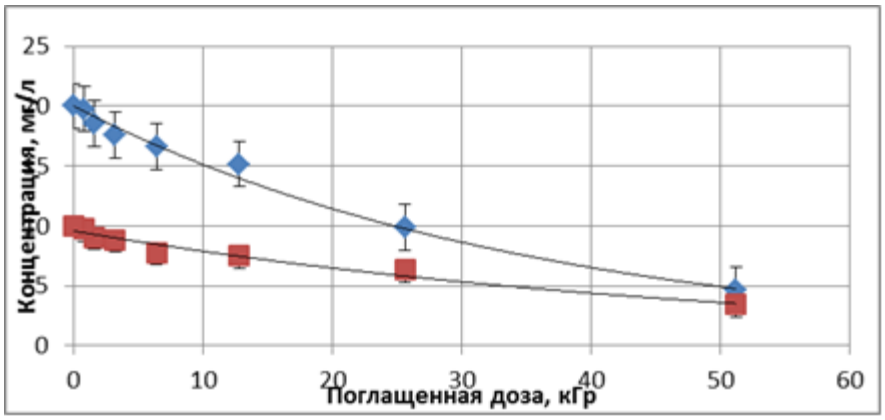


Рис. 1. График концентрации водного раствора парацетамола при исходных концентрациях 10 и 20 мг/л в зависимости от поглощённой дозы

Из графиков, представленных на рисунке 1, видно, что при обработке электронным пучком водного раствора парацетамола с концентрацией 20 мг/л при поглощённой дозе 51,2 кГр наблюдается снижение концентрации на 76,5 % вплоть до 4,7 мг/л, а при обработке электронным пучком водного раствора парацетамола с концентрацией 10 мг/л наблюдается снижение концентрации парацетамола на 66 % – до 3,4 мг/л.

В заключении необходимо отметить, что в ходе выполнения работы были установлены зависимости концентрации парацетамола в водном растворе в зависимости от поглощённой дозы при разных исходных концентрациях. На основании полученных результатов, можно сделать следующий вывод, что при повышении поглощенной дозы наблюдается снижение концентрации парацетамола по экспоненциальному закону. В дальнейшем планируется провести серию экспериментов по уменьшению концентрации парацетамола в водном растворе с использованием вышеописанных методов, а так же их комбинации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomas Heberer. – Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. – Toxicology Letters 131 (2002). – 5–17 p.

2. Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Raffaele Marotta, Davide Vogna. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H 2O2/UV system. – Water Research 37 (2003). – 993–1004 p.

3. Quesada-Pecate Isariebel, Julcour-Lebigue Carine, Juregui-Haza Ulises-Javier, Wilhelm Anne-Marie, Delmas Henri. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. – Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009). – 610–616 p.

4. МУК 4.1.0.272 - 4.1.0.340 - 96 // Выпуск 31, Минздрав России, Москва, 1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЯДЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДРЕНАЖНОЙ СИСТЕМЫ В ЛЕЧЕНИИ ГЛАУКОМЫ

М.Е. Кузнецова, В.В. Сохорева
Научный руководитель: с.н.с. В.В. Сохорева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, стр.4, 2а, 634050
E-mail: mek4@tpu.ru

THE RESEARCH CHARACTERISTICS OF NUCLEAR TRACK MEMBRANES FOR CREATION DRAINAGE SYSTEM IN THE GLAUKOMA THERAPY

M.E.Kuznetsova, V.V.Sokhoreva
Scientific Supervisor: V.V.Sochoreva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 4, 2a, 634050
E-mail: mek4@tpu.ru

In this article has been researched possibility of using nuclear track membrane for fluid transport in the implementation and maintenance of the cornea weakly dehydrated state

Введение Наноматериалы имеют уникальные свойства, которые определяются особенностями взаимодействия наночастиц. Они используются в химии, микроэлектронике, физике и медицине. В том числе они могут быть использованы в качестве дренажного устройства при лечении глаукомы.[1] Глаукома – это тяжелое заболевание глаз, которое сопровождается повышенным внутриглазным давлением (ВГД). Важную роль в поддержании определенного уровня ВГД играет внутриглазная жидкость (ВГЖ), которая регулирует обмен веществ во внутриглазных структурах.[2] Восстановить отток ВГЖ можно с помощью хирургической операции с внедрением эксплантодренажа изготовленной из ядерной трековой мембраны (ТМ). Поверхность мембран и пор в классических ТМ обладают гидрофобными свойствами, т.е. имеют плохую смачиваемость. Для использования ТМ в качестве дренажного устройства необходимо предать поверхности мембраны гидрофильные свойства. В настоящей работе рассматривалась технология формирования пор в классической трековой мембране и модификация ее поверхности.

Экспериментальная часть Получение ТМ основано на облучении полимера высокоэнергетичными тяжелыми ионами, которые создают узкие латентные треки на всю толщину облучаемого материала. Латентные треки - это дефектная разупорядоченная зона с диаметром 5-12 нм. Затем производится селективное травление, которое позволяет удалить дефектные зоны и получить материал с нанопорами. Плотность нанопор находится в пределах 10^6-10^9 $см^{-2}$.

В данной работе в качестве исходного материала для создания ТМ использовалась полимерная пленка полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10-12 мкм. Пленка ПЭТФ облучалась пучком ионов ^{40}Ar с максимальнбой энергией 41 МэВ. Ускоренный пучок ионов аргона выводится из камеры с помощью электростатического дефлектора и направлялся в канал, в котором находились система для равномерной развертки ионного пучка и камера облучения пленки. Для развертки пучка в горизонтальном

направлении была разработана и реализована оригинальная схема с электростатической разверткой пучка в горизонтальном направлении. Пучок аргона после прохождения через систему развертки поступал в вакуумную камеру, где производилось облучение пленки. Энергия ускоренных ионов измерялась перед облучением пленки с высокой точностью при помощи метода регистрации обратно рассеянных ионов (РОР), что позволило не только идентифицировать ускоряемые ионы по массе, но и очень точно определить энергию налетающих ионов. Распределение интенсивности пучка по пленке контролировалось путем измерения тока на ламелях, расположенных за пленкой по всей ширине. Ионы, проходя сквозь пленку, создают область с высокой плотностью ионизации – трек иона. [1]

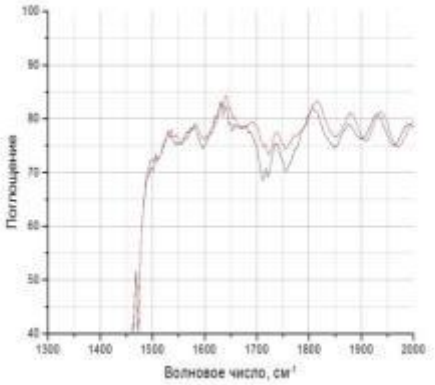


Рис.1. ИК спектр поглащения ПЭТФ для исходного (I) и облученного образцов (II).

После облучения ПЭТФ были измерены ИК спектры исходного и облученного образцов. На Рис.1. представлены Ик спектры поглощения ПЭТФ.

Из рисунка видно, что спектр облученного образца отличается от исходного. ИК спектры указывают на то, что внешнее воздействие не приводит к полному разрушению молекулярной цепи полиэтилентерефталата. Но существуют основания предполагать, что на молекулярном уровне происходят изменения, т.е. образуются радикалы, которые способствуют перекрещиванию макромолекул или формированию продуктов из более коротких цепей [3].

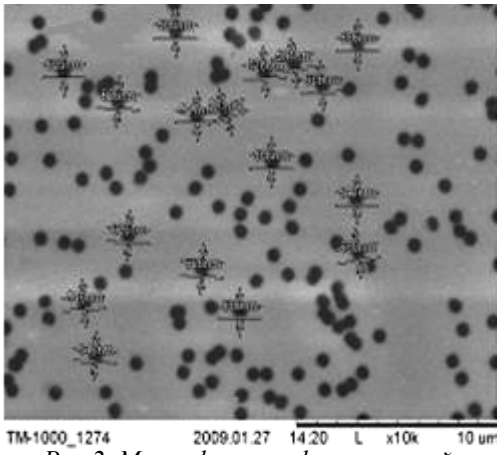


Рис.2. Микрофотография трековой мембраны.

Травление ТМ осуществлялось в растворе NaOH при температуре 72-82 ^{o}C. Соотношение скоростей травления трека и основа V_t/V_b ,было не менее 100. Плотность и размеры пор контролировались с помощью растрового электронного микроскопа (Рис.2.) [1].

Методом растекающейся капли были проведены измерения краевого угла смачиваемости Θ поверхности трековой мембраны сразу после травления в NaOH и через 10 часов нахождения мембраны на воздухе. В Таблице 1 представлены результаты измерения угла Θ смачиваемости ТМ без дополнительной обработки. Измерения проводились при комнатной температуре.

Таблица 1. Результаты измерения угла Θ для ТМ до обработки плазмой

Плотность пор в ТМ, Пор/см^2	Θ Сразу после травления в NaOH	Θ Через 10 часов (атмосфера)
1,2 x 106	77,2	78,2
7,25 x 108	76,1	76,9

Для придания поверхности мембраны гидрофильных свойств, проводилась обработка её поверхности плазмой объемного самостоятельного разряда. Максимальное напряжение на плазме разряда 20-22 кВ. Плотность энергии в разряде ~ $6\cdot10^{-4}$ Дж/см^2 в импульсе. Частота следования импульсов - 10^3 с$^{-1}$. Образцы размером 6х6 см крепились в специальном устройстве, которое вращалось, таким образом, что воздействию одинаково подвергались обе поверхности мембраны. Результаты измерения Θ представлены

в Таблице 2. После обработки поверхности, образцы ТМ помещались в пластиковые пакеты и через сутки были проведены измерения Θ на этих же образцах. Угол Θ смачиваемости не изменился по сравнению с результатами, представленными в Таблице 2.

Таблица 2. Результаты измерения угла Θ для ТМ после обработки плазмой

Плотность пор ТМ,пор/ см^2	Θ Сторона а) до обработки плазмой	Θ Сторона б) до обработки плазмой	Θ Сторона а) после обработки плазмой	Θ Сторона б) после обработки плазмой
1,2 x 10^6	78,2	77,6	42,8	41,6
7,25 x 10^8	76,9	77,1	40.0	40,1

Выводы Таким образом, в ходе выполнения работы было установлено с помощью метода ИК спектроскопии, что при облучении ПЭТФ происходят изменения структуры на макроуровне (образуются радикалы). Затем было совершено травление облученного материала в NaOH, что привело к образованию сквозных треков.

С помощью метода растекающейся капли был измерен краевой угол смачивания материала до обработки в плазме объемного самостоятельного разряда и после. После тщательного анализа данных было выяснено, что краевой угол смачивания поверхности ТМ после обработки в плазме стал меньше, чем в исходном образце из чего следует, что поверхность ТМ стала гидрофильной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.М. Головков, В.В. Сохорева// Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 10/2. – С. 259–261.

2. Клиника профессора СТОЛЯРЕНКО. Глаукома [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.glaukoma.info

3. Л.Н. Игнатьева, В.М. Бузник. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008. – т. LII. – № 3.

ТЕРМОУПРУГИЕ γ-α' МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА FeNiCoAlNb

О.А. Куц

Научные руководители: вед. н. с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: bolga@sibmail.com

THERMOELASTIC γ-α' MARTENSITIC TRANSFORMATION WITH SHAPE MEMORY EFFECT AND SUPERELASTICITY IN SINGLE CRYSTALS OF FeNiCoAlNb ALLOY

O.A. Kuts

Scientific Supervisors: leading researcher, Dr. I.V. Kireeva, professor, Dr. U.I. Chumlaykov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Str.36, 634050

E-mail: bolga@sibmail.com

On [001] single crystals of FeNiCoAlNb alloy dependence of value of shape memory effect and superelasticity from test temperature T, applied stress σ at tension/compression are investigated. It is shown, that at tension the temperature range of superelasticity ΔT_{SE} = 204 K and at compression ΔT_{SE} =73 K. It is established, that value of superelasticity and shape memory effect depends on tension/compression: $\varepsilon_{ten} < \varepsilon_{com}$. At compression value of recovery transformation strain is equal lattice deformation ε_0= 14,8 % for [001] single crystals at γ-α′ martensitic transformation.

В настоящее время возрос научный и практический интерес к ферромагнитным сплавам на основе железа с термоупругим *γ-α′* мартенситным превращением (МП), благодаря их функциональным свойствам – эффекту памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ), высокой прочности, хорошей пластичности и низкой стоимости по сравнению с хорошо известными сплавами на основе TiNi [1-3]. В поликристаллах сплава FeNiCoAlTaB с острой текстурой {035}<100> при деформации растяжением обнаружены аномально большие значения СЭ до 13% [3]. Однако на монокристаллах с осью растяжения [001] сплава FeNiCoAlTa и поликристаллах сплава FeNiCoAlNbB с текстурой {111}<110>, {112}<110> такое большое значение величины СЭ не достигается, что связано с ограничением пластичности монокристаллов из-за наличия в них частиц TaC и затруднением образования текстуры {035}<100> в поликристаллах сплава FeNiCoAlNbB [1, 2].

В настоящей работе представлены результаты исследования развития термоупругих γ-α′ – МП (*γ* - ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка, α′- ОЦТ – тетрагональная объемноцентрированная решетка) под нагрузкой в монокристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11,5Al-2,5Nb (ат. %), ориентированных вдоль [001] направления при деформации растяжением и сжатием. Необходимость таких исследований связана с тем, что монокристаллы дают уникальную возможность путем выбора ориентации оси кристалла, способа деформации растяжения/сжатия и размера частиц установить максимальную величину ЭПФ и СЭ. Для исследования были выбраны монокристаллы [001] ориентации, характеризующиеся максимальной величиной деформации решетки ε_0: при растяжении $\varepsilon_0^{[001]}$=8,7%, а при

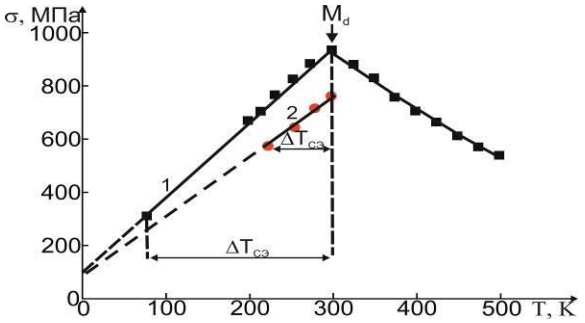


Рис. 1. Температурная зависимость напряжений $\sigma_{0,1}$ для [001] монокристаллов сплава FeNiCoAlNb, состаренных при T = 973 К, 3 ч в зависимости от способа деформации: 1)растяжение; 2)сжатие

сжатии $\varepsilon_0^{[001]}$=14,8% для γ-α′ -МП [3]. Монокристаллы сплава Fe-28Ni-17Co-11,5Al-2,5Nb (ат. %) выращивали методом Бриджмена в атмосфере гелия в тиглях из окиси магния. Старение проводили при T=973К, 3 ч. с последующей закалкой в воду.

На рис. 1 представлены результаты исследований температурной зависимости осевых напряжений $\sigma_{0,1}$ для [001] монокристаллов сплава FeNiCoAlNb в зависимости от способа деформации растяжения/сжатия. Видно, что зависимость $\sigma_{0,1}$ при растяжении (кривая 1) в температурном интервале 77–550 К имеет две стадии, характерных для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой. На первой стадии при 77 К < T < M_d (M_d – температура, при которой напряжения образования мартенсита под нагрузкой равны напряжениям течения высокотемпературной фазы) происходит увеличение $\sigma_{0,1}$ с ростом температуры, которое описывается соотношением Клапейрона – Клаузиуса [1]:

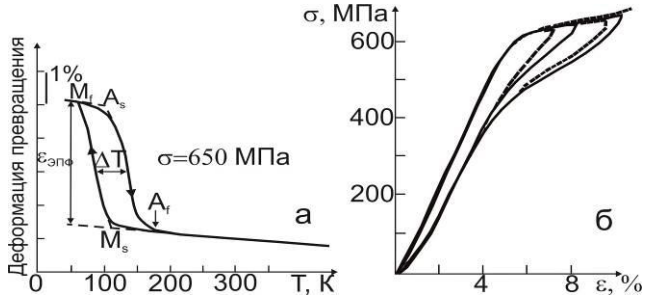


Рис. 2. Исследование в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К 3 часа, при деформации растяжением а)величины эффекта памяти формы $\varepsilon_{ЭПФ}$ под растягивающей постоянной нагрузкой σ = 650 МПа б) сверхэластичности при циклировании при T=227 K

$$\frac{d\sigma_{0.1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} \qquad (1)$$

Здесь ΔH – изменение энтальпии при γ-α " МП; ε_0 – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 – температура химического равновесия γ- и α'-фаз. На первой стадии величина $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ = 2,9 МПа/К. При $T > M_d$ = 288 К наблюдается вторая стадия. На второй стадии зависимость $\sigma_{0,1}$ имеет нормальную температурную зависимость, которая характерна для ГЦК-материалов, то есть при повышении температуры испытания $\sigma_{0,1}$ уменьшаются и величина $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ = 2,1 МПа/К. При деформации сжатием $\sigma_{0,1}$ исследованы в температурном интервале 253 – 300 К. Видно, что с ростом температуры испытания $\sigma_{0,1}$ возрастают и также описываются соотношением (1). При сжатии величина $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ = 2,3 МПа/К и оказывается меньше, чем при растяжении $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ = 2,9 МПа/К, что находится в соответствие с соотношением (1): меньшему значению ε_0=8,7% при растяжении соответствует большее значение α=2,9МПа/К и, наоборот, при сжатии большему значению ε_0=14,8% соответствует меньшее значение α=2,3 МПа/К.

На рис. 2 представлены результаты исследования величины ЭПФ при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей нагрузкой и СЭ. Из рис.2а видно, что в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при T=973 К, 3 часа при постоянной внешней нагрузке σ = 650 МПа реализуется одностадийное γ-α′ МП, которое оказывается обратимым и характеризуется узким температурным гистерезисом $\Delta T = T_2 - T_1$ = 50 К. Величина ЭПФ $\varepsilon_{ЭПФ}$ = 4 %, что в 2 раза меньше теоретически рассчитанной величины деформации решетки ε_0[001]=8,7% [3].

Экспериментально установлено, что старение в течение 3 часов при 973 К приводит к появлению не только ЭПФ, но и СЭ. Температурный интервал СЭ при деформации растяжением равен $\Delta_{TСЭ}$ = 204 К, при этом максимальная температура проявления СЭ T_1 = 281 К и эта температура оказывается близкой к температуре Md (рис.1, кривая 1). Максимальная величина СЭ εСЭ при растяжении, определенная в экспериментах по циклированию, равна 5,1 % (рис. 2б) и также оказывается меньше теоретической величины ε_0.

При деформации сжатием СЭ наблюдается в узком температурном интервале ΔТСЭ = 73 К (рис.1). На рис. 3 представлены «σ-ε» кривые для [001] монокристаллов сплава FeNiCoAlNb при сжатии при температуре испытания Т = 223 К. Видно, что при максимально заданной деформации $\varepsilon_{зад}$=14,5% в экспериментах по циклированию величина СЭ $\varepsilon_{СЭ}$ составляет 8,3 %, а оставшаяся необратимая деформация равная 6,2% исчезает при нагреве образца при *T*>373K. Следовательно, при деформации сжатием в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlNb наблюдается ЭПФ и СЭ. В результате общая обратимая деформация $\varepsilon_{обр} = \varepsilon_{ЭФП} + \varepsilon_{СЭ}$ = 8,3%+6,2% = 14,5% и эта величина оказывается равной величине деформации решетки ε0 = 14,8 % в [001] ориентации при сжатии для *γ-α′* МП [3].

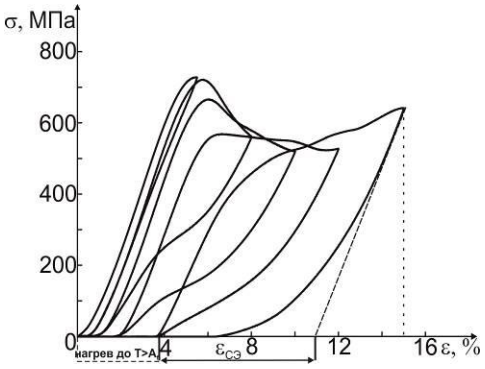


Рис.3. «σ-ε» кривые [001] монокристалла сплава FeNiCoAlNb при деформации сжатием при T=223K

Таким образом, экспериментально установлено, что старение при *T*=973 К, 3 часа приводит к развитию термоупругого γ-α′ МП с ЭПФ и СЭ. Электронно-микроскопические исследования монокристаллов после данной термической обработки показывают, что термоупругий характер γ-α′ МП обусловлен выделением наноразмерных частиц *γ′*- фазы [1]. Величина ЭПФ и СЭ зависит от способа деформации: $\varepsilon_р < \varepsilon_{сж}$. При деформации сжатием величина обратимой деформации равна деформации решетки ε_0 = 14,8 % для [001] монокристаллов при γ-α′ МП.

Работа выполнена при финансовой поддержки грантов РФФИ 12-03-00098-а и 12-08-91331 ННИО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чумляков Ю. И., Киреева И. В., Кретинина И. В., Кейних К. С., Куц О.А., Кириллов В.А., Караман И., Майер Г. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с γ–α′-термоупругими мартенситными превращениями // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 66–74.

2. Omori T., Abe S. , Tanaka Y., Lee D. Y., Ishida K. and Kainuma R. Thermoelastic martensitic transformation and superelastisity in Fe-Ni-Co-Al-Nb-B polycrystalline alloy // Scripta Mater. – 2013. – V. 69. – P. 812-815

3. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelastisity // Science. – 2010. – V. 327. – № 3. – P. 1488–1490.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Ю.Д. Ленивцева, И.Н. Лапин, Е.Н. Больбасов
Научный руководитель: к.ф.-м.н., С.И. Твердохлебов[1]
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: lyd150593@mail.ru

PROPERTIES OF CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS FORMED BY PULSED LASER DEPOSITION

I.D. Lenivtceva, I.N. Lapin, E.N. Bolbasov
Scientific supervisor: As. Prof., Ph.D., S.I. Tverdokhlebov[1]
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: lyd150593@mail.ru

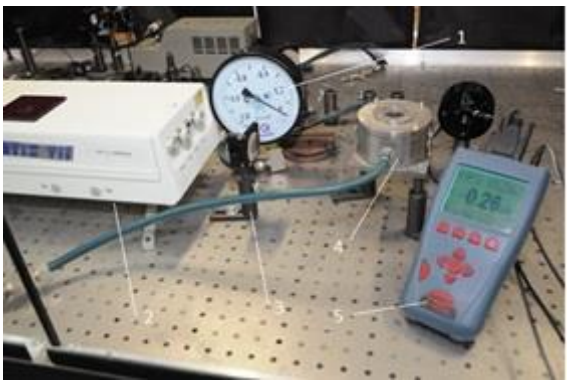
The article investigates the calcium-phosphate coatings formed on the surface of polymer films (a copolymer of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride) by laser ablation. The coatings were formed by using two targets of different composition, morphology was studied by scanning electron microscopy, elemental composition - using energy dispersive analysis

Modern medical technologies allow reconstructing organs in a human's body fully or partly. To make such an operation implants are widely used. Polymers are considered to be perspective for such purposes because their use in implants production allows forming different composite structures.

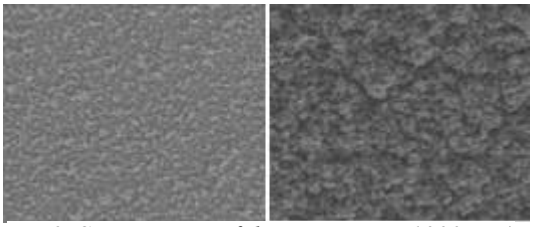
It is required that the surface of an implant should regenerate the organic tissue, to integrate with the organic tissue, to be vivid (rough, porous) and biocompatible. Calcium-phosphates are coated on the surface of an implant in order to improve its bio acceptability with the bone tissue [1].

Laser ablation was chosen as a method of formation of calcium-phosphate coatings on the surface of the polymer. The information on influence of the target's composition on structure and properties of a coating formed by laser ablation provided by available literature sources is not enough. So the aim of this work was the study of influence of the chemical composition of the sputtered target on the morphology and the composition of the formed coatings.

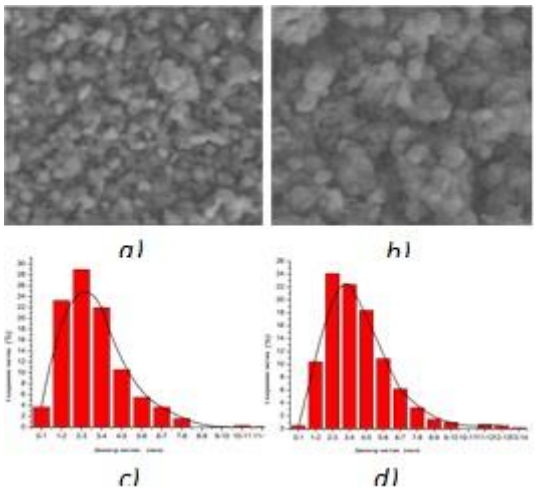
Copolymer tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride (TFE/VDF) was deposited on the 20×20 mm glass plate. Thin polymer 2 %mass coating was formed on one of the sides of the glass plate in the solution of organic dissolvents in %mass: acetone 20, ethyl acetate 20, cyclohexanone 40, butyl acetate 20. The copolymer solution TFE/VDF was formed in hermetic reactor at 50°C with constant mixing it until receiving a transparent homogenous solution. Then the solution was cooled at room temperature and was deposited on the glass plate by airstream atomization. Then the samples were put into a box furnace where the final polymer coating formation was carried in the regimes: heating up to 35°C with the rate 1 grad per minute, holding for 4 hours at 70°C,



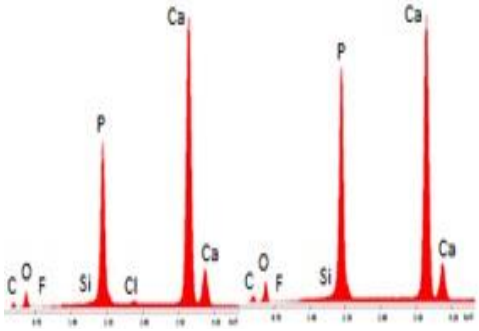
Pic.1. The general view of the experimental set. 1-monometr, 2-laser set, 3-lens, 4-box furnace, 5-power meter



Pic.2. SEM images of the coatings at 1000×, a) target 1, b) target



Pic.3. SEM images of the coatings at 5000× and histograms on linear size distribution a, c) target 1, b, d) target 2



Pic.4. EDS-spectra of the coatings made from a) target 1, b) target 2

heating up to 200°C with the rate 1 grad per minute, holding for 2 hours at 200°C. To modify the obtained materials surface the method of laser ablation was used. The sputtering targets: hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) - target 1 and dibasic calcium-phosphate ($CaHPO_4$) - target 2.

The modification was carried with Lotis TII pulse-periodic laser. The general view of the set is in the pic.1. The laser emits pulses with frequency ν=15 Hz, the duration of an impulse was τ=7 ns, laser wavelength was λ=1.064 mkm, energy of an impulse wass E_0=170 mJ, laser power density was W=2.7 W/cm^2.

The study of the surface morphology and elemental composition of the samples was carried by scanning electron microscopy on ESEM Quanta 400 FEG microscope with in-built EDS-analyzer in a low vacuum regime without using conductor coatings in order to exclude the deformation of coatings morphology

In the pic.2 there are images of the coatings at 1000×. From these images we can see that formed coatings have homogeneous, vivid, granular structure. There are also images at 5000× from scanning electron microscope. Using this images histogram on linear size distribution (grain diameters) was built (pic.3c). From pic.3 it is obvious that the grains distribution graph of the coating formed using hydroxyapatite target has a wide maximum between 2 mkm and 3 mkm which allows to evaluate the average diameter of the grain in the coating is in this interval. The average diameter of the coating formed using dibasic calcium-phosphate target is between 3 mkm and 4 mkm (pic.3d). To sum up, the difference in the average grain sizes of these two coatings is insignificant. Taking into account the SEM images analysis a conclusion that the morphologies of two coatings are similar may be suggested.

EDS-spectra of the coatings are shown in pic.4. Peaks of such chemical elements as C, O, F, Cl in the spectra correspond to polymer layer deposited on the plate. Therefore these peaks have small intensity or they are absent while studying the coating. Peaks of Ca, P

correspond to the calcium-phosphate coating, that's why in the coating zone they have very high intensity. The percentage of chemical elements in the coating according to EDS-analysis is shown in the table 1. EDS-analysis has shown that modification of polymer's surface by laser ablation using different calcium-phosphate targets allows varying elemental composition of a forming coating. Also for both coatings the ratio Ca/P was calculated. They were 2.17 for the coatings from hydroxyapatite and 1.52 for the coatings from dibasic calcium-phosphate which is close to stoichiometric ratio 1.67.

Table 1. Chemical composition of the calcium-phosphate coatings

Target	At, mass%					Ca/P
	Ca	P	C	O	F	-
Target 1	43.91	20.20	12.96	22.67	0	2.17
Target 2	36.11	23.81	16.54	23.14	0.13	1.52

The modification of the polymer layer was carried by laser ablation with the use of two different by composition calcium-phosphate targets. It was shown that the formed coatings have vivid. grained. homogeneous surface and the average diameters are close to each other by value so their morphology differs insignificantly. It was also found out that forming calcium-phosphate coatings by laser ablation with the use of different targets allows varying elemental composition of forming coatings.

REFERENCES

1. Tverdohlebov S.I., Shesterikov E.V., Malchykhina A.I. Features of the formation of calcium-phosphate coatings by RF magnetron sputtering on implants, Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. – 2012. – 320(2). – P. 73–79

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ПОКРЫТИЯ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

Ч. Ле, Д. Н. Краснов
Научный руководитель: ассистент, Д. Н. Краснов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 304060488@qq.com

INVESTIGATION OF HYDROGEN INFLUENCE ON THE TITANIUM NITRIDE COATINGS BY VACUUM ARC DEPOSITION

Z. Le, D.N. Krasnov
Scientific Supervisor: Assistant, D.N. Krasnov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 304060488@qq.com

Generation and investigation of titanium nitride coatings by vacuum arc deposition are considered in this paper. Kinetic curves of hydrogen sorption were obtained for initial and modified titan samples, sorption velocity has been calculated and microhardness has been measured.

Титан, являясь важным конструкционным материалом, подвержен водородной коррозии. Нитрид титана, в свою очередь, применяется в качестве защитного покрытия благодаря своей износостойкости, твердости и химической стабильности. Возникает необходимость в исследовании влияния водорода на такие покрытия, ведь водород является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов (водородная хрупкость), приводящих к разрушению изделий [1].

Метод вакуумно-дугового распыления характеризуется возможностью контролировать поток и энергию ионов, попадающих на подложку, что позволяет наносить тонкие пленки с заданными параметрами, а также проводить ионную очистку поверхности подложки. Известный недостаток данного метода заключается в присутствии микрокапельной фракции в получаемом покрытии [2]. В нашем случае это нивелируется присутствием плазменного фильтра.

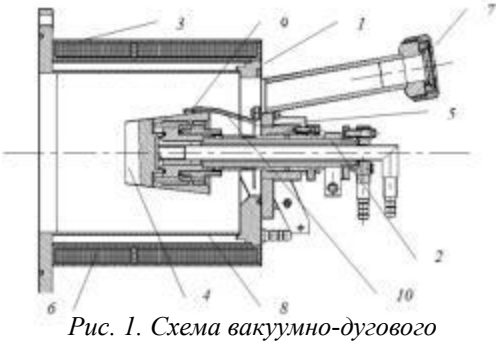


Рис. 1. Схема вакуумно-дугового испарителя: 1 – корпус, 2 – держатель, 3 – защитный кожух, 4 – катод, 5 – экран, 6 – катушки, 7 – смотровое окно, 8 – анод, 9 – токоограничивающий элемент, 10 – поджигающий электрод

В ходе эксперимента было подготовлено 4 образца титанового сплава ВТ1-0 размерами $13 \times 13 \times 1$ мм. Образцы подверглись химическому травлению в 1М растворе H_2SO_4, после чего были механически отшлифованы до шероховатости в 0,12...0,14 мкм. Покрытие наносилось на вакуумной установке для пучковой и плазменной обработки «Радуга-Спектр». По достижению необходимого остаточного давления в камере не более $(2{,}4...2{,}5) \times 10^{-3}$ Па 2 исходных образца дополнительно очищались ионами титана посредством вакуумной дуги в течении 5 мин. Далее, за время t = 30 мин при потенциале смещения U = 150 В и токе дуги I = 110 А производилось напыление нитрида титана сначала на одну сторону, затем – на другую. Система вакуумно-дугового распыления приведена на рис. 1:

После нанесения покрытия на 2 образца, измерялась микротвердость исходных и модифицированных образцов на микротвердомере KB Pruftechnik. Далее все образцы насыщались водородом из газовой фазы при температуре T = 623 K и начальном давлении p = 1550 торр посредством автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller. Уменьшение давления в камере свидетельствует о процессе поглощения водорода и, зная зависимость давления p от времени насыщения t, можно рассчитать скорость сорбции водорода по формуле [3]

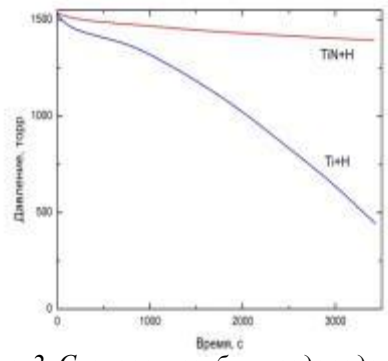


Рис. 2. Скорость сорбции водорода при насыщении из газовой фазы

$$q = \frac{V}{St} \ln \frac{p}{p_0}, \quad (1)$$

где V – объем камеры (175 см^3), S – эффективная площадь образца, t – время насыщения, p и p_0 – конечное и начальное давление соответственно. Также впоследствии была измерена микротвердость всех наводороженных образцов.

На Рис. 2 приведены кинетические кривые давления в камере при наводораживании: Графики приобретают линейный характер начиная с t = 1000 с, следовательно, расчет скорости сорбции q по формуле (1) необходимо вести в интервале t = 1000–3400 с. Скорости сорбции для Ti и TiN составили $q_{Ti} = 54{,}4 \times 10^{-3}$ см^{3}H$_2$/(с·см^2) и $q_{TiN} = 2{,}6 \times 10^{-3}$ см^{3}H$_2$/(с·см^2) соответственно, т.е. нитридное покрытие титана

снижает скорость сорбции водорода более, чем в 20 раз. Такое различие, очевидно, объясняется тем, что нитрид титана имеет значительно меньшие параметры решетки в сравнении с титаном и диффузия водорода оказывается затруднена.

Данные по микротвердости (при нагрузке P = 0,05) исходных образцов и образцов с покрытием представлены в Табл. 1:

Таблица 1. Микротвердость Ti и TiN образцов

Образец	Микротвердость, ГПа
Ti	16,0
Ti+H	22,7
TiN	26,0
TiN+H	28,6

начение микротвердости TiN существенно превосходит аналогичную величину Ti, а также соответствует характерным значениям для пленок нитрида титана (20–40 ГПа) [4]. Из Табл. 1 видно, что твердость наводороженных образцов увеличивается, это косвенно может свидетельствовать о появлении гидридных фаз на поверхности образца. Прирост микротвердости при наводораживании исходных образцов титана в 2.5 раза больше аналогичной величины для модифицированных образцов, что подтверждает данные о скорости сорбции водорода.

Защитное покрытие TiN, создаваемое методом вакуумно-дугового распыления, существенно снижает интенсивность поглощения водорода титановым сплавом Ti ВТ1-0. Скорость сорбции водорода при T = 623 K падает в 20 раз. Микротвердость образцов с нанесенным покрытием составила 26 ГПа, без покрытия – 16 ГПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.

2. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. – 236 с.

3. Глазунов Г.П., Ажажа В.М., Андреев А.А. и др. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1%Nb // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 2. – С. 90–94.

4. Асанов Б.У., Макаров В.П. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением // Вестник КРСГУ. – 2002. – № 2. – С. 51–59.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ВЧФ-ПЛАЗМОТРОНА В СОСТАВЕ ПЛАЗМЕННОГО МОДУЛЯ

Е.С. Ли, Е.Э. Шлотгауэр, О.Д. Подгорная
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Каренгин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: shahmatovaol@tpu.ru

RESEARCH AND OPTIMIZATION OF OPERATING CONDITIONS PLASMA MODULE BASED ON HIGHT FRECUENCE TORCH PLASMATRON

E.S.Li, E.E. Shlotgauer, O.D.Podgornaya
Scientific Supervisor: Associate prof., PhD in Maths & Physics, A.G. Karengin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: shahmatovaol@tpu.ru

This paper focuses on the modes of radio-frequency torch plasmatron and shows the effect of the gas-dynamic airflow quartz discharge chamber for thermal losses from high-frequency torch discharge in the case and the efficiency coefficient of the plasma torch.

В данной работе проведено исследование режимов работы высокочастотного факельного (ВЧФ) плазмотрона в составе плазменного модуля на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01 (колебательная мощность до 60 кВт, рабочая частота 13,56 МГц) и показано влияние входной площади импелера реактора (расхода плазмообразующего газа) на КПД плазмотрона и мощность ВЧФ-разряда.

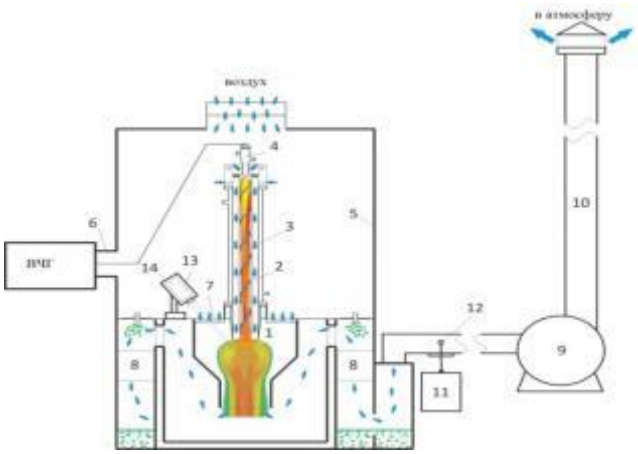


Рис. 1. Схема лабораторного плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01»

На рис. 1 приведена схема плазменного модуля на базе ВЧФ-плазмотрона, генерирующего потоки высокочастотной воздушной плазмы, которая применяется в различных плазмохимических процессах. Плазменный стенд включает: 1 – диспергатор, 2 – ВЧФ-разряд, 3 – ВЧФ-плазмотрон; 4 – медный электрод, 5 – корпус; 6 – коаксиальный вывод; 7 – импеллер реактора; 8 – узел «мокрой» очистки отходящих газов; 9 – вытяжной вентилятор (ВР 12-26, № 4), 10 – воздуховод, 11 – газоанализатор «Quintox» KM 9106, 12 – пробоотборник; 13 – защитный кожух пирометра, 14 – пирометр IPE 140/45.

Для определения расхода плазмообразующего газа через ВЧФ-плазмотрон его узел ввода газа с импеллером (входная площадь – $S_{пг}$ = 25 см^2) был заменен на фторопластовую трубку с равноценной входной площадью (диаметр - 55 мм, длина - 300 мм, площадь – $S_{тр}$ = 24,2 см^2), в нижней части которой через отверстие (диаметр 8 мм) была установлена трубка Пито, закрепленная строго по центру навстречу

потоку воздуха.

Напор набегающего потока определялся с помощью трубки Пито по следующей формуле:

$$\frac{\rho V^2}{2} = P_{\text{п}} - P_{\text{ст}}$$

где $P_{\text{п}}$ – полное давление; $P_{\text{ст}}$ – статическое давление; ρ – плотность воздуха при температуре T; $\frac{\rho V^2}{2}$ – напор, создаваемый набегающим потоком.

Скорость набегающего потока определялась как

$$V = \sqrt{\frac{2 \cdot (P_{\text{п}} - P_{\text{ст}})}{\rho}}$$

Исходя из этого, рассчитывался объёмный расход плазмообразующего газа (воздуха) через ВЧФ-плазмотрон по формуле:

$$Q_{\text{пг}} = S_{\text{тр}} \cdot V_{\text{пг}}$$

где $V_{\text{пг}}$ – скорость плазмообразующего газа через фторпластовую трубку; $S_{\text{тр}}$ – площадь поперечного сечения фторпластовой трубки.

Измерения скорости плазмообразующего газа через ВЧФ-плазматрон в процессе опытов производились при различной входной площади импеллера реактора, которая изменялась путем перекрытия шибером сегментов импеллера.

На рис. 2 показано влияние мощности плазменной струи и входной площади импеллера реактора на установочный КПД плазменного модуля (Рстр/Рпотр). Из анализа представленной зависимости можно сделать вывод, что установочный КПД плазменного модуля достигает максимального значения 54,6% при анодном токе 4 А.

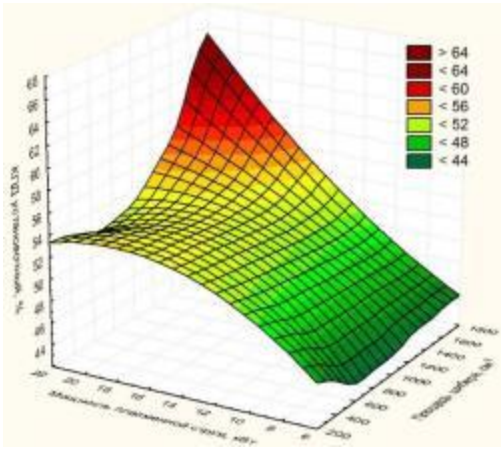
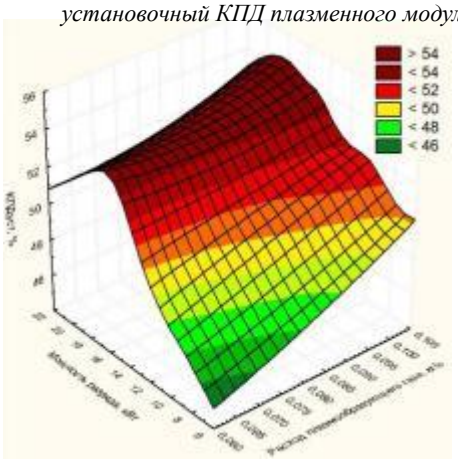
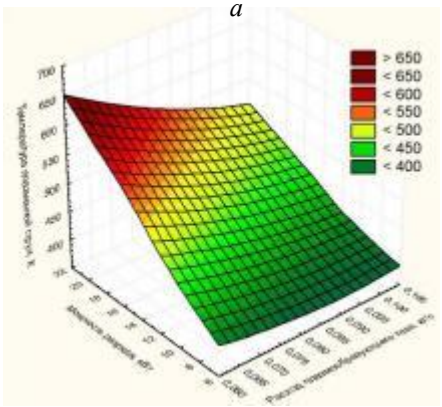


Рис. 2. Влияние мощности плазменной струи и входной площади импеллера реактора на установочный КПД плазменного модуля



а



б

Рис. 3. Зависимость установочного КПД (а) и температуры плазменной струи (б) от мощности ВЧФ-разряда и расхода плазмообразующего газа

На рисунке 3,а представлена зависимость установочного КПД от изменения мощности ВЧФ-разряда и расхода плазмообразующего газа.

Анализ приведенной зависимости позволяет сделать вывод, что КПД имеет пороговое значение при мощности разряда 15,3 кВт и массовом расходе плазмообразующего газа 0,06 кг/с.

На рисунке 3,б изображена зависимость температуры плазменной струи от мощности ВЧФ-разряда и расхода плазмообразующего газа. Данные, представленные на графике, позволяют сделать вывод о том, что рост температуры плазменной струи достигается при увеличении мощности ВЧФ-разряда и снижении расхода плазмообразующего газа. Значение КПД снижается до минимального значения 46,3%

при максимальном уменьшении входной площади импеллера реактора и минимальном токе анода, равном 3 А.

Полученные результаты могут быть использованы для отработки и оптимизации режимов плазменной утилизации различных промышленных отходов, в том числе, отходов замкнутого ядерного топливного цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: «Химия» Ленинградское отделение, 1981. – 104 с.
2. Тихомиров И.А., Власов В.А., Луценко Ю.Ю. Физика и электрофизика высокочастотного факельного разряда и плазмотроны на его основе. – М.: Энергоиздат, 2002. – 195 с.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

А.О. Лязгин, А.Р. Шугуров
Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.В. Панин
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г.Томск, пр. Академический 2/4,634021
E-mail: lyazgin@list.ru

STUDY OF SURFACE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF GOLD BASED COATINGS OBTAINED BY PULSE ELECTRODEPOSITION

A.O. Lyazgin, A.R. Shugurov
Scientific Supervisor: Dr. A.V. Panin
Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii av., 2/4, 634021
E-mail: lyazgin@list.ru

The influence of parameters of pulsed electrodeposition on the surface morphology, mechanical and tribological properties of coatings Au-Ni has been investigated. It has been found that the most smooth, wear-resistant and hard coatings are obtained using a pulse frequency of 20 Hz and a duty cycle of 20%.

Основным методом нанесения покрытий коаксиальных соединителей на основе золота является электролитическое осаждение. Импульсное электроосаждение по сравнению с осаждением при постоянном токе обеспечивает более эффективный контроль процессов зародышеобразования и роста зерен и тем самым позволяет получать покрытия с повышенными эксплуатационными свойствами [1-2]. Однако существует достаточно узкий диапазон изменения параметров импульсного осаждения, в котором можно наносить покрытие с требуемыми характеристиками. Для создания покрытий с заданными свойствами необходимо выявить корреляцию между параметрами импульсного электроосаждения и характеристиками гальванических покрытий Au-Ni.

Гальванические покрытия Au-Ni толщиной 2,5 мкм наносили методом импульсного

электролитического осаждения на подложки из бериллиевой бронзы БрБ2 с промежуточным подслоем NiB толщиной 5 мкм. Основные параметры осаждения гальванических покрытий включают длительность импульса (t_{on}), интервал между импульсами (t_{off}), пиковую плотность тока (I_p), среднюю плотность тока (I_a), частоту импульсов (F) и рабочий цикл (η), которые связаны между собой следующими соотношениями:

$$I_a = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} I_p,$$

$$F = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{и} \quad \eta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \cdot 100\%.$$

Параметры импульсного осаждения покрытий Au-Ni представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры осаждения и характеристики покрытий Au-Ni

№	I_p, мА/см^2	I_a, мА/см^2	F, Гц	t_{on}, мс	t_{off}, мс	η, %	содержание химических элементов, вес.%		R_a, нм	d, нм	H, ГПа	E, ГПа
							Au	Ni				
1	2	1,6	100	8	2	80	99,5	0,5	95	60	1,82	73
2	2	1,0	100	5	5	50	99,1	0,9	100	64	1,93	83
3	2	0,4	100	2	8	20	99,0	1,0	105	60	2,14	72
4	2	1,6	20	40	10	80	99,0	1,0	65	69	2,20	90
5	2	1,0	20	25	25	50	99,0	1,0	60	60	2,26	87
6	2	0,4	20	10	40	20	99,0	1,0	15	65	2,34	89

Морфологию поверхности покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора Solver HV. Были определены среднеквадратичная шероховатость поверхности покрытий (Ra) и средний латеральный размер зерен (d). Измерение механических характеристик покрытий (твердость H и модуль упругости E) проводили с использованием нанотестера Nanotest. Испытания на износ проводили на универсальной машине трения УМТ-1 по схеме «палец-диск» в условиях сухого трения. В качестве контртела использовали шарики диаметром 3 мм, изготовленные из закаленной стали ШХ15. Для оценки степени износа покрытий определяли ширину дорожек трения на их поверхности. Рентгенографические исследования покрытий выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 методом скользящего пучка с использованием CuKα -излучения (λ = 1,540598 Å).

Согласно данным, полученным с помощью АСМ, при частоте 100 Гц уменьшение рабочего цикла от 80 до 20 % не оказывает значительного влияния на морфологию поверхности покрытий. Все покрытия Au-Ni характеризуются наличием агломератов зерен, средний латеральный размер которых составляет 1-2 мкм (рис. 1, а-в). При этом среднеквадратичная шероховатость поверхности данных покрытий слабо растет с уменьшением η (см. таблицу 1). У покрытий, полученных при частоте 20 Гц, рабочий цикл существенно влияет на рельеф поверхности. Так при η = 80 и 50 % на поверхности наряду с крупными агломератами зерен наблюдаются мелкие агломераты размером 200-300 нм (рис. 1,г,д). С уменьшением рабочего цикла до 20 % покрытия характеризуются однородным мелкозернистым рельефом (рис. 1,е). Последнее сопровождается резким снижением Ra. Необходимо отметить, что при любом значении рабочего цикла с увеличением частоты от 20 до 100 Гц среднеквадратичная шероховатость существенно возрастает.

Средний латеральный размер зерен на поверхности покрытий Au-Ni не зависит от рабочего цикла и частоты импульсов и варьируется в пределах 60-69 нм (см. таблицу 1). Последнее хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым средний размер областей когерентного

рассеяния в исследованных покрытиях составляет 45-65 нм. При этом все покрытия Au-Ni обладают выраженной текстурой в направлении <111>. У покрытий, осажденных при частоте 100 Гц, доля кристаллитов, ориентированных вдоль данного направления, не зависит от рабочего цикла и составляет 37-38 %. В то же время при F = 20 Гц уменьшение η от 80 до 20 % сопровождается ростом степени преимущественной ориентации от 43 до 57 %. Кроме того, при частоте 100 Гц уменьшение рабочего цикла от 80 до 20 % приводит к снижению концентрации никеля в покрытиях (см. таблицу 1). В то же время при частоте 20 Гц концентрация Ni не зависит от рабочего цикла.

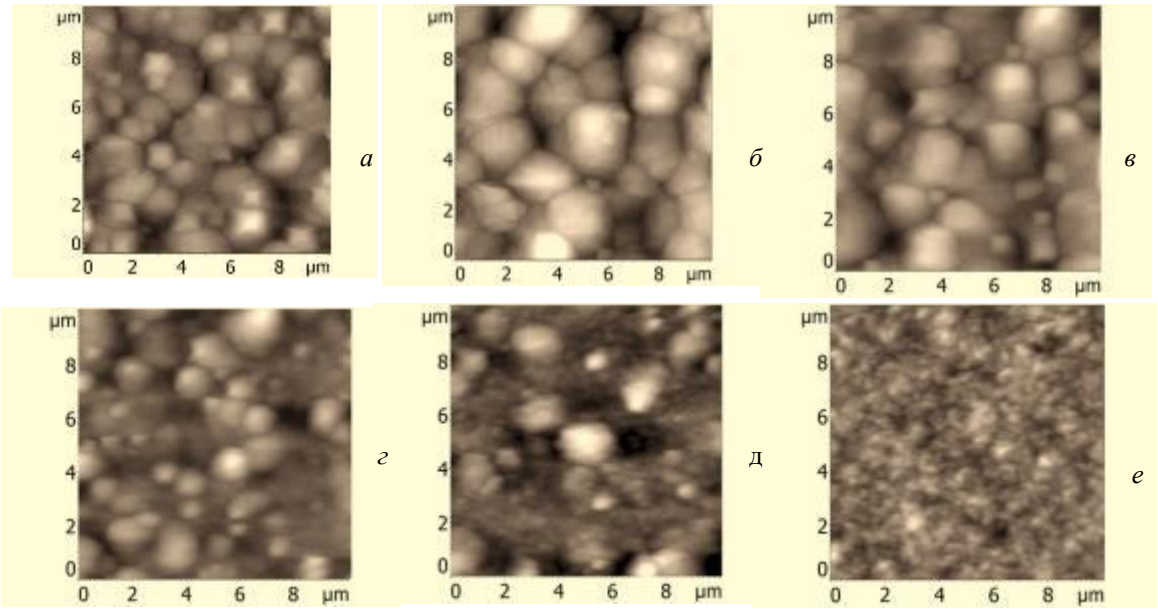


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности покрытий Au-Ni, полученных при частотах 100 (а-в) и 20 Гц (г-е) и рабочих циклах 80 (а,г), 50 (б,д) и 20 % (в,е)

Независимо от частоты импульсов, твердость покрытий Au-Ni увеличивается с уменьшением рабочего цикла (см. таблицу 1). Причем, при одинаковых рабочих циклах твердость покрытий, нанесенных при частоте импульсов 100 Гц, оказывается ниже, чем у образцов, полученных при F = 20 Гц. Таким образом, наибольшей твердостью обладают покрытия, осажденные при F = 20 Гц и η = 20 %. Модули Юнга покрытий, осажденных при частоте импульсов 100 Гц, также меньше, чем у образцов, нанесенных при частоте F = 20 Гц.

Трибологические испытания покрытий в течение 5000 с показали, что их износостойкость хорошо коррелирует с твердостью. Уменьшение рабочего цикла всегда приводило к уменьшению ширины и глубины дорожки трения на поверхности покрытий Au-Ni. Наименьшим износом характеризовались покрытия, осажденные при частоте импульсов 20 Гц и рабочем цикле 20 %.

Проведенные исследования показали, что при высокой частоте импульсов (100 Гц) основным параметром, определяющим структуру и свойства покрытий Au-Ni, является интервал между импульсами, который должен быть достаточно большим для восстановления концентрации ионов золота и никеля в прикатодном диффузионном слое. При низких частотах (20 Гц) свойства покрытий, прежде всего, контролируются длительностью импульса, которая не должна быть слишком велика, чтобы поддерживать высокую скорость зародышеобразования в течение всего импульса. Наиболее гладкие и однородные покрытия с минимальным размером зерна и максимальной твердостью формируются при частоте импульсов 20 Гц и рабочем цикле 20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений / Под ред. Н.Б. Березин [и др.]. – Казань: КГТУ, 2006. – 276 с.
2. Gold: Science and applications / Edited by Corti C., Holliday R. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 369 p.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ ОКСИДОВ И/ИЛИ ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Г.В. Арышева, Е.А. Мазурик, А.А. Пустовалова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mazurik_ea@mail.ru

THE SURFACE MORPHOLOGY OF TITANIUM OXIDE AND OXYNITRIDE COATINGS DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

G.V. Arysheva, E.A.Mazurik, A.A. Pustovalova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin
Language Advisor: L.V. Maletina, Assistant Professor
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mazurik_ea@mail.ru

This artcle presents the results of a study of the surface morphology of biocompatible ca-Sydney and / or titanium oxynitride coatings on stainless steel substrate 12X18H10T, co-torye were synthesized by reactive magnetron sputtering

Cardiovascular diseases are one of the leading causes of death, so the problem of their treatment is topical. Coronary stenting (stent placement in the narrowed location of the vessel) is one of the effective treatments. The problems of *biocompatibility, hemocompatibility and* thrombogenicity *associated with the surface characteristics:* the roughness, electric potential and free energy [1] are *keys ones. The* control of these characteristics of the surface is important for biocompatibility of the stent with the vessel walls.

The surface roughness of the stent connected with its structure which is critical for interaction with the blood. Coatings based on titanium oxides and oxynitrides are optimal for stents with inorganic coatings on the modern stage. The aim of this work is the analysis the topography of the coatings surface depending on the modes of their deposition.

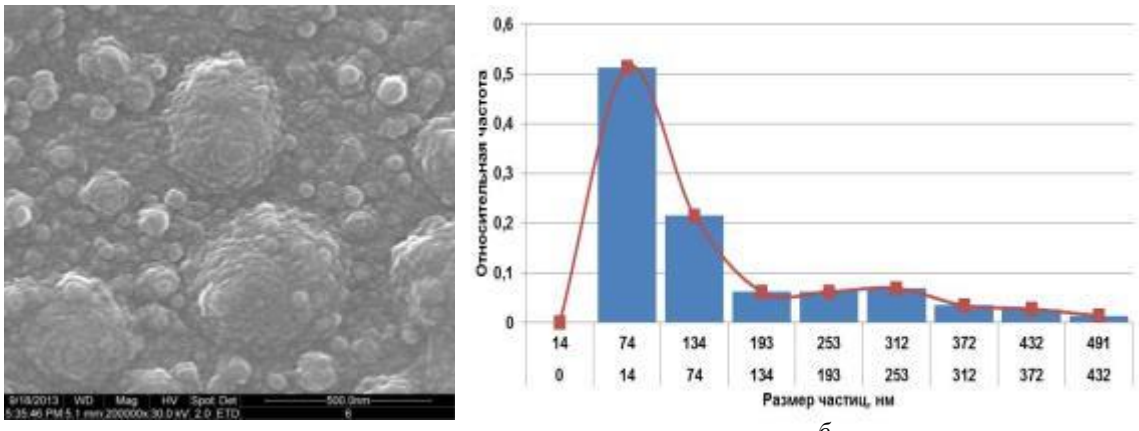
The titanium oxides and oxynitride coatings were produces by reactive magnetron sputtering deposition with the hand-made installation "UVN-200MI" in Tomsk Polytechnic University. Stainless steel 12X18H10T was used as a substrate. Stainless steel 12X18H10T refers to austenitic, corrosion-resistant steels has high strength characteristics, *resistance to adverse conditions* and many kinds of acids [2]. The mixture of oxygen (O2) and/or nitrogen (N_2) with different ratios was used as working and reactive gases. Sputtering conditions were: cathode -

Ti of VT-1.0, the operating pressure in the chamber - 0.1 Pa, power - 1 kW, current - 3 A, leakage rate of the working gas - 5ml/min, deposition time - 90 min, bias voltage from 0 to -100 V, the distance between the substrate and the magnetron - 100 mm. Ratio of partial pressure of the gases N_2 and O_2: $p(O_2)/p(N_2)=1/3$ и $p(O_2)/p(N_2)=1/1$. All *samples* can be divided into groups according to the mode used: group № 1 - samples coated with titanium dioxide, group № 2 – coated titanium oxynitride with the ratio of partial pressure $p(O_2)/p(N_2)=1/3$, group of samples №3 - the coatings of titanium oxynitride with a ratio of partial pressure $p(O_2)/p(N_2)=1/1$.The *samples* of Group №№ 1-3 were deposited *under conditions* of *grounded substrate* ($U_{bias}=0$ V). The group of samples №4 (coated with titanium dioxide), № 5 (coated with titanium oxynitride with the partial pressure ratio $p(O_2)/p(N2_)=1/3$), and №6 (the coatings of titanium oxynitride with a ratio of partial pressure $p(O_2)/p(N_2)= 1/1$) – were deposited *under electrical bias* Ubias = -100 V.

The surface morphology and elemental composition of the coatings was *studied* by scanning electron microscope (SEM) ESEM Quanta 400 FEG from FEI with integrated EDX-analyzer (EDS analysis system Genesis 4000, S-UTW-Si (Li) detector) in Germany at the University of Duisburg-Essen, operating under high vacuum (10-5 Pa). SEM-image analysis and calculation of the sizes of the fragments *in the form of islands (*"grains") constituting the coating were carried out by *secant method using the* Adobe-Photoshop program. All 6 groups of samples were used as objects of research on SEM-microscope.

It was found that the surface of the samples for which coatings were deposited under the bias voltage U_{bias}=-100V have blurred outline that doesn't allow a standard research.

SEM image of the surface *shown in Figure 1* demonstrates that the surface coating is homogeneous, has a complex topography, without visible defects (cracks, pores, craters, etc.). The elements of the coating surface are small clusters in the form of *islands* with the *size* of several nanometers and more – agglomerates representing fragments of dome-shaped form. It is seen from the *SEM image in Figure 1a that the islands have two level of size: about several nanometers and about of several hundred of nanometers which have a fine structure. A histogram showing the particle size distribution* is represented *in Figure* 1b. These results *confirm* the bimodal distribution of the *island sizes.* Bimodal distribution of sample №1 is characterized by sharp peak with the maximum at 14 nm and a small broad peak with the maximum at 312 nm. Average particle size on the entire section of distribution is 116 nm.

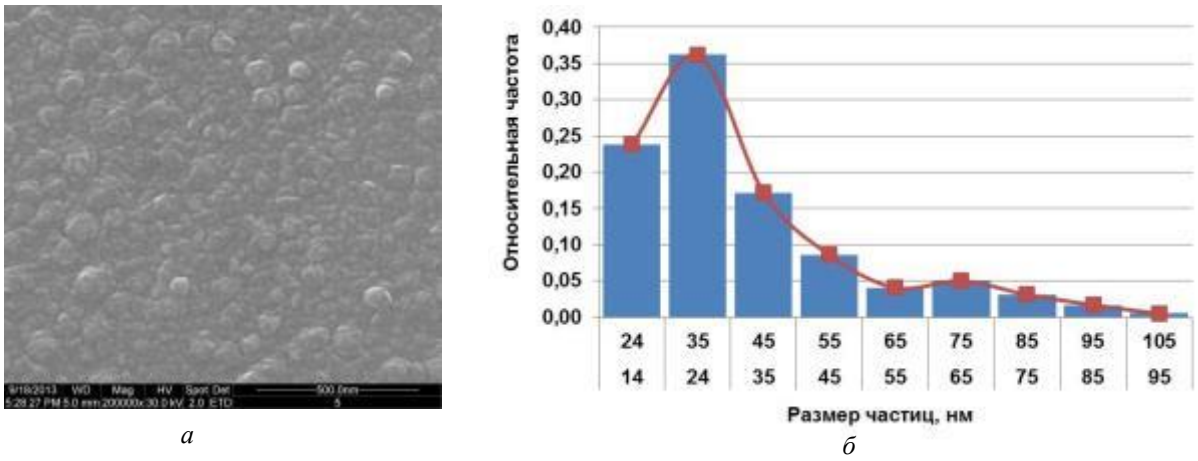


а *б*

Fig. 1. SEM-image of the surface of the sample №1 (a) and the histogram of the distribution of particle sizes (b)

The surface morphology of the samples №2 and №3 is homogeneous, has developed relief and dispersion-distributed on the surface particles. A more detailed analysis of the surface morphology made by scanning

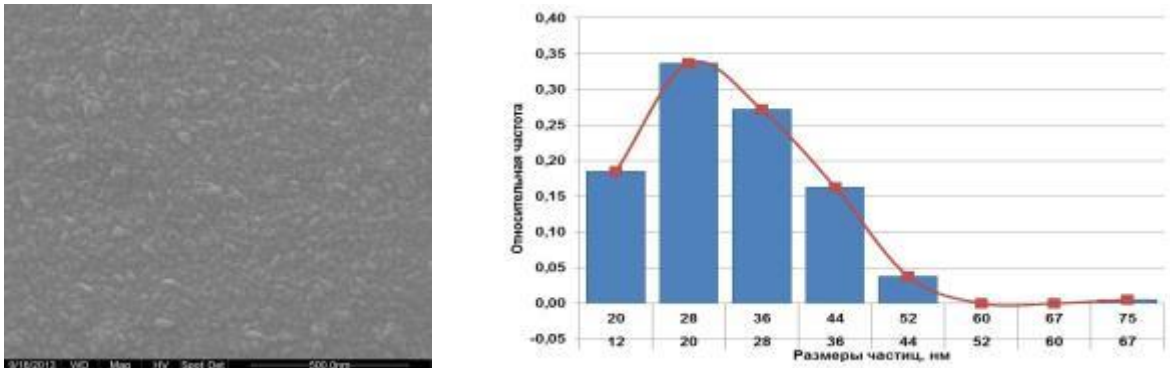
electron microscopy shows that the size of the structural elements of the coating depends on the deposition parameters



а *б*

Fig. 2. SEM-image of the surface of the sample №2 (a) and the histogram of the distribution of particle sizes (b)

At the histogram in the Figure 2b it can be seen a distinct peak of particle size at 35 nm, and wide and less one at 75 nm. From this it can be assumed that in this case there is also a bimodal distribution of the fragments. Average particle size on the entire section of distribution is 31 nm



а *б*

Fig. 3. SEM-image of the surface of the sample №1 (a) and the histogram of the distribution of particle sizes (b)

However, in the case of samples of group №3 (Fig. 3, b) a single broad peak in the range 10 ÷ 50 nm is observed. So we can conclude that this distribution is close to the unimodal [3]. Average particle size is 28 nm.

Thus, the demonstrated data show that the grain size distribution and the particle structure are strongly depends on the modes of the coating formation.

REFERENCES

1. Palmaz J.C. Intravascular stents: tissue-stent interaction and design consideration// Am. J. Roentgenol.– 1993.–V.160.–P.279–284.

2. RF Central metallic portal [Electronic resource]. – Mode of access: http://metallicheckiy-portal.ru/marki_metallov/stk/12X18H10T. –20.02.2014.

3. Vinogradov I.M. Mathematical Encyclopaedia. – M.: Soviet Encyclopedia, 1985. –T. 2. – P. 495–496.

СТРУКТУРА ВОЛНЫ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОНКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ Ni/Al

А.Н. Макрушина, В.А. Плотников, С.В. Макаров
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Плотников
ФГБОУ ВПО Алтайский государственный университет,
Россия, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, 656049
E-mail: makrushina3008@mail.ru

WAVE STRUCTURE SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS IN THIN MULTILAYER FILMS Ni / Al

A.N. Makrushina, V.A. Plotnikov, S.V. Makarov
Scientific supervisor: prof., dr. V.A. Plotnikov
Altai state university, Russia, Barnaul, Lenin str., 61, 656049
E-mail: makrushina3008@mail.ru

Solid-phase the reactions proceeding on border of the unit in thin-film heterostructures in conditions low temperatures in comparison with volumetric samples, influences on microstructure and phase structure. The purpose of work is research of processes solid-phase synthesis in two-layer and multilayered thin-film systems Ni-Al, on substrates from a glass. The analysis structure of front of a wave of synthesis it is making.

Введение Одним из факторов, нарушающих микроструктуру и фазовый состав слоистых тонкопленочных структур, являются твёрдофазные реакции и твёрдофазные превращения, протекающие на границе раздела [1]. Активные исследования твердофазного синтеза на порошках установили автоволновой характер горения в твердой фазе, названный самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) [2]. Аналогичные автоволновые режимы горения обнаружены в тонких нанослоях, нанесенных на подложку и по аналогии названы СВС в тонких плёнках. СВС в тонких плёнках представляет собой волну поверхностного горения и аналогичен автоволновому режиму взрывной кристаллизации [3].

В данной работе исследовались процессы синтеза в двухслойной и многослойной тонкопленочной системе Ni - Al на подложках из силикатного стекла, структура фронта волны синтеза в особенности структурные составляющие фронта.

Методика экспериментов Тонкопленочные образцы готовились путем конденсации на подложки из стекла толщиной 2 мм из паровой фазы тонкопленочных последовательных слоев никеля и алюминия системы Ni – Al. Испарение необходимой порции вещества осуществляли резистивным нагревом на вакуумной установке ВУП-5 в условиях высокого вакуума (остаточное давление в камере установки составляло 10-5 торр). После нанесения на подложку тонких слоев исходных веществ проводили отжиг в вакууме путем нагрева в условиях высокоинтенсивного теплового потока, создаваемого вольфрамовым нагревателем резистивного испарителя.

Кинетические параметры процесса синтеза определяли с помощью видеосъемки фронта реакции цифровой видеокамерой, а структурные особенности фронта изучали с помощью оптического микроскопа с увеличением 100 и 400 крат.

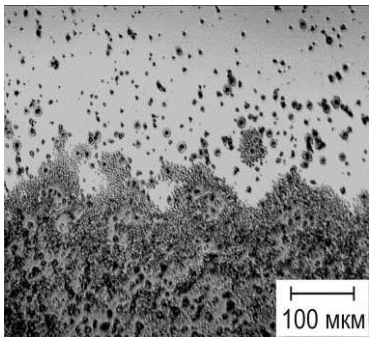


Рис. 1. Волна синтеза в тонкопленочной бинарной системе Ni – Al

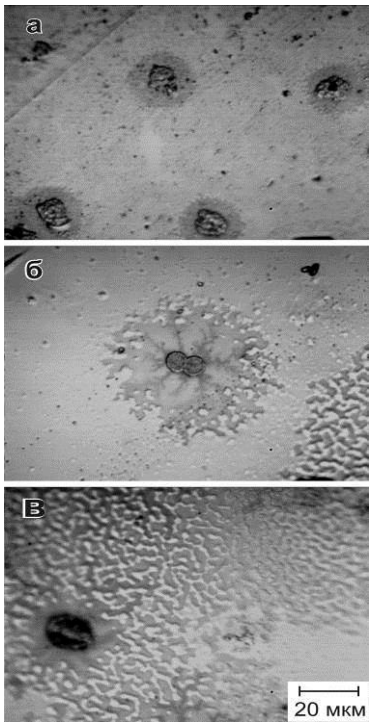


Рис. 2. Структура волны синтеза в тонкопленочной системе Ni – Al: а – зона зародышеобразования; б – зона вторичного реагирования; в – зона коалесценции

Экспериментальные результаты На рис. 1 приведена макроскопическая структура фронта реакции в бинарной тонкопленочной системе Ni – Al.

Фронт реакции в тонкопленочной системе Ni-Al представляет собой некоторую фрагментированную граничную область пленки, разделяющую исходную систему и конечный тонкопленочный синтезированный продукт. Вблизи фронта волны реакции можно выделить разномасштабные фрагменты новой фазы (островки).

Как следует из панорамы, представленной на рис. 2, структура фронта реакции сложна. Ее можно представить как система зон – областей развития стадий процесса синтеза фаз в системе Ni – Al.

Зона 1 – стадия зародышеобразования новой фазы, представляющая собой область пленки, в которой наблюдается зарождение овальных структурных составляющих (островков) размером около 10 мкм. На рис. 2а вокруг растущего зародыша наблюдается изменение контраста обусловленное реакцией и аномальной диффузией компонент реакции. Это свидетельствует о том, что в действительности исходный зародыш имеет меньший размер. Действительно, на рис. 2а можно выделить «точечные объекты» примерно на порядок меньших (около 1 мкм и менее) размеров.

Зона 2 – стадия вторичного реагирования, представляющая собой область реакции, распространяющаяся от границы исходного зародыша (рис. 2 б). Эта область представляет собой двумерные объекты овальной формы, границы которых имеют структуру сильно разветвленного фрактального элемента, а центр – разросшийся исходный зародыш. От этого центра радиально расходятся, несколько изогнутые дендритные фрагменты структуры. Такая структура может свидетельствовать о высоком уровне механических напряжений в тонкопленочной системе [4]. В то же время дендритная структура свидетельствует о кристаллизации из жидкой фазы. Согласно этой модели движущаяся граница кристаллизации существенно неравновесна и порождает фрактальную структуру.

Зона 3 – стадия коалесценции, представляющая собой область формирования конечного продукта реакции в тонкопленочной системе Ni – Al путем объединения локальных фрагментов прореагировавших областей пленки (рис. 2 в). При этом возможно сохранение исходных объектов, то есть результатом реакции является двухфазный тонкопленочный продукт.

Поверхность тонкой пленки имеет хорошо выраженный фрагментарный характер, можно выделить структурные элементы волны синтеза, которые отделены друг от друга границами раздела. Элементы, как показано на рис. 3, в совокупности с границами образуют конгломерат статистически распределенных зародышей новой фазы.

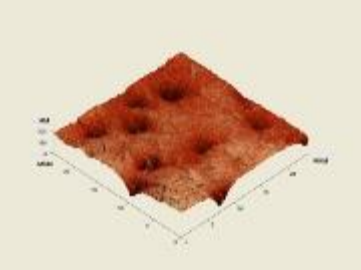


Рис. 3. Объемная структура тонкопленочного конденсата Ni-Al

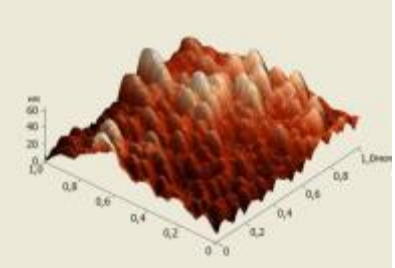


Рис. 4: Объемная структура тонкопленочного конденсата Ni-Al

На рис. 4 приведена макроскопическая структура тонкопленочного конденсата Ni-Al. Эту структуру можно характеризовать как неоднородную гетерогенную структуру, представляющую из себя систему разросшихся островков до их столкновения по границам раздела, то есть наблюдается система фрагментов с границами раздела.

Как было показано на рис. 1 и 2 структуры волны синтеза представляет собой 3 зоны: зона зарождения, зона роста и зона коалесценции. Зона зарождения представляет собой результат множественного зарождения реакционных островков интерметаллической фазы под действием избыточного тепла, выделяющегося во фронте волны. Зона роста находится, очевидно, во фронте волны где находится максимум теплового фронта. Зона 3, очевидно, представляет из себя совокупность множества островков (рис. 4), соприкасающихся по границам раздела, где, очевидно, локализован избыточный свободного объем.

Заключение Волну твердофазного синтеза можно определить как иерархически сложную структуру, состоящую из трех зон: зона роста, зона коалесценции, зона нового вещества. Скорость волны синтеза контролируется теплопроводностью. Это означает, что процессы синтеза во фронте волны представляют собой термоактивируемые процессы, а скорость образования новой фазы (скорость роста зародышей) контролируется диффузионным массопереносом атомов Al и Ni. Очевидно, в связи с большой скоростью волнового процесса диффузия представляет собой аномальный массоперенос во фронте волны синтеза и приводит к существенному изменению рельефа поверхности тонкопленочного конденсата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е., Мальцев В.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные превращения в тонких пленках // ЖТФ. – 1998. – Т. 68. – № 10. – С. 58–62.

2. Мержанов А.Г. Твёрдопламенное горение. – М.: Черноголовка, изд-во ИСМАН, 2000. – 224 с.

3. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. Взрывная кристаллизация аморфных веществ // УФН. – 1989. – Т. 157. – Вып.2. – С.311–338.

4. Мягков В.Г., Квеглис Л.И., Фролов Г.И. Фрактальная картина роста при взрывной кристаллизации аморфных пленок Dy-Co, Pr-Ni // Поверхность. – 1992. – № 9. – С. 131–133.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Ю.А. Мальцев, М.В. Надежкин, А.Г. Лунев

Научный руководитель: д.ф.-м.н. С.А. Баранникова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: bsa@ispms.tsc.ru; aspire.life@yandex.ru

STUDY OF PLASTIC DEFORMATION LOCALIZATION IN SINGLE NI-TI

Y.A. Maltsev, M.V. Nadjozhkin, A.G. Lunev

Scientific Supervisor: Dr. S.A. Baranikova

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk, Akademicheskii Pr., 2/4, 634021,
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,
Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003
E-mail: bsa@ispms.tsc.ru; aspire.life@yandex.ru

The regularities of plastic flow localization in Ti-51 am.%Ni single crystals are considered using the speckle photography. It has been found experimentally that in all the stages of the process, spontaneous localization of deformation occurs in the specimen, with the form of localization being closely related to the acting law of plastic flow of Ti-Ni shape memory alloys containing Ti_3Ni_4 precipitates with sizes 50 nm

Одним из основных механизмов деформации, рассматриваемых в физике пластичности, является деформация фазового превращения [1], определяющая такие явления, как эффект памяти формы, сверхэластичность и другие. В этом случае формоизменение связано с превращениями мартенситного типа. Типичным примером материалов, которые деформируются за счет деформации фазового превращения, является никелид титана «Ti-Ni» эквиатомного или близкого эквиатомному состава [2]. Такой тип деформации существенно отличается от деформации за счет движения дислокаций. Несколько более близок он к двойникованию, но имеет заметные отличия и от последнего [1]. По этой причине деформация фазового превращения обычно рассматривается как независимый механизм пластического течения, так что существенный интерес представляет выяснение особенностей макролокализации пластического течения в таких материалах.

Для анализа структуры материала использовалось несколько методик, обеспечивающих необходимое пространственное разрешение: оптическая микроскопия «Neophot-21» и атомно-силовая микроскопия «Solver PH47-PRO». Для исследований макроскопической локализации пластического течения использовалась техника двухэкспозиционной спеклфотографии [3], сочетающей в себе возможности наблюдения всего деформируемого образца в целом с разрешающей способностью на уровне оптического микроскопа «~ 1 мкм». Результатом обработки спекл-изображений являются продольная, сдвиговая и поворотная компоненты тензора деформации.

В настоящей работе локализацию деформации исследовали при одноосном растяжении гетерофазных монокристаллических плоских образцов с размерами рабочей части 50×5×2 мм, ориентированных вдоль направления [113], никелида титана (49 ат.% Ti - 51 ат.% Ni) с дисперсными частицами Ti_3Ni_4 со средним размером 50 нм (рис. 1 а). Монокристаллы выращивали методом Бриджмена в среде инертного газа. После роста кристаллы гомогенизировали при 1173 К в течение 20 ч в аргоне. Старение монокристаллов Ti-Ni проводилось при 823 К в течение 1,5 ч в свободном состоянии в среде гелия с быстрым нагревом и закалку в воду комнатной температуры.

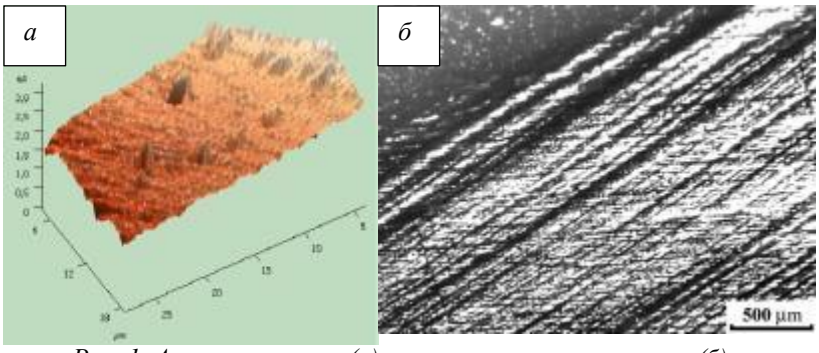


Рис. 1. Атомно-силовая (а) и оптическая микроскопия (б): изображение поверхности монокристалла Ti-Ni с дисперсными частицами

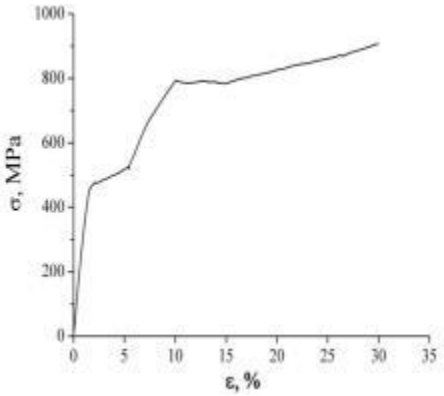


Рис. 2. Деформационная кривая монокристалла Ti-Ni *с дисперсными частицами*

Мартенситное превращение «МП» развивается в матрице между дисперсными частицами, которая испытывает однородный сдвиг [4]. Частицы не испытывают МП, не деформируются пластически и, для сохранения совместности мартенситной деформации матрицы и упругой деформации частиц B19'- мартенсит должен деформироваться пластически за счет составного двойникования <100>{001} [3].

На диаграмме растяжения гетерофазных монокристаллов Ti-Ni можно выделить площадку текучести «мартенситное превращение» протяженностью до 5% общей деформации, стадии линейного деформационн ого упрочнения «деформация мартенсита за счет составного двойникования» до разрушения (рис.2).

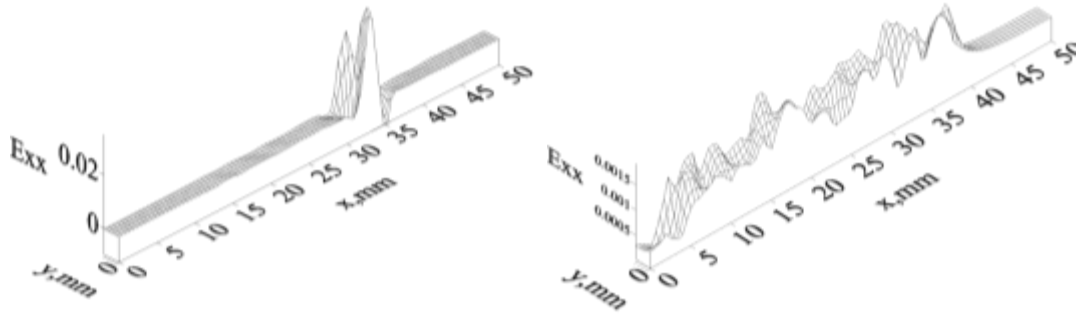


Рис. 3. Метод двухэкспозиционной спекл-фотографии : картина локализация деформации монокристалла $Ti-Ni$ с дисперсными частицами на площадке текучести при общей деформации 3.7 % (а) и на линейной стадии при общей деформации 8.7 % (б)

Анализ распределений компонент тензора пластической дисторсии показал, что деформация Ti-Ni локализуется в одной зоне деформации на площадке текучести (рис. 3 а) и в нескольких равноотстоящих

дру от друга зонах на линейных стадиях (рис. 3 б). При этом на площадке текучести материал за фронтом находится в деформированном состоянии (B19'), а материал перед фронтом - в исходном, недеформированном (B2) (рис. 1 б). По мере деформирования зоны локализации перемещается вдоль образца со скоростями ~ 10^{-5} м/с. Фронт зон локализации наклонен под углом 60^{o} к оси растяжения, что близко к ориентации габитусной плоскости мартенситного превращения в образцах использованной ориентации.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что площадке текучести и линейным стадиям при растяжении монокристаллов никелида титана соответствует движение фронтов деформации, связанных с фазовым превращением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко, В.С. Обратимая пластичность кристаллов / Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косевич А.М. - М.: Наука, 1991. – 279 с.
2. Зуев Л.Б., Карташова Н.В., Данилов В.И., Полетика Т.М. Закономерности локализации деформации в материале с пластичностью превращения (монокристаллы TiNi) // ЖТФ. – 1996. – Т. 66. – № 11. – С. 190–196.
3. Зуев, Л.Б. Физика макролокализации пластического течения / Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. - Новосибирск: Наука, 2008. – 327 с.
4. Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Овсянников А.В., Сехитоглу Х., Караман И., Майер
5. Г. Влияние дисперсных частиц Ti3Ni4 на мартенситные превращения в монокристаллах никелида титана // ФММ. – 2008. – Т. 106. – № 6. – С. 597–609.

ДВУХТЕМПЕРАТУРНАЯ ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПОДЗЕМНОГО НАГРЕВА СЛАНЦЕВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

С.М. Мартемьянов, А.Л. Маслов
Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. А. Г. Князева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: masloaleksey@rambler.ru

TWO-TEMPERATURE TWO-DIMENSIONAL MODEL UNDERGROUND OIL-SHALE HEATING UNDER THE ACTION OF ELECTROMAGNETIC FIELD

S. M. Martemyanov, A. L. Maslov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Knyazeva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Was formulated the model of thermal decomposition of oil shale action of electromagnetic field. Also were considered phenomena of filtration and thermal effect of chemical reactions.

Всё более актуальным становится вопрос о возможности переработки горючих сланцев с целью получения горючего газа и жидких продуктов [1]. При этом одной из перспективных представляется технология нагрева пластов породы электромагнитными источниками непосредственно под землёй [2, 3]. Такой способ переработки позволяет избавиться от необходимости поднимать породу на поверхность, что должно существенно снизить экономические затраты. В [1] динамика температуры рассчитывается на основе двух- и трехмерных задач теплопроводности с эффективными свойствами, зависящими от температуры и частоты электромагнитного поля. В [2] предложена модель разложения сланцев, учитывающая сложные химические реакции. Целью данной работы является разработка модели нагрева сланцевого пласта высокочастотным электромагнитным полем с учетом теплоотвода, химических превращений, и, в первом приближении, явлений фильтрации газа в пласте.

Сланец будем считать пористым твёрдым веществом, поры в котором заполнены газом. В сланце находятся нагревающие электроды в виде стержней.

Учитывая анизотропию свойств породы, пласт моделируем плоскостью, в которой равномерно распределены источники тепла, расстояние между которыми L принимается много большим их радиусов (далее везде принимается $L = 0.5$ м).

Уравнение теплопроводности для твёрдой фазы имеет вид

$$c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s \Delta T_s + Q_1 W_1 + \Phi_s - \frac{\alpha_T}{1-\varsigma}\left(T_s - T_g\right), \quad (1)$$

где T_S, c_S, ρ_S – соответственно температура, теплоёмкость и плотность твёрдой фазы, t – время, x, y – пространственные координаты; λ_s – коэффициент теплопроводности твёрдой фазы, W_1 – сток тепла, связанный с химической реакцией, Φ_s – источник тепла, связанный с действием электромагнитного поля на твёрдую фазу, α_T – коэффициент теплообмена между газом и твёрдой фазой, ς – пористость, T_g – температура газа.

В твердой фазе

$$\frac{d\eta_{PS}}{dt} = W_1 - \frac{\alpha_m}{1-\varsigma}\left(\eta_{PS} - \eta_{Pg}\right),$$

$$W_1 = k_1\left(1-\eta_{PS}\right)\exp\left(-\frac{E_1}{RT_s}\right)$$

где η_{PS} – доля газообразного продукта первичной реакции разложения, k_1, E_1 – предэкспонент и энергия активации для этой реакции, α_m – коэффициент массообмена между фазами.

Уравнение переноса тепла в газовой фазе имеет вид

$$c_g \rho_g \frac{dT_g}{dt} = \lambda_g \Delta T_g + Q_2 W_2 + \Phi_g + \frac{\alpha_T}{\varsigma}\left(T_s - T_g\right), \quad (2)$$

где T_g, c_g, ρ_g – соответственно температура, теплоёмкость и плотность газа; Φ_s – источник тепла, связанный с действием электромагнитного поля на газ.

$$\frac{d\eta_{Pg}}{dt} = -W_2 + \frac{\alpha_m}{\varsigma}\left(\eta_{PS} - \eta_{Pg}\right) \quad (3)$$

где $\frac{d...}{dt} = \frac{\partial...}{\partial t} + V_x \frac{\partial...}{\partial x} + V_y \frac{\partial...}{\partial y}$, V_x, V_y – компоненты вектора скорости газа.

$$W_2 = k_2 \eta_{Pg} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_g}\right)$$

Обозначения аналогичны предыдущему.

Скорость газа находилась из закона Дарси.

Требуется найти пространственные распределения температуры, степени химического превращения в твердой и газовой фазах по мере нагрева области.

Для расчетов были приняты следующие значения параметров [2, 4]:

$\rho_s = 1200$ кг/м^3; $\rho_g = 0.6$ кг/м^3, $\alpha_T = 20$ Вт/(м^2·К), $T_0 = 300$К, $E_1 = 8 \cdot 10^4$ Дж/моль; $E_2 = 9 \cdot 10^4$ Дж/моль, $Q_1 = -6 \cdot 10^9$ Дж/кг, $Q_2 = 3 \cdot 10^5$ Дж/кг, $\varepsilon_1 = 30$ Ф/м, $\varepsilon_2 = 0.1$ Ф/м, $\sigma_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ См, $\sigma_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ См, $tg\delta_1 = 10$, $tg\delta_2 = 0.1$, $k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{11}$, $\lambda_g = 0.02$ В/(м·К), $\lambda_s = 2$ В/(м·К), $\eta_{pg0} = 0.01$.

Задача решена численно с использованием неявной схемы расщепления по координатам. Представим некоторые численные результаты для частных вариантов модели.

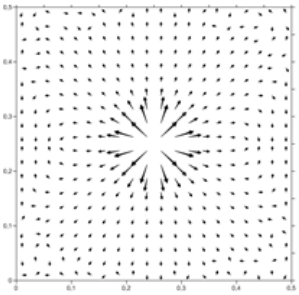


Рис. 1. Поле скоростей в газовой фазе в окрестности одного электрода, $t = 1100$ *с.,* $\varphi = 20000$ *В,* $f = 10$ *кГц*

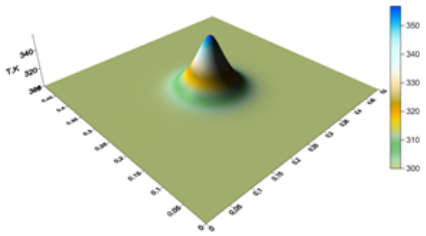


Рис. 2. Поле температур в газовой фазе (показана область, содержащая один электрод), $t = 1100$ *с.,* $\varphi = 20000$ *В,* $f = 10$ *кГц*

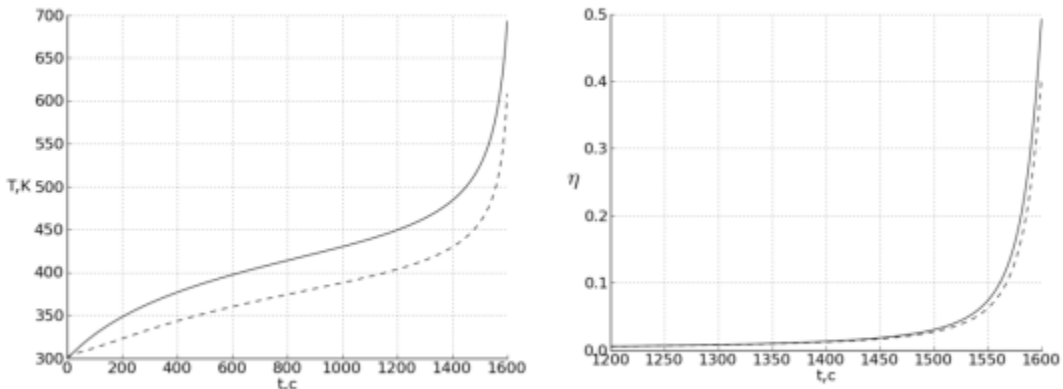


Рис. 3.Динамика температуры (а) и степени превращения (б) в окрестности электрода φ=20000В, f=10кГц

1. Химических реакций нет. Скорость газа, содержащегося в порах, определяется градиентом температуры в окрестности электродов. Пример типичного поля скоростей газа показан на рис. 1. На рис. 2 показано соответствующее ему двумерное температурное поле. Вследствие симметричности нагрева поле скоростей оказывается также симметричным, при этом увеличение пористости делает процесс

течения газа более интенсивным.

2. При учете химических реакций физическая картина существенно усложняется. Появляются критические условия инициирования реакций, и давление зависит не только от температуры, но и от скорости накопления продуктов реакции, обладающих свойствами, отличными от свойств исходных веществ (в первую очередь, иным удельным объемом).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margot G. Gerritsen, Louis J. Durlofsky. Modeling fluid flow in oil reservoirs. Annual Review of Fluid Mechanics. – 2005. – V. 37. – P. 211–238.
2. Y.Fan, L.J. Durlofsky, H. Tchelepi. Numerical Simulation of the In-situ Upgrading of Oil Shale. – 2010. – 15. – P. 368–381.
3. Князева, А.Г., Лопатин, В.В., Мартемьянов, С.М., Маслов, А.Л., Хан Вэй. Моделирование подземного нагрева сланцев в электромагнитном поле // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11/3. – С. 5–11.
4. Лопатин В.В., Мартемьянов С.М. Исследование диэлектрических свойств горючих сланцев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Том 55. – № 5. – С.35–39.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЫ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА ПРИ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Е.С. Мельников, Т.М. Мухаметкалиев

Научный руководитель: Р.А. Сурменев, к.ф.-м.н., доцент каф. ТиЭФ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: melnikov.evgeniy92@mail.ru

RESEARCH OF THE CHARACTERISTICS OF RF-MAGNETRON DISCHARGE PLASMA BY SPUTTERING OF TARGET BASED ON HYDROXYAPATITE

E.S. Melnikov, T.M. Mukhametkaliyev
Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. R.A. Surmenev
National research Tomsk Polytechnic University,
Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: melnikov.evgeniy92@mail.ru

In this study characteristics of RF-magnetron discharge as temperature of electrons, plasma density and electrons speed were investigated by a Langmuir double probe. The goal was to find out the dependence between different deposition modes and RF-magnetron plasma parameters.

Проблема нанесения биосовместимых покрытий на различные имплантаты с каждым годом принимает все более важное значение и становится одним из определяющих направлений исследований в современном мире. Различные биоматериалы призваны восполнять утраченные функции организма. В настоящее время практически все имплантаты имеют биосовместимое покрытие, которое улучшает их

поверхностные свойства. Такими покрытиями являются биосовместимые пленки различных составов, полученные методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления мишеней из гидроксиапатита (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), а также серебросодержащего ГА и других (кремнийсодержащего ГА) [2].

Актуальность данной работы заключается в исследовании таких фундаментальных параметров плазмы как температура электронов, плотность плазмы. В литературе в настоящее время отсутствуют данные исследований влияния характеристик плазмы на формирование, рост и структуру кальций-фосфатного покрытия.

Целью данной работы является исследование количественных характеристик плазмы ВЧ-магнетронного разряда. Для исследования характеристик разряда, в процессе нанесения тонкопленочных покрытий использовалась зондовая система диагностики плазмы. Параметры плазмы определялись с использованием двойного зонда Ленгмюра [3]. Зонд представляет собой две идентичные вольфрамовые проволоки, помещенные в керамический изолятор. Поверхность зонда, соприкасающаяся с плазмой, имеет цилиндрическую форму. Измерительная система устройства включает в себя: измерительный зонд, опорный электрод и источник напряжения. На зонд подается различный потенциал относительно опорного электрода. При нахождении зонда в плазме разряда вокруг него образуется двойной электрический слой (призондовый слой), причем в первом приближении вольтамперная характеристика (ВАХ) зонда является ВАХ слоя [3]. На рис. 1 представлена типичная ВАХ исследуемой плазмы. В таблице 1 приведены измеряемые в процессе напыления характеристики плазмы в атмосфере аргона при различных значениях мощности и давлении 0,3 Па.

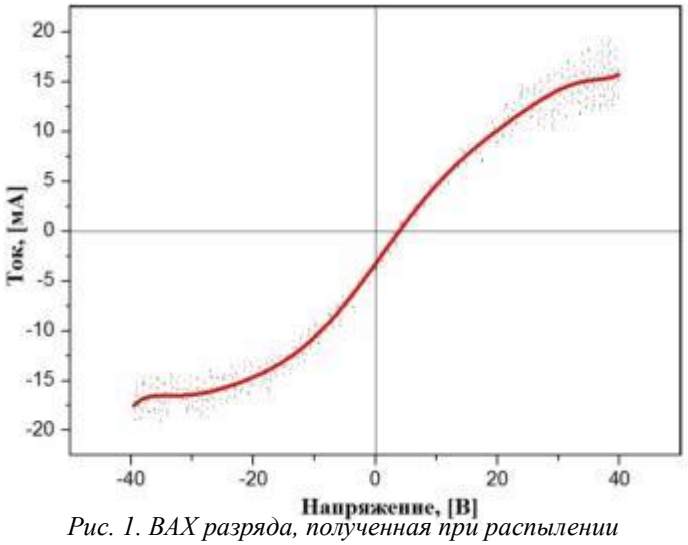


Рис. 1. ВАХ разряда, полученная при распылении мишени на основе ГА (170Вт; 0,4Па)

Таблица 1. Параметры плазмы, полученные при различных режимах мощности при давлении 0,4 Па

`	Режим 1 (130Вт; 0,4Па)	Режим 2 (160Вт; 0,4Па)	Режим 3 (180Вт; 0,4Па)	Режим 4 (200Вт; 0,4Па)	Режим 5 (220; 0,4Па)
T_e, эВ	14,851	11,817	11,231	10,249	7,156
$v_e \cdot 10^6$, м/с	2,579	2,301	2,267	2,143	1,791
$n_e \cdot 10^{11}$,см$^{-3}$	1,837	2,239	2,421	2,784	3,828

Параметры плазмы определялись согласно следующим выражениям [5]:

$$T_e = \left|\frac{e\cdot\Delta U_3}{k\cdot lnI_3}\right|;\ v_e = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m}};\ n_e = \frac{4I_0}{e\cdot v_e\cdot S_3},$$

где e=1,60217657·10-19[Кл] – элементарный заряд электрона, ΔUз – напряжение [В], k=1,38·10-23[Дж/К] – постоянная Больцмана, lnIз – логарифм тока, m=9,1·10-31 [кг], Sз – площадь зонда, I0 – ток.

Из данных, предоставленных в таблице 1, видно, что при росте ВЧ-мощности наблюдается уменьшение температуры электронов и их скорости. Снижение T_e и v_e ведет к увеличению концентрации заряженных частиц. Установлено, что увеличение n_e является следствием увеличения мощности, что в

свою очередь увеличивает скорость роста пленок [5]. Все заключения также следуют из формул, что подтверждает достоверность полученных данных.

В некоторых источниках сообщается, что температура электронов не зависит от значений давления [4]. В данном эксперименте не проводилось исследование зависимости характеристик плазмы от давления в рабочей камере.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно заключить, что при увеличении мощности происходит уменьшение таких характеристик плазмы как T_e, ν_e, а n_e увеличивается, что приводит увеличению коэффициента осаждения [5].

Диагностика ВЧ-магнетронного разряда позволила установить зависимость температуры, скорости, и концентрации электронов от мощности. Полученные данные будут использоваться в дальнейших исследованиях для выявления закономерностей влияния параметров ВЧ-плазмы на свойства напыленных биосовместимых кальций-фосфатных пленок.

Исследование выполнено при поддержке гранта и стипендии Президента РФ СП-6664.2013.4 и МК-485.2014.8, российского фонда фундаментальных исследований (13-08-98082, 14-08-31027 мол-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация / Перевод с немецкого под редакцией В.Ф.Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова – Томск: «Ветер», 2007. – 137 с.

2. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Evdokimov K.E., Pichugin V.F., Peitsch T., Epple M. The influence of the deposition parameters on the properties of an rf-magnetron-deposited nanostructured calcium phosphate coating and a possible growth mechanism // Surface and Coatings Technology. – 2011. – № 205. – P. 3600–3606.

3. N.F. Kashapov, G.S. Luchkin. Diagnostics of Abnormal Glow Discharge in Crossed Electrical and Magnetical Fields During Evaporating Optical Coatings // Collection of materials Scientific and technical conference «Low-temperature plasma in processes drawings functional coverings». – Kazan, November 11-14, 2009. – P. 500–503.

4. Воробьев А.К., Галонов С.В., Гусев С.А., Дроздов Ю.Н., Клюенков Е.Б., Лучин В.И. Влияние давления рабочего газа на свойства тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников, полученных магнетронным распылением// Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – № 4. – С.80–85

5. Koirala S.P., Abu-safe H.H., Mensah S.L., Naseem H.A., Gordon M.H. Langmuir probe and optical emission students in a radio frequency (rf) magnetron plasma used for the deposition of hydrogenated amorphous silicon // Surface and Coatings Technology. – 2008. – № 203. – P. 602–605.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЗОВЫХ НАГРУЗОК ПРИ ВЫХОДЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИСТОЧНИКА НА РАБОЧИЙ РЕЖИМ

И.А. Милойчикова, С.Г. Стучебров, М.С. Черепнев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Потылицын
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ircha1988@mail.ru

MEASUREMENT METHOD OF THE RADIATION BURDEN OF THE X-RAY SOURCE IN THE PROCESS OF STABILIZATION

I.A. Miloichikova, S.G. Stuchebrov, M.S. Cherepnev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Potylitsyn
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ircha1988@mail.ru

The article describes the method of determining the dose rates at the exit X-ray source on the operating mode. The possibility of using this technique to determine the dose rate pulsed source. Results of testing the methodology presented at the pulsed X-ray machine ATM-160-5 using thermoluminescent dosimeters DTL-02.

Nowadays one of the main tasks of the X-ray diagnostics researches is to find the methods that can be used to reduce the doses for the patients. In the operation cycle of detectors time stamp is needed to process and transmit signals. The excessive radiation burden is excluded when the pulsed X-ray source is synchronized with the detecting device. In the Department of Applied Physics of the National research Tomsk polytechnic university the X-ray visualization devices based on the pulsed X-ray generator RAP-160-5 were created [1].

The radiation burden measurements from a pulsed source have a number of difficulties. One of them is associated with the response rate of the dosimeters. This problem can be solved by using the storage type of the detectors, for example, the thermoluminescent detectors. These dosimeters can be used for the dose distribution and the integral dose measurements in the medical examination [2]. Another problem is associated with the excessive radiation burden to the patient at the time of the X-ray source in the process of stabilization.

The research objective is to develop the measurement method of the radiation burden of the X-ray source in the process of stabilization.

Materials and methods *Source of emission***.** The irradiation was produced by the pulsed X-ray generator RAP-160-5. The main parameters of the X-ray generator: the focal spot size is 1,2 ×1,2 mm; the anode current varies from 0,4 to 5 mA; the impulse frequency radiation varies from 60 to 700 Hz; the duration of one pulse is about 140 μs. The X-ray generator can be synchronized with the other devices [3].

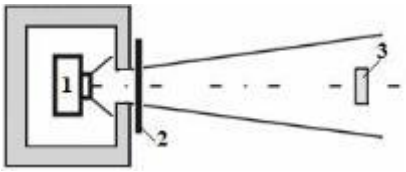


Fig. 1. The scheme of irradiation of the dosimeters at the X-ray generator RAP-160-5

Dosimetry equipment. In the experiment the solid thermoluminescent detectors DTL-02 for the staff personal dosimetry were used. These dosimeters comply with requirements of the task. Operating limits of the dose rates and

absorbed doses correspond to the operation conditions [4].

Experimental setup. The experimental setup scheme is shown in the figure 1. Between the X-ray generator RAP-160-5 (1) and the thermoluminescent dosimeter DTL-02 (3) an aluminum filter (2) was installed (3,0 mm thick) to reduce the contribution of soft X-rays of the spectrum (figure 1). The distance between the X-ray source focus and the detector was 50 cm. The radiation was produced by the following parameters of the X-ray tube: the anode voltage was 100 kV, 70 kV, 40 kV; the anode current varied from 1,5 to 3,5 mA in increments of 1,0 mA

Measurement method of the radiation burden of the X-ray source in the process of stabilization. In the figure 2 the dependence of the dose rate on the pulsed X-ray tube elapsed time are shown. It was assumed that the dose rate rises linearly during the time of the X-ray tube in the process of stabilization.

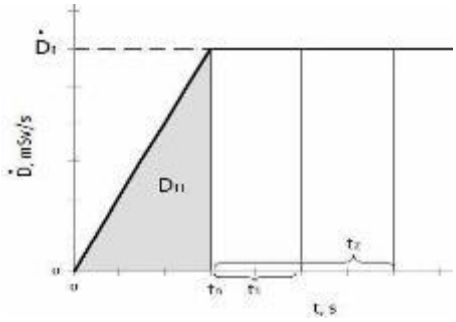


Fig.2. Plot of the dose rate depending on the pulsed X-ray tube elapsed time

Using the plot (2) two variants of irradiation were considered. In the first case total operating time is combined from the time of the pulsed X-ray tube in the process of stabilization (t_n) and the first time of the operating mode (t_1). In the second case total operating time is combined from the time of the pulsed X-ray tube in the process of stabilization (t_n) and the second time of the operating mode (t_2). The second time of the operating mode should be more than the first time of the operating mode. The figure 2 shows that the dose from the time of the pulsed X-ray tube in the process of stabilization can be calculated from the following system of equations:

$$\begin{cases} D_n + t_1 \cdot \dot{D}_r = D_1 \\ D_n + t_2 \cdot \dot{D}_r = D_2 \end{cases} \Rightarrow \dot{D}_r = \frac{D_2 - D_1}{t_2 - t_1} \Rightarrow D_n = D_1 - t_1 \cdot \dot{D}_r = D_2 - t_2 \cdot \dot{D}_r \quad (1)$$

where, D_n – dose from the time of the pulsed X-ray tube in the process of stabilization; t_1, t_2 – times of the pulsed X-ray tube operating mode in the first and the second cases correspondingly, $\dot{D}_r$ – dose rate from the pulsed X-ray tube; D_1, D_2 – accumulated dose in the first and the second cases correspondingly.

Measurements of the dose of the X-ray source in the process of stabilization. According to the scheme in the figure 1 for the dose measurements of the pulsed X-ray source the thermoluminescent dosimeters DTL-02 were used. The measurements were produced by three different DTL-02 dosimeters at the equal X-ray tube operation mode.

The dose measurements were carried out by the method described previously. Since the dosimeter DTL-02 measurement accuracy is about 7,5 % the dose from the time of the pulsed X-ray tube in the process of stabilization should be commensurate with the total dose [4]. Consequently, the times of the pulsed X-ray tube operating mode in the first and the second cases were selected correspondingly. The time of the pulsed X-ray tube in the process of stabilization was selected depending on the X-ray tube parameters.

The method can be used for the determination of dose rate values and the values of the dose from the time of the pulsed X-ray tube in the process of stabilization. The dose rates from the pulsed X-ray tube and the doses from the time of the pulsed X-ray tube in the process of stabilization were calculated from the equation (1).

Results and discussions In the figure 3 the dose measurement results at the pulsed X-ray tube in the process of stabilization depend on the anode current of the pulsed X-ray source tube using the thermoluminescent

dosimeters DTL-02 are shown. In the figure 4 the dose rate measurement results depend on the anode current of the pulsed X-ray source tube using the thermoluminescent dosimeters DTL-02 are shown. The dose and the dose rate measurement results for the different anode voltages are average over three different DTL-02 dosimeters

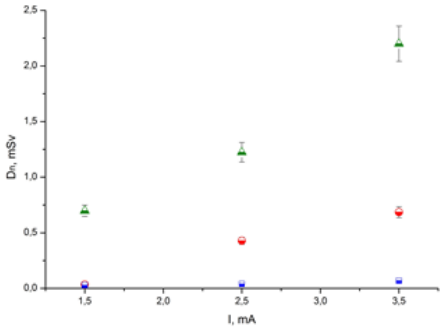


Fig. 3. The dose measurement results of the pulsed X-ray source: ▲ – the anode voltage – 100 kV; ● – the anode voltage – 70 kV; ■ – the anode voltage – 40 kV

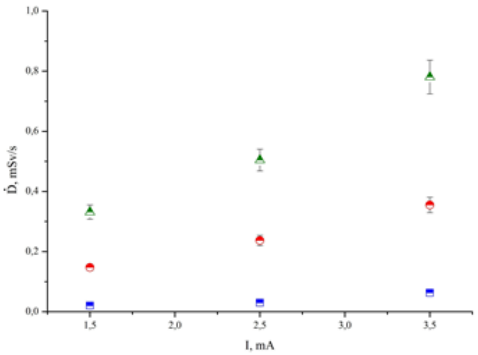


Fig. 4. The dose rate measurement results of the pulsed X-ray source: ▲ – the anode voltage – 100 kV; ● – the anode voltage – 70 kV; ■ – the anode voltage – 40 kV

According to the figure 3 the dose step junction can be explained by the following facts. The impulse oscillating frequency stepwise depends on the anode voltage of the X-ray tube. The values of the anode voltage and the anode current of the X-ray tube are inferential measurements. Since the X-ray tube is a pulsed source it specifies the integral value of the current [3].

Conclusion In the presented research the measurement method of the radiation burden of the X-ray source in the process of stabilization is given. *The obtained data show the advisability of using t*he proposed method for dose and the dose rate measurements of the pulsed X-ray generator RAP-160-5 under different X-ray tube parameters.

REFERENCES

1. Stuchebrov S.G., Batranin A.V., Vagner A.R. Setup for tomographic imaging with submillimetric spatial resolution // Radiation from Relativistic Electrons in Periodic Structures (RPEPS-13): Book of abstracts of X international symposium, Erevan, September 23 – 27, 2013. Tomsk: TPU publishing house, – 2013.– P. 133.

Optimization of radiation dose and image quality in cardiac catheterization laboratories. [An electronic resource]. – Access mode. – http://www.researchgate.net/publication/221919501_Optimization_of_Radiation_Dose_and_Image_Quality_in_Cardiac_Catheterization_Laboratories. – 27.02.14.

2. Operations manual: «Portable X-ray device for the industrial utilization». – Tomsk: Photon, 2008. – 34 p.

3. Technical specification ZhBIT2.805.006RJe: “Thermoluminescent dosimeters DTL-02”. – Version_2_05.10.2012 – 13 p.

УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИЙ ИНВАРИАНТ ДЕФОРМАЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

М.В. Надежкин

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. С.А. Баранникова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: Nadjozhkin@ispms.tsc.ru

ELASTOPLASTIC STRAIN INVARIANTS ALKALI-HALIDE CRYSTALS

M.V. Nadezhkin

Scientific Supervisor: Dr. Sci. S.A. Barannikova
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskaya str., 2/4, 634021
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: Nadjozhkin@ispms.tsc.ru

Plastic strain localization patterns in compression-strained alkali halide (NaCl, KCl, and LiF) crystals have been studied using a double-exposure speckle photography technique. The main parameters of strain localization autowaves at the linear stages of deformation hardening in alkali halide crystals have been determined. A quantitative relationship between the macroscopic parameters of plastic flow localization and microscopic parameters of strained alkali halide crystals has been established.

Многочисленные исследования поведения металлических материалов при пластическом деформировании позволили выявить неоднородность распределения пластического течения, которое имеет упорядоченный характер [1]. При этом установлено, что формы макро локализации не зависит от состава, механических свойств и кристаллической структуры металла или сплава [1], а определяются лишь стадийностью пластического течения. Согласно экспериментальным данным было установлено правило соответствия, заключающееся в том, что каждой стадии кривой нагружения пластического течения соответствует определенный тип картины локализации деформации. Установлено, что стадиям линейного деформационного упрочнения соответствует движение по образцу нескольких эквидистантно расположенных очагов локализации пластической деформации. Предложена автоволновая модель локализации пластической деформации на макроскопическом масштабном уровне [2]. В работе [1] было установлено существование инварианта упругой и пластической деформаций в ряде металлов. Однако для обобщения автоволновых представлений на весь спектр существующих материалов необходимо проводить исследования пластического течения и на неметаллических материалах.

В качестве материалов исследования были выбраны щелочно-галоидные кристаллы (NaCl, KCl, и LiF), выращенные методом Киропулоса [3], которые в свое время выступили модельными материалами для изучения механизмов пластического течения при построении теории пластичности. Механические испытания проводились при комнатной температуре (300 К) на универсальной испытательной машине - «Instron-1185» по схеме одноосного сжатия вдоль длинной оси образца. Картины локализации пластического течения наблюдались при использовании специально разработанной для этих целей методики двухэкспозиционной спекл-фотографии [1], которая позволяет определять поле векторов смещения $\boldsymbol{r}(x, y)$ в деформируемом образце и рассчитывать продольные ε_{xx}, поперечные ε_{yy}, сдвиговые ε_{xy} и поворотные ω_z компоненты тензора пластической дисторсии $\beta_{ij} = \nabla \boldsymbol{r}(x, y)$.

Анализ зависимостей напряжение-деформация исследуемых щелочно-галоидных кристаллов выявил наличие нескольких линейных стадий деформационного упрочнения, что находится в согласии с литературными данными [4]. В данных исследованиях с использованием оригинальной методики удалось впервые установить зависимость поведения локализованного пластического течения на линейной стадии деформирования данных материалов. Обнаружено принципиальное отличие в поведении движущихся зон локализации деформации в ЩГК при сжатии на линейной стадии и в металлических кристаллах на стадии линейного деформационного упрочнения. В металлах эквидистантно расположенные очаги деформации многократно проходят по образцу, образуя фазовую автоволну, в ЩГК, возможно только однократное прохождение очага [5,6].

Анализ распределений локальных деформаций ε_{xx} при сжатии образцов NaCl, KCl и LiF показал, что на линейных стадиях в ЩГК, так же как и в металлических материалах, возникают подвижные системы очагов пластического течения. В кристаллах NaCl было выявлено четыре зоны локализации деформации, движущихся со скоростью ~$7.7 \cdot 10^{-5}$ м/с; в KCl две зоны двигались со скоростью ~$6.0 \cdot 10^{-5}$ м/с; и в LiF две зоны перемещались со скоростью ~$8.5 \cdot 10^{-5}$ м/с [5,6]. Полученные данные о скоростях очагов пластического течения в ЩГК удовлетворяют зависимости распространения волн локализованной деформации V_{aw} от приведенного коэффициента деформационного упрочнения G/θ на линейной стадии пластического течения, с коэффициентом корреляции 0,9 (рис. 1).

Сравнение количественных характеристик автоволн локализованного пластического течения металлических материалов с упругими волнами позволило выявить существование упруго-пластичного

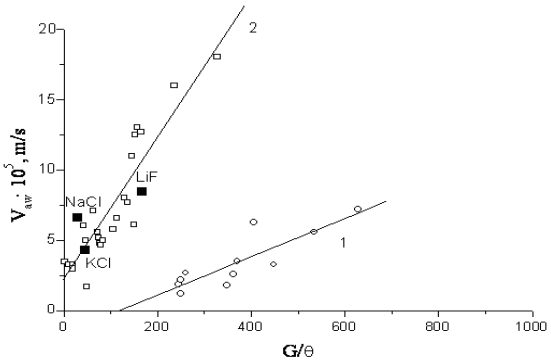


Рис. 1. Обобщенная зависимость скорости волн локализации пластической деформации V_{aw} от приведенного коэффициента деформационного упрочнения G/θ стадии легкого скольжения (прямая 1) и стадии линейного упрочнения (прямая 2): □ — данные для ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-монокристаллов металлов[1]; ■ — данные для ЩГК

инварианта, связывающего макропараметры локализованного течения на линейной стадии пластичности (λ – длина автоволны и V_{aw} – скорость распространения автоволны) с характеристиками кристаллической решетки ($d_{cp} \approx 10^{-10}$ м – расстояние между плотно упакованными плоскостями в кристаллической решетке

и $V_t \approx 10^3$ м/с – скорость распространения упругих поперечных волн). Для ряда металлов и сплавов было установлено выполнение эмпирического равенства

$$2\lambda \cdot V_{aw} = d_{\tilde{n}\partial} \cdot V_t \quad (1)$$

причем корреляция для исследованных материалов составила R=0,9. Для ЩГК, как и для ранее исследованных металлов была показана справедливость данного соотношения. Величины d_{cp} и V_t, необходимые для проверки соотношения (1), взяты из [7]. Выполнение равенства (1) подтверждается экспериментальными данными, приведенными в таблице 1.

Таблица 1. Параметры локализации пластической деформации и кристаллической решетки на стадии линейного деформационного упрочнения [1]

Величина	`Cu	Zn	Zr	Ti	V	α-Fe	γ-Fe	Sn	NaCl	KCl	LiF
$2\lambda \cdot V_{aw}$	7,2	7,44	3,84	7,0	5.6	5,1	4,48	4,68	6,16	6,0	8,5
$d_{\tilde{n}\partial} \cdot V_t$	4,78	5,22	5,53	6,63	6.06	6,87	6,74	5,29	7,5	6,96	8,82

Выполнение соотношения (1) говорит о том, что существует связь между характеристиками упругих волн в кристаллах (d_{cp} и V_t) с характеристиками автоволн локализации пластического течения (λ и V_{aw}). А произведение $d_{cp} \cdot V_t$ и $\lambda \cdot V_{aw}$ можно рассматривать в качестве инвариантов упругих и пластических деформационных процессов в твердом теле, которые установлены для случаев деформации ГЦК-, ОЦК-, ГПУ-металлов [1] и ЩГК.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 14-08-31608.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. – Новосибирск: Наука, 2008. – 327 с.

2. Zuev L.B., Barannikova S.A. Evidence for the existence of localized plastic flow auto-waves generated in deforming metals // Natural Science. – 2010. – 2. – P. 476-483.

3. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. – М.: Мир, 1974. – 540 с.

4. Бенгус В.З., Комник С.Н., Левченко В.А. О природе стадийности деформационного упрочнения щелочно-галоидных кристаллов // Физика конденсированного состояния. – 1969. – № 5. – С. 152–167.

5. Баранникова С.А., Надежкин М.В., Зуев Л.Б. О локализации пластического течения при сжатии кристаллов NaCl и KCl // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 6. – С. 1081–1086.

6. Баранникова С.А., Надежкин М.В., Зуев Л.Б. О локализации пластической деформации при сжатии кристаллов LiF // ФТТ. – 2010. – Т. 52 – № 7. – С. 1291–1294.

7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.

УСТАНОВКА ДЛЯ ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНОЙ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

А.В. Найман, А.А. Бухаркин, И.А. Коряшов
Научный руководитель: профессор, к.т.н. В.В. Лопатин
FH Aachen Университет прикладных наук, Германия, Аахен, Кальвербенден, 6, 52066
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: xellale@aol.com

SETUP FOR THE PHYSICAL MODELING OF UNDERGROUND PYROLYTIC CONVERSION OF OIL SHALE

A.V. Neumann, A.A. Bukharkin, I.A. Koryashov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Lopatin
FH Aachen University of Applied Sciences, Germany, Aachen, Kalverbenden, 6, 52066
2Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050
E-mail: xellale@aol.com

The article describes the setup for studying underground pyrolytic conversion of low-grade solid fuels electrophysical method under simulated pressure and heat sink underground conditions. A brief description of electric phenomena in the oil shale through which the rocks are heated. The main characteristics of key plant components. The features work with different combinations of adjusting and enhancing modules.

The traditional methods of oil shale extraction bear considerable drawbacks like environmental pollution and low cost-efficiency due to its low calorific value. Effective in-situ processing can be based on electrophysical phenomena. For investigating possibility and characteristics of this type of processing the further described setup was established. This setup is required for modeling underground pyrolytic conversion of oil shale via electrophysical heating, which depends on pressure, oil shale heat- and electrical conduction and electromagnetic field distribution.

As specimen, oil shale probes with different origin were taken. The oil shale consists of various organic and inorganic substances in different ratios. The structure is stratified and heterogenic, with randomly distributed inclusions and gas pores. The pyrolytic conversion of oil shale occurs at temperatures in the region of 400°C up to 800°C. This temperature is reached by Joule heat phenomenon, which is induced due to the current flowing between the electrodes through the oil shale. Shale has a high electrical resistance, hence the current cannot flow. To change this property a voltage of up to 10 kV is applied to the specimen with the objective to reduce the electrical resistance of the oil shale. Electrical discharge phenomena like it is described in [1, 2] are occurred after voltage application. This phenomenon contributes to the growth of treelike discharge channels described in [3, 4] as electrothermal treeing. Electrical discharges evolve high temperature that causes thermal destruction of oil shale organic compound. Some carbon part is not involved in thermochemical reactions, so it concentration increases locally. Discharge plasma forms a trace of carbonized volume with an electrical resistance of 10÷100 Ω/m. Treeing leads to a completed breakdown and short circuit current starts to flow through the oil shale. This current is causing Joule heat, which is sufficient for pyrolytic conversion inside the specimen.

The physical modeling of underground conditions can be performed in two different hermetic chambers.

Both chambers are made out of stainless steel. One with an approximate volume of 1 m³ and a maximal allowable pressure of 1 MPa and the other with an approximate volume of 0.06 m³ and a maximal allowable pressure of 0.3 MPa. The chambers have a plug for the nitrogen inlet, a forevacuum pump, a valve for sampling, isolated plugs for electromagnetic field input, a manometer and a protecting relief valve. As a backup feature a safety flap is installed on top of the bigger chamber, in case of an explosion inside this flap acts as predetermined breaking point. The bigger chamber has also five portholes that allow a view onto the oil shale inside the chamber. In the used chamber creates a forevacuum, then it is filled with nitrogen up to operating pressure. This inert atmosphere imitates the conditions in some hundred meters below the ground. Gas probe can be extracted out of the chamber with help of sampling valve.

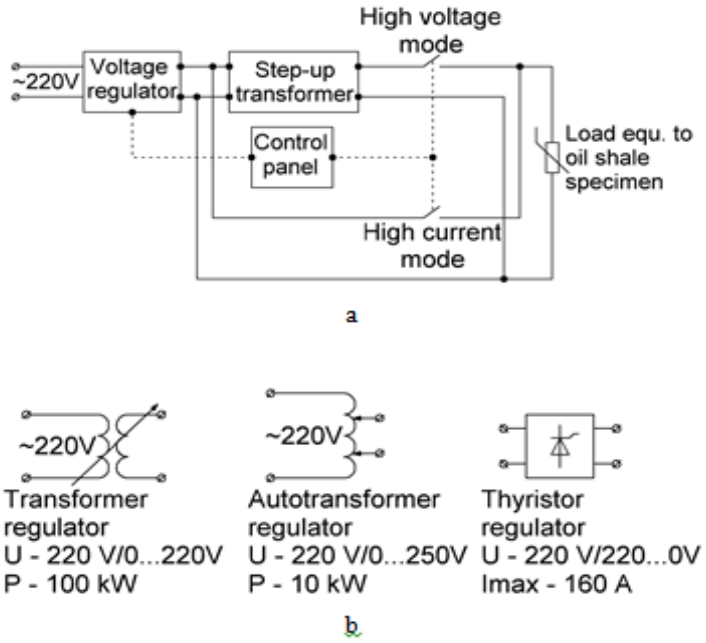


Fig. 1. a – Connection scheme, b – Voltage regulators

The electromagnetic field input part of the experimental setup consists of electrodes, isolated plugs which can isolate up to 10 kV, a commutation system, a voltage regulator and a power supply. The experiment is remote controlled from a console. Figure 1a shows the connection scheme of the setup.



Fig. 2. – Small chamber, power supply with regulators and commutation system (left photo), control panel and big chamber (right photo)

Two rod electrodes are inserted into the oil shale for the electromagnetic field input. The electricity transition trough the chamber side is carried out with leak tight isolators allocated at different spots of the chamber. Voltage regulation (fig. 1b) is realized by voltage transformer with variable magnetic coupling, autotransformer or thyristor regulator. During high voltage mode voltage up to 10 kV can be applied on the specimen to achieve the oil shale breakdown. After that high currents are flowing. At that moment the commutation system with short reaction time has to be switched to high current mode. During high current mode voltage is adjusted up to 220 V, so that the power input maintains high enough to continue the heating. Specimens properties are differ from bed

to bed. Therefore the modular design of the setup allows more flexibility to customize the setup parts according to different specimen.

The power supply can be changed to transformer that provides voltages of up to 100 kV. As the isolation of the chamber is not designed for such high voltages experiments with more than 10 kV has to be made outside of the chamber. The room conditions are not equivalent to underground conditions. Thus this variation of setup is used for oil shale breakdown voltage testing if the shale does not breakdown at 10 kV. The type of transformer used for voltage regulation has energy loss caused by coils magnetic leakage. The coils are moved relative to each other and at low voltages the magnetic field mostly scattered during operation. This loss can be minimized by changing the transformer type to autotransformer or thyristor regulator.

Described setup allows investigate electrophysical phenomena under electromagnetic affect with large range currents and voltages in modeled underground conditions. These phenomena could be used for in-situ oil shale pyrolytic processing due to electromagnetic affect.

REFERENCES

1. Dissado L.A. Electrical degradation and breakdown in polymers / L.A. Dissado, J.C. Fothergill. - London: Peter Peregrinus Ltd., 1992. – 601 p.
2. Kuchinsky G.S. // Partial discharges in high voltage construction [in Russian]. – L: Energy, 1979, 224p.
3. Treeing and electrothermal breakdown of brown coal and oil shale / V.V. Lopatin, A.A. Bukharkin, S.M. Martemyanov, I.A. Koryashov // Russian physic journal. – 2013. - № 7/2. – P.160-163.
4. Martemyanov S.M. Investigation of pyrolytic decomposition of oil shale by plasma channel / Martemyanov S.M. Lopatin V.V. // Russian physic journal. – 2012. – V. 55. – № 11/3. – P.110 – 112.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ TIAL НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ

А.Н. Николаева

Научный руководитель: ст. преподаватель, к.ф.-м..н. Н.С. Пушилина
Консультант по английскому языку: ст.преподаватель. Н.В. Демьяненко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aleksandra.nikolayeva@gmail.com

RESEARCHING OF PROPERTIES OF TiAl COATING ON A ZIRCONIUM ALLOY

A.N. Nikolayeva

Scientific Supervisor: Ph.D. N.S. Pushilina
Language Adviser: senior teacher N.V. Demyanenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aleksandra.nikolayeva@gmail.com

Coatings based on titanium aluminide alloy deposited on the Zr1% Nb obtained by vacuum arc plasma-assisted method. The coating thickness was 3 microns. Investigated the structure of the surface by scanning electron microscopy. The results of the study of mechanical properties of zirconia samples before and after coating. It has been established that the TiAl has good coating adhesion strength, and increases durability.

Zirconium alloys are important structure materials in water-cooled fission nuclear reactors due to their corrosion resistance, good mechanical properties and low thermal neutron absorption [1]. However, current trends in nuclear reactors to higher fuel burnup, extended recycle, high pH operation and higher operating temperatures have led to the need for improving the corrosion and wear resistance of Zr alloys [2]. The proper surface treatment might be an effective method to improve the corrosion and wear properties and inhibit from the hydrogen diffusion. Thus, the purpose of the present work was to study the properties of the TiAl coating fabricated on samples of Zr1% Nb. Thus, titanium aluminide (TiAl) was chosen as a coating formed on Zr1%Nb due to their high chemical and mechanical properties [3,4]. Titanium aluminide is an alloy formed by combination of two low density metals of aluminum and titanium [3]. It is resistant to corrosion and capable of withstanding relatively high temperatures.

Samples were prepared from Zr1% Nb alloy with the size 15 × 15 × 0,7 mm. TiAl coatings were produced by vacuum arc plasma-assisted method with ion-plasma installation "TRIO-M". The surface of the samples was purified using argon ion beam. Deposition of TiAl coatings was carried out at the following operating modes: current of gas plasma generator - 30 A, current of arc evaporator - 100 A, pressure - 10^{-3} Pa, the processing time - 33 min. Adhesion properties of TiAl coatings were tested by CSEM MicroScratchTester installation. Wear resistance was determined by measuring complex «High Temperature Tribometer». The microstructure of the coating was analyzed by Philips SEM 515 scanning electron microscope.

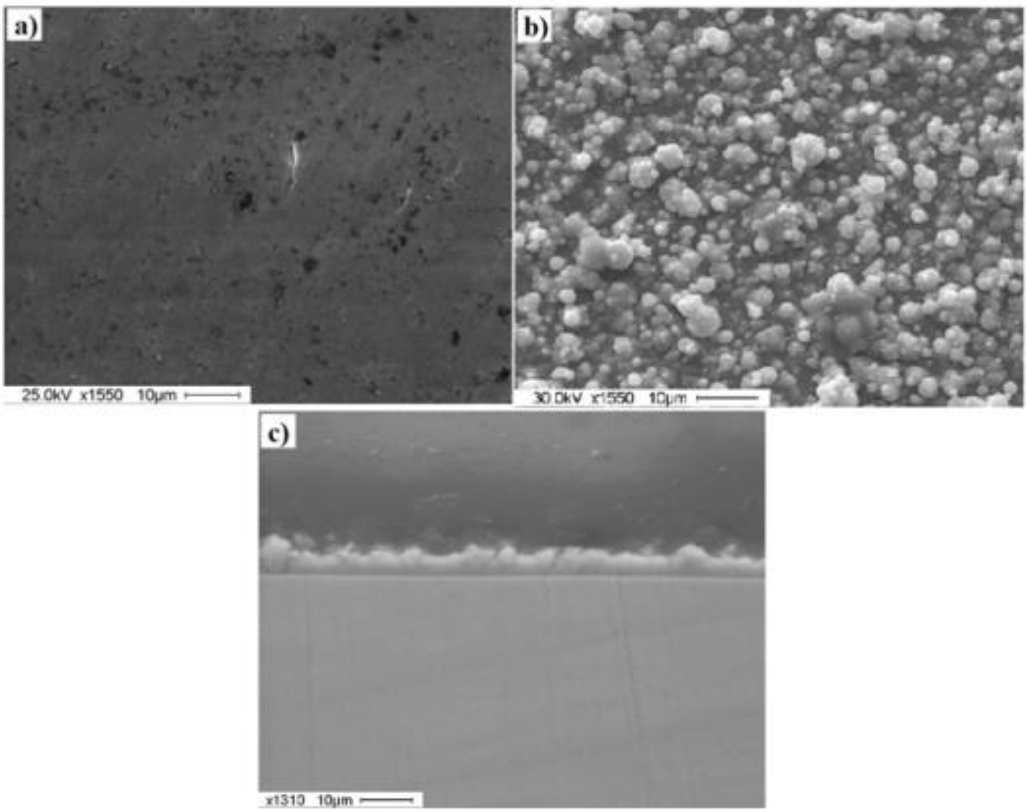


Fig.1. The structure of Zr1%Nb surface: a – original sample, b – sample with TiAl coating, c – lateral side of sample with TiAl coating

Microstructures of zirconium alloy surface before and after coating are shown in Figure 1. As follows from the scanning electron microscopy TiAl coating is friable. It precipitates in the form of drip factions formed during the spraying process. The coating thickness is 3 mm (Fig.1c). The average diameter of droplet is ~2 nm TiAl coatings were examined for mechanical properties such as wear resistance and adhesion strength.

Table 1. Results of the study of wear resistance of original sample and sample with coating

`	Friction coefficient	Transverse area, μm^2
Zr	0,421	8090
Zr + TiAl	0,412	6813

The results of wear resistance study of Zr1% Nb alloy with TiAl coating are presented in Table 1.

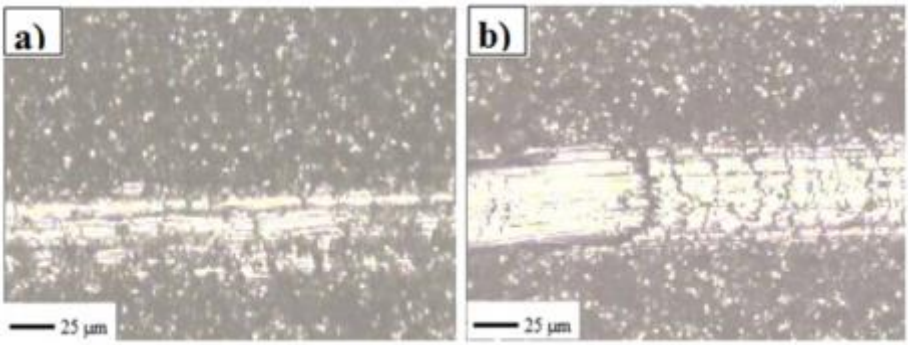
The magnitude of the wear resistance is determined by transverse area of the wear track. For initial samples of zirconium alloy this value is 8090 μm^2 and for samples coated with TiAl - 6813 μm^2. From these results it can be concluded that the TiAl-based coating improves the wear resistance of zirconium alloy.

The results of the study of adhesive properties are presented in Figures 2.

The value F1 indicates the maximum load when the coating begins to delaminate. At the critical load F2 coating is separated from the substrate. The friction coefficient of original sample is higher than the sample with protective coating. Destruction of coating of the samples coated with TiAl begins at the critical load F1 = 1,17 N. The coating break away at a load F2 = 2,64 N. These results show that TiAl coatings adhere well to zirconium substrate

The value F1 indicates the maximum load when the coating begins to delaminate. At the critical load F2 coating is separated from the substrate. The friction coefficient of original sample is higher than the sample with protective coating. Destruction of coating of the samples coated with TiAl begins at the critical load F1 = 1,17 N.

The coating break away at a load F2 = 2,64 N. These results show that TiAl coatings adhere well to zirconium substrate.



Puc.2. Scratches of zirconium alloy with TiAl coating a) at the critical load F1, b) at the critical load F2

The investigation of properties of the coating based on TiAl on the Zr1%Nb alloy has showed:

1. Deposition of coating occurs in the form of drops.
2. ZrO_2 coating increases the wear resistance (~1,2 times).
3. TiAl coatings have good adhesive properties.

REFERENCES

1. Ivanova S.V., Glagovskii E.M., Khazov I.A., Orlov V.K., Shlepov I.A., Nikitin K.N., Dubrovskii Y.V., Denisov E.A. Surface modification of zirconium components of fuel assembles to improve their operational properties // Physics and chemistry of materials processing, 2009. - № 3. – P. 5–7.

2. Wenbin Xue, Qingzhen Zhua, Qian Jin, Ming Hua. Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte // Materials Chemistry and Physics. – 2010. - № 120. – P. 656–660.

3. Oliker V.E., Sirovatka V.L., Timofeeva I.I., Gridasova T.Ya., Hrechyshkin Ye.F. Formation of detonation

coatings based on titanium aluminide alloys and aluminium titanate ceramic sprayed from mechanically alloyed powders Ti—Al // Surface & Coatings Technology. – 2006. – № 200 – P. 3573–3581.
4. Arcobello Varlese F., Tului M., Sabbadini S., Pellissero F., Sebastiani M., Bemporad E. Optimized coating procedure for the protection of TiAl intermetallic alloy against high temperature oxidation // Intermetallics. – 2013. - № 37. – P. 76–82.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВА ВТ1-0, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

А.В. Никоненко, Н.А. Попова, М.П. Калашников, Е.Л. Никоненко

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/1, 634021
E-mail: kursina99@mail.ru

INFLUENCE GRAIN SIZE DISPERSION-STRENGTHENED ALLOY VT1-0 IMPLANTED ALUMINIUM

A.V. Nikonenko, N.A. Popova, M.P. Kalashnikov
Scientific Supervisor: the professor I.A. Kursina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq. 2, 634003
Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS
E-mail: kursina99@mail.ru

The method of translucent diffraction electronic microscopy conducted researches of a microstructure and phase structure of a titanic alloy of VT1-0 implanted by ions of aluminum. Researches are executed on grains of two types; 1) large grains (KRZ) with an average size of 1.4 microns and 2) the fine grains (FG) with an average size of 0.5 μm. It is established that as a result of radiation the ion-alloyed layer, on the basis of α-Ti grains is formed. The sizes, form and places of localization of secondary phases (Ti_3Al, Al_3Ti and TiO_2) depend on the size of grain of a titanic matrix. The size of dispersive hardening of σ_{or} for different type of grains on depth of the ion-alloyed layer is calculated. It is shown that in MZ the size σ_{or} is provided only with TiO_2 particles, in KRZ – generally TiO_2 particles.

К настоящему времени установлено, что прочность любого металлического материала определяется многими факторами [1], одним из которых является наличие в материале карбидных, оксидных частиц и других вторичных фаз. Известно также, что число присутствующих частиц, их размер, характер распределения и расстояние между ними, а также степень несоответствия кристаллических решеток матрицы и выделения влияет на дисперсионное упрочнение материала [2]. Механизмы дисперсионного упрочнения разработаны для некогерентных частиц, когда дислокации обходят выделения, и когерентных

частиц, когда дислокации могут перерезать частицы. Кроме того, механизмы дисперсионного упрочнения подразделяются на основные (частицы находятся внутри зерен) и косвенные (частицы находятся на границах и в стыках зерен). Основные механизмы приводят к увеличению предела текучести сплава, косвенные – влияют на прочность и твёрдость. Во всех перечисленных случаях при расчете дисперсионного упрочнения можно использовать упрощенную формулу Орована [3]: $\Delta\sigma_{op} = 2\lambda Gb/r$, где $\lambda = 0.5$ – коэффициент, учитывающий все перечисленные моменты, r – расстояние между частицами. Было показано [4], что имплантация ионов алюминия в титан приводит к образованию целого набора фаз. Установлено, что набор фаз зависит от размера зерна, а значит и дисперсионное упрочнения в разных по размеру зернах будет различным. Поэтому интересно рассмотреть поведение материала, в котором присутствует одновременно два типа зерен. Объектом исследования являлись образцы титана марки ВТ1-0, полученные методом *abc*-прессования в сочетании с прокаткой и подвергнутые дополнительному отжигу при температуре 500^0C. Имплантация материала ионами алюминия проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6.5 мА/см^2, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы. Доза облучения ($1\cdot10^{18}$ ион/см^2) достигалась за счет времени облучения, равном 5.25 ч. Изучение структуры и фазового состава проведено на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К при ускоряющем напряжении 120 кВ в исходном состоянии (перед имплантацией) и в двух областях модифицированного слоя: область I на глубине 0-150 нм (приповерхностная часть) и область II – на глубине ~300 нм от облученной поверхности (центральная часть модифицированного слоя). Условия приготовления сплава ВТ1-0 были такими, что в нем сформировались два типа зерен, которые сохраняются и после имплантации. Зерна первого типа имеют размер в интервале 0.1-0.5 мкм (обозначим их как малые зерна – МЗ). Средний размер в мелких зернах составляет 0.40 мкм. Второй тип зерен имеет размер в интервале 0.5-4.0 мкм (обозначим их как крупные зерна – КрЗ). Средний размер в крупных зернах составляет 1.40 мкм. Доля МЗ невелика и составляет 10%. Мелкие зерна (МЗ) располагаются преимущественно в тройных стыках крупных зерен (КрЗ). Ионная имплантация алюминием приводит к модификации элементного состава поверхностных слоев титана. Легирующая примесь (алюминий) распределяется не одинаково как по глубине имплантированных слоев, так и относительно мелких и крупных зерен титана. Алюминий первоначально формирует твердый раствор при этом, чем больше матричное Ti-зерно, тем больше концентрация алюминия в твердом растворе. Мелкие зерна обеднены алюминием относительно крупных зерен. В результате неравномерного распределения легирующей примеси по материалу, фазовый состав в МЗ и КрЗ должен различаться. Действительно, как было показано ранее [4], имплантация привела к образованию набора фаз, который зависит от размера зерна. А именно, в КрЗ образуются частицы упорядоченных фаз Ti_3Al и $TiAl_3$, расположенные на границах и в стыках зерен, и частицы TiO_2 округлой формы – на дислокациях и пластинчатой формы – внутри зерен, не связанные с дислокациями. В МЗ образуются только частицы TiO_2, расположенные на дислокациях. Размер частиц, расстояние между ними и их форма в различных областях модифицированного слоя приведены в табл.1. Как видно из таблицы, в I области, присутствуют вторичные фазы Ti_3Al и TiO_2. Нанозерна фазы Ti_3Al обладают изотропной формой. Располагаются они, в основном, в тройных стыках крупных зерен α Ti. Что касается частиц оксида TiO_2, то их средние размеры и объемные доли выше в КрЗ. В области II имплантированного слоя присутствует упорядоченная фаза $TiAl_3$, которая формируется в виде пластинчатых выделений по границам КрЗ α-Ti.

Таким образом, КрЗ и МЗ отличаются не только составом фаз, но и их количеством. Эта разница сохраняется по всему объему ионно-легированного слоя.

Таблица 1. Фазовый состав и количественные характеристики присутствующих фаз в крупных (КрЗ) и мелких (МЗ) зернах различных областей слоя α-Ti, имплантированного ионами Al

№ области	Зер`но α-Ti	Ti_3Al		$TiAl_3$		TiO_2			
						округлые		пластинчатые	
		d, нм	*r*, нм	*d*, нм	*r*, нм	*d*, нм	*r*, нм	*d*, нм	*r*, нм
I	КрЗ	60×200	608	-	-	20	40	30×110	175
	МЗ	-	-	-	-	10	20	-	-
II	КрЗ	60	138	20×60	96	30	60	40×250	201
	МЗ	-	-	-	-	15	36	-	-

Примечание: *d* – средний размер частицы; *r* – расстояние между частицами

Хорошо видно, во-первых, чем больше размер зерна, тем больше доля выделяющихся фаз, во-вторых, в области II ионно-легированного слоя титана объемная доля выделяющихся фаз всегда выше и, в-третьих, в каждой области ионно-легированного слоя титана и в каждом типе зерен больше всего выделяется частиц TiO_2. Все это приводит к тому, что величина дисперсионного упрочнения будет различна в КрЗ и МЗ по всему объему модифицированного слоя. На основании полученных количественных параметров структуры был выполнен расчет величины дисперсионного упрочнения σор отдельно для КрЗ и МЗ согласно формуле, приведенной выше.

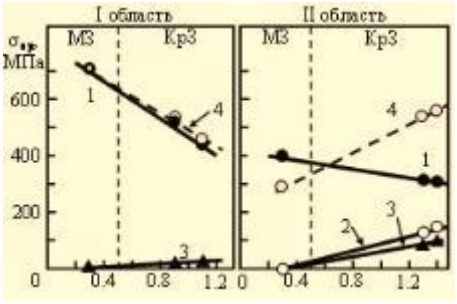


Рис.1. Зависимости дисперсионного упрочнения σ_{op} от размера зерна α-Ti по глубине ионно-легированного слоя титана (в областях I и II), осуществляемое частицами: 1 – TiO_2; 2 – $TiAl_3$ и 3 – Ti_3Al; 4 – суммарное значение σ_{op}. Вертикальной пунктирной линией разделены области мелких (МЗ) и крупных (КрЗ) зерен

Результаты расчета приведены на рисунке. Отметим, что как уже сообщалось, в исходном состоянии независимо от размера зерна сплав ВТ1-0 является полностью однофазным сплавом – α-Ti. Из рисунка видно, что, во-первых, по всей глубине ионно-легированного слоя в МЗ упрочнение σ_{op} обеспечивается исключительно частицами TiO_2, в КрЗ – эти частицы вносят основной вклад. Во-вторых, по мере удаления от поверхности вглубь ионно-легированного слоя независимо от размера зерна вклад в σ_{op} от частиц TiO_2 уменьшается, а от Ti_3Al и $TiAl_3$ возрастает. В-третьих, в МЗ суммарная величина σ_{op} по мере удаления от поверхности ионно-легированного слоя уменьшается, в КрЗ – увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Э.В., Конева Н.А. Природа упрочнения металлических материалов // Изв. вузов. Физика. – 2002 (приложение). – №3. – С. 52–71.

2. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. – М.: Мир, 1972. – 408с.

3. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. – М.: Металлургия, 1979. – 208с.

4. Курзина И.А., Попова Н.А., Калашников М.П. и др. Фазовое состояние титановых материалов после имплантации ионами алюминия // Изв. вузов. Физика. – 2011. - №11/3. – С.112-119.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ГОРЮЧИХ ОТХОДОВ ЗАМКНУТОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

И.Ю. Новоселов, А.В. Ковалев
Научный руководитель: доцент, к.ф-.м.н. А.Г. Каренгин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zgr_best@mail.ru

EFFICIENCY'S ESTIMATION OF PLASMA UTILIZATION OF INFLAMMABLE WASTES IN CLOSED NUCLEAR FUEL CYCLE

I.Yu. Novoselov, A.V. Kovalev
Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD A.G. Karengin
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: zgr_best@mail.ru

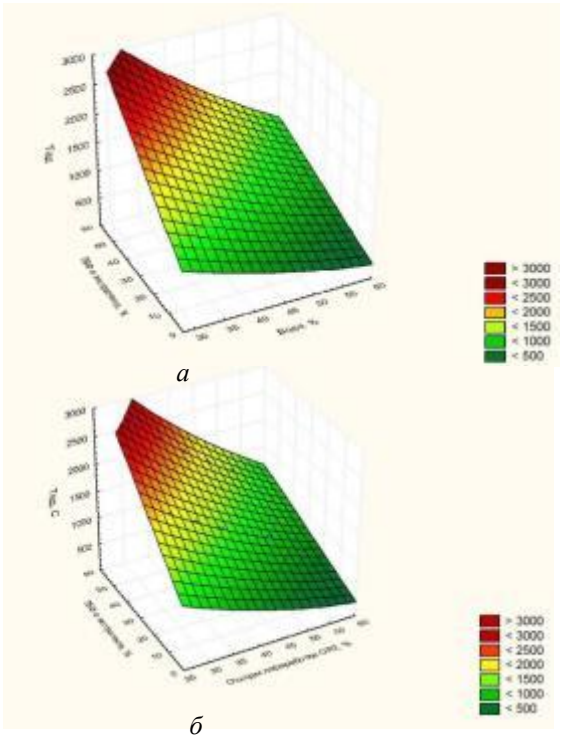
This article shows modeling results of the joint utilization process of tributylphosphate's spent solutions into hexachlorobutadiene for uranium and plutonium extraction from nitric acid solution of spent nuclear fuel and SNF's processing wastes. Utilization process were carried out for widely temperature and mass fraction ranges of air plasma coolant. Also optimal consists of inflammable water-organic compositions and modes for practical application this process in air plasma were determined.

Госкорпорация «Росатом» первой в мире приступила к созданию замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), который предусматривает поставку с АЭС отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), его выдержку и переработку, извлечение Pu-239 и U-238, производство на их основе МОКС-топлива и его поставку на АЭС. Концепция ЗЯТЦ также предусматривает утилизацию образующихся радиоактивных отходов, обеспечивающих не только их длительное хранение, но и последующее использование.

Основой технологии переработки ОЯТ радиохимических заводов является ПУРЕКС-процесс, обеспечивающий высокую степень извлечения урана и плутония (>99,9%) с высокой степенью их очистки от продуктов деления [1].

Экстракционные технологические схемы переработки ОЯТ предусматривают применение в качестве экстрагента для извлечения урана и плутония трибутилфосфата (ТБФ) с различными разбавителями в различных концентрациях. Концентрация ТБФ в растворе экстрагента определяется степенью обогащения перерабатываемого ОЯТ. Для природного и низкообогащенного урана принята концентрация ТБФ в размере 30÷40%, а в случае переработки высокообогащенного по U-235 топлива или топлива с высоким содержанием плутония концентрацию ТБФ снижают до 2,5÷5%, чтобы избежать образования опасных концентраций делящихся нуклидов в экстракте. Как разбавители ТБФ используют керосин, очищенные углеводороды, четыреххлористый углерод, гексахлорбутадиен (ГХБД) и др.[2].

Под действием радиоактивного облучения, обусловленного высоким содержанием в растворе продуктов деления, плутония и трансплутониевых элементов, экстрагенты с течением времени теряют свою эффективность и превращаются в горючие отходы переработки ОЯТ (ГОП ОЯТ).



а

б

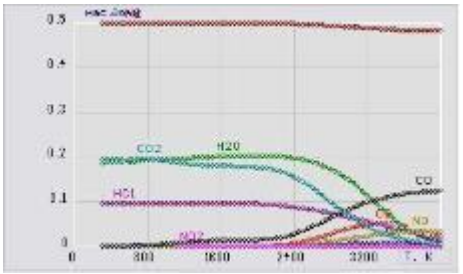
Рис. 1. Влияние содержания ТБФ и воды (а) и ТБФ и ОП ОЯТ (б) на $T_{ад}$ различных по составу ВОК

По действующей технологической схеме, после извлечения урана и плутония также образуются отходы переработки ОЯТ (ОП ОЯТ) в виде слабоконцетрированных растворов металлов, имеющих следующий модельный состав [3]: HNO_3 – 18,0%, H_2O – 81,43%, Fe – 0,07%, Mo – 0,1%, Nd – 0,11%, Y – 0,06%, Zr – 0,058%, Na – 0,04%, Ce – 0,039%, Cs – 0,036%, Co – 0,031%, Sr – 0,026%.

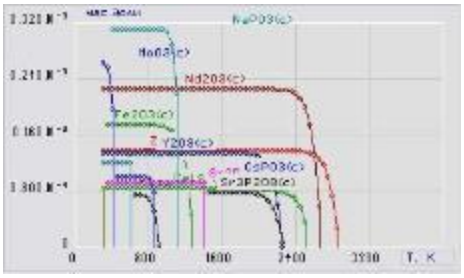
Далее эти отходы выпариваются и после добавления необходимых химических реагентов (силикатов, фосфатов, боратов и др.) направляются на операцию остекловывания с последующим захоронением [4]. Эта технология многостадийна, требует значительных энерго- и трудозатрат, химических реагентов, времени и не предусматривает последующее использование ценных и благородных металлов.

В данной работе рассмотрена возможность эффективной раздельной и совместной плазменной утилизации ОП ОЯТ и ГОП ОЯТ в виде горючих водно-органических композиций (ВОК).

Ниже показано влияние содержания ТБФ и воды (Рис. 1,а) и ТБФ и ОП ОЯТ вместо воды (Рис. 2,б) на адиабатическую температуру горения ($T_{ад}$) различных по составу ВОК на основе ГОП ОЯТ.



а



б

Рис. 3. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной утилизации ГОП ОЯТ в воздушной плазме(65% Воздух : 35% ВОК-2)

С учетом полученных результатов могут быть рекомендованы для практической реализации следующие оптимальные составы горючих водно-органических композиций с $T_{ад}$≈1200 °С:

- ВОК-1 (50% Вода : 17,5% ТБФ : 32,5% ГХБД);
- ВОК-2 (50% ОП ОЯТ : 17,5% ТБФ : 32,5% ГХБД.

Таким образом, замена воды на слабоконцентрированные ОП ОЯТ не оказывает заметного влияния на $T_{ад}$ этих композиций, что указывает на возможность осуществления совместной плазменной утилизации двух отходов.

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной утилизации оптимальных по составу горючих ВОК-1 и ВОК-2 в воздушной плазме. Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA».

На рисунках 3,а и 3,б представлены характерные равновесные составы соответственно газообразных и конденсированных продуктов совместной плазменной утилизации ГОП ОЯТ и ОП ОЯТ в виде ВОК-2 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 65%.

Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 65% основными газообразными продуктами плазменной утилизации горючих отходов переработки ОЯТ в виде ВОК-2 при температурах до 1500 К являются N_2, H_2O, и CO_2.

При температурах до 800 К основными конденсированными продуктами являются хлориды металлов $FeCl_2$(c), $CoCl_2$(c) и $SrCl_2$(c), эффективно связывающие хлор. В интервале температур 800-1500 К образуются простые оксиды металлов MoO_2(c), Nd_2O_3 (c), ZrO_2(c) и др., а также сложные фосфорсодержащие оксиды металлов $NaPO_3$(c), $CsPO_3$(c) и др., эффективно связывающие фосфор. Незначительное количество сажи C(c), CO, NO, NO_2 и HCl указывает на то, что процесс плазменной утилизации ВОК-2 идёт в экологически безопасном режиме. Следует отметить, что при этом в конденсированной фазе образуется магнитная окись железа.

Таким образом, совместная плазменная утилизация отходов ОП ОЯТ и ГОП ОЯТ в виде оптимальных по составу ВОК позволяет исключить стадию выпаривания, существенно снизить удельные энергозатраты на процесс, а также применить магнитную сепарацию для эффективного извлечения дисперсных твёрдых продуктов плазменной утилизации этих отходов.

С учётом полученных результатов могут быть рекомендованы для практической реализации процесса совместной плазменной утилизации отходов ОП ОЯТ и ГОП ОЯТ в воздушной плазме следующие оптимальные режимы:

интервал рабочих температур (1200±100) К;

состав ВОК-2 (50% отходы переработки ОЯТ : 17,5% ТБФ : 32,5% ГХБД);

массовое отношение фаз (65% воздух : 35% ВОК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скачек М.А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 448 с.

2. Кулагин В.А., Кулагина Т.А., Матюшенко А.И. Переработка отработавшего ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies. – 2013. – № 6. – С. 123–149.

3. Пантелеев Ю.А., Александрук А.М., Никитина С.А., Макарова Т.П., Петров Е.Р., Богородицкий А.Б., Григорьева М.Г. Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов. – Л.: Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина, 2007. – Т. XII. – С. 124–147.

4. Никифоров А.С., Кулиниченко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.

РАСЧЕТ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНОВ-ХРАНИЛИЩ ЖРО

Е.А. Орешкин, А.А. Каренгин, И.Ю. Новоселов

Научный руководитель: доцент, к.ф-.м.н., Каренгин А.Г.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: egor_oresh@mail.ru

CALCULATION AND OPTIMIZATION OF PLASMA UTILIZATION SILT DEPOSITS LRW STORAGE POOL

E.A. Oreshkin, A.A. Karengin, I.Yu. Novoselov

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD A.G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: egor_oresh@mail.ru

This article shows researching results of plasma utilization of silt deposits LRW storage pool with iron impurities. Process occurs in form of optimal burning water-organicalcompositions into air plasma stream.

Концепция замкнутого ядерного топливного цикла предусматривает утилизацию образующихся радиоактивных отходов, обеспечивающих их длительное хранение и последующее использование.

За время эксплуатации технологического оборудования на ФГУП «Горно-химический комбинат» накоплено большое количество жидких радиоактивных отходов, которые размещены в бассейнах-хранилищах. На дне этих хранилищ образовались донные отложения в виде ила, в которых основными компонентами являются железо (3÷17%), кремний (2,8÷8,5%), кальций (0,2÷3,2%), магний (1÷2,8%), натрий (0,7÷1,9%), фосфор (0,1÷0,9%), а содержание урана и плутония в иловых отложениях не превышает соответственно 10-3 % и 10-4 %.[1].

Переработка радиоактивных иловых отложений (ИЛО) направлена на извлечение радионуклидов или выделение фракции отходов с наибольшим содержанием радионуклидов. Известны сорбционные, электрохимические, химические способы переработки и механическая классификация, а для стабилизации грунтов и илов и их перевода в устойчивые формы, препятствующие миграции радионуклидов из отходов, используются различные способы высокотемпературной переработки с получением керамических и стеклоподобных матриц [2-4]. Их общим недостатком является многостадийность и высокая стоимость переработки ИЛО.

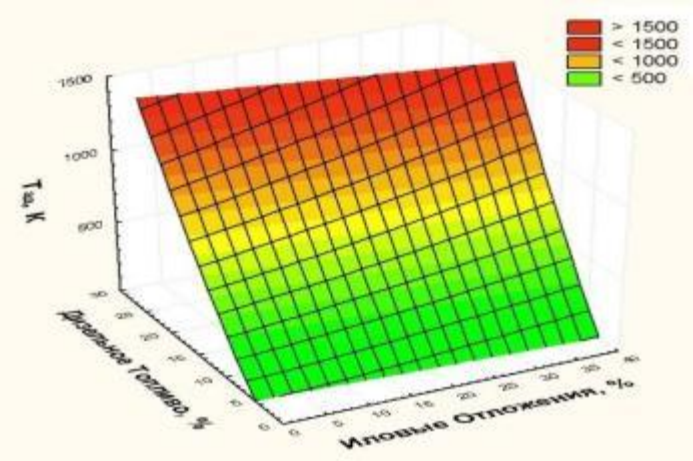


Рис. 1. Влияние содержания дизельного топлива и ИЛО на $T_{ад}$ ВОК

В связи с этим представляет интерес процесс прямой плазменной утилизации ИЛО с получением твердых продуктов (простые и сложные оксиды металлов),

включающих магнитную окись железа, что позволит применить магнитную сепарацию для эффективного извлечения из водных суспензий этих твердых продуктов. В данной работе рассмотрена возможность эффективной плазменной утилизации таких отходов в воздушной плазме виде оптимальных по составу горючих водно-органических композиций (ВОК).

Как показано в работе [5], плазменная утилизация отходов в виде оптимальных по составу ВОК, имеющих адиабатическую температуру горения $T_{ад}$≈1200°C, обеспечивает их более эффективную и экологически безопасную утилизацию.

На рисунке 1 показано влияние содержания дизельного топлива (ДТ) и ИЛО на адиабатическую температуру горения ВОК различного состава.

В результате проведённых расчётов определена следующая оптимальная по составу ВОК с максимальным содержанием ИЛО 40% (15% ДТ : 45% Вода : 40% ИЛО).

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной утилизации ИЛО в воздушной плазме. Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA». Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), широком диапазоне рабочих температур (300÷4000 К) и для различных массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (10÷95%).

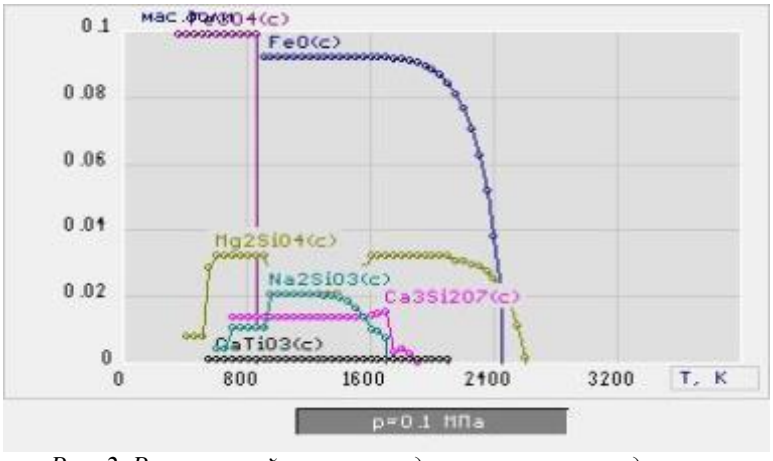


Рис. 2. Равновесный состав конденсированных продуктов плазменной утилизации ИЛО в виде оптимальной горючей ВОК (45% Воздух : 55% ВОК)

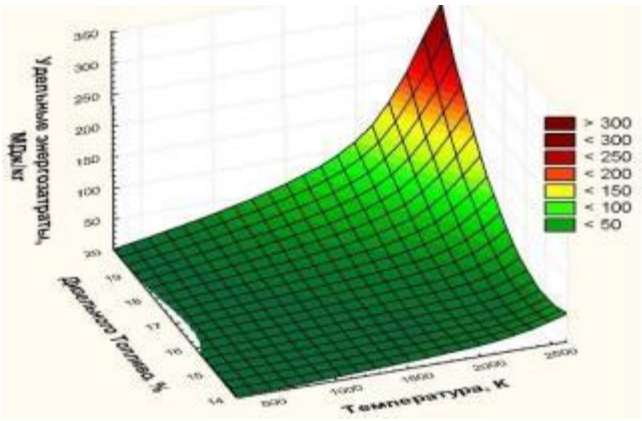


Рис. 3. Влияние содержания дизельного топлива и рабочей температуры на удельные энергозатраты на процесс плазменной утилизации ИЛО в воздушной плазме

На рисунке 2 представлены характерные равновесные составы основных конденсированных железосодержащих продуктов, полученных в процессе плазменной утилизации оптимальной ВОК с максимальным содержанием ИЛО (40%) при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 45%. Из анализа полученных равновесных составов следует, что при рабочих температурах до 1000 К основными конденсированными продуктами являются простые и сложные оксиды металлов, включая магнитную окись железа Fe_3O_4(c). Отсутствие сажи C(c) и незначительное количество CO, NO и NO_2 указывают на то, что процесс прямой плазменной утилизации ИЛО в виде ВОК в воздушной плазме при массовой доле воздушного теплоносителя 45% идёт в оптимальном режиме с получением в конденсированной фазе магнитной окиси, а также двуокиси урана UO_2(c) и двуокиси плутония PuO_2(c). Увеличение массовой доли воздуха

свыше 70% приводит к образованию немагнитной окиси железа Fe_2O_3(c) в продуктах плазменной утилизации ИЛО в воздушной плазме.

На рисунке 3 показано влияние содержания ДТ и рабочей температуры на удельные энергозатраты на процесс прямой плазменной утилизации ИЛО в виде ВОК различного состава

С учётом полученных результатов могут быть рекомендованы для практической реализации процесса плазменной утилизации ИЛО в воздушной плазме следующие режимы, обеспечивающие получение в составе твердых продуктов магнитной окиси железа: интервал рабочих температур (1200±100) К; состав ВОК (15% ДТ : 45% Вода : 40% ИЛО); массовое отношение фаз (45% воздух : 55% ВОК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отчет о НИР ФГУП «ГХК» №24/978 от 16.11.2011 «Проведение лабораторных исследований по обращению с донными отложениями бассейна А».

2. Дмитриев С.А., Стефановский С.В. Обращение с радиоактивными отходами. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – С. 12–20.

3. Шингарев Н.Э. и др. Способы обращения с илами водоемов-хранилищ радиоактивных отходов. Экология и промышленность России. – 2000. – № 3. – С. 43–45.

4. Лифанов Ф.А., Полканов М.А., Качалова Е.А.,Кирьянова О.И., Беляева Е.М. Способ переработки радиоактивных и токсичных донных отложений. Пат. РФ №2195727, МКИ6 G21F9/16. №2001119292/06; Заявл. 12.07.2001. – Опубл. 27.12.2002, БИ №36, С. 354–355.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ГАФНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

В.И. Панфилов, М.А. Пугачевский

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. М.А. Пугачевский

Дальневосточный государственный университет путей сообщения,

Россия, г.Хабаровск, ул. Серышева, 47, 680021

ФГБУН Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,

Россия, г.Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153, 680042

E-mail: viktor-itn@mail.ru

INVESTIGATION OF MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF HAFNIUM DIOXIDE NANOPARTICLES PRODUCED BY LASER ABLATION IN AIR ENVIRONMENT

V.I. Panfilov, M.A. Pugachevskii

Scientific Supervisor: associate prof., Ph.D. in Physics and Mathematical Sciences M.A.Pugachevskii

Far Eastern State Transport University, Russia, Khabarovsk, Serisheva st., 47, 680021

Institute for Material Science of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya st., 153, 680042

E-mail: viktor-itn@mail.ru

The production of coatings of HfO_2 nanoparticles by laser ablation was performed. The obtained particles were investigated by transmission electron microscopy, atomic force microscopy and X-ray phase analysis.

Transmission electron microscopy revealed the presence of hafnium dioxide nanoparticles with spherical shape and size of 10 to 200 nm. Atomic force microscopy allowed to determine the strength of adhesion of the particles. X-ray phase analysis showed the presence of monoclinic, tetragonal and cubic phases in the HfO_2 nanoparticles.

В последнее время диоксид гафния является широко востребованным материалом. Он относится к так называемым high-k диэлектрикам, к диэлектрикам нового поколения с высокой диэлектрической проницаемостью. Корпорация «Intel» уже сейчас внедряет его в производство процессоров последних моделей. Кроме того, он обладает высокой температурой плавления и широким сечением захвата нейтронов, что позволяет использовать его в металлургической и ядерной промышленностях. В связи с этим исследования новых методов получения наночастиц HfO_2 являются актуальными.

В данной работе использовался изначально чистый порошок диоксида гафния, который спекался с помощью оптоволоконного лазера ЛС-06 до получения монолитных таблеток. Эти таблетки использовались как мишень для лазера КВАНТ-15. Интенсивность лазерного излучения варьировалась в диапазоне 10^9-10^{10} Вт/м^2. Под действием импульсного лазерного излучения из мишени спечённого диоксида гафния удалялись частицы, которые оседали на подложке. Полученное покрытие и частицы изучались методами просвечивающей электронной микроскопией, атомно-силовой микроскопией, оптической микроскопией и рентгенофазовым методом.

Оптическая микроскопия показывает, что покрытие диоксида гафния имеет белый цвет и включения из микрочастиц различных размеров. Атомно-силовая микроскопия выявила, что покрытие состоит преимущественно из наночастиц размером от 10 до 100 нм. Форма частиц сферическая. Наши слои были так же исследованы на просвечивающем электронном микроскопе. По полученным фотографиям был проведён гранулометрический анализ, который показал, что размеры частиц варьируются в пределах от 10 до 200 нанометров (рис. 1).

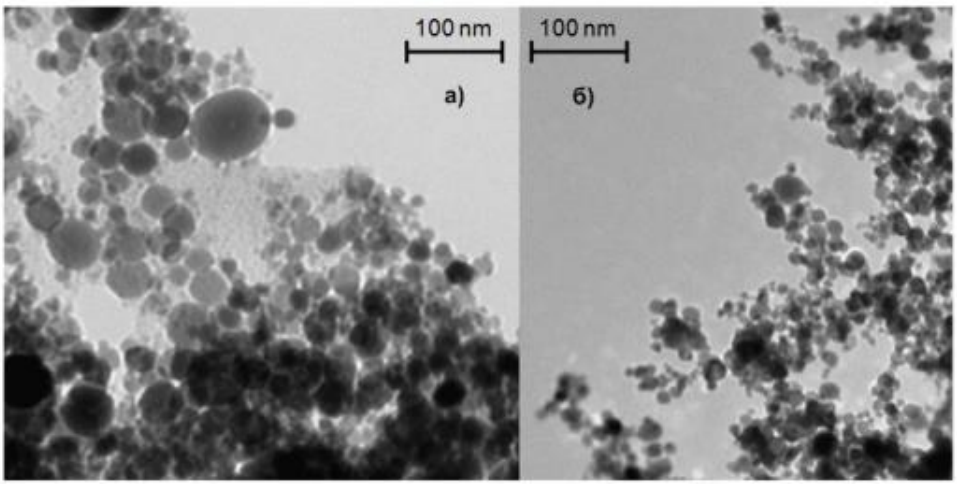


Рис. 1. Изображения наночастиц диоксида гафния, полученные с помощью ПЭМ. а) наночастицы, полученные при интенсивности лазерного излучения 10^9 Вт/м^2, средний размер 75 нм; б) наночастицы, полученные при интенсивности лазерного излучения 10^{10} Вт/м^2 средний размер 45 нм

При низкой интенсивности лазерного излучения средний размер частиц получается больше, чем при высокой. Средний размер частиц определялся по формуле среднего количественного размера частиц.

Чтобы выяснить, в каких фазовых состояниях находятся наши частицы, были проведены исследования методом рентгенофазового анализа (рис. 2).

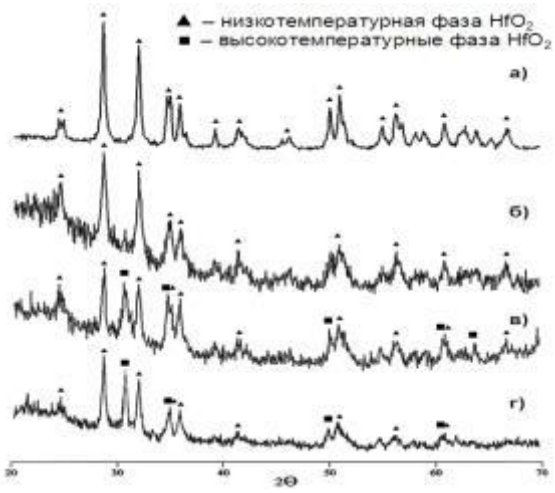


Рис. 2. Рентгенограмма рентгенофазового анализа покрытия наночастиц диоксида гафния: а) исходный образец мишени HfO_2; б) наночастицы HfO_2, аблированные при интенсивности лазерного излучения $4 \cdot 10^9$ Вт/м^2; в) наночастицы HfO_2, аблированные при интенсивности лазерного излучения 10^{10} Вт/м^2; г) наночастицы HfO_2, аблированные при интенсивности лазерного излучения 10^{10} Вт/м^2, и отожженные при температуре 1000 ºС в течении 3 часов

У исходного образца мишени HfO_2 – не подвергнутому лазерной абляции присутствует только низкотемпературная моноклинная фаза. Частицы, аблированные при малой интенсивности тоже имеют только низкотемпературная фазу. Частицы, аблированные при высокой интенсивности имеют как низкотемпературную фазу, так и высокотемпературные – тетрагональную и кубическую фазы. После отжига образцов, полученных при высокой интенсивности лазерного излучения, в муфельной печи можно наблюдать также низкотемпературные и высокотемпературные фазы, но заметно увеличение пиков низкотемпературной фазы, что свидетельствует об отжиге дефектов.

Для того чтобы подтвердить результаты рентгенофазового анализа были проведены исследования на просвечивающем электронном микроскопе в режиме микродифракций. Используя метод тёмного поля, при исследовании на просвечивающем электронном микроскопе в режиме микродифракции, можно убедиться, что высокотемпературной фазой обладают в основном частицы малых размеров.

В работе было интересно также изучить силу адгезии полученных частиц, и способ её увеличения. С помощью атомно-силового микроскопа было установлено, что отслоение частиц друг от друга происходит при нагрузке на зонд порядка 2 мН. Можно заключить, что силы адгезии полученного покрытия являются сравнительно слабыми. Однако, отжиг в муфельной печи, позволяет значительно увеличить их величину. Эксперимент показывает, что наночастицы HfO_2 отожженные в печи при температуре 1000 ºС отслаиваются друг от друга только при нагрузке более 100 мН.

Выводы В ходе выполненных исследований было установлено, что воздействие импульсного лазерного излучения приводит к абляции диоксида гафния в форме сферических наночастиц, размером от 10 до 200 нм. Увеличение интенсивности лазерного излучения приводит к уменьшению среднего размера частиц. При интенсивности ЛИ выше $5 \cdot 10^9$ Вт/м^2 происходит стабилизация высокотемпературных тетрагональной и кубической фаз диоксида гафния. Полученные фазы характеризуются удовлетворительной температурной устойчивостью. Силы адгезии аблированных наночастиц между собой и с подложкой малы, но они значительно увеличивается в процессе термического отжига.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМ-ЛИГНИНА

К.Г. Пиунова, И.Ю. Новоселов

Научный руководитель : А.Г. Каренгин, доцент, к.ф.-м.н.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: piunova93@mail.ru

PERFORMANCE EVALUATION OF PLASMA SLUDGE DISPOSAL LIGNIN

K.G. Piunova, I.Yu. Novoselov
Scientific Supervisor: A.G. Karengin, associate professor, ph.d.
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: piunova93@mail.ru

In the process of acid treatment of wood waste is generated in the form of technical lignins. Lack of effective recycling technologies has led to the accumulation of enterprises producing cellulose million tons of such waste. In this work we show the possibility of utilization of technical lignins plasma under air plasma electrical discharges.

Лигнин как составная часть древесины наиболее трудноутилизируемый отход, который образуется при её химической переработке на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях [1].

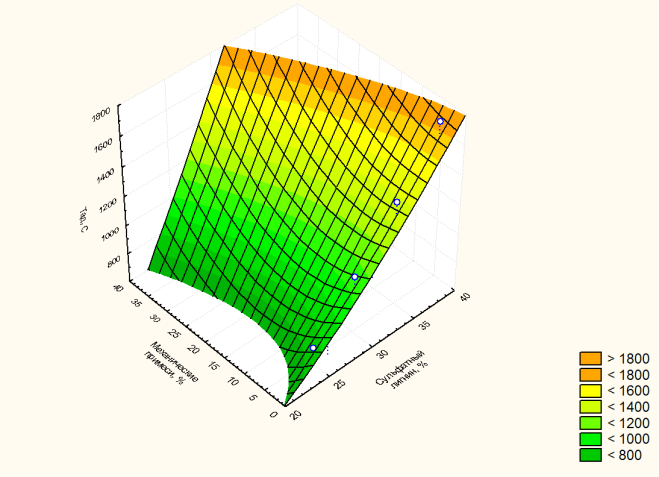


Рис. 1 Влияние содержания сульфитного лигнина и механических примесей на адиабатическую температуру горения водно-органических композиций на основе шлам-лигнина

С другой стороны он – потенциальный сырьевой ресурс для многих стран. По данным Международного института лигнина (International Lignin Institute) ежегодно в мире получается около 70 млн. т. технических лигнинов, но используется на промышленные, сельскохозяйственные и другие цели не более 2% . Остальное сжигается в энергетических установках или захоранивается в могильниках в виде щлам-лигнина [2]. В настоящее время отсутствуют исчерпывающие технические решения по утилизации шлам-лигнина (ШЛ), хотя обзор научной литературы последних лет свидетельствует о возрастающем интересе исследователей к этому сырьевому ресурсу.

Эффективная и экологически безопасная утилизация таких отходов может быть достигнута при плазменной утилизации шлам-лигнина в виде оптимальных по составу горючих водно-органических композиций, имеющих адиабатическую температуру горения не менее 1200°C.

На рисунке 1 показано влияние содержания сульфитного лигнина и механических примесей (золы) на адиабатическую температуру горения различных по составу водно-органических композиций.

По результатам проведенных расчётов определена горючая водно-органическая композиция с

максимальным содержанием шлам-лигнина, имеющая следующий оптимальный состав: (ВОК: 70% Вода : 30% ШЛ).

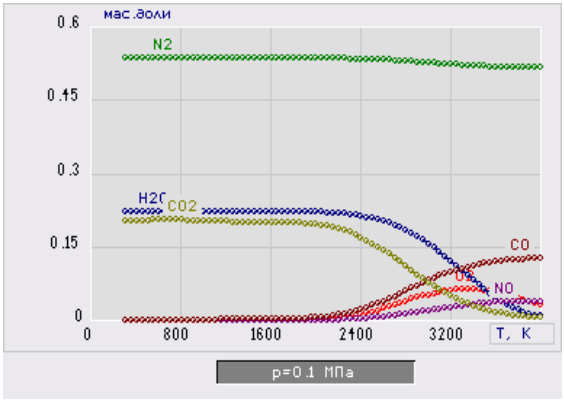


Рис. 2 Равновесный состав газообразных продуктов процесса плазменной утилизации водно-органической композиции на основе ШЛ в воздушной плазме (64% воздух : 36% ВОК)

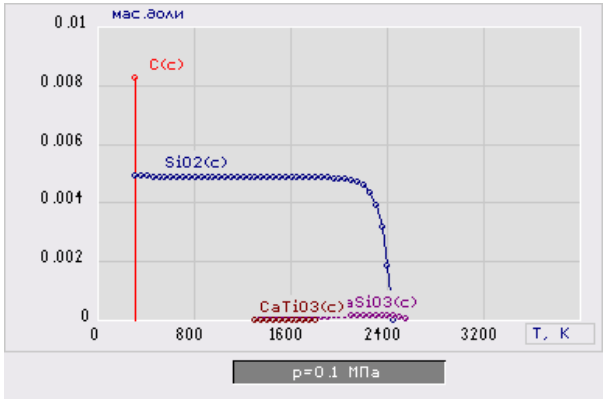


Рис. 3 Равновесный состав конденсированных продуктов процесса плазменной утилизации водно-органической композиции на основе ШЛ в воздушной плазме (64% воздух : 36% ВОК)

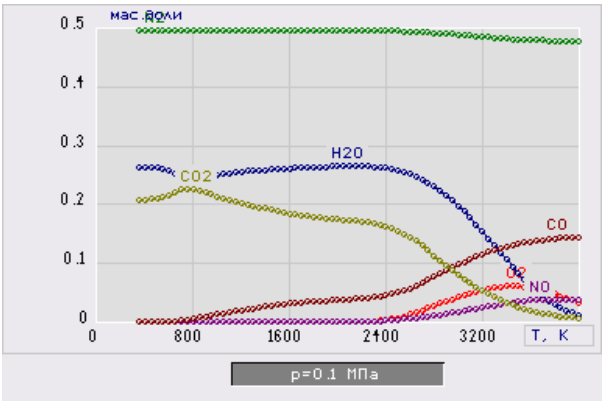


Рис. 4 Равновесный состав газообразных продуктов процесса плазменной утилизации шлам-лигнина в воздушной плазме (66% воздух : 34% ВОК)

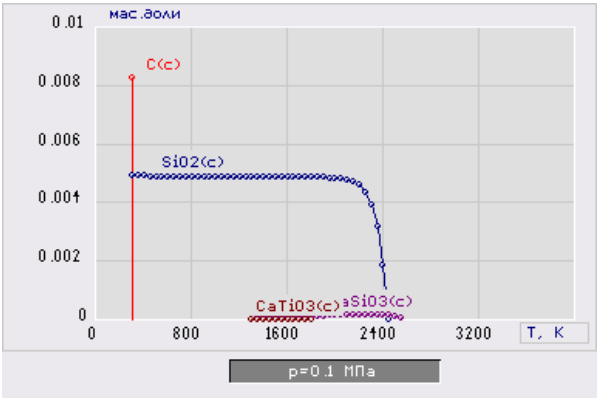


Рис. 5 Равновесный состав конденсированных продуктов процесса плазменной утилизации шлам-лигнина в воздушной плазме (66% воздух : 34% ВОК)

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной утилизации шлам-лигнина в виде оптимальной по составу ВОК. Для расчётов использовалась лицензионная программа TERRA.

Расчёты проведены при атмосферном давлении 0,1 МПа, в широком диапазоне рабочих температур (300÷4000 К) и для различных массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (0,1÷0,95).На рисунке 2 и 3 представлены равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов плазменной утилизации шлам-лигнина в виде ВОК в воздушной плазме при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 64%

Из анализа составов на рисунках 2 и 3 следует, что при данной массовой доле воздушного плазменного теплоносителя (64%) и рабочих температурах 1200±100 К образуются в газовой фазе молекулярные газообразные продукты N_2, CO_2 и H_2O, а в конденсированной фазе – SiO_2(c). Наличие сажи C(c) и CO указывают на то, что процесс плазменной утилизации оптимальной ВОК в воздушной плазме при этих условиях идёт в неоптимальном режиме.

Повышение массовой доли воздуха с 64% (рис. 3) до 66% (рис. 4) приводит к исчезновению сажи , CO и NO, что указывает на то, что процесс плазменной утилизации шлам-лигнина в воздушной плазме в виде оптимальной ВОК при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 66% идёт в оптимальном режиме

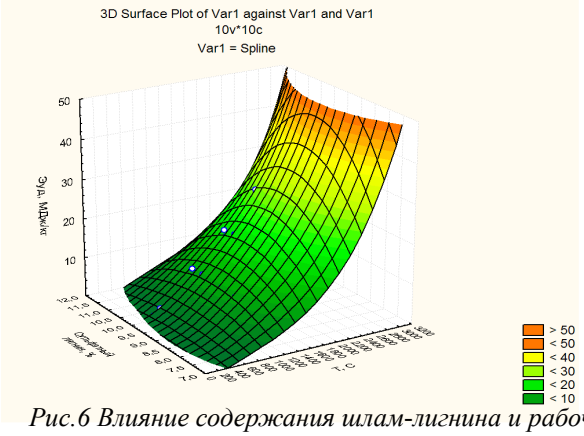


Рис.6 Влияние содержания шлам-лигнина и рабочей температуры процесса на удельные энергозатраты на процесс его плазменной утилизаци

На рисунке 6 показано влияние рабочей температуры и содержания шлам-лигнина на удельные энергозатраты на процесс плазменной утилизации 1 кг шлам-лигнина

С учетом полученных результатов могут быть рекомендованы для практической реализации следующие оптимальные режимы: состав горючей водно-органической композиции: (70% вода : 30% шлам-лигнин); массовое отношение фаз: (66% воздух : 34% ВОК); интервал рабочих температур 1200 ±100 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сарканена К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. – М..: «Лесная промышленность, 1975. – 632 с.
2. Богданов А.В., Русецкая Г.Д., Миронов А.П., Иванова М.А. Комплексная переработка отходов производств целлюлозно-бумажной промышленности. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. – 227с.

МАКРОЛОКАЛИЗАЦИЯ ДЕФОРМАЦИИ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРУЕМОГО ДЮРАЛЮМИНИЯ

Н.А. Плосков, А.Г. Лунёв

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м..н. В.И. Данилов
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021
E-mail: pna@ispms.ru

MACROLOCALIZATION OF DEFORMATION AND ACOUSTIC PROPERTIES OF THE PLASTIC DEFORMED DURALUMIN

N.A. Ploskov, A.G. Lunev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Danilov
Institute of Strength Physics and Materials Science SBRAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii av., 2/4, 634021
E-mail: pna@ispms.ru

Macrolocalization of deformation, ultrasound velocity and attenuation were investigated. It was obtained that discontinuous yielding is accompanied by initiation and propagation of the deformation zones. Effect of the macrolocalization of deformation has an influence on the acoustic properties of deformed duralumin.

Сотрудниками ЛФП ИФПМ СО РАН на протяжении более 20 лет исследуется явление макроскопической локализации пластической деформации для широкого круга материалов [1-2]. Разработанная в этой лаборатории установка цифровой спекл-фотографии ALMEC-tv, основанная на съемке спекл-изображений видеокамерой и их обработкой на ПК, позволяет регистрировать изменения на поверхности образца с частотой не менее 10 к/сек., непосредственно в процессе деформирования [3].

В качестве объекта исследования был выбран дюралюминий Д1. Особенность данного материала заключается в скачкообразной деформации, проявление которой сопровождается формированием полос скольжения на микро-уровне [4]. Несмотря на наличие исчерпывающей информации о свойствах данного сплава и его деформационном поведении, надежных данных по макролокализации деформации получено не было. Кроме того, развиваемая в лаборатории автоволновая модель пластического течения требует наличия данных об изменении акустических свойств деформируемой среды, что являлось предметом представляемых исследований.

Методика эксперимента состояла в следующем. Образцы в форме двойной лопатки, с рабочей областью 10x2x50 мм, деформировались растяжением на испытательной машине Walter+Bai. Одна сторона освещалась разведенным пучком высокостабильного полупроводникового лазера, в результате чего на поверхности формировалась спекл-картина, изменение которой регистрировалось малошумящей видеокамерой установки ALMEC-tv. Обработка зарегистрированных спекл-изображений позволила выявить зарождение и перемещение фронтов макроскопической локализации деформации. Одновременно с регистрацией спекл-изображений устанавливался ультразвуковой датчик, позволяющий измерять скорость распространения рэлеевских волн с помощью прибора ASTR, разработанного в ИФПМ СО РАН, или затухание рэлеевских волн с помощью цифрового осциллографа.

Полученные в результате эксперимента деформационные кривые перестраивались в истинные координаты с целью анализа стадийности деформационной кривой [5]. В результате обработки была обнаружена одна параболическая стадия, описываемая уравнением вида $S = S_0 + K \cdot e^{1/2}$, начинающаяся от предела текучести и завершающаяся при 9-10% общей деформации по инженерной деформационной кривой

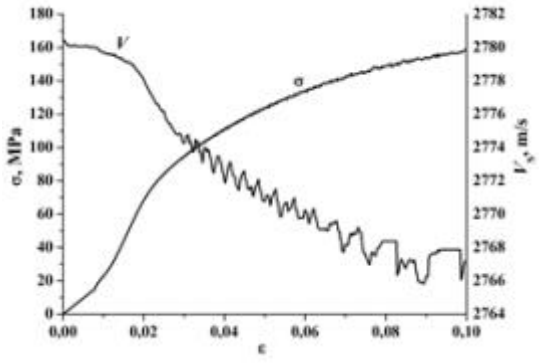


Рис. 1. Диаграмма нагружения и скорость звука в деформируемом Д1

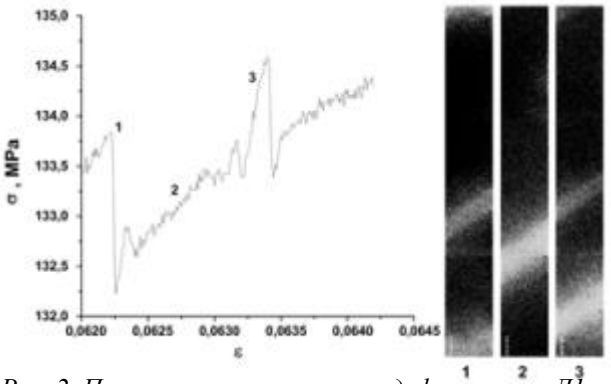


Рис. 2. Полосы макролокализации деформации в Д1

На рисунке 1 представлена деформационная кривая и изменение скорости рэлеевских волн от деформации. На зависимости скорости звука заметно немонотонное изменение на фоне общей тенденции к снижению скорости по мере увеличения деформации. Рисунок 2 демонстрирует локальный участок деформационной кривой и картины распределения деформации вдоль образца. Нами было отмечено, что

момент начала движения полосы локализованной деформации сопровождается релаксационным сбросом напряжений на диаграмме нагружения, движение полосы сопровождается упрочнением образца, зарождение новой полосы вызывает скачкообразное упрочнение образца и последующий релаксационный сброс.

Таким образом, проявление прерывистой текучести сопровождается сильной локализацией деформации на макроскопическом уровне. В тоже время нами было обнаружено, что распространение полосы локализованной деформации между излучающим и приемным пьезопреобразователями ультразвукового датчика вызывает уменьшение скорости распространения ультразвуковых волн. Зарождение полосы и ее движение вне зоны действия пъезопреобразователей сопровождается увеличением скорости ультразвука. В общей тенденции изменения скорости рэлеевских волн на параболической стадии упрочнения обнаруживается линейная связь между скоростью звука и напряжениями, что согласуется с ранее полученными данными [6].

Нами было обнаружено, что скорость распространения полос макролокализации деформации в Д1 линейно зависит от деформационного упрочнения $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ (рис. 3).

Исследование изменения затухания рэлеевских волн в процессе деформирования образцов Д1 проводилось посредством измерения энергии электрического импульса регистрируемого цифровым осциллографом на выходе приемного пьезопреобразователя. Изменение отношения энергии импульса в недеформированном образце к энергии импульсов регистрируемых в процессе деформации позволяет получать зависимость изменения затухания от деформации образца. Мы установили, что на параболической стадии деформационного упрочнения затухание линейно зависит от деформации (рисунок 4). Снижение затухания, по-видимому, связано со снижением плотности подвижных дислокаций, как основного источника дислокационного внутреннего трения

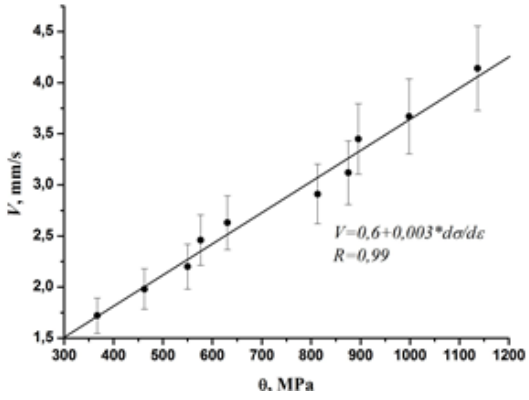


Рис. 3. Зависимость скорости полос локализации деформации от упрочнения в Д1

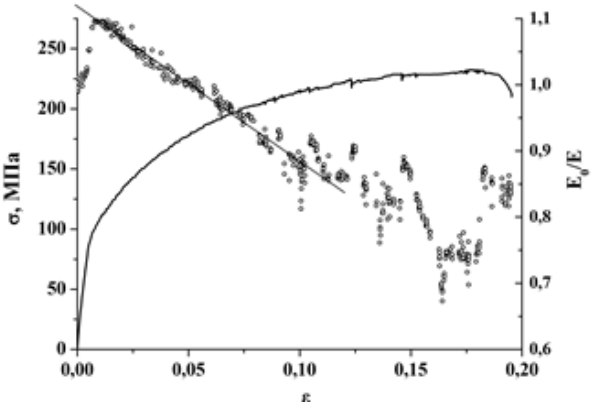


Рис. 4. Деформационная кривая и зависимость затухания рэлеевских волн от деформации в Д1

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены следующие результаты. Прерывистая текучесть дюралюминия сопровождается зарождением и распространением макроскопических полос локализации деформации, скорость которых линейно зависит от деформационного упрочнения. Явление локализации деформации влияет на акустические свойства деформируемой среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-08-31310 мол_а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. Новосибирск: Наука, 2008. – 327 с.
2. Zuev L.B., Barannikova S.A. Plastic flow localization viewed as auto-wave process generated in deforming metals//Sol. St. Phen. – 2011. – V. 172–174. – P. 1279–1283.
3. Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Pavlichev K.V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses//Measur. Sci. Technol. -2010. -V. 21, № 5. – P. 054014-054019.
3. Беляев А. И. и др. Металловедение алюминия и его сплавов: Справ, изд. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1983. 280 с.
4. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / Под ред. Трефилова В.И. 2-е изд., перераб. и доп. – Киев: Наук. думка, 1989. – 256 с.
5. Zuev L.B., Semukhin B.S., Lunev A.G. The use of measurements of the velocity of ultrasound to determine the stress-strain state of metal articles // Measurement Techniques. – 2010. – Т. 53. – № 4. С. 439–443.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ И МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

О.Д. Подгорная, Е.Э. Шлотгауэр

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., А.Г. Каренгин

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: shahmatovaol@tpu.ru

PLASMA UTILIZATION AND MAGNETIC SEPARATION OF WASTE RECYCLING OF SPENT NUCLEAR FUEL

O.D.Podgornaya, E.E. Shlotgauer

Scientific Supervisor: Associate professor, PhD in Maths & Physics, A.G.Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: shahmatovaol@tpu.ru

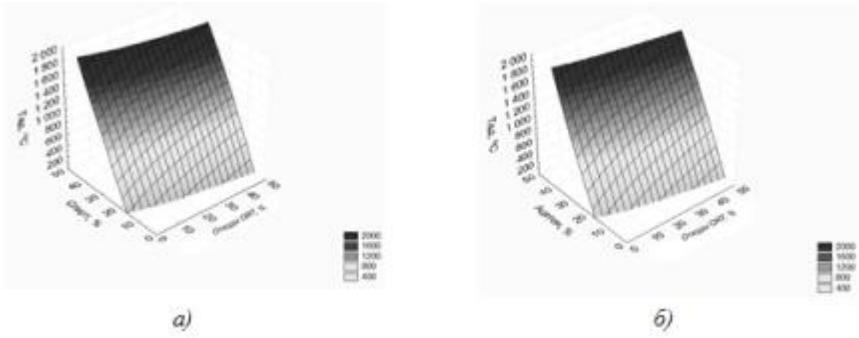
In this paper the problem of utilization and magnetic separation of waste recycling of spent nuclear fuel is considered. The purpose of this work is determination and evaluation of waste recycling of spent nuclear fuel recycling possibility with application of plasma equipment in powder of metal oxide for further conservation or use. Results of conducted research can be used for designing plasma technology and equipment for utilization and neutralization of waste recycling of spent nuclear fuel.

После первого экстракционного цикла отходы переработки отработавшего ядерного топлива (ОП ОЯТ) в виде слабоконцентрированных водносолевых растворов металлов включают различные нерадиоактивные продукты деления и конструкционные материалы, которые имеют следующий модельный состав [1-3]: HNO3 – 18,0%, H2O – 81,43%, Fe – 0,07%, Mo – 0,1%, Nd – 0,11%, Y – 0,06%, Zr – 0,058%, Na – 0,04%, Ce – 0,039%, Cs – 0,036%, Co – 0,031%, Sr – 0,026%.

Существенное снижение энергозатрат на процесс утилизации ОП ОЯТ может быть достигнуто при их плазменной переработке в виде оптимальных по составу водно-органических композиций, имеющих

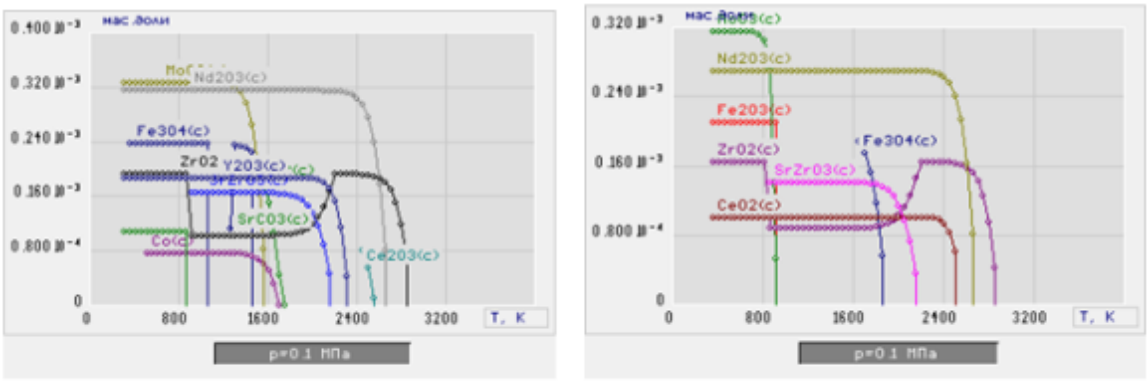
адиабатическую температуру горения не менее 1200 ^{0}C .

На рисунке 1 показано влияние содержания ОП ОЯТ на адиабатическую температуру горения различных по составу водно-органических композиций на основе этилового спирта (а) и ацетона (б).



а) б)

Рис. 1. Влияние содержания ОП ОЯТ на адиабатическую температуру горения водно-органических композиций на основе этилового спирта (а) и ацетона (б)



а) б)

Рис. 2. Равновесный состав конденсированных продуктов плазменной утилизации отходов переработки ОЯТ в воздушной плазме

Полученные зависимости позволяют определять оптимальные по составу водно-органические композиции, имеющие адиабатическую температуру горения ≈1200 0С и обеспечивающие эффективную и экологически безопасную утилизацию этих отходов. Так, массовая доля этилового спирта и ацетона для оптимальных по составу водно-органических композиций на основе отходов переработки ОЯТ составляет ≈35%. На рис. 2 представлены характерные равновесные составы основных конденсированных продуктов плазменной утилизации в воздушной плазме отходов переработки ОЯТ в виде оптимальных по составу водно-органических композиций на основе этилового спирта при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 65% (а) и 70% (б).

Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 65% (а) плазменная утилизация ОП ОЯТ в виде оптимальной по составу водно-органической композиции приводит к образованию в конденсированной фазе оксидов различных металлов. При этом следует отметить, что при температурах до 1200 К образуется в конденсированной фазе магнитная окись железа Fe_3O_4(c).

Повышение массовой доли воздушного плазменного теплоносителя с 65% до 70% (б) приводит к образованию в конденсированной фазе немагнитной окиси железа Fe_2O_3(c).

С учётом полученных результатов могут быть рекомендованы для процесса прямой плазменной утилизации отходов переработки ОЯТ в воздушной плазме следующие оптимальные режимы: интервал

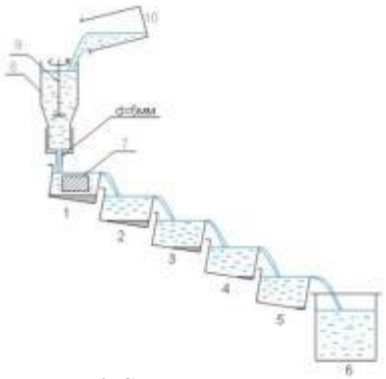


Рис. 3 Схема экспериментальной установки для гравитационного и магнитного осаждения дисперсных твёрдых продуктов плазменной утилизации модельных ОП ОЯТ.

рабочих температур (1200±100) К; состав ВОК (65% ОП ОЯТ : 35% спирт); массовое отношение фаз (65% воздух:35% ВОК).

В процессе прямой плазменной утилизации модельных ОП ОЯТ в реакторе образуется пыле-парогазовая смесь, которая проходит через центробежно-барботажные аппараты узла «мокрой» очистки отходящих газов и образует водные суспензии из дисперсных твердых продуктов, включающих магнитную окись железа. Представляет интерес применение магнитного осаждения для извлечения из водных суспензий дисперсных твердых продуктов, включающих магнитную окись железа.

На рис. 3 показана схема экспериментальной установки для сравнительного гравитационного и магнитного осаждения из водных суспензий дисперсных твёрдых продуктов плазменной утилизации модельных ОП ОЯТ.

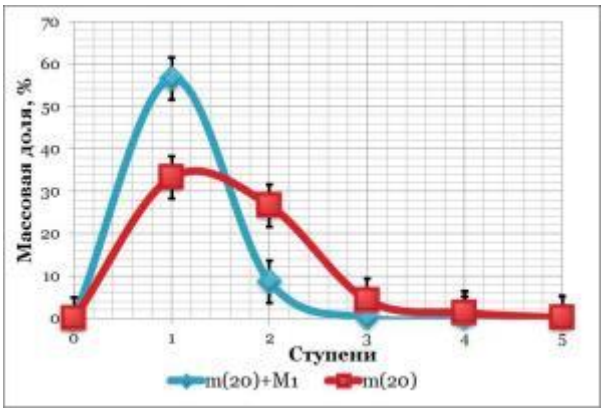


Рис.4 Сравнительная эффективность гравитационного и совместного гравитационного и магнитного осаждения из водных суспензий дисперсных твердых продуктов, включающих магнитную окись железа

Для осаждения порошков из водных суспензий использовались магнит М1 (50х30х10мм) из сплава Fe-Nd-B, имеющий магнитную индукцию 1,2 Тл. На рис. 4 представлены характерные результаты исследований гравитационного и совместного гравитационного и магнитного осаждения из водных суспензий дисперсных твердых продуктов плазменной утилизации модельных ОП ОЯТ, включающих магнитную окись железа. Из анализа графиков следует, что при равном исходном содержании в водной суспензии железосодержащих порошков (20 г/л), применение магнитного осаждения значительно увеличивает извлечение из водной суспензии порошков, включающих магнитную окись железа, по сравнению с обычным гравитационным осаждением. Это указывает на возможность применения магнитных сепараторов для эффективного извлечения из водных суспензий твердых продуктов плазменной утилизации отходов переработки ОЯТ.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании промышленных установок для плазменной утилизации отходов переработки ОЯТ и других жидких радиоактивных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пантелеев Ю.А., Александрук А.М., Никитина С.А., Макарова Т.П., Петров Е.Р., Богородицкий А.Б., Григорьева М.Г. Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов. – Л.: Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина, 2007. – Т. XII. – С. 124–147.

2. Никифоров А.С., Кулиниченко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. Скачек М.А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 4.

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА FENICOALTI

В.В. Поклонов, Ю.Н. Платонова, З.В. Победенная

Научный руководитель: вед.н.с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: poklonov_vyacheslav@mail.ru

SHAPE MEMORY EFFECT AND SUPERELASTICITY IN SINGLE CRYSTALS OF FENICOALTI ALLOY

V.V. Poklonov, Yu.N. Platonova, Z.V. Pobedennaya
Scientific Supervisors: leading researcher, Dr. I.V. Kireeva, professor, Dr. U.I. Chumlaykov
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: poklonov_vyacheslav@mail.ru

On [001]single crystals of new ferromagnetic FeNiCoAlTi alloys it is shown, that heat treatment at T=873K, 4h leads to development of thermoelastic martensitic transformations (MT) with shape memory effect (SME) and superelasticity (SE),which is equal 8,63 % and 7 % ,accordingly, at deformation by a tension.

Сплавы на основе железа, как правило, испытывают нетермоупругие мартенситные превращения (МП), сопровождающиеся большими изменениями объема и в этом случае велик температурный гистерезис за счет генерации дислокаций [1]. Выделение дисперсных частиц γ’- фазы атомноупорядоченной по типу $L1_2$ приводит к смене кинетики МП от нетермоупругого к термоупругому. Роль дисперсных частиц в создании условий для развития термоупругих переходов была экспериментально установлена на монокристаллах FeNiCoTi [1-3]. Однако величину температурного гистерезиса в данных кристаллах удалось уменьшить от 400К до 120К, при этом наблюдался только эффект памяти формы (ЭПФ), а получить сверхэластичность (СЭ) не удалось из-за малой объемной доли частиц γ’-фазы [2,3]. В настоящей работе представлены исследования ЭПФ и СЭ при деформации растяжением в [001] монокристаллах нового ферромагнитного сплава на основе железа FeNiCoAlTi, в котором увеличение объемной доли частиц γ’-фазы достигалось за счет добавления Al в матрицу FeNiCoTi. Монокристаллы с осью растяжения вдоль [001] направления были выбраны из-за максимального значения величины деформации решетки ε_0=8.7% при растяжении для γ-α'- МП [2]. Исследования ЭПФ и СЭ проводили после старения [001] монокристаллов при температуре 873К в течение 4 часов.

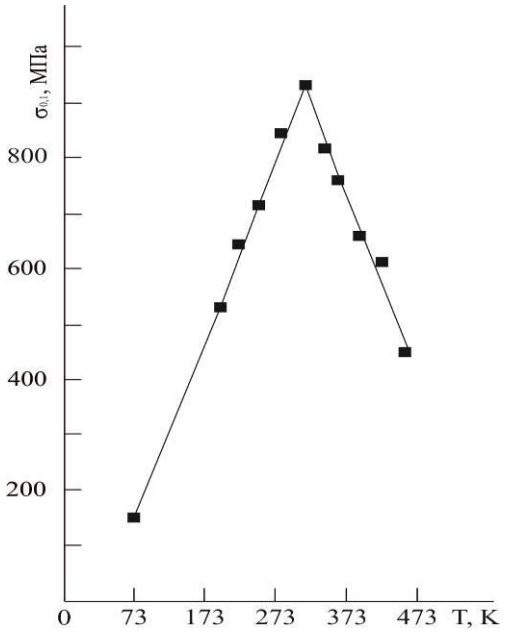


Рис. 1. Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0,1}$ для [001] монокристаллов сплава FeNiCoAlTi, состаренных при температуре 873К,4ч

На рис.1 представлена температурная зависимость осевых напряжений при деформации растяжением в широком температурном интервале, на которой наблюдается две стадии, характерные для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой. Видно, что на первой стадии 77К<T<M_d (M_d – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжению, необходимому для образования мартенсита под нагрузкой) $\sigma_{0,1}$ возрастают с увеличением температуры испытания, и она оказывается близкой к линейной зависимости и описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса (1):

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} \qquad (1)$$

Здесь ΔH – изменение энтальпии при γ-α' МП; ε_0 – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; Т0 – температура химического равновесия γ- и α'-фаз. Величина $\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$ после старения при 873К, 4ч. составляет α=3,4 МПа/К. Максимальные напряжения $\sigma_{0,1}$ на зависимости $\sigma_{0,1}$(Т) наблюдаются при Т=M_d. При T>M_d наблюдается вторая стадия, связанная с деформацией высокотемпературной фазы, здесь напряжения $\sigma_{0,1}$ падают с ростом температуры. Такое поведение изменения $\sigma_{0,1}$(Т) характерно для ГЦК кристаллов при деформации скольжением.

На рис. 2 представлены данные по измерению величины деформации превращения [001] монокристаллов, состаренных при T= 873К,4ч., под растягивающей нагрузкой σ=550 МПа в интервале температур от 77К до 400К. Видно, что в эксперименте при охлаждении/нагреве под нагрузкой в кристаллах [001] реализуется одностадийное γ–α' МП, которое при нагреве оказывается необратимым, поскольку температура конца обратного МП при нагреве $A_f\sigma$ под нагрузкой из-за ограничения нагрева до высоких температур на установке не достигается. Следовательно, при данной термической обработке γ–α' МП характеризуется широким температурным гистерезисом ΔТ>250К. Величина деформации превращения под растягивающей нагрузкой σ=550 МПа достигает значения $\varepsilon_{ЭПФ}$=8,63 %, которое равно теоретической величине ε_0=8,7%. При

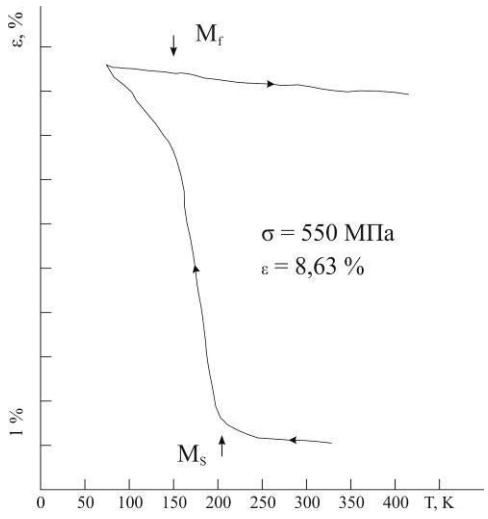


Рис. 2. Величина эффекта памяти формы под постоянной растягивающей нагрузкой для монокристалла [001] FeNiCoAlTi, состаренного при температуре 873К,4ч

снятии нагрузки кристалл полностью восстанавливает свои исходные размеры до испытания и длина образца равна l_0. Следовательно, при данной обработке γ–α' МП является термоупругим и в кристаллах реализуется ЭПФ, величина которого равна величине деформации решетки ε_0=8,7%.

Экспериментально установлено, что старение при Т=873К,4ч. приводит к появлению не только ЭПФ, но и СЭ. На рис. 3 представлены результаты исследования СЭ в температурном интервале Т=77К-298К. Из рис.3 видно, что СЭ наблюдается при Т=250К и при максимально заданной деформации εзад=14% в экспериментах по циклированию величина СЭ εСЭ=7% и эта величина оказывается близкой к величине ЭПФ и величине деформации решетки ε_0=8,7% при растяжении в [001] кристаллах для γ–α' МП. При Т=77К и Т=298К СЭ не наблюдается и, как следует из анализа температурной зависимости $\sigma_{0,1}(T)$, представленной на рис. 1, это связано с тем, что Т=77К находится вблизи температуры A_f, а Т=298К соответствует M_d.

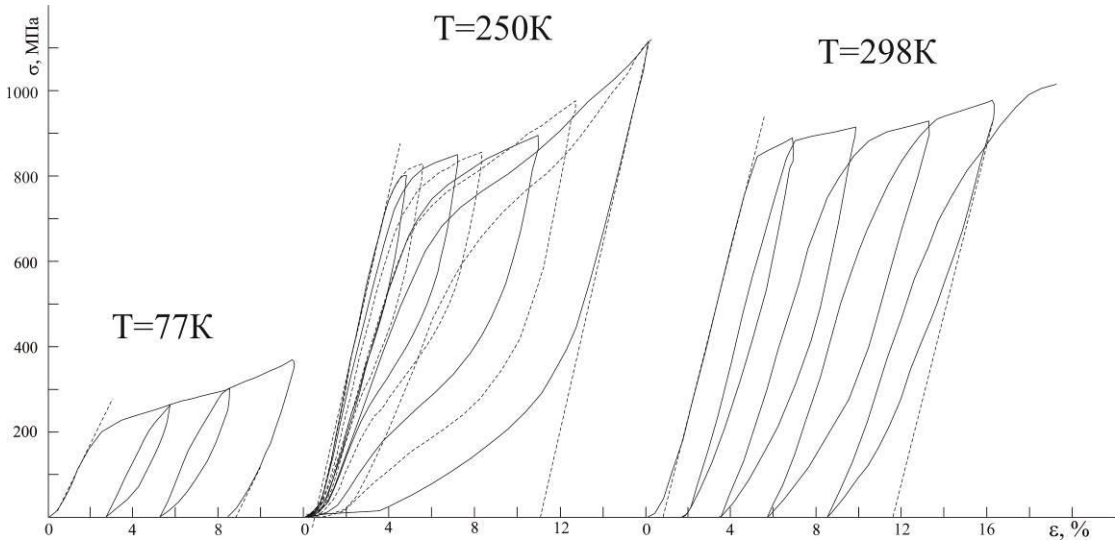


Рис. 3. Сверхэластичность в [001] монокристалле FeNiCoAlTi, состаренного при температуре 873К,4ч., при деформации растяжением

Итак, экспериментально установлено, что выделение частиц γ'-фазы в монокристаллах сплава FeNiCoAlTi большей объемной доли, чем в сплавах FeNiCoTi приводит к развитию термоупругого γ↔α' МП с ЭПФ и СЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00092_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокорин, В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах / В.В. Кокорин. – Киев: Наук, думка, 1987. – 168 с.

2. Sehitoglu, Zhang X.Y., Kotil T., Canadic D., Chumlyakov Y.I., Maier H.J.. Shape memory behavior of FeNiCoTi single and polycrystals//Metallurgical and Materials Transactions A, 2002. – V. 33A – P. 3661–3672

3. Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Yu. at all. Effect of shape memory and superelasticity in FeNiCoTi single crystals with γ-α' thermoelastic martensitic transformation. Doclady Academii Nauk, 2004. – V. 394. – № 1. – P. 54–57.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЧС-139 ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ ОТЖИГОВ

Н.А. Полехина, И.Ю. Литовченко
Научный руководитель: профессор, д.ф-м..н. А.Н. Тюменцев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
Томский Государственный Университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nadejda89tsk@yandex.ru

STRUCRURAL-PHASE STATE OF FERRITIC-MARTENSITIC STEEL CHS-139 AFTER LONG-TERM ANNEALING

N.A. Polekhina, I.Yu. Litovchenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.N. Tyumentsev
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Academichesky str., 2/4, 634021
Tomsk State University, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: nadejda89tsk@yandex.ru

Features of a heterophase and defect substructure of steel ChS-139 after long-term (13500 h.) annealing at T = 450 °C and T = 620 °C have been studied. It is shown that an important factor for the high thermal stability of the steel at these temperatures is a high density and thermal stability of nanoscale particles of vanadium carbonitride. These particles effectively lock the defects of the crystal structure and preserve a high volume fraction of tempered martensite during the above-mentioned long-term high-temperature annealing.

В настоящее время жаропрочные 12%-ые хромистые ферритно-мартенситные стали являются перспективными конструкционными материалами для активных зон ядерных реакторов нового поколения. В связи с этим необходимо детальное исследование термической стабильности их микроструктуры при температурах эксплуатации (T = 600-700°C).

В настоящей работе проведено электронно-микроскопическое исследование особенностей гетерофазной и дефектной субструктуры российской ферритно-мартенситной стали ЧС-139 (20Х12НМВБФАР) после традиционного режима термообработки (ТТО, закалка на воздух от T = 1100 °C, 1 ч. + отпуск при T = 720 °C, 3 ч.) и последующих длительных (13500 ч.) отжигов при T = 450 °C и 620 °C.

Важной особенностью гетерофазной структуры исследуемой стали после традиционной термической обработки является высокая плотность наночастиц кубического карбонитрида ванадия V(C,N) размерами ≤ 20 нм. Карбиды $M_{23}C_6$ после такой обработки представляют собой неравноосные частицы размерами от 150 до 250 нм, располагающиеся преимущественно по границам мартенситных кристаллов. Локально встречаются крупные округлые частицы $M_{23}C_6$ размерами ≈ 400 нм. Кроме того, наблюдается значительная объемная доля отпущенного мартенсита.

После отжига при T = 450 °C обнаружено структурное состояние, представляющее собой смесь ламелей отпущенного мартенсита (рисунок 1) и ферритных зерен. Средняя ширина мартенситных

пакетов при этом составляет ≈ 700 нм, что примерно на 200 нм больше, по сравнению с состоянием стали после ТТО. В ферритно-мартенситной структуре наблюдается высокая плотность дислокаций, закрепленных наночастицами V(CN) (рисунок 1 *а*, *в*). Характеристики гетерофазной структуры (плотность и размеры частиц V(CN) и $M_{23}C_6$) в процессе отжига меняются незначительно, по сравнению с традиционной обработкой.

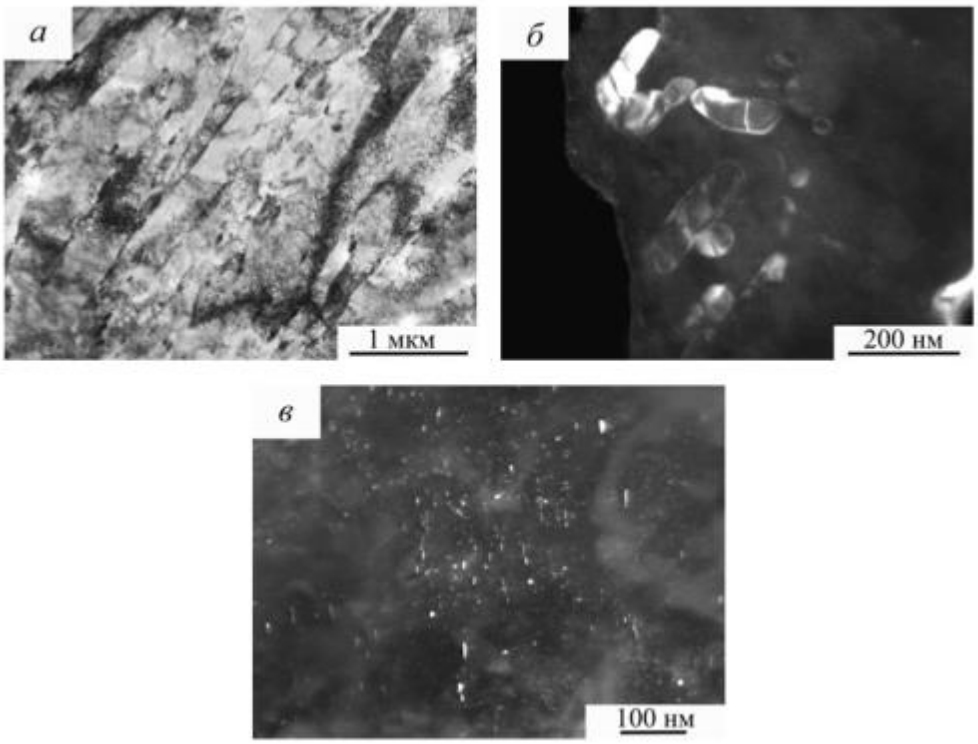


Рис. 1. Микроструктура стали ЧС-139 после традиционной термообработки и последующего отжига при Т = 450 °С, 13500 ч.: а – отпущенный мартенсит; б – карбиды $M_{23}C_6$. в – карбонитриды V(CN)

Процессы коагуляции наночастиц карбонитрида ванадия, несмотря на длительные времена отжига, выражены достаточно слабо. Такие частицы наблюдаются преимущественно в виде тонких пластинок длиной ≤ 25 нм и шириной ≤ 15 нм (рисунок 1 *в*). Размеры этих частиц имеют тот же порядок, что и в исходном (до отжига) состоянии. Отметим, что наночастицы V(CN) располагаются как в теле мартенситных пластин и реек (преимущественно на дислокациях), так и на границах кристаллов мартенсита. Таким образом, изменение структурно-фазового состояния стали в процессе длительных отжигов при Т = 450 °С связано в основном с отпуском мартенсита и образованием зерен феррита.

После длительного отжига при Т = 620 °С обнаружены более интенсивные, по сравнению с Т = 450°С, процессы отпуска мартенсита: увеличиваются объемная доля и размеры ферритных зерен с соответствующим уменьшением количества отпущенного мартенсита. В зернах феррита в 2-3 раза снижается плотность дислокаций. При этом средняя ширина мартенситных ламелей, по сравнению с состоянием после длительного отжига при Т = 450 °С, практически не меняется (рисунок 2 *а*).после длительного отжига при Т = 450 °С, практически не меняется (рисунок 2 *а*).

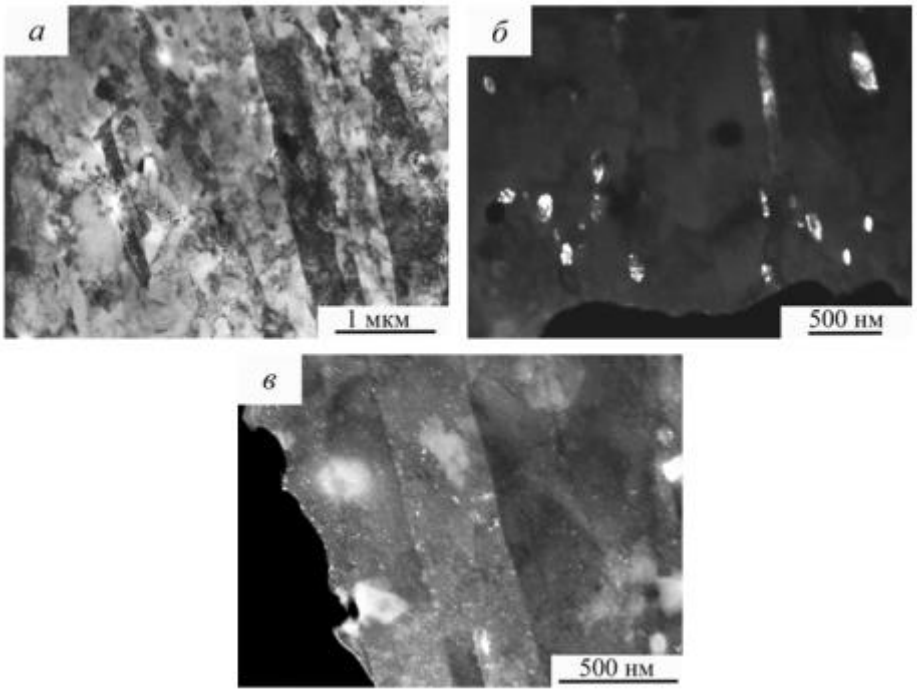


Рис. 2. Микроструктура стали ЧС-139 после традиционной термообработки и последующего отжига при Т = 620 °С, 13500 ч.: а – отпущенный мартенсит; б – карбиды $M_{23}C_6$. в – карбонитриды V(CN

Наиболее значимое различие между состоянием стали ЧС-139 после отжигов при Т = 450 °С и Т = 620 °С заключается в размерах и плотности карбидов $M_{23}C_6$. После длительного отжига при Т = 620 °С наблюдается увеличение их плотности, как минимум, в несколько раз. При этом частицы $M_{23}C_6$ обнаруживаются как на границах, так и внутри кристаллов феррита и пакетного мартенсита в виде стержнеобразных (длиной до 1 мкм) или равноосных выделений размерами до ≈ 700 нм (рисунок 2 *а*, *б*). Следствием процессов коагуляции является также уменьшение плотности и увеличение размеров наночастиц карбонитридной фазы. Тем не менее, и в зернах феррита, и в полосах отпущенного мартенсита (рисунок 2 *а*, *в*) сохраняется достаточно высокая ($\rho \approx (2\text{-}5)\times10^{10}$ см$^{-2}$) плотность дислокаций, закрепленных наночастицами V(CN) размерами до ≈ 25 нм.

Как видно из вышеизложенного, наноразмерные частицы карбонитрида ванадия V(CN), выделившиеся в процессе традиционного режима термической обработки, обладают достаточно высокой термической стабильностью. По-видимому, именно эти частицы, закрепляя элементы дефектной субструктуры, приводят к сохранению структурных состояний с достаточно высокой плотностью дефектов в процессе длительных отжигов при Т = (450-620) °С.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00488-а.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЕЙ ПАРАМЕТРОВ ТОКОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СИГНАЛОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД

А.И. Попеляев, Л.В. Яворович, А.А. Беспалько
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Lusi@tpu.ru

A STUDY OF COMMUNICATIONS OF THE CURRENT POLARIZATION AND OF THE ELECTROMAGNETIC SIGNAL WIHT A CHANGE IN THE STRESS-STRAIN STATE OF ROCK SAMPLES

A.I. Popelyaev, L.V. Yavorovich, A.A. Bespal`ko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Lusi@tpu.ru

In the work the results of research emerging current polarization and of the electromagnetic signal wiht a change in the stress-strain state of rock samples. It is established, that at stages of the stress-strain state of rocks observed correlation between emerging current polarization and the amplitude of the electromagnetic signal.

Теоретическими и экспериментальными исследованиями установлено, что при внешнем механическом воздействии на горные породы в результате механоэлектрических преобразований генерируются электромагнитные сигналы (ЭМС), параметры которых определяются физическими и петрофизическими свойствами исследуемых образцов [1-4]. При этом важной характеристикой в исследованиях механоэлектрических преобразований в горных породах являются их электрические свойства, которые в свою очередь зависят от минерального, фазового состава и структурно-текстурных особенностей [5]. Для разрабатываемого в ТПУ метода мониторинга изменения напряженно-деформированного состояния массивов горных пород и прогноза удароопасности необходимо знание основных закономерностей изменений параметров ЭМС на различных этапах напряженно-деформированного состояния. Выявления таких закономерностей возможно проводить в лабораторных условиях на реальных образцах горных пород. В связи с этим была поставлена задача, исследовать изменения тока поляризации и параметров ЭМС, регистрируемых при одноосном сжатии образцов горных пород.

Эксперименты проводились на образцах горных пород, отобранных на месторождении Таштагольское и представленных магнетитовой рудой и вмещающей породой. Выбор исследуемых образцов основывался на том что, образцы горных пород отличаются по электрическим свойствам. Известно, что электрические свойства образцов горных пород зависят от электрических свойств минералов, слагающих горную породу. Поэтому от образца к образцу они могут изменяться. Так, например, удельное электрическое сопротивление (ρ) вмещающих горных пород Таштагольского железорудного месторождения имеют значения 10^3-10^6 Ом•м. Минерал магнетит, входящий в состав руд, имеет удельное

электрическое сопротивление порядка 10^{-2}-10^{-5} Ом•м. У магнетитовой руды, за счет включения минералов с большим ρ, сопротивление повышается до 10^{1} Ом•м [6].

В процессе исследований одноосное сжатие проводили на прессе вдоль наибольшей оси образцов линейно до разрушения. Скорость изменений усилий прессом поддерживалась для всех образцов равной (0,32 ± 0,03) кН/с. Регистрировались: изменение нагрузки, продольная деформация, электромагнитная эмиссия (ЭМЭ) и изменение тока поляризации [7]. Изменение параметров ЭМЭ регистрировалось с использованием регистратора РЕМС1, разработанного и изготовленного в ПНИЛ ЭДиП ТПУ. Регистратор позволял в режиме реального времени записывать изменение ЭМЭ по 5 каналам [8].

На рис. 1 представлено изменение средней амплитуды ЭМЭ на частоте 100 кГц и изменение величины тока поляризации для образца магнетитовой руды с включением кальцита в процессе одноосного сжатия до разрушения

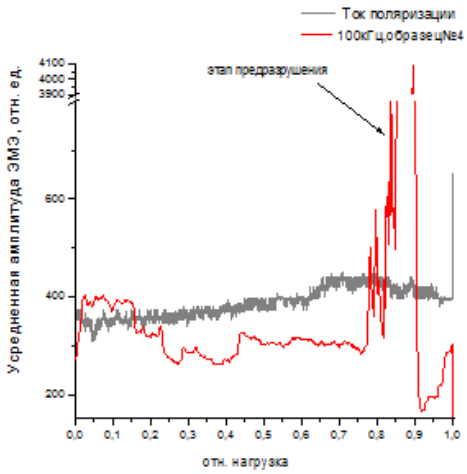


Рис. 1. Изменение ЭМЭ и тока поляризации для образца магнетитовой руды при нагружении

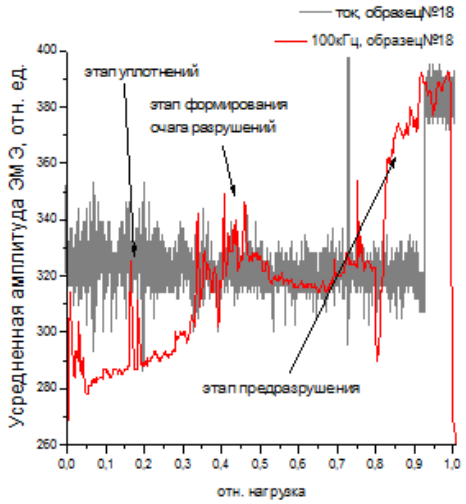


Рис. 2. Изменение ЭМЭ и тока поляризации для образца вмещающей породы при нагружении

Величина разрушающей нагрузки составила $P_{раз}$ = 122,5 кН. Разрушение произошло по плоскости параллельной основанию образца. По деформационной кривой и изменению амплитуды ЭМЭ можно выделить этапы напряженно-деформированного состояния. На рисунке по оси абсцисс отложены значения относительной нагрузки ($P/P_{раз}$). Из рисунка видно, что этап уплотнения завершился при нагружении образца до 0,2 $P_{разр}$. Этап формирования очага разрушения в образце происходил в пределах интервала значений от 0,2$P_{разр}$ до 0,5 $P_{разр}$. На этапе уплотнения наблюдается снижение величины тока и увеличение амплитуды ЭМЭ в полосе частот 100 кГц. При дальнейшем увеличении прикладываемого усилия значение тока возрастает и уменьшается электромагнитная активность. Ток достигает максимального значения на этапе предразрушения, соответствующего нагрузке 0,8-0,98 $P_{разр}$ и находится на этом уровне вплоть до завершения этапа предразрушения. В момент разрушения образца ток снижается, а амплитуда ЭМЭ увеличивается. Изменение амплитуды ЭМЭ и величины тока поляризации для образца вмещающей породы представлен на рис. 2. Из рисунка видно, что увеличение усредненной амплитуды ЭМЭ происходит на протяжении всего цикла нагружения. Выявляются этапы деформирования, включая и этап формирования очага разрушения в интервале 0,3$P_{разр}$ ÷ 0,45$P_{разр}$. Этап предразрушения определяется по увеличению значений амплитуды ЭМЭ и величины тока поляризации.
Оценивая механические свойства образцов по изменению электромагнитной эмиссии, можно сказать, что

этап предразрушения для образцов отличающихся электрическими свойствами, отчетливо прослеживается. Особый интерес представляет ход изменения тока поляризации. Во вмещающих породах при одноосном сжатии возникает ток поляризации, который на начальном этапе нагружения при уплотнении образца, за счет имеющихся в образце трещин пор, обусловлен смещением центров тяжести разноименных зарядов, в результате которых возникают электрические диполи. Образование и релаксация их сопряжены с перемещением заряженных частиц, т.е. с появлением тока. Дальнейшее увеличение нагрузки, при котором происходит возникновение новых микротрещин и их рост приводит к уменьшению тока поляризации. На этапе укрупнения очагов разрушения и образование магистрального разрыва значение тока изменяется незначительно, а на этапе предразрушения отмечается увеличение тока поляризации.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить закономерности изменения тока поляризации и амплитуды ЭМС на этапах изменения напряженно-деформированного состояния образцов горных пород, отличающихся своими электрическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00395.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беспалько А.А, Гольд Р.М., Яворович Л.В., Дацко Д.И. Влияние текстурных особенностей образцов алевролита на параметры электромагнитного сигнала при акустическом возбуждении // ФТПРПИ. – 2002. – № 2. – С.27–31.

2. Bespal'ko, A.A., Yavorovich, L.V., Fedotov, P.I. Diagnostics of destruction zone development in rock specimens during uniaxial compression based on the spectral characteristics of electromagnetic signals// Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2011. – 47 (10). – P. 680–686.

3. Bespal'ko, A.A., Yavorovich, L.V., Fedotov, P.I. Mechanoelectrical transformations in quartz and quartz-bearing rocks under acoustic action//Journal of Mining Science . – 2007. – 43 (5 . – P. 472–476.

4. Беспалько А.А., Кузьминых Р.А. Люкшин Б.А., Уцын Г. Е., Яворович Л.В. Экспериментальное и теоретическое исследование электромагнитной эмиссии в неоднородных диэлектрических материалах// Изв. Высших учебных заведений. Физика. – 2007. – № 2. – С.16–22.

5. Беспалько А.А., Яворович Л.В., Гольд Р.М., Дацко Д.И. Возбуждение электромагнитного излучения в слоистых горных породах при акустическом воздействии // ФТПРПИ. – 2003. – № 2. – С.8–14.

6. Связь петрофизических свойств горных пород с изменение параметров электромагнитных сигналов при акустическом воздействии / Беспалько А.А., Яворович Л.В., Суржиков А.П.; Томский политехнический университет.- Томск.: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 120 с.

7. Bespal'ko, A.A., Yavorovich, L.V., Fedotov, P.I. Diagnostics of destruction zone development in rock specimens during uniaxial compression based on the spectral characteristics of electromagnetic signals// Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2011. – 47 (10). – P. 680–686.

8. Беспалько А.А., Федотов П.И., Яворович Л.В. Регистратор электромагнитных и акустических сигналов для контроля прочности и разрушения материалов и массивов горных пород // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – № 2. – Т. 312. – С. 255–258.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО–МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛОВ АУСТЕНИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ

Г.М. Рахатова
Научный руководитель: к. ф.-м. наук Е.И. Купрекова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: rahatova_gulerke@mail.ru

HYDROGEN EFFECTS IN SINGLE CRYSTAL AUSTENITIC STAINLESS STEEL AND ITS PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES

G.M. Rakhatova
Scientific Supervisor: c.ph.-m.s. E.I. Kuprekova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: rahatova_gulerke@mail.ru

Single crystals of austenite stainless steel Fe − 18% Cr − 14% Ni − 2% Mo (I) were investigated in order to reveal the mechanical properties determined by hydrogen effect. As experimental data shows, hydrogen effect enhances strength of the material and affects orientation dependence of the mechanical behavior.

Для выяснения физической природы влияния водорода на механические свойства и разрушение аустенитных сталей необходимо проведение систематических исследований на монокристаллах аустенитных нержавеющих сталей.

Для исследования были выбраны монокристаллы стали Fe − 18% Cr − 14% Ni − 2% Mo *(I),* дополнительно упрочненой азотом 0,3 мас.% с низкой энергией дефекта упаковки $\gamma_{\partial y}$ = 0.02-0.03 Дж/м^2. Выбор материала связан с тем, что это сталь без атомов внедрения характерезуется низкими прочночными свойствами и при 77 К могут испытывать $\gamma \to \alpha \to \varepsilon$ мартенситные превращения. Легирование азотом 0,3 мас.% приводит к твердорастворному упрочнению, которое оказывается значительным при 77К. Азот стабилизирует аустенит, и $\gamma \to \alpha \to \varepsilon$ мартенситные превращения не наблюдаются. Согласно литературным данным на поликристаллах легирование водородом монокристаллов аустенитных нержавеющих сталей в низкой $\gamma_{\partial y}$ должно приводить к сильным эффектам твёрдорастворного упрочнения либо разупрочнения, связанным с различной диффузионной подвижностью атомов водорода и азота [1]. При твердорастворном упрочнении атомами водорода в монокристаллах стали Fe − 18% Cr − 14% Ni − 2% Mo – 0,3N с низкой $\gamma_{\partial y}$ возможно появление ориентационной зависимости критических скалывающих напряжений $\tau_{кр}$. При разупрочнении будет происходить локализация пластической деформации и вырождение множественности сдвига. Ранее такого рода эксперименты не проводились.

Для решения поставленных задач монокристаллы стали Fe − 18% Cr − 14% Ni − 2% Mo - 0,3N (мас.%). выращивали методом Бриджмена в атмосфере аргона. После роста кристаллы гомогенизировали при 1100 ^{0}C в течение 25 часов. Образцы в форме параллелепипеда 2,59×2,73×6,06 мм^3 вырезали на элетроискровом станке. Образцы закаливали в воду после выдержки в атмосфере аргона в течение 1 часа

при 1050 ^{0} С. Образцы механически шлифовали, затем электролитически полировали в растворе 50г Cr_2O_3 + 200г H_3PO_4 при 27 ^{0}C в течение 1-2 мин. при плотности тока 18 мА/см^2. Наводороживание образцов проводили по методу Сиверста под давлением 2 атм. в течение 21 часа при температуре 800 ^{0}C. Измерение микротвердости проводили на анализатор микротвердости на базе ПМТ-3М, нагрузка составила $P = 20$ *Н* следы деформации вблизи отпечатков после наноиндентирования наблюдали с помощью оптического микроскопа *Olimpus 100*.

Экспериментально установлено, что легирование водородом монокристаллов стали Fe-18Cr-16Ni-10Mn-0,3N на протяжении 8 и 21 часа по методу Сиверста под давлением 2 атм. при 800 ^{0}C приводит к увеличению прочности кристаллов (табл. 1 – 3). Атомы водорода являются новыми препятствиями движению дислокаций при деформации и прочностные свойства увеличиваются.

Экспериментально установлено, что в монокристаллах аустенитной нержавеющей стали Fe-18Cr-16Ni-10Mn-0,3N наблюдается ориентационная зависимость $\tau_{кр}$ уже в исходном состоянии. Кристаллы [001] ориентации оказываются «мягкими», т.е. имеют меньшие значения критических скалывающих напряжений $\tau_{кр}$, чем кристаллы [012] ориентаций, которые оказываются «жесткими» (таблица 3). Таким образом, в ГЦК монокристаллах аустенитной нержавеющей стали Fe-18Cr-16Ni-10Mn, насыщенных азотом до 0,3 мас.% наблюдается отклонение от закона Боасса-Шмида о равенстве критических скалывающих напряжений. Эти данные согласуются с данными на монокристаллах аустенитных нержавеющих сталях с низкой $\gamma_{эу}$, легированных азотом [2]. В данной работе экспериментально установлено, что насыщение водородом также приводит к отклонению от закона Боасса –Шмида (табл. 3) и усиливает его. Физическая причина ориентационной зависимости $\tau_{кр}$ в монокристаллах Fe-18Cr-16Ni-10Mn-0,3N может быть обусловлена следующим обстоятельством. В исходной матрице уже присутствуют атомы внедрения – атомы азота. Они являются мощными препятствиями движению полных $a/2\langle 110\rangle$ дислокаций. Этим дислокациям согласно теории *Coupley* и *Kear* [3] энергетически выгодно в зависимости от ориентации кристалла и способа деформации испытывать дополнительное расщепление, либо дополнительное поджатие. В кристаллах [001] ориентации при сжатии под наконечником микроиндентора полные $a/2\langle 110\rangle$ дислокации испытывают дополнительное к равновесному расщепление на частичные $a/2\langle 110\rangle$ дислокации Шокли, тогда как в «жестких» [012] ориентациях полные $a/2\langle 110\rangle$ дислокации испытывают дополнительное к равновесному поджатие, их можно считать практически нерасщепленными. Поскольку вектора Бюргерса полных и частичных дислокаций разные и зависят от ориентации кристаллов, то и $\tau_{кр}$ оказываются разными и зависят от ориентации кристаллов. Введение атомов водорода способствует усилению ориентационной зависимости критических скалывающих напряжений.

Таблица 1. Влияние времени выдержки в водородной среде и ориентации монокристаллов аустенитной нержавеющей стали Fe-18Cr-16Ni-10Mn-0,3N на прочность по Виккерсу HV

Обработка`	001	011	012
исходный	213 (209)	207 (199)	213 (196)
H_2, 8h*2атм, 800 К	255 (232)		
H_2, 21h*2атм, 800 К	226 (228)	227 (238)	209 (219)

Таблица 2. Влияние времени выдержки в водородной среде и ориентации монокристаллов аустенитной нержавеющей стали Fe-18Cr-16Ni-10Mn-0,3N на предел прочности σ_B, МПа

обработка	001	011	012
исходный	705	690	705
H_2, 8h*2атм, 800 К	855		
H_2, 21h*2атм, 800 К	745	750	730

Таблица 3. Влияние времени выдержки в водородной среде и ориентации монокристаллов стали Fe-18Cr-16Ni-10Mn-0,3N на предел текучести $\sigma_{0,2}$ = 0,367HV (МПа) и критические скалывающие напряжения $\tau_{кр} = m\sigma_{0,2}$ МПа (m = фактор Шмида)

обработка	001	011	012
исходный	$\sigma_{0,2}$ = 78,2 МПа	$\sigma_{0,2}$ = 75,9 МПа	$\sigma_{0,2}$ = 78,2 МПа
	$\tau_{кр}$ =0,41*$\sigma_{0,2}$ = = 31,3 МПа	$\tau_{кр}$ =0,41*$\sigma_{0,2}$ = = 31,2 МПа	$\tau_{кр}$ =0,49*$\sigma_{0,2}$ = = 38,3 МПа
H_2, 21h*2атм, 800 К	$\sigma_{0,2}$ = 82,9 МПа	$\sigma_{0,2}$ = 83,3 МПа	$\sigma_{0,2}$ = 80,4 МПа
	$\tau_{кр}$ =0,41*$\sigma_{0,2}$ = = 34,0 МПа	$\tau_{кр}$ =0,41*$\sigma_{0,2}$ = = 34,2 МПа	$\tau_{кр}$ =0,49*$\sigma_{0,2}$ = = 39,4 МПа

Наводороживание способствует усилению локализации сдвига в первичной системе и подавляет действие вторичных систем скольжения. В исходном состоянии в [001], [011] монокристаллах стали Fe-18Cr-16Ni-10Mn-0,3N, ориентированных для множественного скольжения вблизи отпечатка от наноиндентора четко видно действие двух систем скольжения. Тогда как в аналогичных условиях испытания, той же самой нагрузке и времени выдержки наноиндентора на поверхности образцов в [001], [011] ориентации для множественного скольжения после наводороживания наблюдается действие только одной системы скольжения, следы скольжения становятся тонкими и слабо выраженными. Физическая причина локализации сдвига в первичной системе может быть связана с эффектом упругого экранирования из-за образования на дислокациях атмосфер Коттрела из атомов водорода. Атомы водорода подвижны при комнатных температурах, они направляются в области искажений кристаллической решётки создаваемых дислокациями, где образуются атмосферы Коттрела, которые движутся вместе с дислокациями. Атомы водорода, осажденные в виде атмосфер Коттрела залечивают эти дефектные места, происходит релаксация полей упругих напряжений, вот почему дислокациям выгоднее энергетически продолжать движение в первичных системах скольжения, а не совершать процессы поперечного скольжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. – М.: Металлургия, 1968. – 283 с.

2. Литвинова Е. И., Киреева И. В., Захарова Е. Г., Лузгинова Н. В., Чумляков Ю. И., Шехитоглу Х., Караман И. Двойникование в монокристаллах стали Гадфильда // Физическая мезомеханика.– 1999. – N. 2. – С. 107 – 112.

3. Copley S.M., Kear B.H.. The dependence of the width of a dissociated dislocation on dislocation velocity. –Acta Met.– 1968. – V. 16. –№ 2. – P.227–231.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ЦИНКА НА СТЕКЛЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ИСПАРЕНИИ В ВАКУУМЕ

А.С. Рожнев, Е.С. Альшевский
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.Н.Орликов
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Россия, г.Томск, пр. Ленина 40, 634050
E-mail: Oln4@yandex.ru

FORMATION OF MEMBRANE OF ZINC BY GLASS AT THERMAL EVAPORATION IN VACUUM

A.S. Rozhnev, E.S. Alshevsky
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.N. Orlikov
Tomsk State University of control systems and radioelectronics
Russia, Tomsk, Lenin ave., 40, 634050
E-mail: Oln4@yandex.ru

In this work we investigated the technology of producing of optoelectronic elements on glasses as possible replacement of some elements on crystals. The waveguide is is obtained is formed in film of the zinc oxide on thermal vacuum spraying a typical installation with a subsequent diffusion at atmospheric pressure.

Пленки цинка привлекательны для оптической электроники [1], в частности для формирования оптических волноводов. Из-за малой ширины запрещенной зоны такие волноводы могут работать в зеленой части спектра. Процесс получения волновода заключается в формировании пленки, и ее окислении с последующей диффузией. Известные методы формирования пленок из легкоплавких материалов имеют технологические ограничения при реализации. Это недостаточная сплошность покрытия и капризность процесса при электрохимическом формировании, отсутствие многокомпозитных сплавов нужного вещества для систем магнетронного и ионного формирования покрытий.

Представляет интерес использовать для формирования пленок широко распространенное оборудование для термического испарения легкоплавких материалов в вакууме. Однако, сведения о формировании пленок легкоплавких металлов (в частности цинка) методами термического испарения материалов в вакууме почти отсутствуют. Это связано с тем, что легкоплавкие металлы (цинк, висмут и др) при нагревании сразу переходят из твердого состояния в газовую фазу (сублимируют), имеют нестабильную функцию конденсации (конденсируются в труднодоступных местах вакуумной камеры – загрязняют вакуумную систему).

Цель данной работы заключается в исследовании факторов, влияющих на формирование пленок легкоплавких элементов при термическом испарении цинка в вакуум. Это позволит расширить технологические возможности широко распространенных вакуумных установок под нанотехнологии.

Процесс испарения цинка реализуется на типовой вакуумной установке ВУП-4 при давлениях 0,01-1Па. На рис. 1представлена схема эксперимента, вид пленки, схема потока пара. Пленка толщиной ~ 0,5 мкм имеет вид «кучево-дождевых облаков» с просветами (в виде озёр). Подобное формирование пленки объясняется тем, что поток пара имеет неравномерную функцию конденсации, быстро остывает [1] и

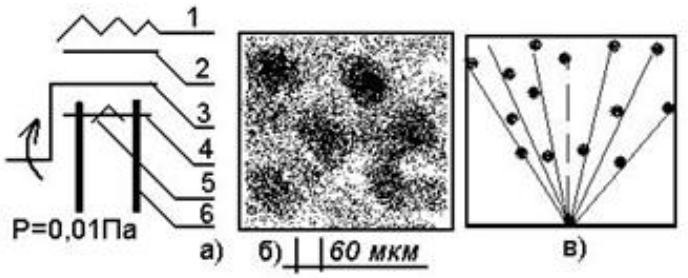


Рис. 1. а) – Схема испарительной системы: 1 – нагреватель подложки, 2 – подложка (стекло), 3 – заслонка, 4 – испаритель (железо), 5 – навеска, 6 – токоввод. б) вид пленки в микроскоп МИМ-7, в) схема потока пара

уже «на лету» происходит формирование кангломератов.

Для исследования структуры потока пара на пути паров помещались зонды в виде кусочков стекла размером 5х5 мм. В итоге исследований установлено, что поток пара имеет сложную структуру.

Для анализа процесса привлекалась гидродинамическая теория [2], учитывающая изменение параметров потока пара от испарителя до подложки. Согласно этой теории поток пара, в отличие от классических представлений, распространяется в виде шарового факела, размеры которого зависят от давления среды, в которой распространяется пар.Для уменьшения остывания паров и уменьшения эффекта кангломерации использовался прогрев паров по мере транспортировки.

Кроме того, создавались условия идеального истечения пара из точечного источника. Для этого тигель изготавливался с прогреваемыми стенками и имел вид закрытой лодочки с отверстием диаметром 3 мм для выхода паров.

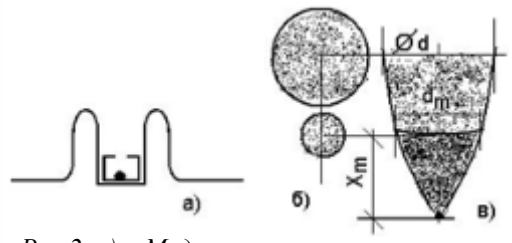


Рис.2. а) – Модель прогреваемого тигля, б) – вид пленки, в) – модель истечения потока

При обеспечении давления в камере на уровне 10 Па (наиболее предпочтительного для последующего окисления цинка) проводились измерения диаметра конденсата паров цинка при различных расстояниях до подложки.

На рис.2 представлены схема тигля (рис.2 а), вид пленки (рис.2б) и предполагаемая модель истечения потока.

$$d_m = d\sqrt{k\frac{P_j}{P_1}} \qquad (1)$$

k – показатель адиабаты, для горячих газов k=1,3; P_j- давление на срезе тигля ($P_j \approx 1$ Па);P_1- давление в камере.

Протяженность начальной зоны потока выражается [2]:

$$Xm = (0{,}7-1{,}34)d\left(k\,P_j/P_1\right)^{0{,}5} \qquad (2),$$

В процессе проведения экспериментов установлено, что расчетное расстояние до области наилучшей равномерности потока и диаметр потока корелирует с расчетным (~40 мм при диаметре потока пара 25 мм и давлении в камере 1 Па).

Для получения волновода важно определить оптимальное давление в рабочей камере. При формировании пленки в глубоком вакууме (0,01Па) хорошо происходит металлизация, но это препятствует окислению. При давлениях выше 5 Па пробег молекул уменьшается, и нарастают процессы окисления. В итоге выбрано оптимальное давление формирования пленки цинка на уровне 2-5 Па в режиме промывки камеры парами воды.

Реальный волновод имеет размеры ~ 25 -40 мм. Для создания пленки равномерной толщины

исследовалось получение пленки из многоканальной закрытой лодочки за счет перекрытия потоков пара.

Анализ пленки «на просвет лазерным излучением» показывает, что полученная пленка толщиной 0, 4 мкм имеет равномерную толщину без кангломератов и перспективна для дальнейших операций по формированию волноводов. В итоге экспериментов показана возможность формирования относительно равномерных по толщине пленок цинка на типовых вакуумных установках.

Привлечение теории динамики потоков объясняет вероятностную конденсацию на подложке охлаждением паров по мере движения к подложке Установлены факторы необходимо учитывать при использовании типовых установок для формирования пленок из сублимирующих материалов.

Для анализа картины формирования паров цинка и его конденсации привлекалась теория динамики прогреваемых газовых потоков [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздалев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 572 с.
2. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика – М.: Наука, 1976 – 808 с.

ДВИГАТЕЛЬ ВНЕШНЕГО СГОРАНИЯ С ЖИДКИМ РАБОЧИМ ТЕЛОМ

А.В. Самойлов, Н.А. Кузин, А.Б. Шигаров

Научный руководитель: профессор д.т.н., В.А. Кириллов,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: samoilov@catalysis.ru

EXTERNAL COMBUSTION ENGINE WITH LIQUID WORKING FLUID

A.V. Samoilov, N.A. Kuzin, A.B. Shigarov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Kirillov
Boreskov Institute of Catalysis Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090
E-mail: samoilov@catalysis.ru

Stirling engines have been identified as a promising technology for energy conversion due to their high efficiency levels, low pollutant emissions, low noise levels and due to their flexibility in terms of fuel sources. Micro-CHP systems based on Stirling engines could be suitable for applications where multi-fuelled characteristics and high thermal efficiencies are needed. Stirling engines are flexible and consistent with the requirements for a sustainable development. For more efficiency Stirling engines could be equipped by catalytic burner. A two-stage catalytic burner on the synthesis gas allows an equal amount of heat to a Stirling engine which results in stable operation and high efficiency

На сегодняшний день одна из наиболее важных проблем стоящих в энергетике – это проблема эффективного использования ресурсов топлива. Так, например, при стандартной схеме раздельной генерации тепла и электроэнергии представленной на этом слайде потери достигают 50%. При этом

сегодня в России только при передаче потребителю теряется 14% от общего объема электроэнергии, что составляет около 133 500 ГВт за год.

Одним из вариантов решения данной проблемы – создание децентрализованной сети маломощных энергетических установок, что позволяет оптимизировать энергозатраты и перераспределять электроэнергию в зависимости от поставленных задач. При этом важную роль начинают играть установки способные совместно генерировать тепло и электричество – когенерационные установки. В этом случае потери на генерацию энергии составляют около 13%. К тому же использование установок такого рода позволит избежать потерь на передачу энергии за счет использования полученной энергии на месте. [1]

Эти децентрализованные энергосистемы признаны эффективными для решения следующих проблем: повышение эффективности преобразования энергии, снижение выбросов загрязняющих веществ и влияния на изменение климата. Наиболее распространенные технологии: поршневые двигатели, системы на базе органического цикла Ренкина, топливные элементы и двигатели Стирлинга. [2]

Двигатели на базе цикла Стирлинга обладают большим потенциалом для комбинированного производства тепла и электроэнергии. Это связано с тем, что они обладают высокий потенциальный КПД (КПД Карно). Однако на практике лучшие двигатели Стирлинга могут иметь КПД 40% и более. Возможность работать на любом или нескольких видах топлива. Это выгодно по нескольким направлениям – это означает, что двигатели, используемые например, в солнечной энергетике могут производить электричество даже тогда, когда солнце не светит.

Чистые выбросы, даже при сжигании ископаемого топлива для выработки тепла. Это связано с тем, что горение внешнее по отношению к двигателю и непрерывно, то есть происходит при оптимальных условиях в, то время как двигатель внутреннего сгорания сжигает топливо периодически, что является менее эффективным. Бесшумная работа, так как горение происходит снаружи двигателя, также как и расширение газа в атмосферу. Низкая вибрация, что вызвано сбалансированным дизайном и низкими эксплуатационными скоростями. Низкие эксплуатационные расходы. Двигатели Стирлинга имеют меньше движущихся частей, чем двигатель внутреннего сгорания и могут работать в течение многих часов до обслуживания или капитального ремонта. Кроме того, они, как правило, медленнее вращаются и имеют меньше вибраций, чем двигатели внутреннего сгорания, что также способствует меньшему износу. Как правило, необходима замена только поршневых колец, подшипников и любых других уплотнений, присущих данному дизайну.

Однако вместе с тем двигатели Стирлинга обладают рядом недостатков, таких как: высокая стоимость - двигатели Стирлинга не производятся в больших масштабах, так что преимущества в уменьшении стоимости для массового производства не реализуются. Большая часть стоимости любого двигателя Стирлинга - теплообменники, для изготовления которых используются, как правило, дорогие материалы с целью передачи необходимого тепла без коррозии и деформации под воздействием тепла и давления; длительное время запуска на холоде. Нужно время, для достижения рабочих температур и двигатель не будет производить пиковой мощности в течение некоторого времени после запуска и дорогостоящие нагревательные элементы, не обеспечивающие прямого подвода теплоты к двигателю Стирлинга. Введение каталитического нагрева позволит снизить скорость пуска двигателей на холоде уменьшить стоимость двигателя Стирлинга.

Известно, что двигатели Стирлинга осуществляют превращение разницы температур в механическую энергию, которая может быть использована или переведена в электричество и теплоту. *Цикл* двигателя *Стирлинга был разработан* для *двигателя внешнего сгорания с регенерацией. Это замкнутый цикл*, без изменения массы рабочего тела. При нагреве рабочее тело расширяется, что приводит к росту давления и движению рабочего поршня. При охлаждении рабочее тело сжимается, что приводит к уменьшению давления и возврату рабочего поршня в исходное состояние.

Двигатель Стирлинга нуждается во внешнем источнике тепла для работы. В качестве такого источника может выступать сжигание органического топлива, а также иные источники нагрева. Увеличение степени передачи тепла от нагревателя к рабочему телу – один из основных механизмов повышения КПД двигателя Стирлинга. В связи с этим возникает задача сопряжения зоны нагрева непосредственно с рабочим цилиндром. Для решения этой задачи наиболее перспективным представляется использование каталитического нагревателя. Первый прототип нагревателя был представлен в 1995 году [3]. Он представлял собой одноступенчатую горелку с конвективным механизмом передачи тепла. Топливо представляло собой *воздушно-топливную смесь, образованную путем смешивания воздуха и топлива, поставляемую впускными каналами в систему впрыска топлива. Процесс сжигания заключался в сжигании* в*оздушно-топливной смеси в камере сгорания*. Нагревательная труба собирала тепло полученное в процессе сжигания и передавала его рабочему телу двигателя Стирлинга. Продукты сгорания отводились с использованием специальных каналов. Однако при использовании такого нагревателя возникали проблемы неоднородной подачи тепла и возникновения локальных перегревов. Было установлено, что двигатель Стирлинга обладает большей эффективностью при равномерном нагреве рабочего тела. Как следствие было установлено, что необходимо использование более эффективного нагревательного элемента. Прототипом такого элемента стал представленный в 1996 году [4] нагреватель матричного типа который нагревал полость расширения, осуществляя передачу тепла за счет термической радиации, что позволяло осуществить равномерный нагрев полости расширения а, следовательно, и рабочего тела.

Использование двухступенчатой схемы сжигания природного газа, состоящего в основном из метана (86–98 % объемных), позволяет более широко регулировать температуру нагрева посредством изменения соотношение воздух-топливо. На первой ступени в генераторе синтез-газа, при недостатке воздуха, происходит парциальное окисление метана на катализаторе с образованием синтез-газа. Вторая стадия процесса окисления природного газа состоит в сжигании полученного синтез-газа на газогорелочном устройстве согласно уравнению:

$$CO + 2H_2 + {}^{3}\!/_{2}\, O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Полученный горячий газ с регулируемой температурой подается в систему нагрева двигателя Стирлинга, что приводит к расширению рабочего тела и выполнению работы. Отработанный газ после системы нагрева, имеющий еще приличный потенциал тепла, подается в когенерационную установку для утилизации тепла и последующей подачи уже охлажденного газа в систему охлаждения двигателя Стирлинга. Таким образом, замыкается цикл по теплу. Использование катализаторов на стадии получения горячего газа позволяет значительно снизить тепловые сопротивления и интенсифицировать процессы переносы тепла в двигателе Стирлинга. При использовании каталитического нагрева общий КПД системы возрастет до 75–80%, что делает возможным применение данного решения в микрокогенерационных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vollrad Kuhn, Jiří Klemeš, Igor Bulatov MicroCHP: Overview of selected technologies, products and field test results// Applied Thermal Engineering. – 2006. – № 28 – P. 2039–2048.
2. Wu D.W., Wang R.Z. Combined cooling, heating and power: A review// Progress in Energy and Combustion Science. – 2006. – № 32. – P. 459–495.
3. Пат. 5,590,526 US F02G 1/04 Burner for Stirling Engines / Kwan Shik Cho Заявлено 07.01.1995 Опубл. 06.07.1997 – 5с..
4. Пат. 5,918,463 US F02G 1/04 Burner assembly for heater head of a Stirling cycle machine / L.B. Penswick Заявлено 07.01.1997 Опубл. 06.07.1999 – 15с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ НИКЕЛИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННОЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИЛЬНОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ

В.О. Сёмин, А.А. Нейман, Л.Л. Мейснер

Научный руководитель: профессор, д. ф.- м. н. Л.Л. Мейснер
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
E-mail: werder1@sibmail.com

MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF THE SURFACE LAYERS OF NICKELIDE TITANIUM FORMED BY THE IMPACT OF LOW-ENERGY HIGH CURRENT ELECTRON BEAMS.

V.O. Semin, A.A. Neyman, L. L. Meysner
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L. L. Meysner
Tomsk State University, Russia, Tomsk, pr. Lenin, 30, 634050
Institute of Strength Physics And Materials Science of Siberian Branch Russian Academy Of Sciences Russia,
Russia, Tomsk, Pr. Akademicheskii, 2/4, 634021
E-mail: werder1@sibmail.com

The influence of low energy high current electron beam in regime of pulse melting on the structural-phase conditions and gradient structure in the surface layers of the alloy based on NiTi is observed.

Известно, что изучению поведения материалов, повергнутых интенсивному механическому, химическому и радиационному воздействию, а так же исследованию структурных состояний, вызванных этим воздействием, уделяют достаточно много внимания [1-2]. Это обусловлено формированием в материале нанокристаллических и аморфных фазовых состояний, обеспечивающих появление новых нетипичных физико-механических свойств. Одним из перспективных способов изменения прочностных и пластических характеристик материалов является использование концентрированных потоков

электронов низких энергий [3-4]. Разработанные и испытанные методы модификации поверхности позволяют создавать структуры с градиентно-распределенными фазовым составом, дефектной и зеренной структурой, при сохранении исходных свойств и структуры материала в его внутреннем объёме.

В настоящей работе исследуется влияние воздействия низкоэнергетических сильноточных электронных пучков (НСЭП) на поверхностные слои сплава на основе никелида титана в условиях импульсного плавления.

Образцы никелида титана подвергали обработке НСЭП на автоматической установке «SOLO» (ИСЭ СО РАН). Обрабатывали одну сторону образца при следующих параметрах облучения: давление рабочего газа аргона в рабочей камере P_{Ar} = 3,5·10^{-2}Па, частота следования импульсов υ = 0.3 Гц, количество импульсов N = 5, плотность энергии W = 30 Дж/см^2, длительность импульса τ = 150 мкс. Из образцов с облученной поверхностью вырезали параллелепипеды с размерами 3×1×0,5 мм^3 таким образом, что в каждом из них присутствовала торцевая грань, облученная электронным пучком (рис. 1). Далее путем механической шлифовки толщину уменьшали до ~100 мкм. После нанесения на облученную поверхность эпоксидной смолы (для сохранения поверхности от распыления) образец помещали в установку для ионного травления EM 09100IS (JEOL, Япония, ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Такая процедура позволяет исследовать микроструктуру приповерхностных слоев образцов TiNi на определенном удалении от облученной электронным пучком поверхности. Исследование градиентных слоев материала проводили на микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония, ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН)).

Сплав TiNi в исходном состоянии был крупнокристаллическим: зеренная структурой представлена основной фазой B2 со средним размером зерна ~25 мкм, и частицами фазы Ti_2Ni микронных размеров. Микродифракции на любой глубине от поверхности исходного образца соответствуют фазе B2 никелида титана с параметром элементарной ячейки, соответствующим значению, полученному для этих образцов методом рентгеноструктурного анализа. Такое поликристаллическое состояние образцов наблюдается как вблизи самой поверхности образца, так и в глубине материала на любом удалении от этой поверхности.

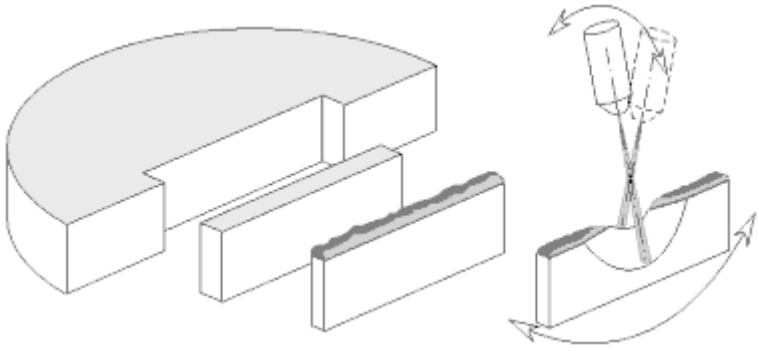


Рис. 1. Схема приготовления фольг для просвечивающей электронной микроскопии методомионного утонения.

Электронно-пучковая обработка сплава, сопровождающаяся ударно-волновым и термическим воздействием, привела к формированию в приповерхностном слое толщиной до 30 мкм неоднородной микроструктуры (рис. 2). До глубины 10 мкм обнаруживаются сочленённые ламели пластинчатого мартенситом B19′, состоящие из наноразмерных двойников, что указывает на процессы самоаккомадации при их росте. На картинах электронных микродифракций присутствуют также рефлексы от мартенситной R-фазы, при этом кристаллы мартенсита представлены в нескольких морфологических вариантах: V-образный, пластинчатый, линзовидный, игольчатый. Встречаются как одиночные кристаллы, так и сразу

пакеты пластинчатой морфологии, попарно сдойникованные друг с другом. Помимо этого наблюдаются участки с разноориентированным мартенситом и остатками частиц Ti_2Ni, частично расплавившимися в результате импульсного характера высокоэнергетического воздействия электронного пучка.

Более глубокие слои (~ 20-30 мкм от поверхности) представлены двухфазной (B2+R) структурой, мартенситная фаза B19′ практически отсутствует. Электронно-микроскопическое исследование показало, что мартенситное B2→R превращение сопровождается появлением монодоменных мартенситных кристаллов. Картины электронной дифракции отражают четко выраженную ориентацию пакетов мартенситных ламелей относительно B2 матрицы. На глубине свыше 30 мкм преобладает B2 фаза, с параметрами решетки, соответствующим значению, полученному методами рентгеноструктурного анализа на исходном образце.

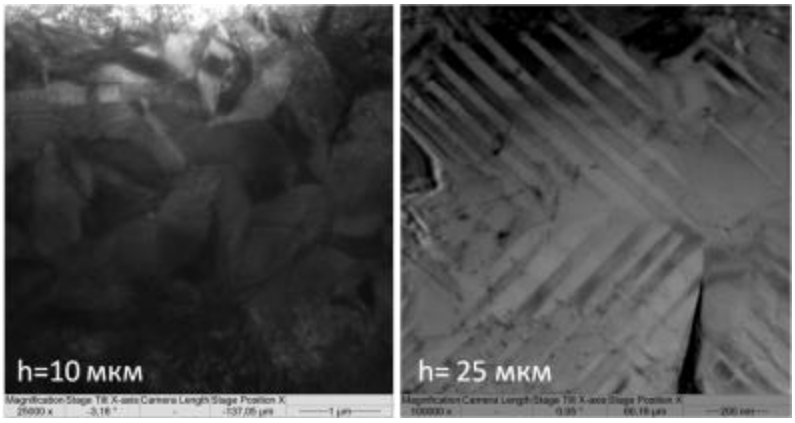


Рис.2. Микроструктура сплава TiNi после воздействия НСЭП. Светлопольные изображения получены с указанной глубины h.

Таким образом, инициированное в результате воздействия электронным пучком мартенситное B2→R а также B2→R→B19′ превращения наблюдается на глубине до 30 мкм, что превосходит глубину прямого воздействия электронного пучка, не превышающую ~15 мкм. Закономерное изменение морфологии структуры по глубине модифицированного слоя, многообразие микроструктур свидетельствует о сложном характере упруго-напряженного состояния, возникшего после воздействия НСЭП. Можно предположить, что возникшие внутренние упругие напряжения в зоне теплового воздействия частично релаксируют за счет формирования ориентировано направленных мартенситных ламелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Møller P., Nielsen L. P. Advanced Surface Technology. – Møller & Nielsen. – 2013. – 1240 p.

2. An overview of some advanced surface technology in Russia / A. J. Perry, J. N. Matossian // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1998. – V. 29. – Issue 2. – P. 593–610.

3. Исследование упруго-пластических характеристик сплава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$, модифицированного облучением, методом динамического наноидентирования / Л.Л. Мейснер, Ю.Л. Гирюкова, А.И. Лотков, Н.А. Литовченко // Физ. мезомех. –2004. – Т. 7. – Спец. выпуск Ч. 1 – С. 272–274.

4. Мейснер Л. Л. Закономерности изменения нормальных и касательных составляющих внутренних напряжений, индуцированных в приповерхностных слоях никелида титана электроннолучевыми воздействиями / Л. Л. Мейснер, Ю. П. Миронов, Е. В. Егоренкова, А. И. Лотков // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2. – № 19. – 2009. – С. 217–225.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ V-Cr-Zr-W

И.В. Смирнов, К.В. Гриняев
Научный руководитель: к.ф.-м.н. И.А. Дитенберг
Томский государственный университет, Россия, Томск, пр. Ленина, 36, 634050,
Сибирский физико-технический институт имени В.Д. Кузнецова,
Россия, Томск, пр. Ленина, 67, 634050
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
E-mail: smirnov_iv@bk.ru

EFFECT OF MODES OF THERMOMECHANICAL TREATMENTS ON FEATURES OF STRUCTURAL-PHASE STATES AND MECHANICAL PROPERTIES OF V-Cr-Zr-W ALLOYS

I.V. Smirnov, K.V. Grinyaev
Scientific Supervisor: Dr. I.A. Ditenberg
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634021
Siberian Physical-Technical Institute, Russia, Tomsk, Lenin str., 67, 634050
E-mail: smirnov_iv@bk.ru

The features of the modification of the grain and heterophase structure of V-Cr-Zr-W alloys were studied after various modes of thermomechanical treatments. It was shown that these treatments generates fine-dispersive homogeneously distributed particles of the second phase, therefore strength properties increase and high values of plasticity maintain. The influence of various hardening factors on the mechanical properties of V-Cr-Zr-W alloys was discussed.

Малоактивируемые сплавы на основе ванадия рассматриваются в настоящее время в качестве перспективных конструкционных материалов для ядерной энергетики [1]. Актуальной материаловедческой задачей является при этом разработка ванадиевых сплавов и режимов их термомеханической обработки, обеспечивающих получение оптимального сочетания высокотемпературной прочности и низкотемпературной пластичности и повышение термической стабильности. Ранее проведенные исследования показали, что применение термомеханических обработок позволяет существенно модифицировать структурно-фазовое состояние сплавов систем V-Zr-C [2], V-Ti-Cr [3], обеспечивая существенное (до 50 %) повышение их прочности при сохранении приемлемого уровня пластичности. К сожалению, исчерпан ресурс повышения температурной стабильности этих сплавов. Целью настоящей работы является сравнительное исследование особенностей структурно-фазовых состояний и механических свойств сплавов системы V-Cr-Zr-W в зависимости от элементного состава и режимов термомеханической обработки.

В работе использованы сплавы (вес. %) V-4,23%Cr-1,69%Zr-7,56%W (сплав 1) и V-8,75%Cr-1,17%Zr-0,14%W (сплав 2), полученные в ОАО "Высокотехнологическом научно-исследовательском институте неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара".

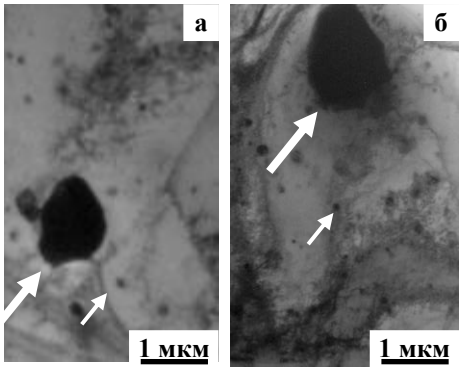


Рис. 1. Микроструктура сплава 1 (а) и 2 (б) после обработки по режиму I

Установлено, что после термомеханической обработки по режиму I (подробно описан в работе [4]) микроструктура обоих сплавов представлена зернами размером 5–10 мкм, внутри которых наблюдаются две фракции частиц второй фазы: 0,1–0,3 мкм (рис. 1, малая белая стрелка) и более 1 мкм (рис. 1, большая белая стрелка). В соответствии с [5], формирование этих частиц является результатом реализации механизма фазовых превращений по типу превращения «на месте». Применение термомеханической обработки по режиму II (подробно описан в работе [3]) позволяет частично перераспределить частицы второй фазы. При этом гетерофазная структура характеризуется наличием как исходных крупных частиц второй фазы (рис. 2 а–б), так и сформировавшихся в процессе обработки наноразмерных (3–30 нм) частиц, которые распределены однородным образом по объему материала (рис. 2 в–г). Представленные наноразмерные частицы идентифицированы как сложные оксикарбонитриды на основе циркония Zr-V(C, N, O). Анализ кинетических и динамических условий показал, что выделения наноразмерных частиц возможно вследствие изменения механизма трансформации второй фазы по типу превращения «на месте» на механизм карбидизации из внутренних источников [4].

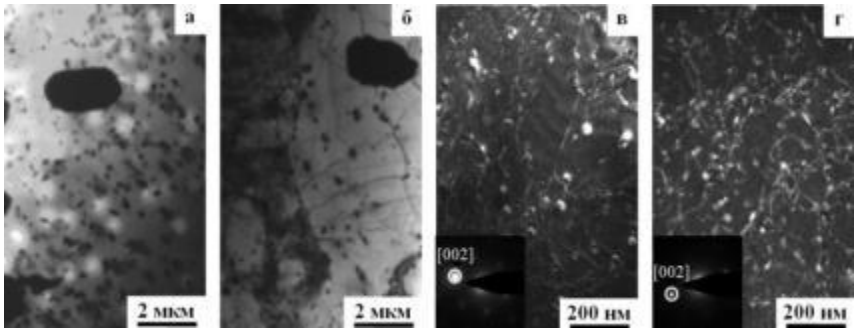


Рис. 2. Светлопольное изображение микроструктуры (а, б) и темнопольное изображение мелкодисперсной фазы в действующем рефлексе от частиц типа [002] (в, г) сплава 1 (а, в) и 2 (б, г) после термомеханической обработки по режиму II

В таблице 1 приведены характеристики кратковременной прочности ($\sigma_{0,1}$) и пластичности(δ) в зависимости от режимов термомеханической обработки и температуры испытаний. Как видно из таблицы 1 применение режима II обеспечивает значительное увеличение значения кратковременной прочности при сохранении приемлемого уровня технологической пластичности.

Таблица 1. Характеристики кратковременной прочности ($\sigma_{0,1}$) и пластичности (δ)

Сплав	Режим обработки	Предел текучести, $\sigma_{0,1}$, МПа		Относительное удлинение, δ, %	
		20 °С	800 °С	20 °С	800 °С
Сплав 1	I	300	190	25	25
	II	380	267	23	11
Сплав 2	I	240	180	25	26
	II	344	245	20,7	7,5

Для анализа природы увеличения прочности ($\Delta\sigma$) проведены оценки эффективности дисперсного упрочнения при реализации механизма по типу механизма Орована [3] (табл. 2). Расчет величины напряжений Орована в зависимости от параметров гетерофазной структуры проведен по формуле $\Delta\sigma \approx G|b|/\lambda$ [3]. Здесь $G \approx 47000$ МПа – модуль сдвига ванадия; $b \approx 0{,}262$ нм – вектор Бюргерса дислокации; $\lambda \approx R(2\pi/3f)^{1/2}$ – расстояние между частицами; R – радиус частиц; f – объёмная доля частиц.

Необходимо отметить, что в случае, когда все частицы карбидной фазы находятся в ультрадисперсном состоянии их объемные доли для сплавов 1 и 2 составляют 0,172 % и 0,081 %, соответственно. В представленных оценках нами не учитывалась возможность комбинированного вклада в объемные доли частичек разных фракций, характеризуемых разной дисперсностью. Конечно, представленные оценки вклада дисперсного упрочнения в увеличение предела текучести не учитывают всей сложности и специфики данных процессов, а также проведены без учёта влияния температуры, тем не менее, совместно с приведёнными экспериментальными результатами они наглядно иллюстрируют качественные возможности предлагаемых подходов при модификации гетерофазной структуры материалов данного класса.

Таблица 2. Расчётные значения напряжений Орована в зависимости от размеров и объемной доли частиц

Сплав	Объёмная доля частиц, f, %	Размер частиц, $2R$, нм				
		3	5	10	20	30
		Напряжение Орована $\Delta\sigma$ [3], МПа				
Сплав 1	0,172	235	141	71	35	24
	0,086	166	100	50	25	17
	0,043	118	71	35	18	12
Сплав 2	0,081	161	97	48	24	16
	0,041	114	68	34	17	11
	0,020	81	48	24	12	8

Не менее важным результатом является повышение температуры начала собирательной рекристаллизации новых сплавов до 1200 °С, что обеспечивает существенный, по сравнению с V-Ti-Cr [3], рост термической стабильности.

Таким образом, применение разработанного режима II [3] термомеханической обработки позволяет значительно модифицировать структурно-фазовое состояние сплавов системы V-Cr-Zr-W, что обеспечивает существенное (30–40 %) повышение прочности как при комнатной, так и при повышенной (800 °С) температуре с сохранением приемлемого уровня технологической пластичности.

Исследования проведены с использованием оборудования ТМЦКП Томского госуниверситета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen J.M., Chernov V.M. et al Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // Journal of Nuclear Materials – 2011. – № 417. – P. 289–294.

2. Дитенберг И.А., Гриняев К.В и др. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплавов V-Zr-C // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 52 – № 2. – С. 88–93.

3. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д. и тд. Влияние режимов термомеханической обработки на закономерности формирования гетерофазной и зеренной структуры сплавов V-4Ti-4Cr // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2004. – Вып. 2(63). – С. 111–122.

4. Потапенко М.М., Ватулин А.В. и др. Малоактивируемые конструкционные сплавы системы V-(4-5)Ti-(4-5)Cr // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2004. – Т. 62. – вып. 1. – С. 152 – 162.

5. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1989. – 211с.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ НА СОРБЦИЮ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ

Т.И. Спиридонова, Е.В. Туч, А.В. Бакулин
Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. С.Е. Кулькова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
E-mail: tistpu@mail.ru

INFLUENCE OF SUBSTITUTIONAL IMPURITIES ON HYDROGEN SORPTION IN TITANIUM

T.I. Spiridonova, E.V. Tuch, A.V. Bakulin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,
Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634021
E-mail: tistpu@mail.ru

The influence of substitutional impurities on the hydrogen absorption energy in α-Ti is investigated by the projector augmented wave method within the density functional theory. Obtained results demonstrate that simple metal atoms are repulsive to H, whereas transition metal atoms attract H and provide traps for H. The relationship between the interaction energy, the lattice distortion and the electronic structure is analyzed. It is shown that the repulsive interaction between simple metal atoms and H is mainly due to Pauli principle but electronic factors can be responsible for the attractive interaction of H with transition metals.

Интерес к титану объясняется его разнообразными технологическими приложениями от медицины до авиакосмической промышленности. Широкое практическое применение титана обусловлено тем, что это легкий материал, обладающий высокой коррозионной стойкостью. Известно, что водород плохо растворяется в титане при комнатной температуре, тогда как гидридная фаза формируются легко, что приводит к существенному ухудшению механических свойств титана [1]. При повышении температуры растворение водорода идет быстрее, а материал становится более пластичным. Один из способов улучшения механических свойств титана заключается в увеличении растворимости водорода в металле, но в то же время в предупреждении формирования гидридной фазы. Целью настоящей работы является изучение влияния примесей замещения на абсорбционные свойства титана и установление механизмов, способствующих лучшему растворению H в металле.

Расчет электронной структуры α-Ti и энергии взаимодействия металл-водород проводился методом проекционных присоединенных волн [2], реализованным программным кодом VASP [3]. Расчетная ячейка (Рис. 1) представляет собой удвоенную по двум базальным направлениям ГПУ решетку и содержит восемь атомов титана, один из которых замещается примесным атомом. Оптимизация расчетной ячейки проводилась с сохранением формы кристалла, которая предусматривает только изменение объема ячейки. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между

двумя итерациями не превышала 0,01 мэВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по Г-центрированной сетке *k*-точек 7×7×7. Энергия абсорбции водорода рассчитывалась по формуле:

$$E_{abs} = E(N, X, H) - E(N, X) - 1/2E(\mathrm{H}_2),$$

где $E(N, X)$ – полная энергия системы с примесью (X), $E(N, X, H)$ – полная энергия системы с примесью и водородом, $E(H_2)$ – энергия молекулы водорода. Множитель 1/2 перед последним слагаемым отражает тот факт, что в ячейку помещался только один атом водорода. Энергия взаимодействия между примесным атомом и водородом рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Delta E = \left[E(N, X, H) + E(N)\right] - \left[E(N, X) + E(N, H)\right],$$

где $E(N)$, и $E(N, H)$ – полные энергии системы без примеси и с водородом, соответственно. Отметим, что меньшее значение E_{abs} означает лучшее растворение водорода в материале, а положительное или отрицательное значение ΔE – взаимное отталкивание или притяжение примеси и водорода.

Водород рассматривался в двух возможных позициях: октаэдрической (O) и тетраэдрической (T). Как видно из Рис. 1, в обоих случаях водород помещался в центр соответствующего многогранника, при этом координаты $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ соответствовали O-позиции, а $(\frac{5}{6}, \frac{1}{6}, z_T)$, где $z_T = a^2/(12c^2) = 0{,}1322$ – T-позиции. Примесный атом занимал одну из вершин многогранника и находился вблизи позиции сорбции H.

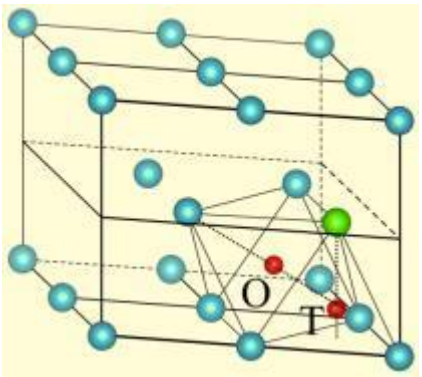


Рис. 1. Атомная структура α-Ti (2×2×1). Позиции абсорбции водорода и примесного атома показаны красным и зеленым цветом

Проведеные расчеты показыли, что водород предпочитает занимать октаэдрическую позицию в α-Ti, при этом разница в энергиях составляет 0,23 эВ, тогда как в работе [4] более предпочтительной для водорода была найдена тетраэдрическая позиция. Разность в полных энергиях в работе [4] достигала ~2,1 эВ. Отметим, что расчеты в [4] проводились линейным методом MT-орбиталей. Предпочтительность октаэдрической позиции для сорбции водорода может быть обусловлена структурными факторами, поскольку в октаэдрической поре имеется значительно больше пространства для водорода, чем в T-поре. В чистом титане длина связи H-Ti достигает 2,06 Å в октаэдрической позиции, тогда как в тетраэдрической поре она равна 1,72 Å. При абсорбции водорода в T-поре наблюдается также значительное увеличение объема ячейки (Рис. 2а). На Рис. 2б представлены рассчитанные энергии абсорбции водорода в титане в позицbях ближайших к примесному атому. Видно, что легирование не влияет на обнаруженную тенденцию и для водорода более предпочтительно находиться в октоэдрической поре.

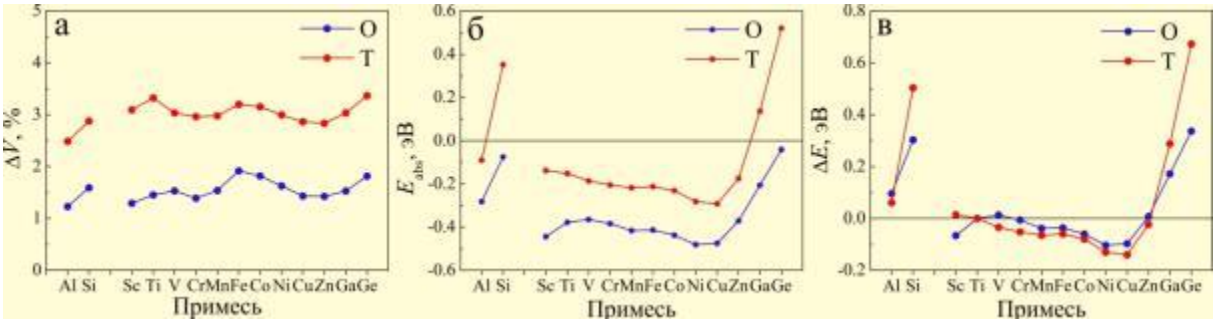


Рис. 2. Относительное изменение объема расчетной ячейки (а), энергии абсорбции (б) и взаимодействия водорода с примесью (в) в зависимости от позиций водорода

Расчет энергии взаимодействия примеси с водородом (Рис. 2в) показал, что в целом переходные металлы притягивают водород, тогда как простые металлы отталкивают водород, что согласуется с выводами работы [4]. В случае переходных металлов во взаимодействие с водородом вовлекаются все занятые орбитали (Рис. 3а), что приводит к сильной гибридизации *s*-H орбиталей с *s*,*d*-орбиталями металла.

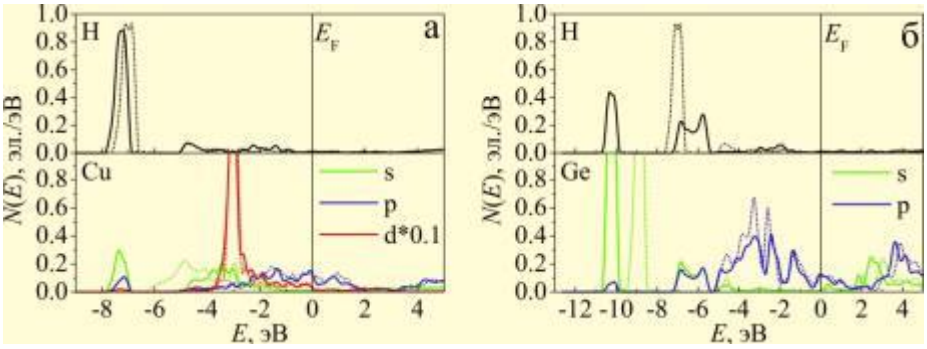


Рис. 3. Локальные плотности электронных состояний (ПЭС) системы с водородом в Т-позиции и примесью замещения. Точками показаны ПЭС соответствующих атомов в чистом титане

В случае простых металлов (Рис. 3б) гибридизация их *s*-орбиталей с *s*-H орбиталями приводит к расщеплению их зон на две (связующую и антисвязующую) и, хотя гибридизация вносит небольшой вклад в энергию связи, но вследствии принципа Паули, увеличивается вклад в кинетическую энергию, что приводит к положительному значению энергии взаимодействия и взаимному отталкиванию простых металлов и водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen in Metals / Ed. by I.M. Bernstein, A.W. Thompson. – OH: American Society for Metals, 1974. – 765 p.

2. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.

3. Kresse G.P., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 14251–14269.

4. Hu Q.M., Xu D.S., Yang R., Li D., Wu W.T. First-principles investigation of solute-hydrogen interaction in a α-Ti solid solution // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 064201-1–8.

ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННАЯ ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ТИТАНА В НЕРЖАВЕЮЩУЮ СТАЛЬ

А.Н. Сутыгина, И.А. Шулепов, А.И. Бумагина
Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. Н.Н. Никитенков
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sutygina2013@mail.ru

THE PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION OF TITANIUM IN STAINLESS STEEL

A.N. Sutygina, I.A. Shulepov, A.I. Bumagina
Scientific Supervisor: Prof., N.N. Nikitenkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sutygina2013@mail.ru

In this paper was presented the dependence of the wear resistance of steel X18H10T from processing time of plasma immersion ion implantation of Ti. The concentration of elements in the depth of the modified layer was determined.

В настоящее время для улучшения эксплуатационных свойств материалов применяют методы модификации поверхности. Одним из методов является плазменно-иммерсионная ионная имплантация, сущность которого заключается в том, что изделие помещают в плазму, затем подают на него отрицательный потенциал смещения, происходит ускорение ионов из плазмы и их имплантации в поверхность твёрдого тела. Данный метод улучшает механические свойства материалов, повышает износостойкость, жаропрочность, коррозионную устойчивость.

Целью данной работы является исследование зависимости износостойкости стали марки Х18Н10Т от времени обработки плазменно-иммерсионной ионной имплантацией титана, также определение концентрации элементов по глубине в модифицированном слое.

Первоначально образцы подвергались ионной очистке в плазме аргона, полученной с помощью дугового генератора газовой плазмы с накаленным катодом, при давлении рабочего газа в вакуумной камере 1 Па. Время обработки составило 15 мин. Формирование потока ионов титана на поверхность образца осуществлялось из плазмы вакуумно-дугового испарителя с помощью короткоимпульсного высокочастотного потенциала смещения с длительностью импульса – $0{,}12 \cdot 10^{-6}$ мин, частотой следования импульсов – 10^5 Гц, амплитудой потенциала смещения – 2 кВ. Поток ионов титана нагревал образец до температуры 400 – 500^0 С. Время обработки изменялось: 0,5 мин; 1 мин; 1,5 мин; 2 мин; 3 мин.

Для исследования износостойкости модифицированной поверхности были взяты исходный образец и образцы, имплантированные титаном, которые в дальнейшем обрабатывались на высокотемпературном трибометре «High Temperature Tribometer». Высокотемпературный трибометр предназначен для измерения коэффициента трения, износостойкости, интенсивности износа в различных температурных условиях, газовой среде и смазывающих жидкостях. Скорость перемещения зоны контакта вдоль трека составляла 2 см/с, количество кругов – 1000 циклов. Результаты измерения коэффициента трения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость изменения коэффициента трения от времени обработки образцов титаном

Длительность обработки образца, мин	Коэффициент трения
0	0,437
0,5	0,506
1	0,490
1,5	0,494
2	0,236
3	0,168

С помощью трехмерного профилометра Micro Measure 3D Station были определены площади трека износа. Для каждого образца получены 9 значений площадей трека и найдено среднее арифметическое значение. Результаты проведённой работы представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость среднего арифметического значения площади трека износа образцов стали от длительности имплантации титана

Ср. ариф. знач. площади трека износа, мкм^2	Длительность обработки титаном, мин					
	Исходный	0,5	1	1,5	2	3
	605	126	667	747	53	49

Из полученных данных, представленных в таблице 1, видно, что для образцов, время обработки которых составило 2, 3 мин, коэффициент трения уменьшается. Для образцов, время обработки которых 0,5, 2, 3 мин, площадь трека износа меньше чем у исходного образца, из этого можно сделать вывод, что износостойкость этих образцов повышается. Исходя из выше сказанного следует, что наиболее оптимальное время обработки 2 и 3 мин, при которых получены наименьшие коэффициенты трения и площади трека износа.

Кроме указанных результатов механических характеристик, изучали также концентрацию элементов по глубине на спектрометре тлеющего разряда GD-PROFILER 2, оже-спектрометре «Шхуна-2» и на трёхмерном профилометре Micro Measure 3D Station.

С помощью спектрометра тлеющего разряда GD-PROFILER 2 определялась зависимость интенсивности от времени распыления. Затем была определена глубина кратеров на трёхмерном профилометре Micro Measure 3D Station после GD-PROFILER 2, для вычисления скорости распыления материала с поверхности модифицированных слоев. Были скорректированы коэффициенты элементной чувствительности. Затем была определена концентрация элементов для каждого образца. Зная глубину распределения элементов, которая рассчитана как произведение скорости на время распыления, и концентрацию элементов, получаем зависимости концентрации элементов от глубины для каждого образца. Данные зависимости для образцов, время обработки которых составило 0,5 и 2 мин, представлены на рис. 1, из которых видно увеличение глубины проникновения титана при увеличении времени имплантации титана. Для образца, время обработки которого 0,5 мин, максимальное количество имплантированного титана составило 40 ат.% на глубине 200 нм, для 1 мин ~ 40 ат.% на глубине около 100 нм, для 1,5 мин ~ 20 ат.% на глубине до 100 нм, на глубине до ~ 400 нм составляет 25 ат.% для 3 мин обработки и до 20 ат.%. для 2 мин, также на этих образцах получена максимальная глубина проникновения Ti и составляет ~ 800 нм. Затем на всех образцах наблюдается снижение концентрации титана.

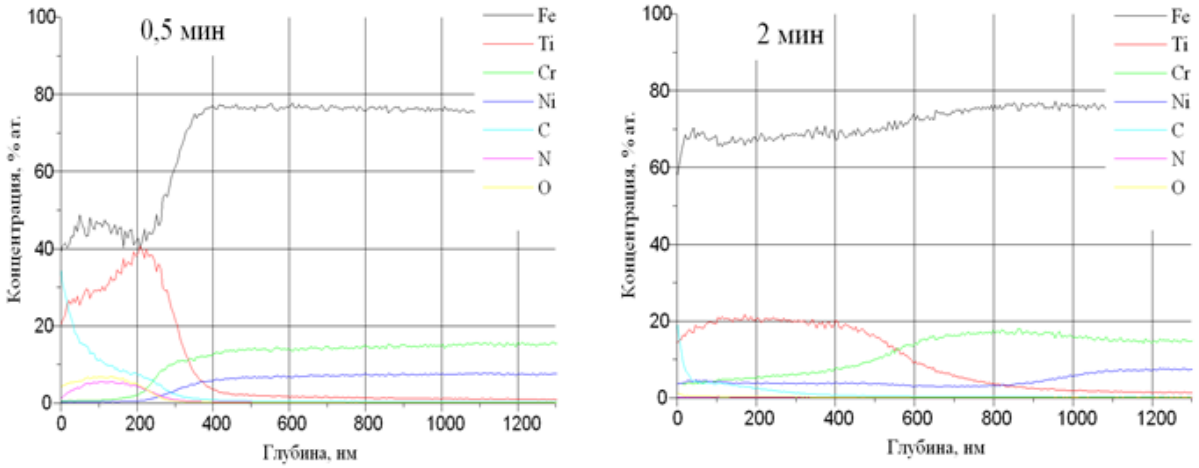


Рис 1. Зависимость концентрации элементов от глубины для 0,5 и 2 мин обработки образцов стали титаном

Во время испытаний на трибометре при увеличении количества оборотов модифицированный приповерхностный слой уменьшается в месте контакта образца и металлического шарика. Так как образцы неоднородны по составу, то модифицированный слой имеет разную концентрацию и глубину проникновения титана. Чем выше концентрация и глубина проникновения титана, тем выше должна быть износостойкость образца, что можем проследить из полученных данных. Образцы, время обработки которых 2 и 3 мин, имеют наибольшую глубину проникновения титана и наименьшие площади треков износа. Также образец, время обработки которого 0,5 мин, имеет площадь трека износа меньше, чем у исходного образца и образцов, время обработки которых 1 и 1,5 мин, это связано с тем, что глубина проникновения титана в этом образце больше.

В результате проведённых исследований было установлено, что при увеличении времени обработки возрастает глубина проникновения титана в сталь. Существенное увеличение глубины проникновения атомов титана наблюдается при 2 и 3 мин и равно ~ 800 нм. Из трибологических испытаний выявлено, что у этих образцов наименьшие коэффициенты трения и площади треков износа. В соответствии с выше сказанным, можно сделать вывод, что наиболее оптимальное время обработки для образцов стали марки Х18Н10Т составляет 2 и 3 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Э.В., Рябчиков А.И., Шаркаеев Ю.П.. Формирование интерметаллидных слоев методом высокоинтенсивной ионной имплантации // 6th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. – Томск, 2002. – С. 242–243.

2. Григорьев С.Н., Табаков В.П., Волосова М.А.. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента. – Ульяновск.: УлГТУ, 2011. – 263 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

С.В. Сыродой
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. Г.В. Кузнецов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ssyrodoy@yandex.ru

MATHEMATICAL SIMULATION OF IGNITION PARTICLE OF COAL-WATER FUEL

S.V. Syrodoy
Supervisor: professor, doctor of sciences. G.V. Kuznetsov
National Research Tomsk Polytechnic University,
Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050
E-mail: ssyrodoy@yandex.ru

The problem of particle ignition coal-water fuel (CWF) is solved. The equation of heat and mass transfer are considered both inside and outside the particle. The model takes into account the heterogeneous reaction inside the porous and homogeneous reaction outside the particle. According to the results of numerical simulation of the conditions for the ignition characteristics and particle CWF sufficiently typical combustion condition. The obtained values of the ignition delay time are in good agreement with published experimental data

Зажигание частиц водоугольного топлива представляет собой комплекс совместнопротекающих физико-химических процессов (испарение влаги, сложный тепломассоперенос, термическое разложение твердого топлива, химическое взаимодействие углеродистых продуктов пиролиза с водяным паром, окисление газообразных горючих компонентов на поверхности частицы и др.) [1-5].

В данной работе решалась задача воспламенения частицы ВУТ с учётом совместного протекания основных стадий термической подготовки (прогрев, влагоудаление, термическое разложение, зажигание), и наличием таких эндотермических эффектов, как фильтрация пара сквозь пористую структуру и его химического взаимодействия с углеродом кокса.

Рассматривалась система «частица топлива − высокотемпературная среда (продукты сгорания)». Тепло подводится к телу частицы совместно конвекцией и излучением. Система нестационарных дифференциальных уравнений, описывающая процесс зажигания:

$$\frac{\partial T_2(r,t)}{\partial t} = a_2\left[\frac{\partial^2 T_2(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial T_2(r,t)}{\partial r}\right] \quad t>0,\ 0<r<r_И,\ T\le T_И;$$

$$\frac{\partial T_1(r,t)}{\partial t} = a_1\cdot\left[\frac{\partial^2 T_1(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial T_1(r,t)}{\partial r}\right] + \sum Q_i\cdot W_i - u_s Cp_s\cdot\rho_s\frac{\partial T_1(r,T)}{\partial r};\ t>0,\ r_E<r<r_0,\ T\ge T_E$$

$$\frac{\partial \eta_1(r,t)}{\partial t} = (1-\eta(r,t))\cdot k_0\cdot\rho\cdot\exp\left(-\frac{E}{R\cdot T_1(r,t)}\right);$$

$$\frac{\partial p_s(r,t)}{\partial t} = \frac{m\cdot\xi\cdot Z}{K_P}\left(\frac{\partial {p_s}^2(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial p_s(r,t)}{\partial r}\right)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(r,t)}{\partial r} - \lambda_2 \frac{\partial T_2(r,t)}{\partial r} = Q_{\text{ÈÑÏ}} \cdot W_{\text{ÈÑÏ}}\ ; \quad T_1(r_{\text{È}},t) = T_2(r_{\text{È}},t) = T_{\text{È}}$$

$$0 < r < r_0;\ T(r,0) = T_0;\ P(r,0) = P_0;\ \eta(r,0) = \eta_0;$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1(r_0,t)}{\partial r} = \alpha \cdot [T_c - T_1(r_0,t)] + \varepsilon \cdot \sigma \cdot [T_c^4 - T^4{}_1(r_0,t)] + \sum_i Q_i \cdot W_i$$

$$\frac{\partial T_2(0,t)}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial P(r_{И},t)}{\partial r} = \frac{K_P}{\nu} V_P(r_{И};t) \quad p(r_0;t) = p_0$$

где: $\sum Q_i \cdot W_i$ – сумма эндотермических и экзотермических эффектов химических реакций, проходящих как внутри частицы при её пиролизе и химическом взаимодействии углерода с водяным паром, так и на её поверхности при воспламенении. Для определения скоростей таких химических реакций использовалась Аррениусовская зависимость:

$$W_i = k_i \cdot \rho_i \cdot c_i \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T(r,t)}\right)$$

Скорость пиролиза угольной компоненты частицы определялась из следующего выражения:

$$W_i = (1 - \eta(r,t)) k_i \cdot \rho_i \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T(r,t)}\right)$$

Скорость фильтрации пара сквозь пористую структуру определялась по закону Дарси:

$$u = -\frac{K_P}{\nu} \frac{\partial P_P}{\partial r}$$

Координата границы испарения находилась из выражения:

$r_{\text{È}} = r_0 - \int u_{Æ} \cdot d\tau;$ где $u_{Ж} = \frac{W_{ИСП}}{\rho_{Ж}}$ – линейная скорость продвижения фронта испарения, $\frac{м}{c}$.

Массовая скорость испарения вычислялась из выражения [4]:

$$W_{ИСП} = V_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{ИСП} \cdot \mu \cdot (T_1 - T_0)}{R \cdot T_0 \cdot T_1}\right)$$

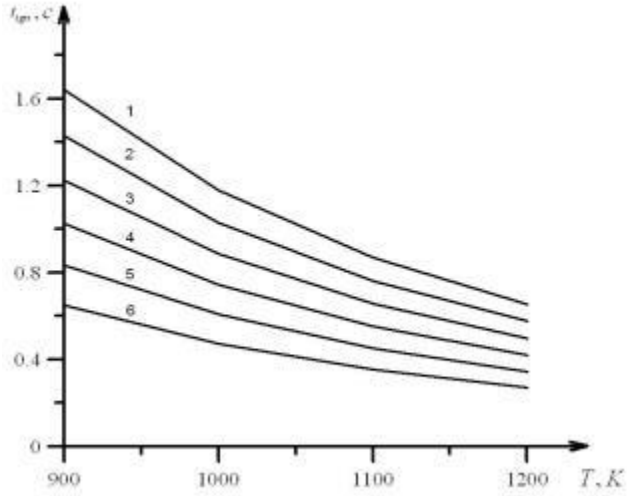


Рис.1. Зависимость времени задержки зажигания в различных условиях теплообмена для частиц различного диаметра кривые соответствуют следующим диаметрам частиц: 1– 0,9·10^{-3}м, 2 – 0,8·10^{-3}м, 3 – 0,7·10^{-3}м, 4 – 0,6·10^{-3}м, 5 – 0,5·10^{-3}м, 6 – 0,4·10^{-3}м,

где T_1 – температура на границе испарения; T_0 – температура жидкости, соответствующая точке замерзания; W_0 – скорость испарения при температуре T_0; μ – молярная масса водяного пара; R – универсальная газовая постоянная.

Результаты и их обсуждение По представленной выше математической модели численными методами были получены характерные времена воспламенения частиц ВУТ размерами от 400 до 900мкм, выполненных из антрацита Листвянского месторождения Новосибирской области [5].

Анализ результатов, представленных на рис.1, показывает, что зависимости $t_{ign} = \varphi(T_C, \delta)$ существенно отличаются от аналогичных зависимостей для обычных твердых конденсированных веществ [17], которые отражают экспоненциальный характер связи

скорости химической реакции воспламенения и температуры. Полученные результаты (рис.1) обусловлены, скорее всего, влиянием процессов испарения влаги, фильтрации водяных паров к поверхности нагрева и их вдува в «пристенную» область частицы. Все эти физические процессы препятствуют росту температуры в зоне воспламенения ВУТ и снижают концентрацию газообразных продуктов пиролиза угля. То есть, режим процесса воспламенения частицы ВУТ не являются «кинетическим» (по определению [6]).

Также его нельзя классифицировать и как диффузионный [6]. Анализ связей $t_{ign}=\varphi(T_C;\delta)$ представленных на рис.1. показывает, что воспламенение частицы ВУТ является следствием комплекса взаимосвязанных процессов термической подготовки (влагоудаление, фильтрация паров сквозь пористый каркас) и химических реакций (термическое разложение угля; взаимодействие паров воды с углеродом кокса, образующегося при пиролизе, взаимодействие газообразных продуктов термического разложения угля с окислителем внешней среды).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саломатов В.В., Кравченко И.В. Теоретическое исследование горения капли водоугольного топлива // Горение и плазмохимия: – ч. 1, 2007, вып. 3, с. 178-188; – ч. II, 2007, вып. 3, с. 187-197; – ч. III, 2008, вып. 1, с. 56-59; – ч.IV, 2008, вып. 4, С. 178–187.

2. Саломатов В.В., Кравченко И.В. Теоретическое исследование горения капли водоугольного топлива. Ч.2. Стадия испарения // Горение и плазмохимия. – 2007. – Т. 5. – вып. 3. – С. 189–197.

3. Matthews K.J., Jones A.R. The effect of coal composition on coal-water slurry combustion and ash deposition characteristics // Proc. 8-th Intern. Symp. Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization. USA, Orlando. Part 1. 1986. – P. 388–407.

4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости, Л., 1975.

5. Антрациты Листвянского месторождения – коллект. монография / под ред. Юдницкого Г.Е. – М.: Недра, 1999. – 207 с.

6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике (3-е издание). – М.: Наука, 1987.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Сю Шуайкай, Ю.С. Бордулев
Научный руководитель: Ю.С. Бордулев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 1522773480@qq.com

DEVELOPMENT OF THE THERMOSTATIC SYSTEM FOR THE SAMPLES

Xu Shuaikai, Yu.S. Bordulev
Scientific Supervisor: Yu.S. Bordulev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 1522773480@qq.com

This paper is devoted to the development of automated temperature control system. Particular attention in this paper is paid to the process of creating an automatic temperature controller. The comparative analysis of different types of automated controllers is described. The block diagram of the PID-regulator executed with the LabVIEW software is represented. The described system is designed and suitable for maintaining the constant temperature in the range of 20-80 °C with an accuracy of 0.002 °C. This system can be used in the electric resistance measurements, as well as in other applications requiring temperature maintenance of the samples.

В настоящее время системы термостатирования (СТ) находят широкое применение как в производственной, так и в научной сфере человеческой деятельности. СТ находят применение в комплексах по измерению электрического сопротивления и позволяют проводить исследования при постоянных значениях температур. Исходя из этого, целью данной работы является разработка СТ образцов для комплекса по измерению электросопротивления металлов и сплавов. Для достижения, поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

- сконструировать систему, обеспечивающую контроль и поддержание температуры;
- реализовать и настроить автоматический регулятор температуры.

Структурная схема СТ, реализованная в данной работе показана на рис. 1 [1]. В начале цикла регулирования, пользователь задает значение температуры - T_0. Реальная температура образца измеряется при помощи термометра сопротивления, соединенного с универсальным вольтметром. Сигнал с вольтметра считывается программой автоматического регулятора и конвертируется в температуру T(t). Затем, с помощью программы автоматического регулятора, происходит процедура вычисления рассогласования между значением T_0 и значением реальной температуры образца T(t):

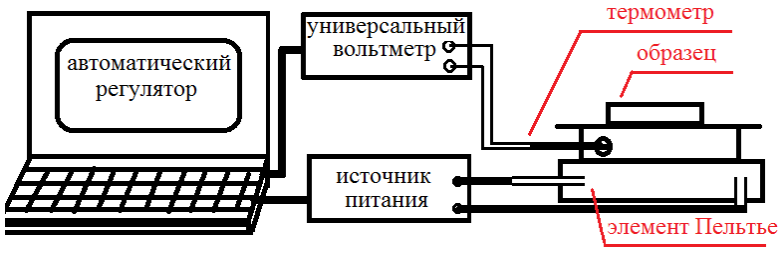


Рис. 1. Структурная схема системы термостатирования

$$\Delta T = T_0 - T(t)$$

Далее, вычисляется значение выходного напряжения, подаваемого через источник питания на элемент Пельтье. Элемент Пельтье, воздействуя на образец термостатирования, изменяет значение его

температуры. После этого цикл повторяется [1].

В данной работе применен источник питания, способный выдавать значение напряжения от 0 до 8 В. В качестве исполнительного элемента в данной работе был выбран элемент Пельтье из-за его небольших размеров, отсутствия каких-либо движущихся частей, а также газов и жидкостей. В качестве датчика температуры был использован термометр сопротивления PT100 в комплексе с универсальным вольтметром, позволяющий производить измерения температуры с погрешностью 0,1 ℃.

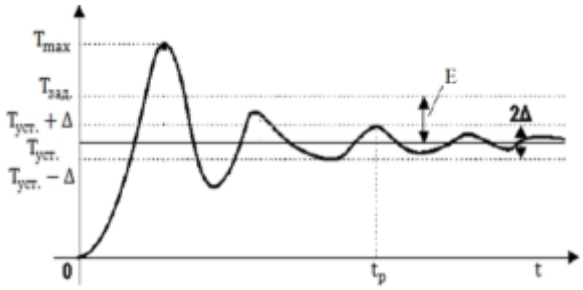


Рис. 2 Определение показателей качества по переходной характеристике.

Среди используемых автоматических регуляторов, наиболее популярными являются: двухпозиционные (2П), пропорциональные (П), пропорционально-интегральные (ПИ) и пропорционально-интегрально-дифференциальные (ПИД) регуляторы. В данной работе были разработаны все 4 типа регуляторов с целью сравнениях их рабочих характеристик, таких как: перерегулирование ($T_п$), ошибка регулирования (E), погрешность колебания (Δ) и время регулирования (t_p) (рис. 2) [2]. Значение $T_п$ можно выразить, как:

$$T_П = \frac{T_{max} - T_{уст.}}{T_{уст.}} 100\%;.$$

Принцип работы 2-позиционного регулятора заключен в его названии. Если разность температуры $\Delta T > 0$, на объект регулирования не подается никакого воздействия. В ситуации, если $\Delta T < 0$, то на объект подается воздействие U_0 [2], составляющее значение 7 В.

Алгоритм расчета выходного значения напряжения П-, ПИ- и ПИД- регуляторов можно описать следующей формулой [2]:

$$u[n] = u[n-1] + a_0 e[n] - a_1 e[n-1] + a_2 e[n-2], \quad (1)$$

где u - выходная величина напряжения, выдаваемого регулятором; e - сигнал рассогласования реальной и заданной температуры. Для расчета выходного значения регулятора используются значения u и e из текущего (n) и предыдущих циклов (n-1; n-2).

Коэффициенты a_0, a_1 и a_2 могут быть выражены следующими соотношениями:

$$a_0 = K_П(1 + \frac{T}{T_И} + \frac{T_Д}{T}); a_1 = K_П(1 + \frac{2T_Д}{T}); a_2 = K_П \frac{T_Д}{T},$$

где $K_П$ - коэффициент пропорциональной части регулятора, $T_И$ - постоянная времени интегрирования, $T_Д$ - постоянная времени дифференцирования. Значения $T_И$, $T_Д$ для П-регулятора, а также $T_Д$ для ПИ-регулятора равны 0.

Таблица 1. Средние значения показателей регулирования для различных типов автоматических регуляторов

Регулятор	Δ, ℃	|E|, ℃	$T_п$, %	t_p, сек.
2П	±0.384	0.174	0.954	38.790
П	±0.235	0.245	1.086	49.50
ПИ	±0.003	0.003	0.015	89.76
ПИД	±0.002	0.001	0.028	139.59

Используя формулу (1) в данной работе были реализованы алгоритмы вышеописанных регуляторов с применением программного обеспечения LabVIEW. Настойка регуляторов (определение параметров a_0, a_1, a_2) осуществлялась методом, подробно описанным в [3].

С целью выбора оптимального типа регулятора был проведен сравнительный анализ, рабочих характеристик разработанных регуляторов, представленный в таблице 1. Среди приведенных показателей, наиболее важными являются ошибка регулирования E и погрешность колебания Δ. Из таблицы видно, что оптимальные значения этих параметров соответствуют ПИ- и ПИД-регуляторам. ПИД-регулятор имеет самую низкую погрешность колебания. Ошибка регулирования ПИ- и ПИД-регулятора сравнимы и близки к 0. Однако величина перерегулирования $T_П$ и время регулирования t_p ПИ-регулятора несколько меньше значений для ПИД-регулятора. Это является следствием сложности алгоритма ПИД-регулятора (необходимо настраивать три параметра регулирования, вместо двух). Из всего вышеописанного, было принято решение выбора ПИД-регулятора для создания СТ в данной работе.

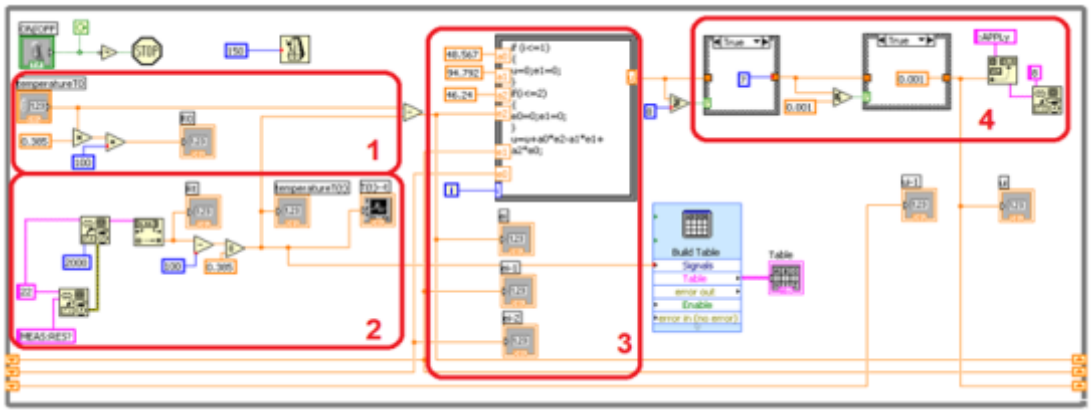


Рис. 3. Блок-диаграмма программы LabVIEW, реализующей работу автоматического регулятора

Блок-диаграмма разработанного ПИД-регулятора состоит из нескольких функциональных модулей (Рис. 3): 1 – определение температуры регулирования; 2 – определение реальной температуры образца; 3 – реализация алгоритма ПИД-регулятора; 4- вывод значения напряжения на источник питания.

В результате данной работы была разработана и реализована система прецизионного термостатирования образцов с применением автоматического ПИД-регулятора. Система позволяет регулировать постоянную температуру образца с погрешностью 0,002 ℃. Диапазон регулируемой температуры составляет 20-80 ℃. Отклонение значения поддерживаемой температуры от значения заданного пользователем составляет 0.1 ℃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бесекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического регулирования. – М.: Наука, 1975.

2. Клиначев Н. В. Теория систем автоматического регулирования и управления: Учебно-методический комплекс. - Offline версия. - http://vissim.nm.ru/tau_lec.html, - Челябинск, 2003.

3. Настройка параметров ПИД-регулятора [Электронный ресурс].– Режим доступа: http://www.contravt.ru/?id=345, свободный. – Загл. с экрана;

4. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. – Л.: Энергоатомиздат, 1985.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМНЫХ ОТЖИГОВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-6Al-4V

Сю Линцзя, Ли На

Научный руководитель: доцент, Степанова Е.Н
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 116349726@qq.com

INVESTIGATION OF VACUUM ANNEALING INFLUENCE ON STRUCTURAL AND PHASE STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF A TI-6AL-4V ALLOY

XuLingjia, LiNa
Scientific Supervisor: Ass. prof., Ekaterina N. Stepanova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050
E-mail: 116349726@qq.com

This paper presents the experimental results of investigation of titanium alloy. Research of vacuum annealing effect on the structural and phase state and mechanical properties of a Ti-6Al-4V alloy in the temperature range of 600 – 800 ℃ were performed by the methods of optical microscopy, X-ray analysis and Vickers microhardness.

Процесс отжига в вакуумной среде позволяет нагревать металл без образования окисления. Вакуумный отжиг улучшает пластичность за счет выделения водорода из металла, к примеру, ударная вязкость такого материала, как титан повышается больше чем в два раза. Также вакуумному отжигу подвергаются детали и сборки с целью изменения свойств материала, улучшающие его характеристики [1].

Целью работы являлось изучение влияния режимов вакуумных отжигов на структурно-фазовое состояние и механические свойства сплава Ti-6Al-4V.

В качестве материала исследования использовали двухфазный (α+β) сплав Ti-6Al-4V (марка ВТ6) следующего состава, масс.%: 6,6Al + 4,9V + 0,02Zr + 0,033Si + 0,18Fe + 0,007C +0,17O + 0,01N + 0,002H, остальное Ti. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 7000S в Cu K_α-излучении. Часовые отжиги образцов сплава были проведены на установке Gas Reaction Controller при температурах 600 и 800 °С. Измерения микротвердости по методу Виккерса выполнили на микротвердомере HV-1000 при нагрузке 100 г.

Ти пичное изображение структуры сплава Ti-6Al-4V в различных состояниях представлено на рис.1

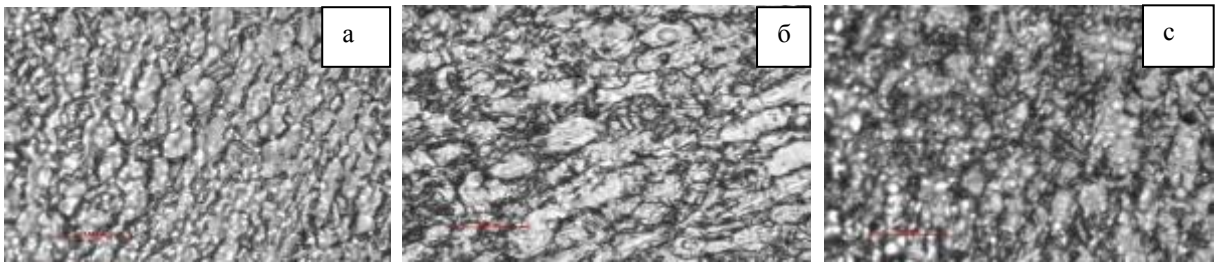


Рис. 1. Структура сплава Ti-6Al-4V: а) в исходном состоянии;б) после отжига 600 °С; в) после отжига 800 °С

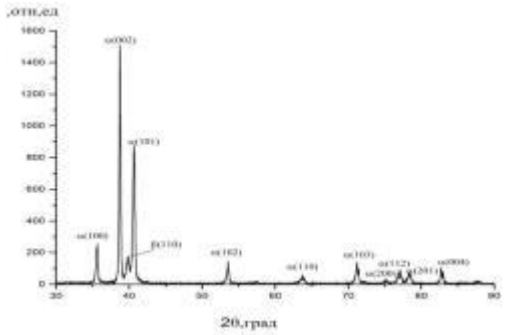


Рис. 2. Участок дифрактограммы образца сплава Ti-6Al-4V в исходном состоянии

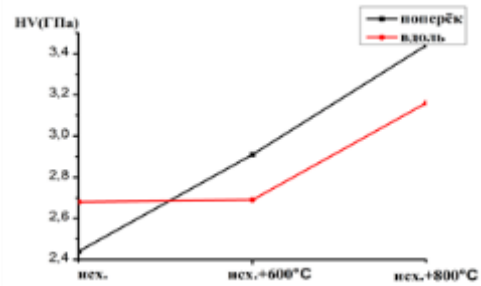


Рис. 3. Микротвердость образцов сплава Ti-6Al-4V после различных обработок

Из рис. 1, *а* видно, что в исходном состоянии сплав имеет двухфазную структуру, состоящую из областей α-фазы, окруженных двухфазными областями (α + β)-фазы. Средний размер областей α-фазы составляет 6.5 мкм в продольном сечении и 16 мкм – в поперечном. После отжига 600 °С средний размер областей α-фазы становится равным 5.75 мкм в продольном сечении и 13 мкм – в поперечном (рис. 1, *б*). Отжиг при 800 °С приводит к дальнейшему изменению среднего размера областей. Так, средний размер областей α-фазы после вакуумного отжига при 800 °С в течении одного часа равен 5.7 мкм в продольном сечении и 10 мкм – в поперечном (рис. 1, *в*).

Участок типичной дифрактограммы образца сплава Ti-6Al-4V в исходном состоянии приведен на рис. 2. В таблице 1 приведены значения параметры решеток фаз и фазовый состав сплава Ti-6Al-4V в различных состояниях. Из приведенных данных видно, что в исходном состоянии сплав содержит α-фазу с объемной долей 89 об. %. и β-фазу с объемной долей 11 об. %. Параметры решетки α-фазы: *a* = 0.2921 нм, *c* = 0,4665 нм, а в β-фазе а = 0,3208 нм (табл. 1). В сплаве наблюдается текстура в направлении [002] с коэффициентом Марча-Долласа 0,6741.

Дифрактограммы образца сплава Ti-6Al-4V в состоянии после вакуумных отжигов при 600 °С и при 800 °С качественно не сильно отличаются от дифрактограммы в исходном состоянии. Однако отжиги приводят к изменению фазового состава и параметров решеток фаз в сплаве Ti-6Al-4V. Из таблицы 1 видно, что объемная доля β фазы возрастает до 14 %, параметры а и с α фазы уменьшаются, а параметр а β фазы увеличивается.

Таблица 1.Фазовый состав и параметры решеток фаз в сплаве Ti-6Al-4V

Состояние	Объемная доля α фазы±1, %	Объемная доля β фазы±1, %	Параметры решеток фаз		
			aα±0,0001, нм	cα±0,0001, нм	aβ±0,0001, нм
Исходное	89	11	0,2921	0,4665	0,3208
Исходное + отжиг при 600 °С, 1 час	87	13	0,2912	0.4639	0.3252
Исходное + отжиг при 800 °С, 1 час	86	14	0.2651	0.4526	0.3429

Результаты изменения микротвердости сплава Ti-6Al-4V после часовых отжигов приведены на рис. 3

Таким образом, результаты исследований структурно-фазового состояния титанового сплава Ti-6Al-4V показали, что отжиги при температурах 600 и 800°С приводят к незначительному уменьшению объемной доли и параметров решетки α-фазы в сплаве при одновременном увеличении параметра решетки и объемной доли β фазы. В то же время микротвёрдость сплава после отжигов увеличивается как в поперечном, так и в продольном направлении. Чем выше температура отжига, тем выше значения микротвёрдости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакуумный отжиг [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://gk-drawing.ru/line-module/thermic/vacuum-annealing.php

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Сюй Шупэн, Ши Кунь
Научный руководитель: профессор–доктор В.В. Ларионов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: lvv@tpu.ru

EFFECT OF HYDROGEN ON CONDUCTIVITY OF METALS

Shupeng Xu, Kun Shi
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lvv@tpu.ru

Magnetic spectrometer analyzer (MSA) is used to analyze the processes of hydrogenation metals (for example, titanium and copper). Sensitivity magnetic spectrometer analyzer is determined by the depth of penetration of high frequency currents in metals, the space of the sample, and the phase shift between its resistance and reactance. Sensitivity is the ratio of (Δε/ε)/(Δd/d), where Δε/ε relative increase signal of MSA. The increment signal arises due to a change Δδ/δ penetration depth of the eddy current in the metal. Parameter Δd /d is the relative change in the thickness of the samples. To study the sensitivity of the spectrometer used for S parameter (Δε/ε)/(ΔS/S). These options allow you to eliminate or reduce the error in determining the conductivity. Further developed the technique of determining the sensitivity of the spectrometer to the parameter ξ that is the ratio of the thickness d of the sample to its area S. Parameter ξ permed accurately the dimensions of the metal layers. Layers are located at different depths depending and associated with the electrical part of the metal layer. Parameter β, equal to the product of the area of the sample by the reciprocal of the penetration depth of the eddy current in the sample. If the product of these parameters β equals 1, the eddy current penetration depth in the sample is equal to the thickness of the test sample. Relationship between the number of implanted hydrogen atoms per atom of metal and its electrical conductivity is expressed by equation. Depending on this established technique for determining the composition of titanium hydride phase at different depths of penetration as a function of eddy currents in the metal. Operating modes of the (MSA) determined by the accuracy of approximation of the size of the metal layer, located at different depths of the sample.

Различные технологические операции, связанные с производством титановых заготовок и проката, сопровождаются неравномерным насыщением титана водородом [1]. Во многих случаях в процессе эксплуатации при наводороживании в поверхностном слое и в целом в металле наблюдаются сложные

структурные изменения. Образуются насыщенные слои, характеризующиеся на разной глубине металла наличием фаз внедрения водорода и изменением параметров кристаллической решетки металла. В результате появляются дефекты структуры [1]. Несмотря на наличие диффузионных эффектов, которые характерны для титана, образование гидридов, снижающих подвижность водорода, существует распределение водорода по глубине титанового листа. Важное значение имеет анализ бескислородной меди. В частности при изготовлении электровакуумных приборов используется бескислородная медь с процентным содержанием кислорода не более 0,0005%. При превышении кислорода в меди начинается «водородная болезнь», вызванная наличием водорода в меди. По госту качество меди определяют путем перегибов медных полосок, предварительно отожженных в среде водорода. Этот процесс не является технологичным. Таким образом, из проведенного анализа следует актуальность поиска альтернативных методов определения концентрации водорода в металлах. В частности для разнообразных измерений свойств и контроля деталей и материалов используются вихретоковые преобразователи. Однако на этом пути возникает проблема, которая состоит в том, что если контролируемые образцы достаточно тонкие, измеряемый вихретоковым преобразователем сигнал зависит не только от свойств материала образца, но также и от его толщины. В связи с тем, что электропроводность является функцией концентрации водорода в металлах, метод вихревых токов можно использовать для измерения содержания водорода в металлах [2,3]. Однако во всех случаях актуальной проблемой является точность и чувствительность измерений. Целью настоящей статьи является исследование чувствительности вихретокового определения электропроводности немагнитных металлов на примере меди и титана для применения метода в водородной энергетике.

Исследовались следующие параметры. Параметром чувствительности выбрано отношение $(\Delta\varepsilon/\varepsilon)/(\Delta d/d)$, где $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ относительное приращение (изменение) сигнала магнитного спектрометра (МС), возникающее вследствие изменения $\Delta\delta/\delta$ глубины проникновения вихревого тока в металл, $\Delta d/d$ – относительное изменение толщины образцов, подвергаемых измерению (таблица). Кроме того, измеренный магнитным спектрометром сигнал зависит, в ряде случаев от площади образца, на который устанавливают датчик спектрометра (рис.1). Поэтому исследована чувствительность спектрометра по площади в виде соотношения $(\Delta\varepsilon/\varepsilon)/(\Delta S/S)$, где $\Delta S/S$ – относительное изменение площади образца. Результаты измерений активной и реактивной составляющей вихретоков для меди приведены на рис. 1. Из рисунка следует, что величина активной и реактивной составляющей вихревого тока линейно зависит от площади образца до S=100 мм^2. Дальнейшее увеличение площади измеряемого образца не приводит к изменению показаний вихретокового датчика в пределах погрешности измерений [5]. Зависимость проводимости титана от содержания водорода в металле по данным [4] (X– отношение числа атомов водорода, приходящихся на один атом титана) можно выразить следующим регрессионным уравнением:

$$\sigma = -6620x + 20731 \qquad 1)$$

Подставляя полученной выражение для электропроводности металла σ в формулу для глубины проникновения вихревого тока в металл δ (формула 2), получаем расчетное выражение вида:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\omega\mu\mu_0\sigma/2}} \qquad 3)$$

Таким образом имеем возможность определить распределение концентрации водорода на различной глубине титанового образца.

Таблица 1. Зависимость параметров чувствительности спектрометра от частоты вихревого тока (медь)

Частота, кГц	U, mag	β=d/S	$\chi = S.\delta^{-1}$	$(\Delta\varepsilon/\varepsilon)/(\Delta d/d)$
10	0,145	1,735	4,230	0,645
20	0,134	2,454	5,982	0,646
30	0,109	3,006	7,327	0,574
40	0,093	3,471	8,460	0,523
50	0,081	3,881	9,459	0,487
60	0,073	4,251	10,362	0,455
70	0,066	4,592	11,192	0,421
110	0,037	5,756	14,030	0,271
150	0,036	6,721	16,383	0,301

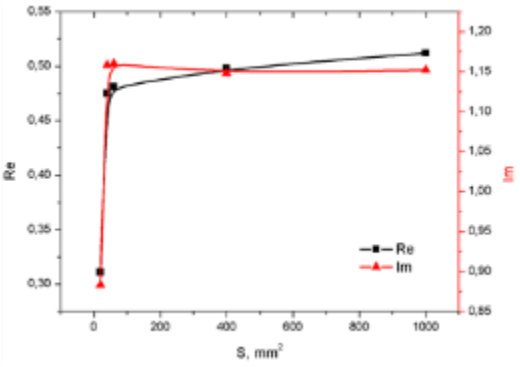


Рис. 1. Зависимость активной и реактивной составляющей вихревого тока (мА) от площади образца из меди (частота 400 кГц)

Данные таблицы позволяют оценить эффективность определения концентрации водорода магнитным спектрометром в зависимости от частоты, глубины расположения выбранного слоя и размера образца. Отметим, что уравнение (3) устанавливает связь между измеренным значением электропроводности от содержания водорода в титане, что дает возможность использовать метод для исследования диффузии водорода в металлах [6] . Таким образом, разработанная методика определения чувствительности измерения электропроводности металлов увеличивает эффективность вихретокового метода измерения содержания водорода в немагнитных металлах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов И.П., Лидер А.М., Черданцев Ю.П. Дефекты в титане инициированные водородом // Физическая мезомеханика. – 2000. – Т.3. – № 6. – С. 97–100.

2. Ларионов В.В., Лидер А.М., Березнеева Е.В., Кренинг М.Х. Особенности электромагнитных методов контроля послойного содержания водорода в конструкционных материалах // Прикладная физика. – 2012. – № 5. – С.20–24.

3. Патент № 2498282 С1, МПК G01N 27/02 – (2006.1). Способ определения содержания водорода в титане / Лидер А.М, Ларионов В.В., Гаранин Г.В. Заявлено 16.06.2012; Опубл. 12.12. 2013. Бюл. № 31 от 10.11.2013. – С. 557–558.

4. Сарин В.А., Азизов Э.А., Глушков И.С., и др. Структура дейтеридов и гидридов титана, образуемых в титановых фольгах // Тезисы докладов III междунар. конф. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM–07. Санкт-Петербург», Саров. – 2007.– С. 230–232.

5. Larionov V.V., Kun Shi, Shupeng Xu. Study of internal structure of hydrogenated metals of different frequency eddy current method // Vedecky Prumysl Evropskeho Kontinentu 2013: Materially VIII Mezinarodni Vedecko-Prakticka Konference. Praha: Education and Science, 2013 - V. 23. Matematika.– P. 73–75.

6. Tyurin Yu.I., Nikitenkov N.N., Larionov V.V. Ionizing Radiation– Stimulated Diffusion and Desorption of Hydrogen from Metals // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2011 Vol. 85, № 6, pp. 1047–1053.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛУМИНА С ПОМОЩЬЮ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ

А.В. Ткаченко, Е.А. Петрикова, Ю.Ф. Иванов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н Ю.Ф. Иванов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: tkachenkoav@tpu.ru

MODIFICATION OF THE SURFACE LAYER SILUMIN BY COMBINED TREATMENT

A.V. Tkachenko, E.A. Petrikova, Yu.F. Ivanov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. IVANOV
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: tkachenkoav@tpu.ru

Surface treatment carried silumin concentrated streams of energy. This study revealed the mode of action, which increases wear resistance and microhardness of the modified material. Investigation of the surface layer were conducted by electron microscopy.

Введение Сплавы на основе алюминия являются вторым по значимости конструкционным материалом, уступая по объему производства только сплавам на основе железа. Одними из наиболее распространенных являются сплавы A1-Si(силумин). Применение силуминов в качестве конструкционных материалов связано в первую очередь с особым набором свойств данных сплавов. Отличные литейные свойства, высокая механическая и хорошая коррозионная стойкость ставит силумины в особый ряд материалов, перспективных в части замены стали [1, 2].

Причиной выхода из строя до 80% механизмов является их износ под влиянием трения. Наиболее сильному физико-химическому воздействию в процессе эксплуатации подвергается поверхностный слой деталей. Для улучшения прочностных характеристик в настоящее время активно используют твердое покрытие на основе циркония. Цирконий является недефицитным и недорогим соединением. Также использование циркония в качестве покрытия приводит к увеличению коэффициента адгезионного схватывания. Нанесение циркония на образец приводит к увеличению твердости, износостойкости и термической стабильности. Благодаря этому можно эффективно защитить самые важные детали устройств от внешних воздействий (температуры, влажности и т.п.), тем самым продлевая срок их эксплуатации.

Эффективным направлением улучшения служебных характеристик материала является модификация рабочих поверхностей за счет термоупрочнения, достигаемого при использовании концентрированных потоков энергии, позволяющих воздействовать на материал большими плотностями энергии за относительно короткие промежутки времени. Перспективным методом этой группы является воздействие высокоинтенсивными электронными пучками субмиллисекундной длительности (50…200 мкс). Для получения еще большего упрочнения осуществляют комбинированную обработку, включающую несколько методов модификации поверхности [3].

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по исследованию структуры и механических свойств поверхностных слоев силуминов, подвергнутых комбинированной обработке, включающей напыление циркония с последующим облучением высокоинтенсивным электронным пучком.

Материал, методы обработки и методика исследования Материалом исследования является промышленный антифрикционный эвтектический сплав на основе алюминия (силумин) АК12М2МгН следующего состава: 12.49 % Si, 2.36 % Mg, 0.6 % Cu, 0.35 % Ni, 0.3 % Fe, ост. Al, (в ат.%). Лабораторные образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм, высотой 5 мм подвергали обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке «SOLO» (Институт сильноточной электроники СО РАН). Параметры электронно-пучковой обработки: плотность энергии пучка электронов E_S = 20 Дж/см2, длительность импульса пучка электронов τ = 150 мкс, частота следования импульсов облучения 0,3 $с^{-1}$, количество импульсов облучения N = 1–5. Структуру поверхности обработки и поверхностного слоя анализировали на оптическом микроскопе (прибор микровизор μVizo-MET-221) и сканирующем электронном микроскопе (прибор SEM-515 Philips). Прочностные характеристики модифицированного слоя изучали, определяя микротвердость на приборе ПМТ-3.

Результаты исследования и их обсуждение При проведении данного исследования на разных этапах комплексной электронно-ионно-плазменной обработки покрытия ZrN толщиной 1 мкм были синтезированы вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием на подложки из силумина марки АК12М2МгН в исходном или модифицированном электронным пучком состояниях. Материалом испаряемого катода служил циркониевый сплав Э110 (соответствует составу ТУ 95 166-98, содержание Nb: 0,9-1,1 вес.%). Осаждение покрытий велось на автоматизированной ионно-плазменной установке «ТРИО». Вплавление покрытия в подложку осуществляли, облучая систему покрытие/подложка высокоинтенсивными импульсными электронными пучками на установке «СОЛО». Облучение системы покрытие/подложка импульсным электронным пучком в режиме обработки 20 Дж/$см^2$; 150 мкс; 5 имп.; 0,3 Гц, приводит к частичному разрушению покрытия, плавлению поверхностного слоя подложки и выходу расплава на поверхность покрытия, что указывает на вплавление покрытия в подложку (рис. 1).

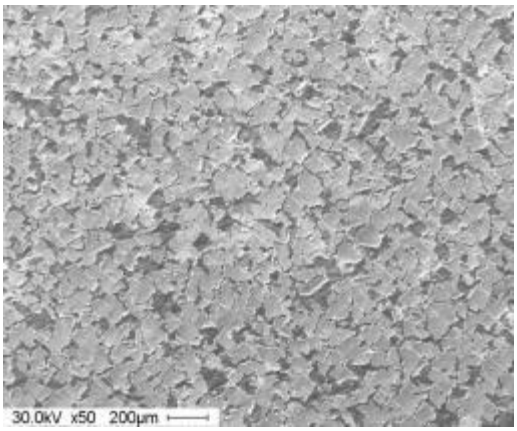


Рис.1. Структура поверхности системы покрытие ZrN)/подложка (силумин), обработанная импульсным электронным пучком. Сканирующая электронная микроскопия

Предварительное облучение силумина электронным пучком и последующее нанесение покрытия приводят к формированию подповерхностного слоя, характеризующегося повышенными (в 4…5 раз) значениями твердости и модуля Юнга (рис. 2, б).

Дополнительное облучение электронным пучком системы покрытие / подложка с целью вплавления покрытия в подложку приводит к снижению (в 2,5…4 раза) твердости покрытия, что может быть обусловлено изменением его структуры и элементного состава, и формированию нескольких подслоев с повышенным значением твердости и модуля Юнга.

При обработке электронным пучком по режиму 20 Дж/$см^2$; 150 мкс; 5 имп.; 0,3 Гц, покрытие

вплавляется в подложку, что способствует снижению в ~100 раз скорости изнашивания системы покрытие (ZrN)/подложка (силумин) относительно исходного силумина; коэффициент трения снижается в ~1,4 раза. Твердость системы покрытие/подложка ~13 ГПа (что в ~10 раз выше твердости силумина), модуль Юнга ~230 Гпа

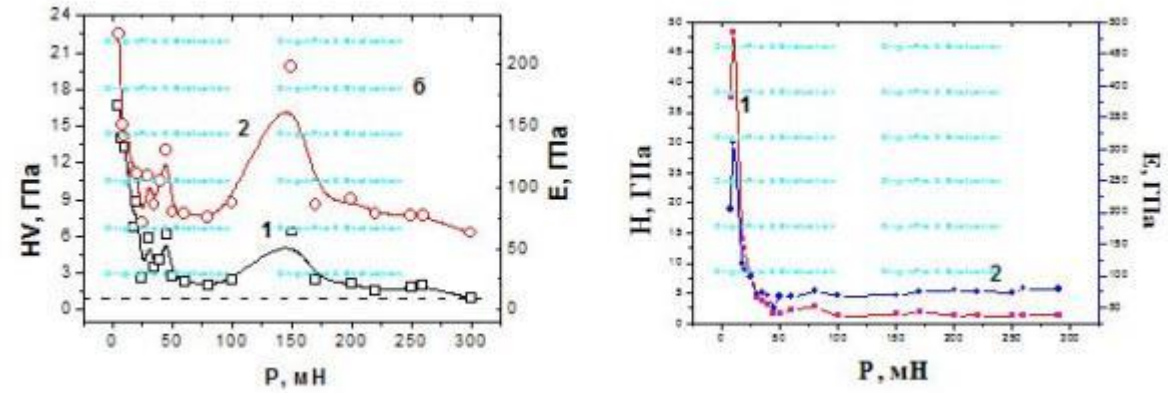


Рис. 2. Зависимость твердости HV (кривая 1) и модуля Юнга E (кривая 2) от нагрузки на индентор P; а – система покрытие (ZrN)/подложка (силумин); б – покрытие ZrN сформировано на силумине, предварительно обработанном электронным пучком (10 Дж/см^2; 50 мкс; 10 имп.; 0,3 Гц.)

Заключение В результате выполненных исследований структурно-фазового состояния, механических и трибологических свойств системы покрытие (ZrN)/подложка (силумин) выявлен оптимальный режим формирования на эвтектическом силумине твердых износостойких нанокристаллических покрытий на основе нитрида циркония (ZrN), сочетающий две технологии: синтез покрытия методом вакуумно-дугового распыления материала катода с последующей конденсацией на поверхности подложки в среде ионизированного азота и модифицирование системы покрытие/подложка высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов, Н. А. Фазовый состав и структура силуминов / Н.А. Белов, С.В. Савченко, А.В. Хван. - М.: МИСИС, 2008. – 282 с.

2. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман – М. Металлургия, 1977 – 272с.

3. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛКИ ПОЛИУРАНАТА АММОНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА УРАНА И ИХ АКТИВНОСТЬ К СПЕКАНИЮ

Е.О. Тлеукенов
Научный руководители: доцент, к. ф-м. н. А.Г. Каренгин., к. ф-м. н. Ю.Г Русин
Национально исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Email: erick_090@mail.ru

INVESTIGATION OF POLIURANATA AMMONIUM TEMPERATURE CALCINATION INFLUENCE ON STRUCTURE OF URANIUM DIOXIDE POWDER AND SINTERED TO THEIR ACTIVITY

E.O. Tleukenov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Karengin., Dr. U.G. Rusin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: erick_090@mail.ru

We investigated the physico-chemical and technological properties of powders of natural uranium obtained by ADU technology . To assess the effect of temperature calcination poliuranata ammonium (CPA) on the activity of UO_2 powders , a series of experiments had done. In connection with the chosen characteristics of the modes were calculated characteristics of uranium dioxide powders, the microstructure of uranium UO_2 tablets also was studied. Key words: UO_2- dioxide of uranium, CPA- calcination poliuranata ammonium.

Введение Многолетний мировой опыт изготовления таблетированного топлива для атомных станций выработал основные технологические приёмы получения порошка диоксида урана, подготовки его к прессованию таблеток, изготовления самих таблеток [1]. Каждый из этих этапов содержит несколько операций, которые также стали типовыми. Они направлены на формирование основных качеств порошка, которые делают его материалом керамического сорта – спекаемость, текучесть и прессуемость. Закладываются эти свойства, в основном, на стадии химического передела [2–3] и продолжают формироваться, при их физической обработке. Цель данной работы состоит в том, чтобы проследить изменение фазового состава в зависимости от условий получения и примесей находящихся в диоксиде урана. Порошки диоксида урана, полученные через осаждение полиуранатов аммония (ADU-технология) [3], обычно стабилизируют от окисления на воздухе в среде с пониженным содержанием кислорода, измельчают в мельнице или дробилке для усреднения частиц порошка [4], уплотняют и гранулируют для достижения необходимого для прессования насыпного веса и текучести.

Экспериментальная часть Для оценки влияния температуры прокалки полиуранатa аммония (ПУА) на активность порошков UO_2 была проведена серия опытов. Цеховую пасту ПУА в лабораторных условиях прокалили при температурах 400, 500, 600 и 7000С. Полученные порошки U_3O_8 были восстановлены на лабораторной установке в течение часа при температуре 6000С.

Из порошков диоксида урана были изготовлены прессовки без добавления связующего. Плотность прессовок составляла 5,18-5,26 г/см^3. Тест на спекаемость проводили в колпаковой печи при температуре 1750 ^{0}С с выдержкой 4 часа.

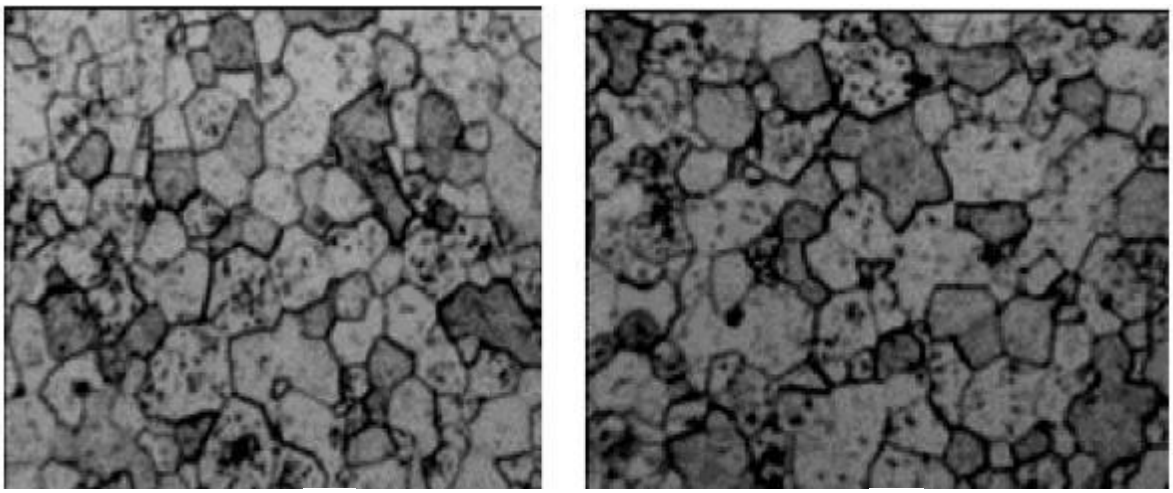
Таблица 1. Результаты теста на спекаемость порошков UO_2 из порошков U_3O_8 с различной температурой прокалки, восстановленных при 650 ^0C

Температура прокалки U_3O_8, ^0C	$S_{SБЭТ}$ U_3O_8, $м^2/г$	$S_{SБЭТ}$ UO_2, $м^2/г$	Плотность таблеток, $г/см^3$					
			1	2	3	4	5	Ср. знач.
500	10,1	5,2	10,59	10,58	10,58	10,58	10,57	10,58
600	6,75	3,6	10,46	10,46	10,45	10,49	10,46	10,46
700	3,05	1,9	10,26	10,25	10,27	10,26	10,27	10,26

Была исследована микроструктура таблеток, изготовленных из восстановленных в лабораторных условиях порошков (рис.1).

Таблица 2. Сравнительная характеристика параметров микроструктуры таблеток из порошков, спеченных при различных температурах

№	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	Спекание при 1400°C,		Спекание при 1600°C,		Спекание при 1750°C	
		Ср. Размер зерна, мкм	Термическая стабильность %	Ср. Размер зерна, мкм	Доспекаемость, %	Ср. Размер зерна, мкм	Доспекаемость, %
1	7,4	8	0,54	18	0,21	25	0,11
2	5,5	5	1,46	11	0,71	16	0,37
3	3,5	4	1,56	5	0,67	14	0,46
4	Реперный вариант	4	1,23	6	0,58	13	0,34



а *б*

Рис.1. Зёренная структура таблеток из порошков UO_2, полученных при температуре прокалки ПУА – 500 ^0C, температура восстановления: а – 500 ^0C; б – 600 ^0C

Активность порошка UO_2 обуславливает более высокую скорость миграции границ зерен. Поры, оторвавшись от границ зерен, остаются внутри объема зерна и практически не залечиваются, а коагулируют и, соответственно, уже мало влияют на доспекаемость таблеток.

Таким образом, спекание в колпаковой печи при температурах в диапазоне 1400-1750°C таблеток из порошков, полученных в лабораторных условиях со стабилизацией отношения O/U методом контролируемого окисления, показало повышенную активность порошка UO_2 с высокой удельной поверхностью (7,4 $м^2/г$). Требуемый уровень плотности и доспекаемости таблеток достигается уже при температуре 1600°C даже при плотности прессовок 5,3 $г/см^3$.

Выводы Установлено, что факторы, такие как насыпная плотность, текучесть, удельная поверхность

порошка диоксида урана влияют на качество спечённых таблеток.

В лабораторных условиях, благодаря стадии пассивации, возможно получать порошки UO_2 с величиной SБЭТ порядка 10 г/см^3.

Техопробование показало высокий уровень плотности спеченных таблеток, низкую пористость, достаточно большой размер зерна в таблетках, спеченных из активных порошков UO_2.

Плотность спеченных таблеток зависит от таких характеристик исходного порошка UO_2, как полная удельная поверхность, отношение O/U, (прямая зависимость) и насыпная плотность (обратная зависимость).

Исходя из значений плотности спеченных таблеток, определены оптимальные режимы получения активного порошка UO_2 в лабораторных условиях.

Данные техопробования позволяют предположить возможность снижения затрат на изготовление топливных таблеток путем увеличения производительности печей TER либо снижения температуры при спекании активных стабилизированных порошков UO_2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radford K.C., Pope J.M. Controlled porosity reactor fuel // Journal of Nucl. Mat. – 1977. – V. 64. – P. 289–299.

2. The influence of precipitation conditions on the properties of ammonium diuranate and uranium dioxide powders /Janov J., Alfredson P.G., Vilkaitis.-M.:V.K.. AAEC/E–220 (AAECE220), May 1971. – 40 p.

3. Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива/ Жиганов А.Н., Гузеев В.В., Андреев Г.Г.– М.: Томск: STT, 2002. – 326 с.

4. Proceedings of the workshop on manufacturing technology and process for reactor fuels. Research/Young-Woo Lee; Sang-Ho Na; Si-Hyung Kim; Myung-Seung Yang; Dong-Seong Sohn.-M.: Tokyo (Japan), Feb 1996. – 214 p.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2

О.С. Толкачев, А.А. Клопотов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,
Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055
E-mail: ole.ts@mail.ru

STRUCTURAL-PHASE STATE OF THE CERAMIC LAYER OF ZrO_2

O.S. Tolkachev, A.A. Klopotov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov
National research Tomsk Polytechnic University, Russian Federation, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,
Tomsk state university of architecture and building, Russian Federation, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003,
National research Tomsk State University, Russian Federation, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,
Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Tomsk, Akademichesky av., 2/3, 634055,
E-mail: ole.ts@mail.ru

The results of X-ray and thermodynamic analysis of the phase formation in the system Zr-Y-O, which is the starting material for the formation of yttrium-stabilized ceramic zirconia.

Керамика на основе диоксида циркония (преимущественно иттрий стабилизированная керамика), обладая высокими показателями механических свойств (предел прочности при изгибе до 2,5 ГПа, высокие трещиностойкость, кислото- и коррозионностойкость, износо- и термостойкость, хорошая биосовместимость, крайне низкий коэффициент трения с металлами), занимает особое место в списке перспективных видов керамики и находит применение в самых различных отраслях промышленности. Очевидно, что данные замечательные свойства керамики на основе диоксида циркония обусловлены особенностями и закономерностями фазообразования, имеющими место в системе Zr-Y-O.

Цель настоящей работы – рентгенофазовый и термодинамический анализ фазообразования в системе Zr-Y-O, являющейся исходным материалом для формирования иттрий стабилизированной керамики на основе диоксида циркония. В качестве материала исследования были использованы порошки марки TZ-3YS и TZ-8YS состава ZrO_2 + 3 % (моль) Y_2O_3 и ZrO_2 + 8 % (моль) Y_2O_3.

Выполненный рентгеноструктурный анализ выявил многофазность исследуемых порошков: обнаружены моноклинная, кубическая, тетрагональная и орторомбическая модификации диоксида циркония. Установлено, что прессование порошка ZrO_2+3%Y_2O_3 приводит к преобразованию кубической модификации диоксида циркония в тетрагональную и моноклинную; прессование порошка ZrO_2+8%Y_2O_3

приводит к преобразованию орторомбической и тетрагональной модификаций в кубическую.

Сложный вид выявленных фазовых превращений, имеющих место в системе на основе ZrO_2–$YO_{1,5}$, можно объяснить присутствием в данной системе существенно различающихся элементов. Цирконий принадлежит к переходным металлам и характеризуется наличием двух электронов на незаполненных *4d*-оболочках и двух электронов на внешней 5*s*-оболочке. Иттрий с одной стороны рекомендуют называть редкоземельным металлом (РЗМ), а с другой стороны, из-за наличия электрона на 4*d*-оболочке, свойства иттрия определяют его как переходный металл. При этом среди РЗМ иттрий занимает особое место, обусловленное тем, что атомы Y не имеют *f*-электронов. Для атомов Y характерно наличие одного электрона на незаполненной соответственно 4*d*-оболочке и два электрона на внешней *5s*-оболочке (электронная конфигурация Y: $[Kr]4d^25s^1$). Участие в межатомных связях не только внешних *s*-электронов, но и электронов внутренних 4*d*-уровней, определяет особые свойства иттрия. Иттрий имеет значение электроотрицательности (x = 1,2÷1,3), близкое к значению как у циркония и, следовательно, также обладает способностью образовывать соединения, как с электроположительными, так и с электроотрицательными элементами. По значениям атомных радиусов Zr и Y значительно отличаются друг от друга (R_Y = 0,1801 нм и R_{Zr} = 0,1602 нм). Третьим компонентом системы ZrO_2–$YO_{1,5}$ является кислород, который значительно отличается по химическим свойствам относительно Zr и Y, что объясняется разным электронным строением атомов этих элементов. Переменная валентность атомов кислорода, легкость присоединения электронов других элементов, а также возможность отдачи своих электронов при реакциях взаимодействия способствует образованию твердых растворов кислорода в кристаллических решетках Zr и Y и образованию большого количества субоксидов.

Выполненный в работе анализ литературных данных позволил выявить следующие основные факторы, отражающие специфику взаимодействия циркония и иттрия с кислородом. Во-первых, наблюдается образование твердых растворов, причем предельная растворимость кислорода может изменяться от тысячных и сотых долей до десятков атомных процентов. В α-Zr растворимость кислорода достигает 29 ат.%; в β-Zr кислорода растворяется до ~10,4 ат.%; растворимость кислорода в иттрии также зависит от его кристаллической модификации: в β-Y она составляет 30,4 % ат.% O; в α-Y – 15,9 % ат.% O [1].

Во-вторых, кислород с переходными металлами может давать соединения с упорядоченной структурой, образующиеся из твердых растворов; в системах металл — кислород образуются преимущественно фазы переменного состава - от субоксидов до перекисных соединений. Это явление хорошо проявляется в Zr и Y [2].

В-третьих, наблюдается большое разнообразие фаз и различных полиморфных превращений при разных температурах и давлениях. В системах Zr-O и Y-O это обусловлено различным характером химической связи в соединениях. Типично металлическая связь, существующая в твердых растворах металлов с кислородом, в отдельных фазах и соединениях начинает переходить в ковалентную и ионную при постепенном переходе от одного соединения к другому. Возможно также проявление и промежуточных типов связей (сочетание металлической с ковалентной, ковалентной с ионной и др.).

В пространственном представлении двойные фазовые диаграммы Zr–O, Y–O и квазибинарное сечение системы ZrO_2–Y_2O_3 приведены на рис. 1 [1, 3]. Видно, что кроме выявленных в настоящей работе и указанных выше фаз, в области сечения ZrO_2–Y_2O_3 образуются тройные соединения переменного состава.

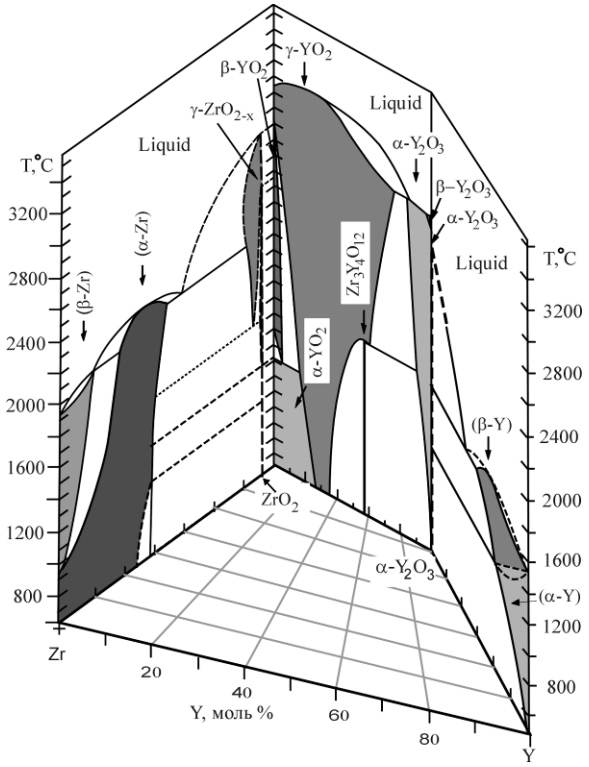


Рис. 1. Пространственный вид диаграмм состояния тройной системы Zr-Y-O на основе бинарных систем Zr-O, Y-O [3] и квазибинарной системы ZrO_2-$YO_{1,5}$ [1]

Таким образом, рассмотренные характеристики элементов Zr, Y, O позволяют объяснить разнообразие фаз, формирующихся в системе Zr-Y-O и, возможно, объясняющих уникальное сочетание свойств керамики на основе диоксида циркония.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. Москва, Машиностроение, 1996-2000. – Т. 1–3.

2. Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М. Кислород в цирконии. – Харьков: ННТК ЯТЦ ННЦ ХФТИ, 1999. – 122 с.

3. Fabrichnaya, O., Wang, Ch. and al. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the ZrO_2-$GdO_{1,5}$-$YO_{1,5}$ System // J. Phase Equilib. Diffus. – 2005. – V. 26.– № 6. – P. 591–604.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

О.С. Толкачёв, А.А. Качаев
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. Ю.Ф. Иванов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ole.ts@mail.ru

CERAMICS BASED ON PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA

O.S. Tolkachyov, A.A. Kachaev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ole.ts@mail.ru

Ultrasonic influence while compacting is significantly affects the phase composition and the defect substructure of powder materials based on zirconium dioxide partially stabilized with yttrium. The issue of ultrasonic exposure influence while consolidation on the structure and properties of ceramics manufactured from this powder is still open.

Структура и свойства конструкционной керамики существенным образом зависят от состояния исходных компонентов (фазового и элементного составов, дисперсности, морфологии исходных порошков), метода их получения, компактирования и последующего спекания [1]. Одним из перспективных направлений производства конструкционной керамики является метод сухого одноосного прессования нанопорошков при одновременном воздействии мощных ультразвуковых колебаний, способствующих снижению пристеночного и межчастичного трения, что позволяет достигать более плотной упаковки частиц порошка и, соответственно, более высокой плотности прессовок любой геометрии [2]. В процессе прессования керамических ультрадисперсных порошков действием ультразвуковых колебаний можно влиять на дисперсность, морфологию, упругопластические свойства, плотность прессовки, однородность ее микроструктуры [3].

В предыдущих работах [4-5] было установлено, что ультразвуковое (УЗ) воздействие в процессе компактирования существенным образом влияет на фазовый состав и дефектную субструктуру порошковых материалов на основе частично стабилизированного иттрием диоксида циркония. Открытым остается вопрос влияния УЗ-воздействия в процессе консолидации на структуру и свойства керамики.

Цель настоящей работы – изучение влияния УЗ-воздействия в процессе компактирования на микроструктуру и фазовый состав керамики на основе частично стабилизированного иттрием диоксида циркония.

В качестве материала для изготовления керамики использовали порошки марки TZ-3YS (Tosoh, Япония) состава ZrO2, стабилизированного добавкой Y_2O_3 (3 мол.%). Прессовки изготавливали сухим одноосным прессованием при давлении 400 МПа в двух режимах: без воздействия ультразвука и с УЗ-воздействием (P=0,8 кВт). Спекали спрессованные изделия на воздухе при температуре 1500 ^{0}C с выдержкой в течении 2 ч. Скорость нагрева составляла до 1200 ^{0}C – 600 ^{0}C/ч, от 1200 ^{0}C – 100 ^{0}C/ч. Фазовый состав керамики определяли методом рентгенофазового анализа (прибор Shimadzu XRD 7000);

микроструктуру поверхности керамики изучали методом сканирующей электронной микроскопии (прибор JEOL JSM-7500F). Плотность изготовленной керамики близка к теоретической (таблица 1).

Таблица 1. Плотность керамики на основе диоксида циркония

Сухое одноосное прессование			Сухое одноосное прессование +УЗ-воздействие		
ρ, г/см^3	ρ, %	<ρ, %>	ρ, г/см^3	ρ, %	<ρ, %>
6,04	99,91	99,36	5,99	99,10	99,32
5,99	99,12		6,01	99,34	
6,03	99,74		6,00	99,18	
5,97	98,65		6,03	99,67	

Результаты рентгенофазового анализа спеченной керамики показали, что независимо от режима компактирования (с ультразвуком или без ультразвука) формируется однофазный материал: на рентгенограммах четко фиксируется лишь одна модификация диоксида циркония – тетрагональная.

Исследование микроструктуры керамики осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии. Характерные электронно-микроскопические изображения структуры хрупкого излома керамики приведены на рис. 1.

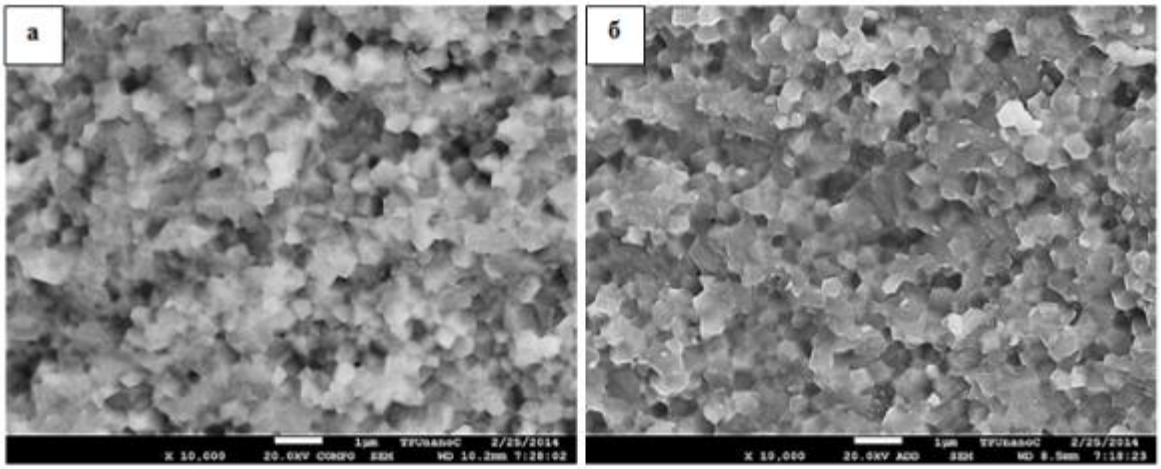


Рис. 1. Микроструктура поверхности скола керамики на основе диоксида циркония: а – изготовленной с применением технологии УЗ-компактирования; б – микроструктура керамики, изготовленной без применения ультразвука при компактировании

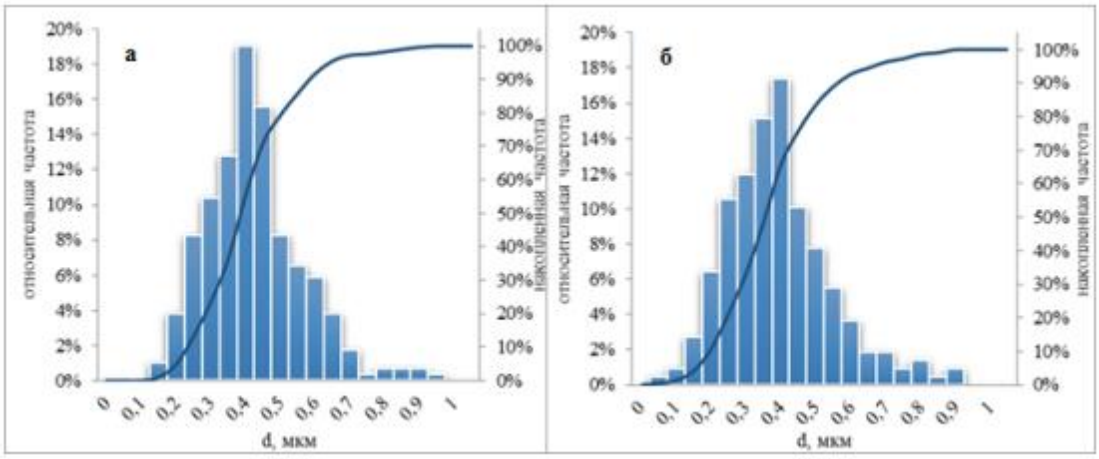


Рис. 2. Распределение зерен в керамике по размерам: а - керамика, изготовленная с применением технологии УЗ-компактирования, б – керамика, изготовленной без применения ультразвука при компактировании

По изображениям структуры на сколах был выполнен анализ размеров кристаллитов керамики. Результаты анализа представлены на рис. 2. Отчетливо видно, что независимо от способа

компактирования наблюдается мономодальное распределение зерен керамике по размерам, близкое к распределению Гаусса. Средние размеры кристаллитов в обеих керамиках близки: 0,37 мкм, для керамики, изготовленной без применения ультразвука при компактировании и 0,39 мкм изготовленной с применением технологии УЗ-компактирования. Использование технологии УЗ-компактирования способствует формированию более однородного по размерам кристаллитов материала, а именно меньшему разбросу размеров кристаллитов и росту общего числа их в интервале от 0,35 мкм до 0,5 мкм

Выводы Использованная в работе технология и режимы спекания позволяют сформировать из порошка частично стабилизированного иттрием диоксида циркония состава ZrO_2 + 3 % Y_2O_3 (моль) однофазный материал, представленный тетрагональной модификацией диоксида циркония.

Применение метода УЗ компактирования приводит к формированию керамики, характеризующейся более однородной (по сравнению с керамикой, компактированной без применения ультразвука) зеренной структурой (меньшим разбросом размеров зерен и росту общего числа частиц в интервале от 0,35 мкм до 0,5 мкм).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. – 197 с.

2. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учеб. пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова. – Томск: изд. ТПУ, 2009. – 148 с.

3. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Похолков Ю.П., Соколов В.М. Механизмы ультразвукового прессования керамических нанопорошков // Перспективные материалы. – 1999. – № 3. – С. 88–94.

4. Толкачев О.С., Иванов Ю.Ф., Хасанов О.Л. и др. Фазовый состав и дефектная субструктура нанопорошков на основе диоксида циркония, модифицированных мощным ультразвуковым воздействием // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – № 7/2. – С. 356–361.

5/ Абзаев Ю.А., Толкачев О.С., Филимонов С.Ю., Иванов Ю.Ф. Дифракционный анализ обработанных мощным ультразвуком порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония // Первая всероссийская научная конференция молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве» (ПМТС-2013). – Томск, 2013. – С. 261–264.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЧФ-ПЛАЗМАТРОНОВ ДЛЯ ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ГОРЮЧИХ ОТХОДОВ

Н.В.Тундешев, А.П. Шеховцова, Е.А. Орешкин

Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н, Каренгин А.Г.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Tundeshev93@mail.ru

EVALUATION OF APPLICATIONS HFT-PLASMATRON FOR PLASMA DISPOSAL OF COMBUSTIBLE WASTE

Tundeshev N.V., Shehovtsova A.P., Oreshkin E.A.

Scientific Supervisor: docent, candidate phys-math. sciences. Karengin A.G.

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: Tundeshev93@mail.ru

This article shows the dependence of HFT —plasmatron parameters on external mode settings. By experimental way the optimal operation of the plasma stand is achieved, also characteristics of this regime are calculated. Based on burning indicators of interest combustible waste concluded the possibility of using plasma stand for disposal of these wastes.

Для получения высокоэнтальпийных потоков газа с температурой в несколько тысяч градусов широко применяются генераторы низкотемпературной плазмы – плазмотроны[1, 2]. На рисунке 1 представлена схема плазменного модуля на базе ВЧФ-плазмотрона, предназначенного для проведения различных плазмохимических процессов

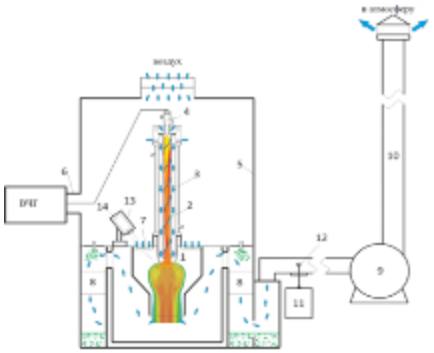


Рис. 1. Схема лабораторного плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01».

Плазменный модуль включает: 1 – диспергатор, 2 – ВЧФ-разряд, 3 – ВЧФ-плазмотрон; 4 – медный электрод, 5 – корпус; 6 – коаксиальный вывод; 7 – импеллер реактора; 8 – узел «мокрой» очистки отходящих газов; 9 – вытяжной вентилятор (ВР 12-26, №4), 10 – воздуховод, 11 – газоанализатор «Quintox» КМ 9106, 12 – пробоотборник; 13 – защитный кожух пирометра, 14 – пирометр IPE 140/45.

Для определения расхода плазмообразующего газа через ВЧФ-плазмотрон на его входе узел ввода плазмообразующего газа был заменён, на равноценную по входной площади трубку из фторопласта диаметром 55 мм и длиной 300 мм, в нижней части которой через отверстие диаметром 8 мм устанавливалась трубка Пито, ориентированная строго навстречу потоку воздуха. Давление набегающего потока с помощью трубки Пито определяется по следующей формуле:

$$\rho V^2/2 = P_{\text{п}} - P_{\text{ст}},$$

где P_n – полное давление; $P_{ст}$ – статическое давление; ρ – плотность воздуха при температуре Т; $\rho V^2/2$ – напор, создаваемый набегающим потоком.

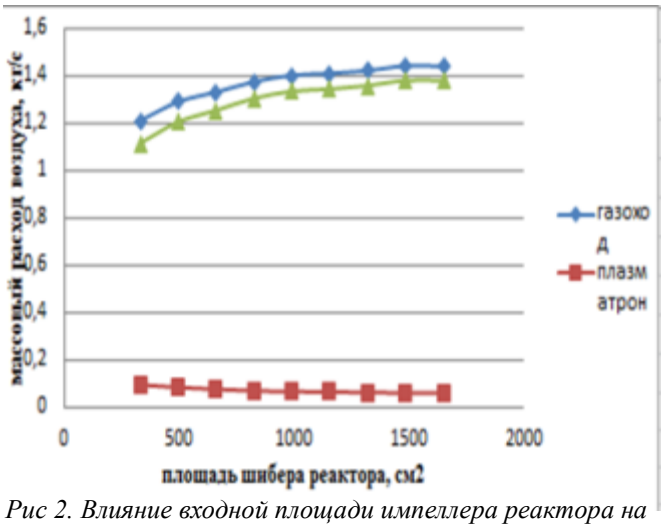


Рис 2. Влияние входной площади импеллера реактора на объёмный расход воздуха через газоход, реактор и ВЧФ-плазмотрон

Объёмный расход плазмообразующего газа через ВЧФ-плазмотрон рассчитывался по формуле:

$$Q_{пг} = S_{тр} \cdot V_{пг},$$

где $V_{пг}$ – скорость плазмообразующего газа через фторопластовую трубку; $S_{тр}$ – площадь поперечного сечения фторопластовой трубки.

Аналогичным образом определялся объемный расход воздуха через газоход. С учетом полученных данных расход воздуха через реактор определялся как разность расхода через газоход и плазматрон.

Измерения скорости плазмообразующего газа через ВЧФ-плазматрон в процессе опытов производились при различной входной площади импеллера реактора, которая изменялась путем перекрытия шибером сегментов импеллера реактора.

На рисунке 2 показано влияние входной площади импеллера реактора на массовый расход воздуха через реактор, газоход и ВЧФ-плазмотрон.

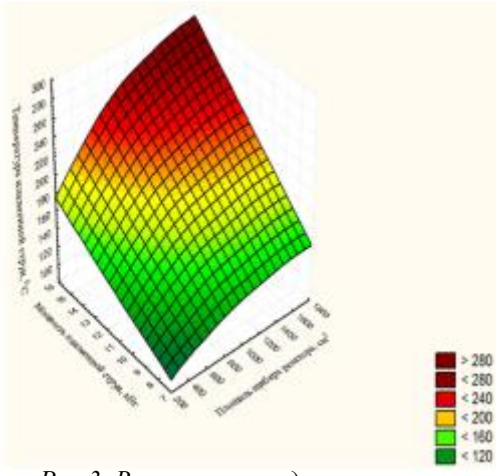


Рис 3. Влияние площади импеллера реактора и мощности плазменной струи на температуру плазменной струи

На рисунках 3 и 4 показано влияние мощности плазменной струи и входной площади импеллера реактора соответственно на температуру плазменной струи и установочный КПД плазменного модуля

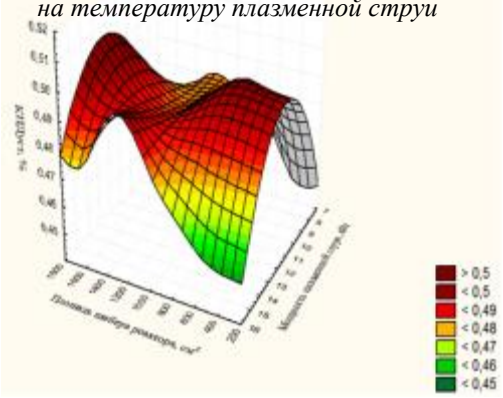


Рис. 4. Влияние входной площади импеллера реактора и мощности плазменной струи на установочный КПД плазменного модуля

Из рисунка 4 видно, что данная зависимость имеет сложный характер с явно выраженными максимумами, на основании чего можно судить о возможности достижения оптимальных режимов работы плазмотрона. Наибольший КПД достигается при входной площади импеллера реактора от 1155 до 1650 см^2 и мощности плазменной струи ≈14 кВт. Уменьшение входной площади импеллера реактора и мощности плазменной струи приводит к уменьшению КПДуст до 45,7%.

В таблице 1 приведены показатели горения экстрагентов, используемых для извлечения урана и плутония из растворенного отработавшего ядерного топлива и превращающихся в горючий отход после выработки ресурса. [3]. Из сравнения полученных результатов (рис. 3) и данных таблицы 1 следует, что ВЧФ-плазмотрон на данных режимах обеспечит воспламенение диспергированных горючих отходов и розжиг реактора с последующим выходом на оптимальный рабочий режим.

Таблица 1. Показатели горения экстрагентов

Наименование	$T_{всп}$, °С	$T_{воспл}$, °С	$T_{самовоспл}$, °С
Трибутилфосфат	144	175	345
Гексахлорбутадиен	–	–	580

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что оптимальный режим работы ВЧФ-плазмотрона достижим при токе анода 4А, входной площади шибера реактора от 1155 до 1485 см2. При этом КПДуст достигает 51,6%, а максимальная температура плазменной струи 2550С.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании промышленных установок на базе ВЧФ-плазмотронов, предназначенных для эффективной плазменной переработки и утилизации различных промышленных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: «Химия» Ленинградское отделение, 1981. – 104 с.
2. Тихомиров И.А., и др. Физика и электрофизика высокочастотного факельного разряда и плазмотроны на его основе. – М.: Энергоиздат, 2002. – 195 с.
3. Скачек М.А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 448 с.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ ТЕРМОКАТОДОВ

А.О. Упеникова

Научный руководитель: к.ф-т.н. А.М. Лидер
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Upenikova@ya.ru

MANUFACTURING OF ACTIVE SUBCTANCES FOR DISPENCER CATHODE

A.O.Upenikova
Scientific Supervisor: PhD. A.M.Lider
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Upenikova@ya.ru

Two methods of obtaining active substances were observed. It is established that an optimal method of producing the barium aluminate and barium-calcium aluminate is a sintering of mixture consisting of alumina, barium carbonate and calcium carbonate in a high temperature atmospheric heater.

В настоящее время широкое применение получили компактные ускорители электронов как промышленного, так и медицинского назначения. Эти устройства применяются в области неразрушающего контроля материалов и изделий, для медицинских целей и досмотровых комплексов. При использовании данных устройств в досмотровых комплексах производится сканирования грузов, подобному обследованию подвергаются транспортные средства и товары. Досмотровый комплекс

работает на основе ускорителя электронов, благодаря чему, при проведении таможенного контроля товаров, грузов и транспортных средств на таможне, аппаратура не изменяет физической структуры объектов и не вызывает остаточных явлений радиоактивности. Данные устройства разрабатываются на базе НИ ТПУ. На данный момент источником электронов в данных установках служат карбидированные или торированные термокатоды, срок службы которых составляет около 300 часов, что является не достаточным рабочем временем, необходимом для реализации данных задач. Нами предлагается использовать в качестве источника электронов металлопористые термокатоды, срок службы которых составляет порядка 2000 – 10000 часов.

Металлопоритсые катоды представляет собой пористое тело, изготовленное из тугоплавкого металла, поры которого заполнены активным веществом. По способу введения активного вещества в вольфрамовую губку различают прессованные и импрегнированные катоды. В случае импрегнированных катодов активным веществом пропитывается заранее изготовленная пористая вольфрамовая губка, а в случае прессованных катодов губка спекается одновременно с активным веществом.

Активное вещество, заполняющее поры губки, представляет собой химическое соединение окиси бария с кислотными и амфотерными окислами некоторых элементов. При взаимодействии с металлами губки (восстановителем) оно выделяет свободный барий, который и активирует катод. В качестве активных веществ чаще всего используются следующие системы окислов $BaO+Al_2O_3$, $BaO+TiO_2$, $BaO+ThO_2$, $BaO+WO_3$, $BaO+Cr_2O_3$. Таким образом, перед нами была поставлена задача изготовления активных веществ для металлопористых катодов.

Активное вещество должно обладать следующими основными свойствами: способностью выделять необходимое количество активатора (бария) при взаимодействии с восстановителем, незначительным выделением газов при обработке катода, достаточной устойчивостью на воздухе, заданной температурой плавления. Этим требованиям отвечают алюминаты и вольфрматы бария-кальция. Некоторое применение находят также алюмосиликаты бария-кальция. Нами изготавливались алюминат бария и алюминат бария-кальция. Для их изготовления в качестве исходных компонентов использовались карбонат бария ($BaCO_3$), карбонат кальция ($CaCO_3$) и окись алюминия (Al_2O_3).

Для изготовления алюминатов химически чистые карбонаты бария и кальция и окись алюминия тщательно перемешивались в планетарной мельнице в течение 10 минут, частота вращения 300 об/мин, после чего перетирались в ступке и просеивались через сито с размером ячейки 0,5 мм. Синтез алюмината бария-кальция и алюмината бария проводили двумя способами. В первом случае путем спекания полученной смеси в разряде плазмы (SPS метод).

Метод SPS сочетает в себе простоту прессования порошков в закрытых пресс формах с достоинствами метода горячего прессования. Принцип SPS метода заключается в совместном воздействии на порошковый материал импульсным (3,3…1000 мс) мощным электрическим разрядом между двумя электродами (энергия в разряде 1…100 кДж) и механическим давлением. Материал в зоне воздействия разогревается до высоких температур, вплоть до плазменного состояния, происходит спекание частиц в местах контактов, исходная микроструктура при этом сохраняется.

Для спекания использовалась графитовая пресс-форма диаметром 15 мм. Прессование производилось при следующих параметрах: давление прессования 30 МПа, скорость нагрева 50ºС/мин, время спекания 7 минут. Спекание проводилось при температуре спекания 1300ºС.

В результате спекания был получен образец в состав, которого входили окись алюминия и карбонат бария размер, которого составил d=15,15 мм, h=2 мм. На рисунке 1 представлена зависимость температуры спекания от высоты образца, из которой следует, что в диапазоне температур от 1100ºС до 1200ºС происходит интенсивная усадка, после чего происходит процесс остывания. В процессе спекания плотность образца меняется в диапазонах от 2,02 г/см^3 до 3, 33 г/см^3. Пористость полученного образца составила 13%.

Во втором случае синтез проводился в высокотемпературной атмосферной печи. Для проведения синтеза смесь из порошков карбоната бария, окиси алюминия и смесь этого же состава, но с добавлением карбоната кальция спрессовывались в таблетки диаметром 14 мм. Параметры синтеза: температура спекания 1400ºС, время выдержки 3 часа.

Все полученные образцы исследовались методом рентгеноструктурного анализа. Было установлено, что при спекании методом SPS образуются следующие соединения: алюминат бария ($BaAl_2O_4$) – 38,59%, карбонат бария ($BaCO_3$) – 30,67% и углерод – 30,73%. Для образцов полученных вторым способом рентгеноструктурный анализ показал, что первый образец, изготовленный из карбоната бария и окиси алюминия состоит из алюмината бария ($Ba_3Al_2O_6$), второй образец, изготовленный с добавлением карбоната бария, представляет собой алюминат бария-кальция ($Ba_2CaAl_2O_6$). Посторонних фаз не было обнаружено.

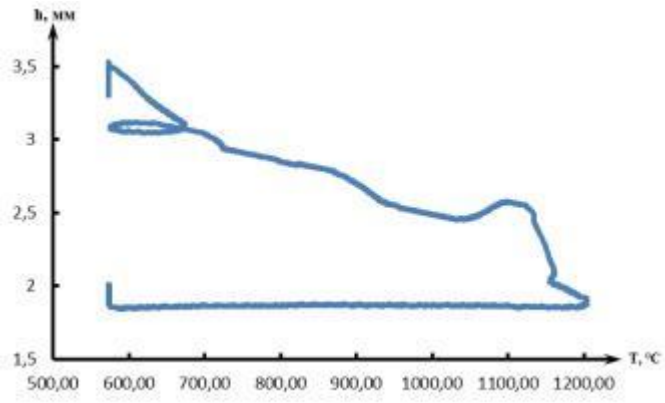


Рис. 1. Зависимость изменения высоты образца от температуры спекания

Скорость процесса образования активных веществ зависит, прежде всего, от температуры реакции. На различных этапах процесса эта скорость может лимитироваться различными факторами. В начальный период она может лимитироваться, например, скоростью химической реакции, а на следующих этапах, по мере образования продукта реакции (прослойки), лимитирующим фактором уже будет являться скорость диффузии исходных компонентов через слой образовавшегося продукта.

По результатам проделанной работы можно сделать следующее заключение. Оптимальным методом получения алюминатов бария и алюминатов бария-кальция является спекание исходных компонентов в высокотемпературной атмосферной печи. Рентгеноструктурный анализ показал, что при применении данной технологии структура получаемых образцов воспроизводится.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brodie J., Jenkins R., Troden W. Barium evaporation from the surface of the impregnated cathode// Journal Electronics – 1957. – № 3. – С. 457.

2. Губер, Фрейта Г. Некоторые предварительные работы по спеченным катодам на основе солей бария. // Оксидный катод: сборник переводов статей / под ред. Брецова Л. Н.. – М.; Л. : Госэнергоиздат, 1957. – С. 377–387.

3. Мельников А.И. Морозов А.В. и др. Прессованный катод на основе барий кальциевого вольфрамата

// Радиотехника и электроника – 1958. – № 3. – С. 322–328.

4. Хасанов О.Л. Двилис Э.С. и др. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда // Известия Томского политехнического университете. – 2012. – Т. 320. – № 2. – С. 58–62.

ДВИЖЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ В СТОКСОВСКОМ РЕЖИМЕ

А.С. Усанина, С.А. Басалаев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Архипов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: usaninaanna@mail.ru

MOTION OF HIGH-CONCENTRATED PARTICLE SYSTEM IN STOKS REGIME

A.S. Usanina, S.A. Basalaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Arkhipov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: usaninaanna@mail.ru

In present work the experimental study of gravitational sedimentation of high-concentrated particle system at small Reynolds numbers regime is conducted. The analytical equation for drag coefficient of high-concentrated system is proposed. It is shown that initial concentration of particle system has a great effect on the velocity of motion of the system.

Понимание закономерностей движения совокупности частиц дисперсной фазы (твердых частиц, капель и пузырьков) в поле силы тяжести имеет большое значение в технологических процессах и технических устройствах, в частности для повышения эффективности бассейнов-отстойников очистки стоков в химической, угольной и атомной отраслях промышленности [1-3].

В настоящей работы проведены экспериментальные исследования гравитационного осаждения совокупности твердых сферических частиц в вязкой жидкости. В работе использовались стальные и стеклянные частицы диаметром d<2 мм. Эксперименты проводились в прозрачной кювете с плоско-параллельными стенками. Размер кюветы 35×35×90 см. Измерение скорости осаждения на квазистационарном участке траектории проводилось времяпролетным методом, для визуализации процесса использовалась многоракурсная видеосъемка.

Проведен анализ влияния объемной концентрации частиц на скорость осаждения (коэффициент сопротивления). Если объемная доля твердых частиц CV достаточно велика, так что толщина пограничного слоя жидкости превышает расстояние между частицами, то коэффициент сопротивления одиночных сферических частиц уже не применим для концентрированной системы частиц. Для каждых конкретных систем зависимость коэффициента сопротивления от концентрации частиц CD=f(CV) должна определяться экспериментально.

В данной работе проведена оценка по модели Соу [4] степени увеличения скорости в рамках

Стоксовского режима, т.е. для Re<1:

$$D_e = \sqrt{\frac{169 u_0 \mu C_V}{g(\rho_p - \rho)(1-C_V)^3}}, \quad (1)$$

где De - эквивалентный диаметр частиц при стесненном осаждении совокупности частиц; g - ускорение силы тяжести; ρ_p и ρ - плотность материала частицы и среды; u_0 - скорость осаждения частицы диаметром d, из которых состоит система частиц; μ - коэффициент динамической вязкости жидкости. Из выражения (1) следует, что при CV→0, De→0, а при CV→1, De→∞. Диаметр De возрастает с увеличением концентрации частиц, а значит и скорость гравитационного осаждения частицы эквивалентного диаметра De превышает скорость осаждения частиц диаметром d, из которых состоит облако частиц.

Поскольку при $C_V \to 0$ скорость осаждения системы частиц должна стремиться к скорости осаждения одиночной частицы диаметром d, то выражение (1) имеет физический смысл только для значений $D_e \geq d$.

Далее запишем уравнение для скорости стационарного осаждения в Стоксовском режиме одиночных частиц диаметром d, из которых состоит облако:

$$u_0 = \frac{d^2 g}{18\mu}(\rho_p - \rho). \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получим:

$$\overline{D} = \frac{D_e}{d} = 3.064 \sqrt{\frac{C_V}{(1-C_V)^3}}. \quad (3)$$

Зависимость $\overline{D}(C_V)$ представлена в таблице 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Значения объемной концентрации частиц и отношения диаметров $\overline{D}$

C_V	0.08	0.09	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	0.9	0.95
$\overline{D}$	1	1.059	1.135	1.915	4.17	6.128	9.382	30.64	91.92	267.113

Из решения уравнения (3) при $\overline{D}$ =1, т.е. при D_e=d, можно найти граничное значение C_V=0.08, начиная с которого необходимо учитывать концентрацию частиц на процесс гравитационного осаждения. Из приведенных данных следует, что при $C_V \leq 0.08$ совокупность частиц осаждается со скоростью одиночной частицы.

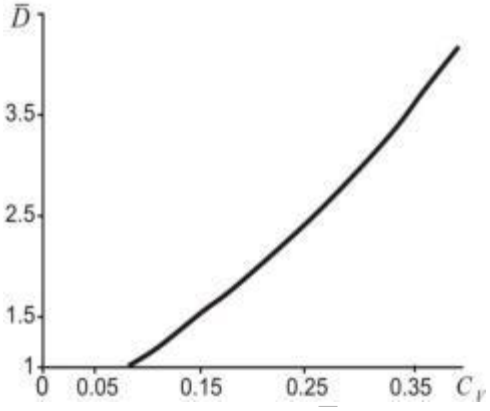


Рис. 2. Зависимость $\overline{D}(C_V)$

Для нахождения коэффициента сопротивления совокупности частиц в число Рейнольдса для одиночной частицы $\mathrm{Re}=\frac{\rho u_0 d}{\mu}$ вместо d подставляем D_e из (3), а вместо скорости u_0 – скорость осаждения u_s частицы диаметром D_e: $D_e = 3.064 d \sqrt{\frac{C_V}{(1-C_V)^3}}$.

При этом

$$\mathrm{Re}_e = \frac{\rho u_s D_e}{\mu} = \frac{\rho u_s d}{\mu} \cdot 3.064 \sqrt{\frac{C_V}{(1-C_V)^3}} = 3.064\,\mathrm{Re}_s \sqrt{\frac{C_V}{(1-C_V)^3}}, \quad (4)$$

где $\mathrm{Re}_s = \rho u_s d / \mu$.

С учетом (4) зависимость для коэффициента сопротивления совокупности частиц от их объемной концентрации в Стоксовском режиме примет вид:

$$C_D = \begin{cases} \dfrac{24}{\mathrm{Re}}, & C_V \le 0.08, \\ \dfrac{7.833}{\mathrm{Re}_s \sqrt{\dfrac{C_V}{(1-C_V)^3}}}, & C_V \succ 0.08. \end{cases}$$

Для нестоксовских режимов осаждения (Re>1) эта зависимость неприменима. Для получения уточненной зависимости $C_D(C_V)$ необходимо дополнительное исследование в широком диапазоне числа Re, C_V.

Таким образом, показано, что в рамках Стоксовского закона формула Соу удовлетворительно описывает влияние C_V на скорость осаждения u и коэффициент сопротивления C_D.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-1259.2013.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешин В.М., Вальдберг А.Ю., Гордон Г.М., Гурвиц А.А., Левин Л.С., Меттус А.А. Пылеулавливание в металлургии: Справочник. – М.: Металлургия, 1984. – 336 с.
2. Яковлев С.В. , Калуцин В.Н. Механическая очистка сточных вод. – М.: Стройиздат. 1972. – 200 с.
3. Пантелят Г.С., Ерохин А.В. Современные методы и перспективы очистки сточных вод предприятий черной металлургии от механических примесей. – М.: Черметинформация. Сер. 20, вып. 1. 1980. – 25 с.
4. Соу С. Гидродинамика многофазных сред. – М.: Мир. 1975. – 320 с.

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА УПРОЧНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ОБЪЕМА ДЕФОРМИРУЕМОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС СУПЕРЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ $L1_2$

Я.Д. Фахрутдинова, Ю.В. Соловьева, В.А. Старенченко

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м..н. В.А. Старенченко
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: yanna_f@sibmail.com

EFFECT OF THE ELEMENTARY VOLUME HARDENING OF THE DEFORMABLE MEDIUM TO THE PROCESS OF PLASTIC DEFORMATION SUPERLOCALIZATION IN ALLOYS WITH THE $L1_2$ STRUCTURE

Y.D. Fahrutdinova, Yu.V. Solov'eva, V.A. Starenchenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Starenchenko
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq. 2, 634003
E-mail: yanna_f@sibmail.com

The theoretical research of superlocalization plastic deformation has been made in this work. The phenomenon of superlocalization was observed in alloys with the $L1_2$ structure. Theoretical research has been

made by numerical final element method. The synthesis of dislocation kinetics model and the model of mechanists described in terms of elastic-plastic continuum has been used.

В сплавах со сверхструктурой $L1_2$ с аномальной температурной зависимостью механических свойств (с увеличением температуры предел текучести и напряжения течения возрастают) при высокотемпературной деформации может наблюдаться так называемых процесс суперлокализации пластической деформации [1], который проявляется в образовании полосы, проходящей через весь кристалл, вдоль которой протекает дальнейшая деформация, составляющая сотни процентов. Одним из условий формирования полосы суперлокализации пластической деформации являются возникающие неоднородности распределения напряжений в кристалле при деформировании, в данных областях концентрации напряжений и образуются полосы суперлокализации.

Модель дислокационной кинетики сплавов со сверхструктурой $L1_2$, в основе которой положена физическая концепция упрочнения и отдыха [2], хорошо описывает кривые упрочнения, однако, описывая кривые упрочнения элементов деформационной среды в однородном поле напряжений эта модель принципиально не способны описать локализацию напряжений. Неоднородности напряженного состояния деформируемого твердого тела могут быть описаны в терминах механики сплошных сред. Таким образом, для описания процесса суперлокализации пластической деформации был проведен синтез двух моделей: модели дислокационной кинетики [2] и модели механики упругопластической среды [3]. Решение модели механики упругопластической среды реализовано численным методом конечных элементов. Деформационное поведение элементарного объема сплошной среды описывают решения модели дислокационной кинетики сплавов со сверхструктурой $L1_2$, а именно полученные кривые упрочнения [2].

В настоящей работе проводится исследование влияния различных типов кривых деформационного упрочнения на возникновение процесса суперлокализации пластической деформации. При расчете деформации кристалла при одноосном сжатии были использованы 3 вида кривых упрочнения: монотонно возрастающая зависимость касательных напряжений от деформации, немонотонная зависимость с одним пиком максимума касательных напряжений и зависимость с двумя пиками локального максимума касательных напряжений.

Для монотонно возрастающей зависимости результаты расчета приведены на Рис. 1. Оттенками серого цвета на рисунке обозначены напряжения. В данном случае образец деформируется однородно, напряжения в образце так же распределены однородно.

Для немонотонной зависимости касательных напряжений от деформации результаты моделирования представлены на Рис.2. Для данной зависимости наблюдается процесс образования полосы суперлокализации пластической деформации: к моменту времени 180 мкс – ее зарождение, к моменту 240 мкс – смещение частей образца вдоль данной полосы. Характерным признаком, который предшествует неустойчивости пластического течения, является образование симметричных крестообразных областей избыточных напряжений (160 мкс).

Немонотонная зависимость касательного напряжения от деформации с двумя пиками локального максимума демонстрирует образования двух полос локализации деформации к моменту времени 240 мкс (Рис. 3), однако дальнейшая деформация протекает только в одной полосе образца, расположенной в его нижней части.

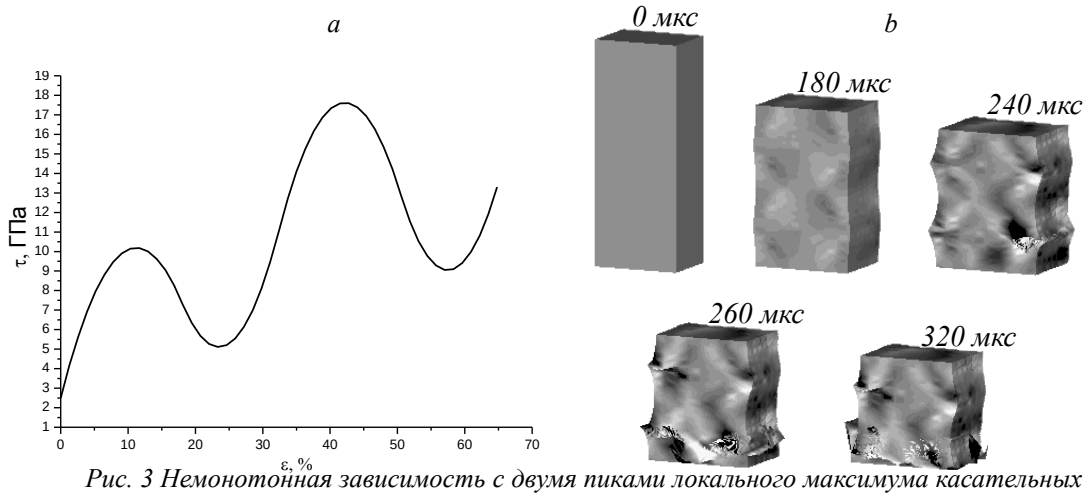


Рис. 3 Немонотонная зависимость с двумя пиками локального максимума касательных напряжений от относительной деформации для элементарного объёма деформационной среды (a) и результаты численного эксперимента на сжатие образца в различные моменты времени (b)

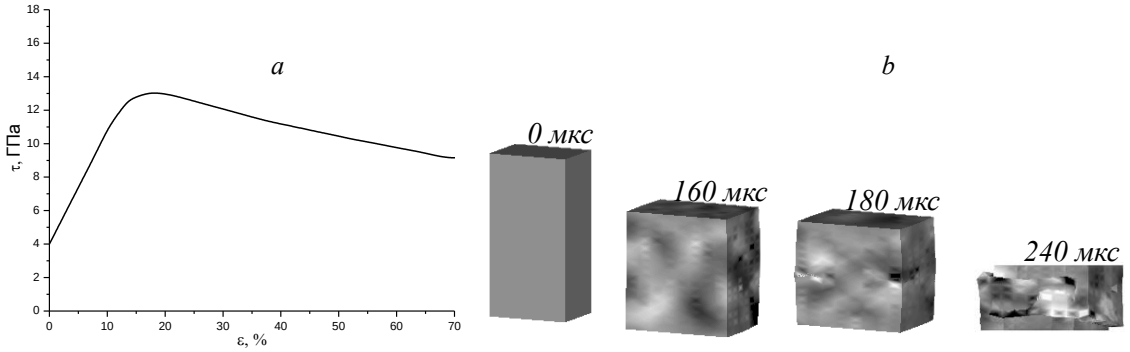


Рис. 2 Немонотонная зависимость касательных напряжений от относительной деформации для элементарного объёма деформационной среды (a) и результаты численного эксперимента на сжатие образца в различные моменты времени (b)

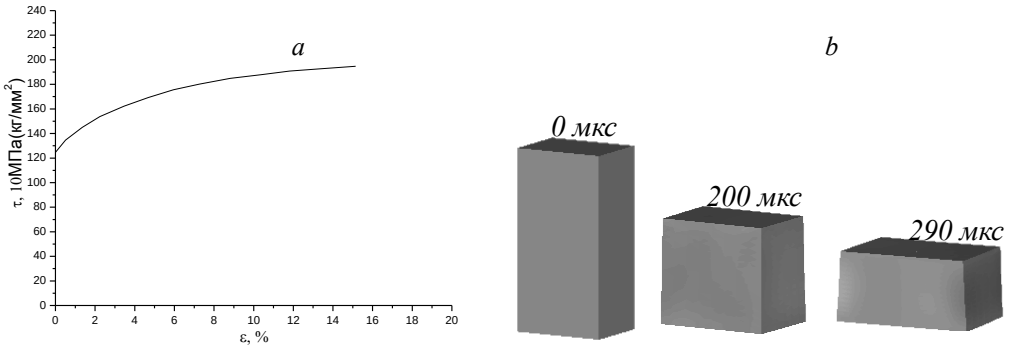


Рис. 1 Монотонная зависимость касательных напряжений от относительной деформации для элементарного объёма деформационной среды (a) и результаты численного эксперимента на сжатие образца в различные моменты времени (b)

Таким образом, по результатам проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что причиной возникновения процесса суперлокализации пластической деформации являются не только наличие факторов вызывающих возникновение областей повышенных напряжений, но и немонотонный характер упрочнения элементарного объема деформируемой среды. Многократная немонотонность может являться причиной возникновения нескольких полос макроскопической локализации деформации. Однородное упрочнение элементарного объема среды не вызывает потери устойчивости пластической деформации и образования полос суперлокализации. Приведенные выше численные эксперименты хорошо согласуются с натуральными экспериментами, с которыми можно ознакомиться в работах [2,4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Бурцев Б.И., Геттингер М.В., Ковалевская Т.А. Высокотемпературная суперлокализация деформации монокристаллов интерметаллида Ni3Ge // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2006. – Т. 70. – № 11. – С. 1683–1685.
2. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Ковалевская Т.А. Термическое и деформационное упрочнение монокристаллов сплавов сверхструктурой L12. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 292 с.
3. Белов Н.Н., Югов Н.Т., Копаница Д.Г., Югов А.А. Динамика высокоскоростного удара и сопутствующие физические явления. – Нортхэмптон-Томск: Изд-во STT, 2005. – 354с.
4. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А. Суперлокализация деформации в монокристаллах Ni3Ge со сверхструктурой L12 // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 1. – С. 62–73.

ВЛИЯНИЕ ВОЛОЧЕНИЯ НА ЭВОЛЮЦИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ МЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ

L. Fellah, Z. Boumerzoug
Университет Бискра, LMSM, Инженерно-механический факультет,
Бискра, 07000, Алжир
e-mail: zboumerzoug@yahoo.fr

EFFECT OF WIREDRAWING ON MICROSTRUCTURAL EVOLUTION OF AN INDUSTRIAL COPPER WIRE

L. Fellah, Z. Boumerzoug
LMSM, Department of Mechanical Engineering, University of Biskra,
Biskra, 07000, Algeria
e-mail: zboumerzoug@yahoo.fr

The purpose of this work was to study the influence of plastic deformation during drawing on microstructure evolution of industrial copper wire. Studies were conducted using optical and scanning electron microscopy, X-ray analysis. The degree of compression affects the texture of the material, also a change of the microstructure, which consists in changing the parameters and volume of the lattice material

Introduction. The drawing is a technique for cold forming of metals and metal alloys, which reduces the cross section of a wire by pulling it through a series of dies. The use of a lubricant reduces the phenomenon of warming and prevents scratching of the outer surface of the son. The main process parameters are: the angle work, reduction ε (%), the coefficient of friction wire-die and drawing speed [1]. Equation (1) gives the rate of reduction of the section, expressed as a percentage (%):

$$\varepsilon=(S_i – S_f)/S_i \cdot 100$$

Where Si, Sf are the initial and final sections of the wire.

Experimental procedures. In our study, we opted for the industrial wire copper (sample A), initial diameter of 8.00 mm and two different deformation [ε_1 = 58.56% (sample B), ε_2 = 77.44% (sample (C)] from a line drawing of twelve sectors. Table 1, shows the chemical composition of the given material.

Table 1. Ratio impurities (ppm) in the used industrial copper (99.97 mass %)

Ag	S	As	Fe	Ni	Pb	Sn
6.5	3.5	1.0	3.4	0.2	1.7	1.0

For the characterization, the samples were polished and finished with diamond paste, and then attacked with a concentrated solution of nitric acid HNO_3 (55%), one second attack is sufficient. Diffractograms were performed using a diffractometer X'Pert-PRO (Panalytical). This diffractometer is controlled by software X'Pert HighScore.

Experimental results and discussion. OM observations of cold drawn wires:

Metallographic examination using an optical microscope revealed the changes in the shape and morphology of the grains in the material, during the process of the formatting by wire drawing. Micrographs of longitudinal sections of the samples (Figures 1-3) show that during this operation, the plastic deformation induced morphological anisotropy of the grains structure which is called texture [2].

SEM observations : Figure 4 shows the evolution of the grain size during the wire drawing and the grain size decreases and the microstructure is refined. The mean grain size varies from 30 microns (for the as received wire) to 15µm (ε_1 =58.56%), and finally around the value of 5 microns (ε_2 =77.44%). The grains elongate along the axis of drawing, and their length may exceed the value of 100 µm, i.e. three times the size of a grain in the form of the as received wire.

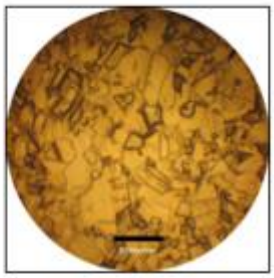


Fig. 1 The as-received wire copper

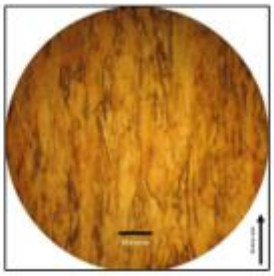


Fig. 2 Deformed wire at (ε1 =58.56%)

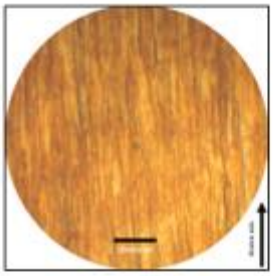


Fig. 3 Deformed wire at (ε2 =77.44%)

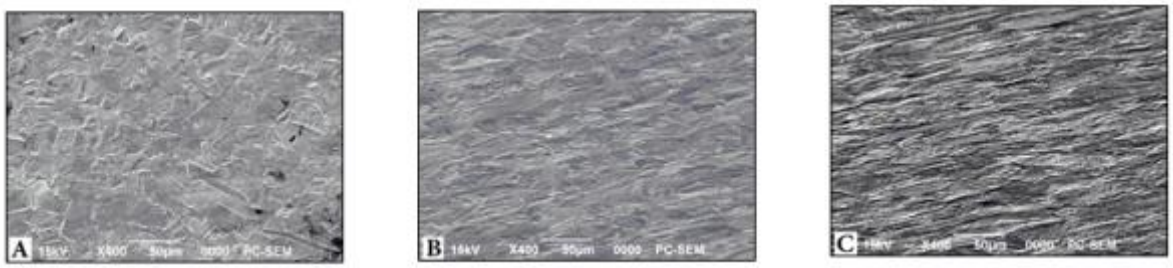


Fig. 4. SEM observations of the industrial wire copper, as received (A), after deformation ε_1 =58.56% (B), and ε_2 =77.44% (C) at ambient temperature (longitudinal views)

Figure 5 shows the deformation twins; the plastic deformation of copper during the drawing is favored by the twinning rather than slip modes. Twins observed are called deformation twins. There is another type of twin called "annealing twins", which occur during an annealing heat treatment [3].

XRD study of the cold drawn wires: In figure 6, we found the first five peaks characteristic of Cu, namely the peaks (111), (200), (220), (311) and (222), in accordance with the pure copper ASTM sheet. We remark the decreasing of the (111) and (222) peaks during the process of deformation, in the opposite of that there is an obvious increasing of the (200), (311) peaks. The grains are oriented parallel to the drawing axis, so the diffract domains are organized in a preferred orientation, the orientation distribution is not random; the material has acquired a textured structure. The regular orientation of the crystallites determined by external forces is referred to as "the crystallographic texture of deformation" [4]. The intensity and character of the texture depending on the type and mode of deformation, in this case for copper, which has a crystal structure (CFC), and having undergone a drawing, i.e. uniaxial deformation, the type of texture is fibrous [5].

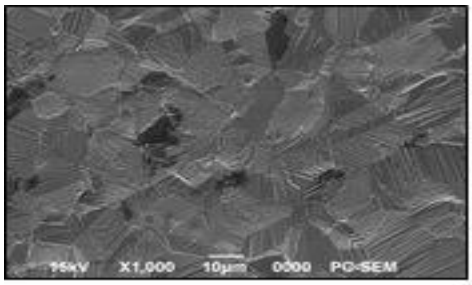


Fig. 5. SEM observation of the industrial wire copper deformed at ε_1 =58.56% (B) (crosscut view)

Fig. 7 shows the phenomenon of peak broadening deformed samples compared to the as received wire, this expansion is due to the grain refining during the drawing process, and the grain size decreases. We distinguish that the lattice parameter decreased the value 3,609035Å to 3,606984 Å, i.e. material appears to be compress in all directions, and its volume decreases. The change of the geometry of the unit cell, lattice distortion and reduced grain size are consequences of the appearance of micro stresses due to plastic deformation; this is indicated by the shift of the diffraction peaks to larger angles [6].

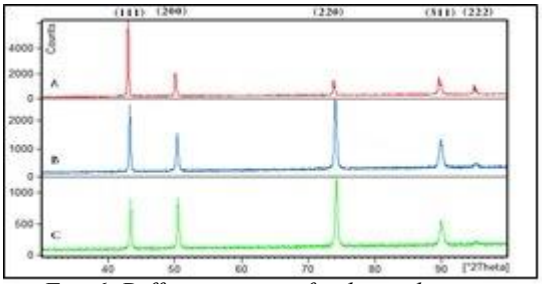


Fig. 6. Diffractograms of industrial wire copper, as received (A), after deformation ε_1 =58.56% (B), and ε_2 =77.44% (C)

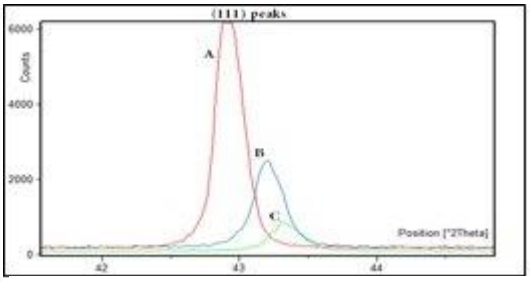


Fig. 7. The (111) peaks of different samples, as received (A), after deformation ε_1 =58.56% (B), and ε_2 =77.44% (C)

Conclusion. The study of the effect of deformation by cold wire-drawing was investigated by various physical methods and metallographic. Further, the evolution of the microstructure was followed by optical microscopy (O.M) and scanning electron microscopy (SEM), we noticed the refinement of the material by decreasing the grain size, and deformation occurs by twinning mode. XRD was detected distortion microstructure involving variation of the lattice parameter and cell volume, the wire-drawing under these conditions leads to a compression of the unit cell.

REFERENCES

1. Beribeche A, Boumerzoug Z, and Vincent Ji, Heat Treatments Effect on the Mechanical Properties of industrial Drawn Copper Wires, Advanced Materials Research. – 2013. – V. 811. – P. 9–13.

2. Eberhart J.P. Analyse structural et chimique des matériaux, Edition Dunod, 1989.

3. Benchabane G., Azzedine H, D.Bradai, Gloriant T, Thibon I, Boumerzoug Z, Evolution de la texture derecristallisation du cuivre laminé, The First International Conference on Metallurgy, ICM'2009, Book

Scientific papers, 2009. – P.113–116.
4. Lakhtine I. Métallographie et traitements thermiques des métaux, 3éme Edit., Edit. Mir, 1982. – P.55–57.
5. Iordache V.E. Suivi de l'état de contraintes, appliquées et internes, des alliages ferromagnétiques doux par mesure de leurs propriétés magnétiques. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, 2003. –28 p.
Liu N., "Microstructure and mechanical properties of cold drawn steel wires, master Thesis, Edith Cowan University" 2012.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ИЗ ДВОЙНОЙ ФОРМИРУЮЩЕЙ ЛИНИИ В НАГРУЗКУ

И.П. Хайлов, В.Г. Пак

Научный руководитель: проф., д. ф-м. н. А.И. Пушкарёв
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: khailov@tpu.ru

ENERGY TRANSFER EFFICIENCY FROM A BLUMLEIN PULSE FORMING LINE TO THE LOAD

I.P. Khaylov, V.G. Pak
Scientific supervisor: Prof., Dr. A.I. Pushkarev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: khailov@tpu.ru

The paper presents the results of a study on the energy transfer efficiency from a Blumlein pulse forming line to a load (resistive load and an ion diode with self-magnetic insulation) and a short-circuit mode. The experiments were carried out with the TEMP-4M ion accelerator, which consist of a capacitive storage - Marx generator, a water Blumlein pulse forming line and a diode with self magnetic insulation . We have found that the energy loss is due to current leakage in the Blumline line during its charging. The energy loss observed is due to resistance of water which is used as a dielectric medium in pulse forming line. However, the main source of energy loss occurs in spark gaps and amounts to be 9-10 % .

Большинство генераторов импульсных электронных и ионных пучков гигаваттной мощности используют двойную формирующую линию (ДФЛ). Такой генератор формирует импульс напряжения с крутизной переднего фронта $(1\text{-}2)\cdot 10^{13}$ В/с [1], обеспечивая быстрое образование взрывоэмиссионной плазмы на всей рабочей поверхности катода. В таких условиях характеристики диода не зависят от эмиссионной способности потенциального электрода. Это обеспечивает более высокую стабильность выходных параметров пучка и большой ресурс работы [2]. Для повышения эффективности генерации мощного ионного пучка (МИП), прежде всего, необходимо увеличить эффективность передачи энергии в самом ускорителе. В работе [3] показано, что при работе ДФЛ с волновым сопротивлением 50 Ом на низкоиндуктивную согласованную нагрузку эффективность передачи энергии составляет 65–85%. При этом в течение основного импульса в нагрузку поступает не более 50% энергии. При работе формирующей линии на рабочую нагрузку (discharge reactor) эффективность передачи энергии снижается до 40–60%.

Для высокой эффективности передачи энергии из генератора наносекундных импульсов в нагрузку необходимо обеспечить согласование импеданса нагрузки с выходным сопротивлением генератора. Анализ баланса энергии в диодном узле в течение зарядки ДФЛ и генерации МИП позволяет выявить динамику поступления и потребления энергии, определить каналы непроизводительных потерь.

Энергию, передаваемую из ДФЛ в нагрузку, рассчитывали по формуле:

$$E = \int U_d \cdot I_d dt$$

где U_d и I_d – напряжение и ток на выходе ДФЛ.

Результаты исследования баланса энергии в диодном узле при работе ускорителя на диод показаны на рисунке 1. Исследования выполнены на полосковом фокусирующем диоде с магнитной самоизоляцией. При работе ДФЛ на ионный диод энергия, запасаемая в паразитной индуктивности диодного узла, не превышает 150 Дж (12% энергии, поступающей из ДФЛ в нагрузку), она полностью поступает в нагрузку в течение генерации МИП.

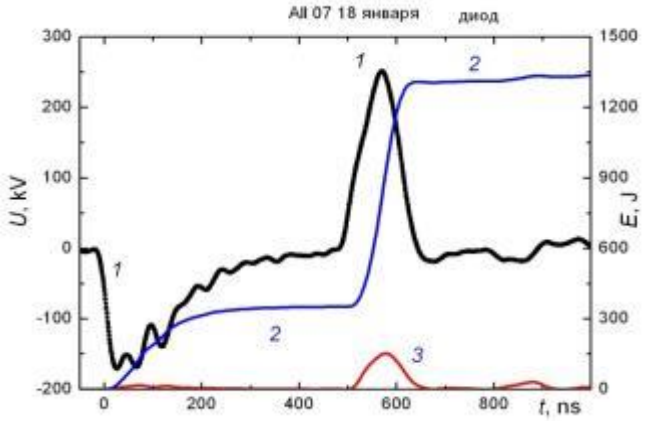


Рис.1. Осциллограмма напряжения на выходе ДФЛ (1) и изменение энергии, поступающей из ДФЛ в нагрузку (2) и энергии, запасаемой в индуктивности диодного узла (3) ускорителя при работе на диод.

Потери энергии в основном разряднике можно рассчитать по соотношению:

$$E_{tr} = \int I_{tr}^2 \cdot R_{tr} dt$$

где I_{tr} – ток в разряднике, R_{tr} – сопротивление разрядного канала.

Сопротивление разрядного канала основного разрядника можно рассчитать по соотношению Ромпе-Вайцеля [4]:

$$R_{tr} = \frac{d\sqrt{P}}{\sqrt{2a\int I_{tr}^2 dt}}$$

где d – межэлектродное расстояние, см; P – давление газа в разряднике, атм; a – эмпирическая константа Ромпе-Вайцеля, равная 0.8 (атм·см^2)/(В^2·с).

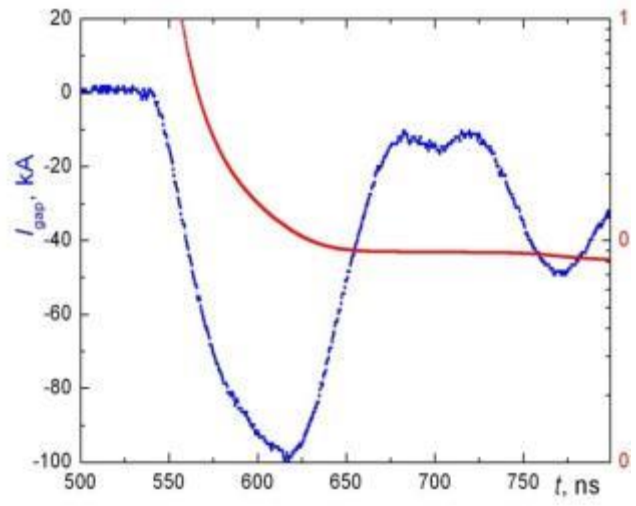


Рис.2. Осциллограмма тока в основном разряднике (1) и изменение сопротивления разрядного канала (2)

Результаты расчета сопротивления разрядного канала основного разрядника в течение генерации МИП показаны на Рис.2. Расчет для данных Рис.2 показал, что потери энергии в основном разряднике в течение генерации МИП составляют 112 Дж при запасенной энергии в ДФЛ 1050-1100 Дж. Потери энергии в предразряднике при этом составили 47 Дж. Получено, что эффективность передачи энергии из ДФЛ в нагрузку (диод или резистивная нагрузка) не зависит от энергозапаса в формирующей линии. При этом при работе на диод 90% энергии, накопленной в ДФЛ, поступает в диод, и 90% этой энергии поступает в диод в течение генерации МИП. Основные потери энергии (9-10%) происходят в разрядниках. Потери энергии в ДФЛ

из-за тока утечки в течение генерации МИП не превышают 1% при удельном сопротивлении воды более 3 МОм·см.

Выполненные исследования показали, что эффективность передачи энергии из первичного емкостного накопителя (ГИН) ускорителя ТЕМП-4М в двойную формирующую линию составляет 40-50%. В то же время 85-90% энергии, накопленной в ДФЛ, поступает в диод, что обусловлено протеканием волновых процессов при хорошем согласовании генератора наносекундных импульсов напряжения с нагрузкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме.- Новосибирск: Наука, 1984. – 256 с.
2. Пушкарев А.И., Исакова Ю.И., Сазонов Р.В., Холодная Г.Е. Генерация пучков заряженных частиц в диодах со взрывоэмиссионным катодом. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 240 с.
3. Matsuda M., Wang D., Matsumoto T., Namihira T. and Akiyama H. ENERGY TRANSFER EFFICIENCY OF NANO-SECONDS PULSED POWER GENERATOR FOR NONTHERMAL PLASMA PROCESSING // 3rd Euro-Asian Pulsed Power Conference/18th International Conference on High-Power Particle Beams. Abstract Book, Korea Electro-technology Research institute, – Korea, 2010. – 308 p.
4. Weizel W., Rompe R. // Annalen der Physik. – 1947. – V. 436. – Issue 6. – P. 285.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ CVD-ОСАЖДЕНИЯ КАК ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР В ФОРМИРОВАНИИ ПЛЁНОК КОБАЛЬТА С ЗАДАННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Р.Р. Хайруллин, С.И. Доровских

Научный руководитель: доцент, д. ф-м. н. А.В. Панин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090
E-mail: hairullin@list.ru

TEMPERATURE CONDITIONS OF CVD-DEPOSITION AS A DETERMING FACTOR IN THE COBALT FILMS FORMATION WITH PREDETERMINED OPERATIONAL CHARACTERISTICS

R.R. Hairullin, S.I. Dorovskikh
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Panin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev str., 3, 630090
E-mail: hairullin@list.ru

Co films were deposited on Si(100) substrates by chemical vapor deposition (CVD). $Co(N'acN'ac)_2$ was used as a precursor. The sizes of coherent scattering region (CSR) and phase composition of studied Co films were

determined by the X-ray diffraction (XRD) analysis. The chemical composition was identified by the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). As a result of this work the effect of substrate temperature on the texture, sizes of CSR, phase and chemical composition of Co films was revealed. It was found that Co films consist of α-Co and β-Co crystals. Varying the substrate temperature allows to change widely the texture, sizes of CSR and chemical composition of Co films. The cobalt content and the texture degree of Co films are characterized by extreme substrate temperature dependence with a maximum at 320-330 °C. The size of CSR is weakly depends on the substrate temperature in the range of 300-330 °C but it starts to decrease at temperatures over 330 °C.

Введение Тонкие пленки кобальта и многослойные Co / X пленки, где X - другой металл или диэлектрик, являются предметом значительных научных исследований и вызывают большой интерес в связи с возможностью применения в устройствах хранения и записи информации с ультравысокой плотностью данных, а также во всевозможных регистрирующих аппаратах и датчиках [1].

В настоящее время существует множество методов получения металлических пленок, но среди них выделяется метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Данный метод является перспективным для производства, так как позволяет получать пленки высокой чистоты, с высокой однородностью толщины и состава, минимальными повреждениями подложки и высокими скоростями осаждения [2]. Однако существует проблема выбора оптимальных параметров осаждения для получения металлических пленок с заданными эксплуатационными свойствами, которые, в свою очередь, определяются структурой и химическим составом материала. Исходя из этого, целью данной работы является исследование влияния температуры подложки на структурные характеристики, фазовый и элементный составы тонких пленок Co, полученных методом CVD.

Материалы и методика эксперимента В работе исследовали тонкие пленки Co, нанесенные методом CVD на подложки Si (100). В качестве предшественника использовали дииминат кобальта Co(*N'acN'ac*)$_2$. Длительность осаждения всех исследованных образцов составляла 4 часа, в качестве газа-носителя использовали Ar (скорость подачи 1л/ч), а в качестве газа–реактанта - H_2 (скорость подачи 4 л/ч), давление в камере осаждения составляло 1 атмосферу. Температура испарителя была зафиксирована на 130^{0}C, при этом температура подложки варьировалась в пределах от 300 до 340 ^{0}C.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) пленок проведен на дифрактометре DRON-SEIFERT-RM4 (Cu, λ = 1.54051 Å). Элементный состав установлен с помощью спектрометра EDX EX-2300BU. Все измерения проводили в атмосферных условиях при комнатной температуре.

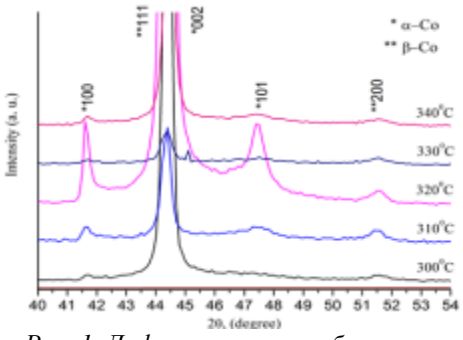


Рис. 1. Дифрактограмма образцов пленок Co, осажденных при различных температурах подложки

Результаты и их обсуждение Согласно данным РСА дифракционная картина для образцов Co, осажденных при температурах подложки $T_{подл}$ = 300–3400C, содержит наиболее интенсивное отражение, расположенное между 2Θ = 44,2–44,7○ (рис.1). Данный дифракционный пик включает в себя отражение от β-Co (111), имеющего ГЦК – решётку, на угле 2Θ = 44,3○, а также отражение от α-Co (002), характеризующегося ГПУ-решёткой, на угле 2Θ = 44,6○.

Кроме того, присутствуют дополнительные пики, соответствующие α-Co (100) (2Θ = 41.7○), α-Co (101)

(2Θ = 47.6○) и β-Co (200) (2Θ = 51.7○) (рис. 1). Интенсивность данных дифракционных пиков определяется температурой подложки. С увеличением температуры подложки от $T_{подл}$ = 300 до $T_{подл}$ = 3200С интенсивность пиков повышается. Однако дальнейший рост температуры подложки до $T_{подл}$ = 330 и 340 °С приводит к постепенному их ослаблению. Стоит отметить, что пленки Co, полученные при температуре подложки $T_{подл}$ = 320 °С, характеризуются ярко выраженной текстурой (максимальная высота дифракционных пиков), что говорит о высокой степени структурной упорядоченности данных пленок.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в исследованных пленках Co представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что размер ОКР пленок слабо зависит от температуры подложки в диапазоне температур от 300 до 3300С. Однако с увеличением температуры до $T_{подл}$ = 340 0С размер ОКР начинает уменьшаться.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что температура подложки влияет на элементный состав пленок Co. Зависимость содержания кобальта в исследованных пленках от температуры их осаждения носит экстремальный характер. Как видно из таблицы 1, наряду с Co в пленках присутствуют атомы углерода, кислорода и азота. Причем, в пленках, осажденных при $T_{подл}$ = 300 °С, содержание Co не превышает 85%. При увеличении температуры подложки до $T_{подл}$ = 330 °С содержание Co увеличивается до 93,5%, однако затем уменьшается до 90,9% при $T_{подл}$ = 340 °С.

Таблица 1. Элементный состав и размер ОКР пленок Co,полученных при различных температурах

$T_{подл}$	Элементный состав	ОКР, нм
300	Co 84,8%; C 14,2%; O 0,1%; N 0,9 %	35
310	Co 86,5%; C 12, 6%; O 0,2%; N 0,7 %	26
320	Co 92,3%; C 7,2%; O 0,5%	33
330	Co 93,5%; C 6,0%; O 0,5%	26
340	Co 90,9%; C 8,8%; O 0,3%	20

Заключение В результате проведенных исследований установлено, что пленки Co, полученные методом химического осаждения из газовой фазы, содержат кристаллы α-Co и β-Co. Варьирование температуры подложки в процессе осаждения позволяет в широких пределах изменять текстуру, размер областей когерентного рассеяния и химический состав пленок Co. Содержание кобальта в пленках и их степень текстурированности характеризуются экстремальной зависимостью от температуры подложки с максимумом при температуре 320-330 °С. Размер областей когерентного рассеяния слабо зависит от температуры подложки в интервале 300-330 °С, но с превышением 330 °С начинает уменьшаться. Таким образом, выбор оптимального сочетания параметров осаждения позволяет получать металлические пленки кобальта с требуемыми свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chioncel M. F, Haycock P. W. Cobalt thin films deposited by photoassisted MOCVD exhibiting inverted magnetic hysteresis // Chemical Vapor Deposition. – 2006. - № 12. – P. 670–678.
2. Chioncel M.F, Nagaraja H. S. Domain structures of MOCVD cobalt thin films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – № 313. – P. 135–141.

СТЕНД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОЛЬГИ

С.Ю. Харченко

Научный руководитель: ассистент кафедры ОФ В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Sergey_23.m.j@mail.ru

STAND FOR TESTING ELECTROCHEMICAL PERMEATION OF HYDROGEN THROUGH METAL FOILS

S.Y. Harchenko

Scientific Supervisor: V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Sergey_23.m.j@mail.ru

This work describes the design, the basic components and principle of working the experimental Stand for Testing Electrochemical Permeation (STEP) of hydrogen through the metal foils. Diffusion coefficient and the time diffusing hydrogen was determined in titanium foils VT1-0 by electrochemical penetration. The impact of surface condition on the permeation time and the diffusion coefficient of hydrogen investigated.

Системы металл-водород являются предметом изучения на протяжении многих лет. Это объясняется тем, что с одной стороны процесс взаимодействия водорода с поверхностью и кристаллической структурой металла представляет собой несомненный интерес в области фундаментальных задач. С другой стороны, стоит целый ряд технических проблем по получению и выделению водорода из газовой смеси, его очистке, синтезу, транспортировке, внедрению в промышленный оборот, а также разработке различных металлических сплавов и защитных покрытий, от проникновения водорода [1]. Используя электрохимическую мембранную методику, возможно исследование процессов диффузии водорода в металлических фольгах в зависимости от состояния поверхности. Данная методика используется для изучения процессов проникновения водорода через тонкие металлические фольги, разделяющие два пространства в электрохимической ячейке, заполненной электролитом, посредством одностороннего наводороживания [2]. В настоящей работе описаны принцип работы, конструкция и основные компоненты разработанной на кафедре общей физики ФТИ ТПУ экспериментальной установки STEP (Stand for Testing Electrochemical Permeation) для исследования водородной проницаемости через металлические фольги. Описание методики проницаемости водорода и проверка достоверности получаемых результатов выполнены на образцах титанового сплава ВТ1-0.

Принцип работы экспериментальной установки STEP состоит в следующем: между двумя электрохимическими отсеками помещается исследуемая металлическая фольга, которая герметично фиксируется относительно ячеек установки. При протекании постоянного тока через электролит происходит выделение ионов водорода на катодной стороне исследуемой металлической фольги в анодном отсеке. Водород, осаждаясь на поверхности, диффундирует через фольгу, и после определенного промежутка времени, выходит с анодной стороны фольги в катодный отсек, где происходит его выделение на катоде. Прохождение ионов водорода через фольгу определяется временем изменения

заряда электрода сравнения в приповерхностной области, а также изменением химического состава приповерхностной области электрода, при взаимодействии его с водородом [3]. Значения коэффициента диффузии водорода в металлических фольгах может быть определено соотношением Бэррера [3]:

$$D = h^2/6t,$$

где h - толщина образца, t - время диффузионного перехода.

Схема экспериментальной установки STEP, позволяющей исследовать водородную проницаемость через металлические фольги методом электрохимического проникновения, представлена на рисунке 1.

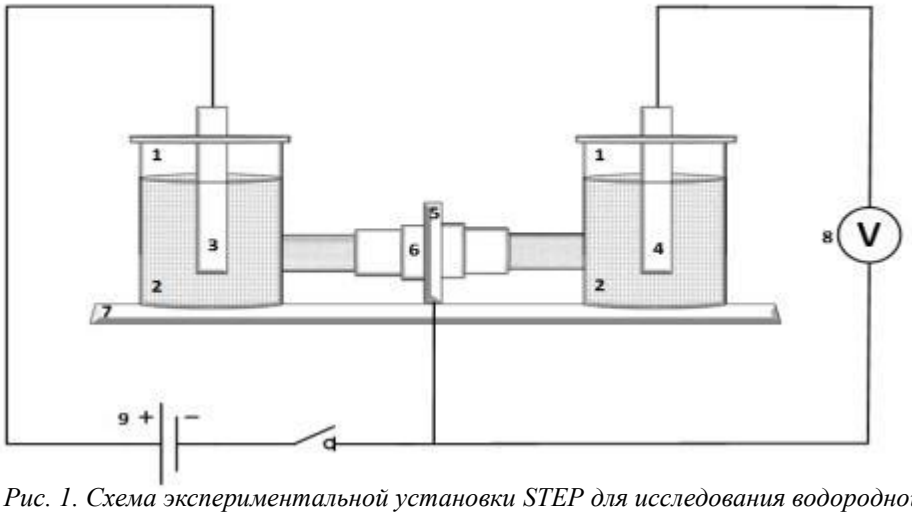


Рис. 1. Схема экспериментальной установки STEP для исследования водородной проницаемости методом электрохимического проникновения: 1 – электрохимический отсек; 2 – электролит; 3 – платиновый электрод-анод; 4 – платиновый электрод сравнения; 5 – металлическая фольга-катод; 6 – держатель образцов; 7 – подставка установки; 8 – вольтметр; 9 – источник тока

Методика проведение экспериментов по исследованию водородной проницаемости через металлическую мембрану методом электрохимического проникновения на сконструированной установке STEP состоит в следующем. Изначально подготавливают специальные образцы – фольги из исследуемого металла, определенного размера 25×25 мм. Поскольку состояние поверхности оказывает существенное влияние на процессы сорбции и диффузии водорода, образцы предварительно подвергают шлифовке. Далее между двумя электрохимическими отсеками помещается исследуемая металлическая мембрана, которая герметично фиксируется относительно двух отсеков при помощи конструкции держателя. Электролитические отсеки заполняются 1М раствором H_2SO_4, куда помещаются платиновые электроды.

Для проверки работоспособности комплекса и достоверности получаемых результатов были исследованы фольги толщиной 100 мкм титанового сплава ВТ1-0 размерами 25 × 25 мм. Электрохимическое проникновение водорода через образцы титанового сплава ВТ1-0 осуществлялось в 1М растворе H_2SO_4, находящегося в обоих отсеках экспериментальной ячейки. Эксперимент проводился при постоянной плотности тока 30 мА/см² в течение 100 минут при комнатной температуре.

На рис. 2 приведена кинетическая характеристика, представляющая собой зависимость электродного потенциала от времени катодной поляризации. Характерной особенностью данной зависимости является резкое возрастание (скачок) катодного потенциала с течением определенного промежутка времени. Данное поведение кривой объясняется потенциометрическим методом анализа, непосредственно с применением уравнения Нернста [4].

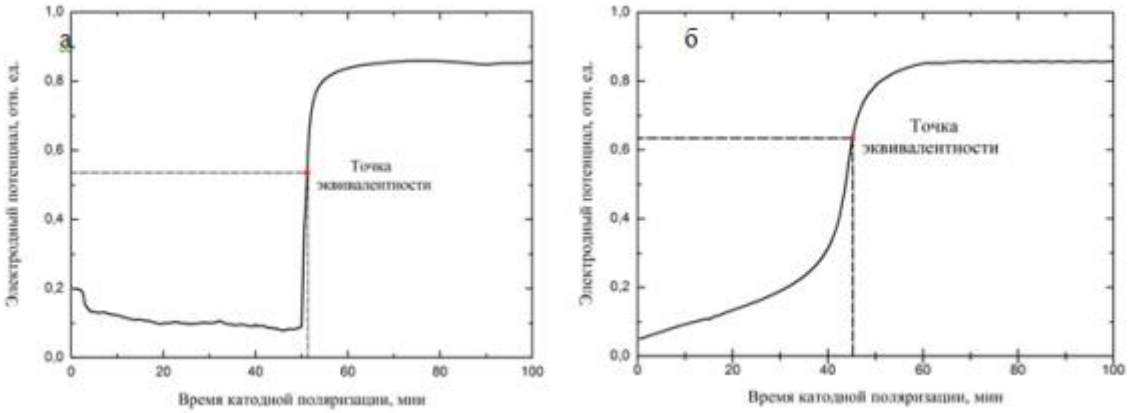


Рис. 2. График зависимости электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги титанового сплава ВТ1-0 толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см² в течение 100 минут: а – до шлифовки; б – после шлифовки

Появление резкого возрастания потенциала обусловлено быстрым изменением концентрации вещества (в частности ионов водорода) на электроде сравнения в катодном отсеке. Это свидетельствует о том, что ионы водорода в данном электрохимическом процессе смогли перейти из анодного отсека и преодолеть фольгу титанового сплава ВТ1-0 толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см², и вступить в реакцию с электродом сравнения в катодном отсеке. Из графиков видно, что время диффузии водорода в фольге до шлифования составляет 52 минуты, что немного больше, чем время диффузии водорода в фольге после шлифования, которое составляет 44 минуты. Используя соотношение Бэррера был определен коэффициент диффузии водорода при комнатной температуре, который составляет $63{,}1\cdot10^{-10}$ см^2/с и $53{,}4\cdot10^{-10}$ см^2/с для фольг до и после шлифования соответственно. Сравнивая время диффузии и коэффициент диффузии водорода в фольгах до и после шлифования, можно сделать вывод, что состояние поверхности играет важную роль на проницаемость водорода.

Принцип работы, конструкция, основные компоненты экспериментальной установки STEP и методика проведения экспериментов по изучению водородной проницаемости методом электрохимического проникновения описаны в работе. Проанализировав зависимость электродного потенциала от времени катодной поляризации определили время диффундирования водорода и коэффициент диффузии в фольге титанового сплава ВТ1-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канило П.М., Костенко К.В. Перспективы становления водородной энергетики и транспорта // Автомобильный транспорт. – 2008 – №. 23 – С. 107–113.

2. Коноров П.П., Родионов Н.В., Яфясов А.М. Использование электрохимической мембранной методики для исследования процессов переноса водорода в германии – М.: Научно-исследовательский институт физики СПбГУ им. В.А. Фока, 2008. – 96 с.

3. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металлов. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.

4. Compton R.G., Laborda E., Ward K.R. Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes, World Scientific Publishing, 2013. – 260 p.

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 ПРИ ТЕРМОВОДОРОДНОМ ЦИКЛИРОВАНИИ

О.В. Хусаева, Ю.С. Бордулев, В.Н. Кудияров
Научный руководитель: ассистент кафедры ОФ Р. С. Лаптев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск,пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Khusaeva852@mail.ru

DEFECT STRUCTURE'S EVOLUTION OF THE TITANIUM ALLOY VT1-0 AFTER THERMOHYDROGEN CYCLING

O.V. Khusaeva, U.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov
Scientific Supervisor: assistant Department of General Physics R.S. Laptev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Khusaeva852@mail.ru

Changes of the defect structure in titanium alloy after thermohydrogen cycling were studied by means positron lifetime spectrometry and Doppler broadening spectrometry.

Титан и его сплавы, обладая такими свойствами как малый вес, высокая удельная прочность, трещиностойкость, коррозионная стойкость, нашли широкое применение в качестве конструкционного материала. При эксплуатации в химической, атомной, нефтегазовой промышленности, а также в авиапромышленности изделия из титановых сплавов подвергаются наводороживанию. Под действием водорода происходят существенные изменения физико-механических свойств титановых сплавов, которые приводят к охрупчиванию и разрушению изделий из них [1, 2], что создает необходимость удалять водород. Наиболее надежным методом экстракции водорода из металлов является высокотемпературный отжиг в вакууме, однако вопрос о влиянии такой обработки (накопление водорода – термический отжиг) на дефектную структуру титановых сплавов остается открытым.

Целью данной работы является исследование эволюции дефектной структуры титанового сплава ВТ1-0 при термоводородном циклировании. В качестве методов исследования были использованы методы электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА), которые обладают высокой чувствительностью для определения концентрации и типа дефектов.

В качестве объекта исследования были использованы прямоугольные плоские образцы титанового сплава ВТ1-0 размерами 20×20×1 мм. Образцы были механически отшлифованы, отполированы и отожжены при температуре 750 °С в течение 60 минут с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в вакууме. Насыщение водородом проводилось методом Сиверста до 0,05 масс.% при температуре 500 °С при давлении 0,66 атм. Отжиг и наводороживание проводились на установке Gas Reaction Controller [3]. После каждой стадии обработки проводились измерения времени жизни позитронов и допплеровского сдвига аннигиляционной линии [4].

На рис. 1 изображена зависимость среднего времени жизни позитронов $\tau_{ср}$ от стадии обработки. Из графика видно, что при наводороживании, а также последующем отжиге значение среднего времени жизни практически не изменяется. Однако при повторном насыщении водородом наблюдается резкий рост значения среднего времени жизни позитронов до 145,5±0,4 пс. Среднее время жизни позитрона характеризует совокупное влияние разных типов дефектов на электронную плотность материала. Более подробную информацию о дефектах после каждой стадии обработки дает многокомпонентное разложение временных спектров. Полученные компоненты и их интенсивности позволяют получить качественную и количественную информацию о типе дефектов и их концентрации. Для анализа были использованы две временные компоненты: короткоживущая компонента τ_1 и долгоживущая компонента τ_2, а также соответствующие им интенсивности I_1 и I_2. Компонента τ_1 связана с аннигиляцией позитронов из делокализованного состояния в решетке металла, а долгоживущая компонента соответствует аннигиляции позитронов из локализованного состояния в окрестности дефектов. В таблице 1 представлены результаты обработки временных спектров. Наводороживание приводит к появлению во временных спектрах долгоживущей компоненты со временем жизни 301,8 пс, данное значение намного больше, чем значение времени жизни позитронов в моновакансиях τ_{vac} = 220 пс и соответствует аннигиляции позитронов, захваченных вакансионными кластерами, состоящих из четырех моновакансий [5]. После второго цикла наводороживания наблюдается значительное увеличение долгоживущей компоненты, ее величина достигает 656,6 пс, что возможно связано с образованием микропор. По сравнению с первым циклом наводороживания интенсивность компоненты не значительно увеличилась

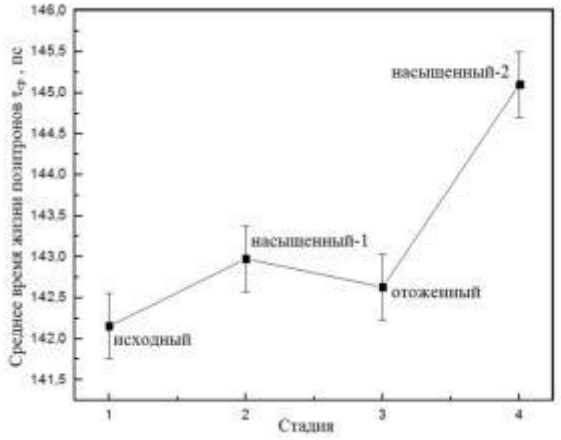


Рис. 1. Зависимость среднего времени жизни позитронов от стадии обработки.

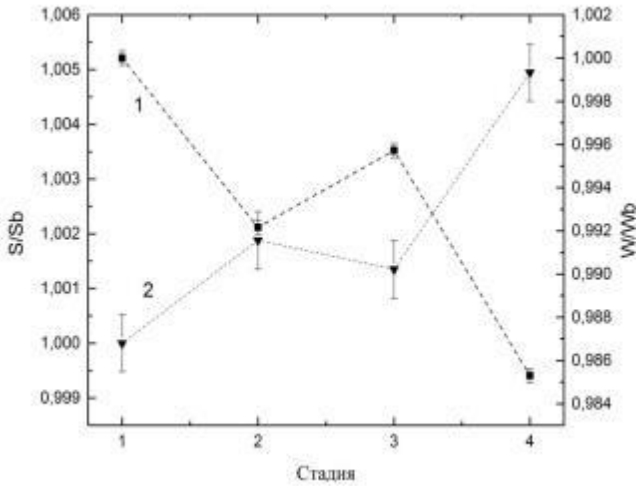


Рис. 2. Зависимости S/S_b и W/W_b параметров формы ДУАЛ от стадии обработки образца. 1- относительный параметр S/S_b; 2-относительный параметр W/W_b

Таблица 1. Значения двухкомпонентного разложения временного распределения

Стадия обработки	Компоненты времени жизни позитронов, пс		Интенсивность компоненты, %
	τ_1	τ_2	I_2
Исходный	142,2	–	–
Насыщенный-1	142,8	301,8	0,10
Отожженный-1	142,6	–	–
Насыщенный-2	144,4	656,6	0,16

В анализе спектров доплеровского уширения анниляционной линии (ДУАЛ) используют параметры формы S и W. Параметр S определяется в области низких энергии и характеризует вероятность аннигиляции позитронов с валентными электронами. W параметр определяется в области высоких энергий и характеризует вероятность аннигиляции позитронов с остовными электронами [6]. На рис. 2 представлены зависимости относительных параметров S/S_b и W/W_b от стадии обработки, где S_b и W_b параметры исходного образца. Из графика видно, что при насыщении образца водородом происходит увеличение параметра S/S_b и понижение W/W_b. Указанные изменения аннигиляционных характеристик обусловлены образованием вакансионных кластеров. После отжига наблюдается снижение параметра S/S_b и увеличение W/W_b, что указывает об уменьшении дефектности образца. На данном этапе видно, что дефектная структура также не вернулась в исходное состояние. Повторное насыщение вызывает значительный рост S/S_b параметра и падение W/W_b параметра, что соответствует резкому увеличению дефектов в образце. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами анализа по спектрометрии средней времени жизни позитронов.

В ходе данной работы было проведено исследование изменения дефектной структуры титанового сплава ВТ1-0 при термоводородном циклировании методами ЭПА. Анализ результатов по спектрометрии средней времени жизни позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии показал, что при насыщении титана водородом до 0,05 масс.%, в образце появляются дефекты: после первого цикла наводороживания образуются вакансионные кластеры, состоящие из четырех моновакансий, после второго – микропоры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов И.П. Методы исследования систем металл-водород. Томск; М.: Энергоатомиздат, 2004. – 269 с.

2. Мукашев К.М., Тронин Б.А. Дефекты водородного происхождения в сплавах тугоплавких металлов и аннигиляция позитронов // Известия ВУЗов. Физика. – 2012 – № 1/3 – С.119–125.

3. Кудияров В. Н. , Лидер А. М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса gas reaction controller LP // Фундаментальные исследования. – 2013 – №. 10–15. – С. 3466–3471.

4. Бордулев Ю. С. , Лаптев Р. С. Спектрометр времени жизни позитронов // Современные техника и технологии: сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 15-19 Апреля 2013. – Томск: ТПУ, 2013 – Т. 1 – С. 131–132.

5. Čížek J., Melikhova O., Barnovská Z., Procházka I. and Islamgaliev R. K. Vacancy clusters in ultra fine grained metals prepared by severe plastic deformation// J. Phys. Conf. Ser. – 2013. – 443.

6. Krause-Rehberg R., and Leipner H. S. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1999. – 397 p.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ НА СОСТОЯНИЕ γ′- ФАЗЫ СУПЕРСПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni-Al-Cr

Е.Л. Никоненко, Е.Е. Цедрик, Н.А. Попова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Н.А. Конева
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: vilatomsk@mail.ru

INFLUENCE OF HIGH-TEMPERATURE CREEP ON THE STATE OF γ ′- PHASE OF THE SUPERALLOY ON BASIS OF Ni-Al-Cr

E.L. Nikonenko, E.E.Tsedrik, N.A. Popova
The scientific adviser: the professor N.A. Koneva
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk
E-mail: vilatomsk@mail.ru

Fine structure and phase composition of the superalloy on Ni-Al-Cr basis are studied by the TEM and SEM methods. A complex morphology of the main phase- γ′ is revealed. It is determined that the high temperature creep results in increasing of a volume part of γ′ - phase cuboids of the mesolevel and decreasing of a volume part of microlevel cuboids.

Успехи современной техники в значительной степени обусловлены созданием и применением металлических материалов, обладающих необходимыми служебными свойствами. Одним из перспективных направлений является создание сплавов, содержащих интерметаллидные фазы. Примером являются суперсплавы на основе смеси γ′- и γ-фаз, в которых γ-фаза представляет собой неупорядоченный ГЦК-твердый раствор на основе, в частности, никеля и алюминия, а γ′- фаза (в этом случае фаза Ni_3Al) - упорядоченную фазу со сверхструктурой $L1_2$. В настоящее время для повышения механических свойств никелевых суперсплавов применяют различные легирующие элементы, в том числе и тугоплавкие элементы. В таких суперсплавах γ′-фаза является основной. По этой причине она во многом ответственна за формирование свойств суперсплава. Так как морфология γ′-фазы может определяющим образом влиять на механические свойства суперсплава, представляется важным детальное изучение структуры различных суперсплавов с применением структурных методов исследования, позволяющих наряду с изучением фазового состава многокомпонентных суперсплавов исследовать детально морфологию γ′-фазы.

В составе исследуемого сплава базовыми элементами были Ni, Al, Cr (их содержание находилось в пределах: Ni- 71 ат.%, Al- 18 ат.%, Cr – 6 ат.%), а также присутствовали Mo (~2 ат.%), W (~1ат.%), Ti (~1,5ат.%), C (~0,3ат.%) и Hf (0,2 ат.%). Сплав исследовался в двух состояниях: 1) исходное, после направленной кристаллизации (НК) и 2) НК + испытания на ползучесть при T = 1100 ^{0}C при нагрузке σ = 100 МПа в течение 10 часов.

В работе использовались следующие методы исследования: растровая электронная микроскопия (РЭМ) и просвечивающая дифракционная электронная микроскопия (ПЭМ).

Установлено, что в сплаве как после НК, так и после ползучести присутствуют две фазы: γ′ и γ (рис.1, табл.). Детально исследована морфология γ′-фазы. Известно [1], что в общем случае в составе суперсплава могут присутствовать кубоиды и квазикубоиды γ′-фазы, которые значительно отличаются размерами. Выделено четыре масштабных уровня γ′-фазы. Они классифицированы по мере уменьшения их размеров как γ'_I (более 30 мкм) - макроуровень, γ'_{II} (около 4 мкм) – мезоуровень, γ'_{III} (100 нм) и γ'_{IV} (50 нм) – наноуровни (рис.1а-в) [1-3]. Согласно классификации [2] в исследуемом сплаве частицы γ′-фазы третьего масштабного уровня (γ'_{III}) не обнаружены, где места их локализации находятся внутри частиц γ′-фазы первого уровня (γ'_I). На рисунке 1а представлено изображение γ'_I – фазы – это однородная структурная составляющая сплава.

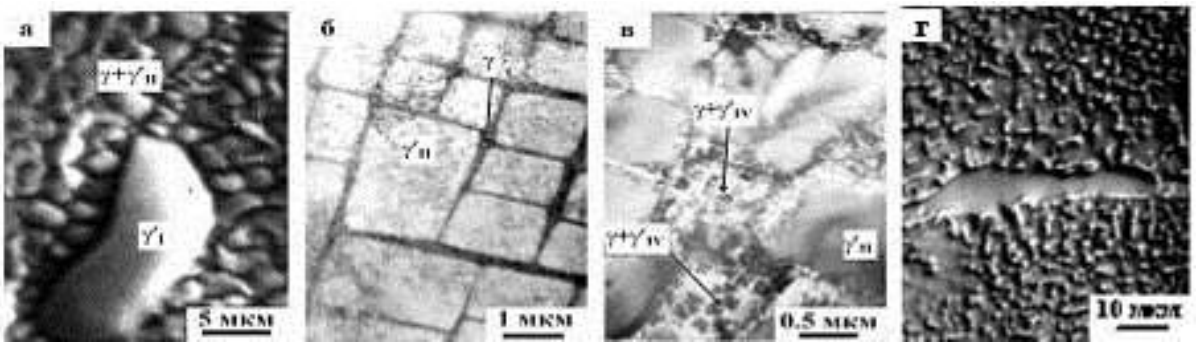


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава: а) обозначены присутствующие фазы (РЭМ); б) двухфазная смесь γ'_{II}-и γ - фаз (ПЭМ); в) смесь γ'_{II} -, γ'_{IV} - и γ - фаз (ПЭМ); г) γ'_I - фаза со сложной межфазной границей между γ'_I и (γ'_{II} +γ) (РЭМ)

Наличие областей γ′-фазы различных масштабных уровней, отличающихся размером и морфологией, дает основания предположить неоднородность структуры частиц γ′-фазы. Это предположение подтверждается значительным перераспределением объемных долей частиц фазы разных размеров в процессе ползучести (таблица).

Таблица 1. Фазовый состав и объемные доли фаз в сплаве

Состояние сплава	Фазовый состав и объемные доли фаз ($\delta_{\gamma'i}$)				
	$\delta_{\gamma'I}$	$\delta_{\gamma'II}$	$\delta_{\gamma'III}$	$\delta_{\gamma'IV}$	δ_{γ}
НК	0.55	0.41	нет	нет	0.04
НК+ползучесть	0.25	0.6	нет	0.12	0.03

Наличие областей γ′-фазы четырех уровней, отличающейся размером и морфологией, заставляет предположить неоднородность структуры внутри частиц γ′-фазы. Это предположение подтверждается значительным перераспределением объемных долей частиц фазы разных размеров и изменением самих размеров в процессе термообработки. Доказательством неоднородности концентрации в γ′ - фазе являются тяжи диффузного типа около основных и сверхструктурных рефлексов, иногда наблюдаемые на микроэлектронограммах. В связи с данными о неоднородности концентрации основных элементов в сплаве была применена специальная методика травления γ′ – фазы с целью выявления неднородности концентрации элементов, которая показала особенности фаз и двухфазных областей. Исследовалась картина поверхности γ′ – фазы первого уровня, обнаружены следующие состояния: 1) идеальная γ′ –фаза (рис.1а); 2) квазикубоиды с диффузионными границами; 3) сложная межфазно-межморфологическая граница между γ'_I и (γ + γ'_{II}) – участками (рис.1б,г). В ходе ползучести проходят процессы распада и перекристаллизации, которые зависят от размера частиц γ′ – фазы. С γ'_I - фазой связаны процессы

объемного распада и поверхностной перекристаллизации, с γ'_{II} – только поверхностной перекристаллизации.

Исследования показали, что наблюдаемые кубоиды γ′-фазы после НК относятся к двум масштабным уровням (γ'_I-фаза первого уровня и γ'_{II} –фаза второго уровня) (рис.1а-в). Идеальная γ'_I-фаза присутствует в состоянии после НК (рис.1а). Далее, при ползучести она начинает распадаться (рис.1г). Процессы распада происходят путем перемещения межфазной границы $\gamma'_I/(\gamma + \gamma'_{II})$ (рис.1г). Это основной процесс распада фазы γ'_I – превращение ее в двухфазную смесь $(\gamma + \gamma'_{II})$. Объемная доля частиц γ'_I уменьшается (табл.). Исследована тонкая структура квазикубоидных частиц γ'_{II}-фазы второго уровня и прослоек γ-фазы между ними. Детальное изучение двухфазной смеси $\gamma'_{II} + \gamma$ показало, что прослойки γ-фазы в этой смеси также имеют сложное строение. Наряду с γ- фазой они содержат мелкие квазикубоиды частицы γ'_{IV}-фазы, имеющие нанометрический размер (рис.1г). То есть, выявлены процессы распада γ′- фазы и γ фазы:1-$\gamma'_I \rightarrow \gamma+\gamma'_{II}$ –процесс смещения сплошной границы γ′- фазы первого уровня диффузионным путем; 2-$\gamma+\gamma'_{II} \rightarrow \gamma'_{II} +(\gamma+\gamma'_{IV})$; 3-$\gamma'_{II} \rightarrow \gamma$.

В процессе ползучести уменьшение объемной доли γ'_I – фазы компенсируется увеличением доли γ'_{II} - фазы. Иными словами, объемная доля γ′ в материале не изменяется. Отметим, что при этом доля γ'_{IV} невелика. Можно констатировать, что состояние γ′ в виде частиц γ'_I термодинамически неустойчиво. Доля γ'_{II} возрастает, что свидетельствует о ее высокой устойчивости.

Диффузионный массоперенос и соответственное выстраивание структуры областей $(\gamma + \gamma'_{II})$ и $(\gamma + \gamma'_{IV})$ (рис1 б,в) дает возможность приблизиться к относительному минимуму внутренней энергии сплава. Неограненные, неоднородные по концентрации, различные по размерам, неправильно выстроенные крупные частицы γ'_I не удовлетворяют этому требованию. Поэтому они испытывают распад различного типа. А именно: 1) $\gamma'_I \rightarrow (\gamma + \gamma'_{II})$; 2) $\gamma'_I \rightarrow (\gamma + \gamma'_{II}) + (\gamma + \gamma'_{IV})$. В результате этого объемная доля γ'_I – фазы в процессе ползучести уменьшается.

Заключение. Для изготовления жаропрочного сплава с высокой устойчивостью к температурным и силовым воздействиям следует избегать высоких содержаний в нем γ′ – фазы в морфологической модификации γ'_I. Частицы γ'_{II}-основная составляющая, которая упрочняет сплав. Упрочняют сплав также частицы наноуровня γ'_{IV}-фазы, они заполняют каналы γ-фазы между кубоидами γ'_{II}. Тем самым эти частицы создают дополнительный механизм упрочнения суперсплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением – М.: Издательский Дом МИСиС, 2008. – 328с.

2. Конева Н.А., Никоненко Е.Л., Попова Н.А. Масштабные эффекты в структуре современных суперсплавов. Роль наночастиц // Изв. РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 8. – С. 1094–1097.

3. Козлов Э.В., Никоненко Е.Л., Конева Н.А., Попова Н.А. Морфология γ′-фазы в сплавах на основе Ni-Al // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – № 3. – С. 44–47.

МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В АЛЬФА–ФАЗЕ ЦИРКОНИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Цзя Ци, Син Синхао, Л.А. Святкин
Научный руководитель: Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 306076088@qq.com

MECHANISMS OF HYDROGEN DIFFUSION IN ALPHA PHASE OF ZIRCONIUM: FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS

Jia Qi, Xing Xinghao, L.A. Svyatkin
Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 306076088@qq.com

The results of first-principle calculations of diffusion barriers for hydrogen atoms in the α-phase of zirconium have been presented. It has been obtained that the transition «tetrahedral – octahedral – tetrahedral interstitial sites» can be considered as main in the mechanism of hydrogen diffusion. It has been shown that lattice relaxation induced by hydrogen saturation influences weakly on the form and height of diffusion barriers.

Использование циркониевые сплавов в качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов в значительной степени ограничено проблемами, связанными с их водородным охрупчиванием [1]. Для решения этих проблем необходимо понимание процессов, происходящих в системе цирконий-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем цирконий-водород является исследование процессов диффузии водорода в цирконии и сплавах на его основе. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов механизмов диффузии водорода в α-фазе твердого раствора $Zr_{16}H$.

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн [2], реализованном в пакете программ FLEUR [3], проводились самосогласованные расчеты полной энергии элементарных ячеек твердого раствора $Zr_{16}H$. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Ернцерхофа (PBE) [4]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1,058 и 0,529 Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях кристаллической решетки α-Zr и между ними.

На рис. 1 показана использованная в расчетах элементарная ячейка, содержавшая 16 атомов Zr и один атом H, что соответствовало концентрации водорода X = H/Zr = 0,0625. Жирными стрелками показаны направления, вдоль которых производилось смещение атома водорода из одного междоузлия в другое.

В работе также исследовано влияние релаксации решетки циркония, обусловленной внедрением водорода, на высоту и форму диффузионных барьеров. Для этого диффузионные барьеры рассчитывались

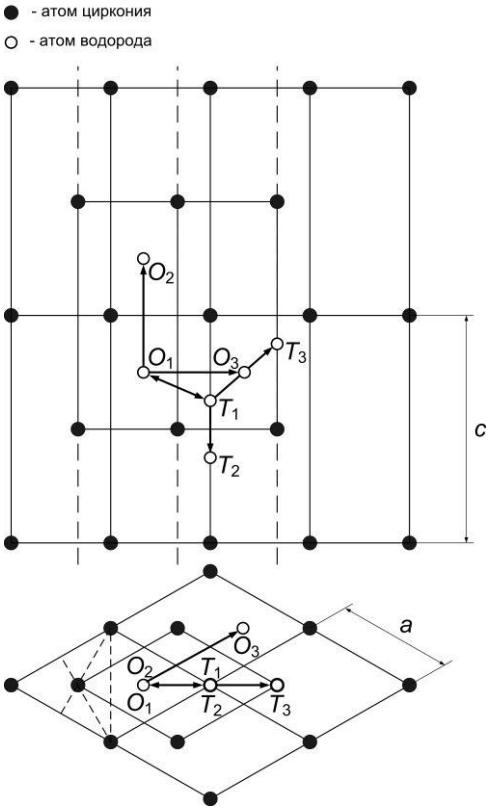


Рис. 1. Расчетная ячейка $Zr_{16}H$. Литерами O и T отмечены октаэдрические и тетраэдрические координации атома водорода, соответственно

по двум следующим схемам. В первой – атомы циркония размещались в узлах идеальной ГПУ решетки. Перемещение атома водорода происходило по сетке точек на отрезке, соединяющем два соседних междоузлия. В каждой рассматриваемой точке рассчитывалась полная энергия системы. Во второй - атомы циркония в расчетной ячейке были сдвинуты из узлов идеальной ГПУ решетки согласно действующим на них силам. Релаксация решетки считалась достигнутой, когда силы, действующие на каждый атом, становились меньше 25 мэВ/Å. Затем на отрезке, соединяющем два соседних междоузлия, определялась положение атома водорода, соответствующее наибольшей полной энергии системы. Далее водород смещался из этого положения согласно действующим на него силам до тех пор, пока их величина не уменьшалась до 25 мэВ/Å. Это положение принималось за седловую точку барьера. В итоге для определения рельефа барьера атом водорода смещался по сетке точек сначала на отрезке, соединяющем исходное междоузлие с седловой точкой, а затем на отрезке, проведенном от седловой точки до конечного междоузлия. В обеих схемах при диффузионном перемещении водорода атомы циркония фиксировались в своих положениях, т.е. считалось, что диффузионный скачок происходит так быстро, что решетка не успевает отреагировать на смещение водорода. Данное приближение соответствует диффузии водорода при средних и высоких температурах.

В таблице 1 приведены параметры идеальной и релаксированной решеток α-фазы твердого раствора $Zr_{16}H$ при различной координации атома водорода. Анализ результатов показал, что релаксация решетки приводит к изменению ее параметров на величину не превышающую 0,2 %.

Таблица 1. Параметры идеальной и релаксированной решеток α-фазы твердого раствора $Zr_{16}H$

Решетка твердого раствора $Zr_{16}H$	Параметры решетки			
	Тетраэдрическая координация		Октаэдрическая координация	
	Текущий расчет	Работа [5]	Текущий расчет	Работа [5]
Идеальная	a = 3,234 Å c = 5,205 Å		a = 3,228 Å c = 5,192 Å	
Релаксированная	a = 3,239 Å c = 5,204 Å	a = 3,246 Å c = 5,232 Å	a = 3,227 Å c = 5,181 Å	a = 3,244 Å c = 5,203 Å

На рис. 2 представлены рельефы диффузионных барьеров, вычисленные как разность полных энергий систем с атомом водорода, смещенным в направлении диффузионного скачка и находящемся в исходном междоузлии. Из рис. 2 можно видеть, что минимальный барьер имеет диффузионный скачок T_1-T_2 (высота барьера составляет 0,263 эВ). Однако, анализ рис. 1 показывает, что этот тип скачка не может быть рассмотрен в качестве основного в механизме миграции водорода в цирконии, поскольку он не позволяет водороду перемещаться по всему объему кристалла. В качестве основного способа миграции

может считаться скачок T_1-O_1 (O_1-T_1), высота барьера которого составляет 0,491 эВ (0,503 эВ). В твердом растворе $Zr_{16}H$ существует также диффузионный скачок, несколько превышающий по высоте барьер T_1-O_1 (высота барьера O_1-O_2 составляет 0,549 эВ). Высоты диффузионных барьеров T_1-T_3 и O_1-O_3 превышают 1,4 эВ. Расчет показал, что система $Zr_{16}H$ с тетраэдрической координацией атома водорода имеет наименьшую полную энергию, поэтому наиболее вероятным механизмом диффузии атома водорода в этой фазе циркония являются скачки «тетрапора – октапора – тетрапора», однако вполне возможны и скачки «тетрапора – тетрапора – октапора – октапора – тетрапора», осуществляемые вдоль гексагональной оси. Из рис. 2 также видно, что локальное искажение решетки, вызванное растворением водорода, по-разному влияет на величину и форму барьера и не изменяет длину диффузионного прыжка. Релаксация решетки приводит к изменению высоты барьера на величину не более 14%.

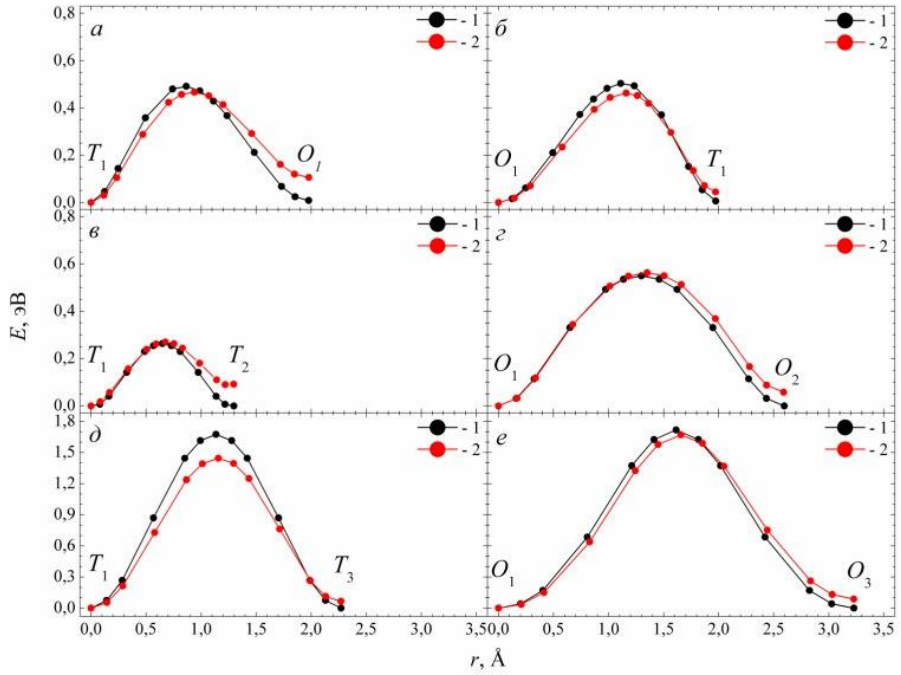


Рис. 2. Рельефы E(r) диффузионных барьеров в идеальной (1) и релаксированной (2) решетке в направлениях: а) T_1-O_1; б) O_1-T_1; в) T_1-T_2; г) O_1-O_2; д) T_1-T_3; е) O_1-O_3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – 2011. – V. 36. – P. 8619–8629.

2. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.

3. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.flapw.de. – 10.02.13.

4. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.

5. Wang F., Gong H.R. First principles study of various Zr-H phases with low H concentrations // International journal of hydrogen energy. – 2012. – V. 37. – P. 12393–12401.

ВЛИЯНИЕ ОСАДКОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АТМОСФЕРНЫХ ПОЛЕЙ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

М.С. Черепнев, П.М. Нагорский, В.С. Яковлева
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., В.С. Яковлева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Институт мониторинга климатических и экологических систем,
Россия, г.Томск, пр.Академический, 10/3, 634055
E-mail: maxcherepnev@gmail.com

IMPACT OF THE PRECIPITATES ON THE CHARACTERISTICS OF ATMOSPHERIC IONIZING RADIATION FIELDS

M.S. Cherepnev, P.M. Nagorsky, V.S. Yakovleva
Scientific Supervisor: associate professor, Phd Yakovleva V.S.
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Institute of Monitoring of Climatic and Ecological System (IMCES) SB RAS,
Russia, Tomsk, Academichesky avenue, 10/3, 634050
E-mail: maxcherepnev@gmail.com

The influence of atmospheric and soil radon on the state and dynamics of atmospheric fields of alpha, beta and gamma radiations. Atmospheric radon (its isotopes and daughter decay products) affects the atmospheric ionizing radiation field and is a source of ‰ariable"component of radiation fields. According to popular belief, soil radionuclides are the source of ‰ermanent"component of the atmospheric radiation fields. Analysis of the modeling results of transport of ionizing radiation, formed by atmospheric radon and soil radionuclides, under radioactive equilibrium in the natural uranium and thorium series, showed that: 1) atmospheric gamma-ray background are formed mainly by soil radionuclides, the contribution of atmospheric radon is, on average, 0.1%; and 2) under certain meteorological conditions the contribution of atmospheric radon in the gamma-ray background can reach 10% only at altitudes of up to 1 m; 3) atmospheric radon noticeable impact on the beta radiation field of surface atmosphere, and the contributions of atmospheric radon and soil radionuclides comparable and their ratio is highly dependent on weather conditions and height above the earth's surface. Calculations are show that the change in humidity, when other factors are being equal of the environment, it gives a considerable contribution to the changing of the dose of gamma and beta radiation, and in the fluxes of gamma and beta radiation. Influence of soil radon to the atmospheric radiation field are discussed in detail in the report.

Экспериментальные и теоретические исследования пространственной и временной динамики атмосферных полей ионизирующих γ-излучений проводятся достаточно длительное время, их актуальность обусловлена многогранностью приложений в различных областях знаний. Хотя радиационный фон приземной атмосферы складывается разными видами ионизирующего излучения (α-, β-, γ- и нейтронное), основное внимание сосредоточено на γ-излучении, что связано с его большой

проникающей способностью, а в силу достаточной изученности процессов взаимодействия с средой и информативностью. Атмосферные поля ионизирующих излучений (ИИ) представляют особый интерес в таких областях, как радиоэкология и радиобиология – для оценок малых (фоновых) доз облучения населения и окружающей среды, а также физика атмосферы – для оценок плотности ионизации приземной атмосферы, они являются отражением, как текущего состояния атмосферы, так и состояния системы «литосфера-атмосфера-ионосфера-космос» в целом.

Согласно устоявшемуся мнению, атмосферный радон (его изотопы и дочерние продукты распада (ДПР)) влияет на атмосферные поля ИИ и представляет собой источник «вариативной» компоненты, а почвенные радионуклиды – источник «постоянной» компоненты атмосферных полей излучений. При этом вклад различных природных источников ИИ в суммарные атмосферные поля никем детально не прорабатывался.

Целью настоящей работы являлось численное исследование вкладов атмосферных и почвенных радионуклидов в суммарные поля ионизирующих излучений, а также анализ наблюдений за измеряемыми параметрами радиационных величин на примере территории г. Томска. В работе особое внимание уделено изотопам радона и ДПР, как источникам «вариативной» компоненты.

Почвенные радионуклиды. Моделирование вертикальных распределений в приземной атмосфере характеристик полей ИИ, создаваемых почвенными радионуклидами, произведено с помощью метода Монте-Карло [1, 2]. Для расчетов использовали глубину грунта высотой 50 см, результаты получали в расчете на единичную удельную активность (УА) каждого радионуклида, затем данные объединяли по группам и пересчитывали на реальную УА. Удельную активность 235 изотопа урана определяли по известному соотношению $УА_{U235}=УА_{U238}/21$. Источник (грунт) и поглощающую среду (воздух) задавали в цилиндрической геометрии.

Почвенные радионуклиды – вариативная компонента атмосферных полей ИИ. Многочисленные наблюдения за динамикой радона (торона) в почвенном воздухе на глубинах до 1 м в экспериментах показали, что его активность может существенно изменяться во времени в зависимости от метеоусловий и состояния атмосферы. При этом, нарушается радиоактивное равновесие между родоначальниками природных рядов ^{238}U, ^{232}Th и продуктами их распада начиная с изотопов радона и следующими далее по цепочке распада радионуклидами. Для оценки влияния почвенного радона на атмосферные поля ИИ проведено исследование степени нарушения радиоактивного равновесия, причиной которого может являться изменение погодных условий и другие факторы.

Атмосферные радионуклиды. Основными дозообразующими атмосферными радионуклидами, в отсутствии радиационных аварий, являются изотопы радона, поступающие из грунта вследствие процессов диффузии и адвекции, а также их продукты распада.

Объемная активность (ОА) атмосферных радионуклидов постоянно варьирует в зависимости от времени. Анализ результатов моделирования пространственного распределения ОА атмосферных радионуклидов (изотопов радона и ДПР) показал, что основными влияющими на величину и форму профиля ОА факторами являются плотность потока радона и торона с поверхности земли, вертикальная составляющая ветра и турбулентность атмосферы. Например, непосредственно у земной поверхности величины P_γ и P_β могут изменяться, в зависимости от погодных условий, на 4–5 порядков величины [1].

Сочетанное влияние почвенных и атмосферных радионуклидов. Сопоставление вкладов

атмосферных и почвенных радионуклидов в суммарный радиационный фон приземной атмосферы показывает, что атмосферные β- и γ-поля формируются, в основном, почвенными радионуклидами. Вклад атмосферного радона (ДПР его изотопов) в условиях «хорошей погоды» слабо зависит от высоты над земной поверхностью и составляет не более 0,05% в γ-фон, и не более 0,3% в β-фон. Вклады атмосферных радионуклидов в суммарный радиационный фон не превышают 0,3%. На высоте 1 м и выше изменения радиационного фона, вызванные динамикой атмосферных ДПР радона и торона, невозможно зарегистрировать, поскольку их вклад существенно меньше «аппаратурного шума». Зарегистрировать повышение до 20% могут только детекторы β-излучения, расположенные на 10 см от земной поверхности. На таких высотах контроль радиационного фона, обычно, не производят.

Влияние влажности. Влияющие на динамику полей ИИ в точке контроля факторы выбирали исходя из их возможного влияния именно на проникающую способность ионизирующих излучений в системе «поверхностный грунт – приземная атмосфера»: влажность грунта и плотность атмосферы. Моделирование вертикального распределения поглощенных доз и плотностей потоков β- и γ-излучений в приземной атмосфере при различных значениях влажности грунта и плотности атмосферы проведено с помощью метода Монте-Карло.

Заключение. Анализ результатов исследования вкладов атмосферных и почвенных радионуклидов в суммарный радиационный фон приземной атмосферы позволил сделать следующие основные выводы:

1) атмосферный радон (его изотопы и ДПР) формирует только атмосферное поле α-излучения, является источником его «вариативной» компоненты, и не оказывает значимого (детектируемого) влияния на атмосферные поля β- и γ-излучений;

2) атмосферные поля β- и γ-излучений формируются, в основном (не менее 99%), почвенными радионуклидами;

3) изменения концентрации почвенного радона и торона в поверхностном слое грунта, вызванные изменением погодных условий, могут приводить к вариациям атмосферного γ-фона до 25%, а β-фона – до 40%. Таким образом, поверхностный грунт является источником «вариативной» компоненты атмосферных полей β- и γ-излучений.

4) расчеты показали, что изменение влажности, при прочих равных факторах окружающей среды, дает ощутимый вклад в изменение как мощности дозы гамма- и бета- излучения, так и потоков гамма- и бета-излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беспалов В.И. Пакет программ ЕРНСА для статистического моделирования поля излучения фотонов и заряженных частиц // Изв. вузов Физика. Приложение. 2000. – № 4. – С. 159–165.

2. Яковлева В.С., Ипполитов И.И., Кабанов М.В, Нагорский П.М., Фирстов П.П., Каратаев В.Д., Вуколов А.В., Смирнов С.В., Паровик Р.И. Скоординированный многофакторный эксперимент по анализу процессов поступления почвенного радона в приземный слой атмосферы // АНРИ. – 2009. – № 4. – С. 55–60.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ПРОЦЕСС РАСПЫЛЕНИЯ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА ПЛАЗМЫ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНИ ТИТАНА

Сунь Чжилэй, М.Е. Конищев, А.А. Пустовалова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф.Пичугин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 1609547236@qq.com

THE STADY OF PARTIAL PRESSURE INFLUENCE ON SPECTRAL COMPOSITION AND SPUTTERING PROCESS OF THE REACTIVE MAGNETRON PLASMA DISCHARGE AT SPUTTERING OF TITANIUM TARGET

S. Zhilei, M.E. Konishchev, A.A. Pustovalova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 1609547236@qq.com

This paper presents the study of the spectral composition of the plasma reactive magnetron discharge and the effect of the concentration of the working gas on the sputtering process. Control of the thin film synthesis was carried out using plasma emission spectrometer AvaSpec 3648. Line identification of optical spectra was realized using NIST database.

Тонкие пленки оксидов и оксинитридов титана являются предметом широких исследований благодаря своим оптическим свойствам, механическим характеристикам и химической стабильности [1]. С учетом того, что свойства структур типа (TiN_xO_y) существенно зависят от соотношения N/O, можно прогнозировать хорошие перспективы их применения при создании новых типов биосовместимых пленок и покрытий [2].

Проблема биосовместимости поверхности медицинских имплантатов является одной из актуальных проблем медицинского материаловедения. Особенно остро она стоит в сосудистой и кардиохирургии, в которой до 10% пациентов после имплантации страдают от повторного стеноза в стенте. Для предотвращения нежелательной реакции организма на имплантат, на их поверхности создаются покрытия, обладающие свойствами гемосовместимости [3].

В настоящее время наиболее перспективным устройством, предназначенным для снижения частоты развития рестеноза принято считать внутрисосудистый эндопротез - стент. Одним из перспективных типов покрытий для коронарных стентов являются комплексные Ti-O-N пленки. Покрытия на основе оксидов и оксинитридов титана на поверхности нержавеющей стали являются биологически активными и способствуют уменьшению тромбоза и осаждению фибриногена [4].

На сегодняшний день имеется целый ряд методов, способных получать покрытия в несколько микрон с высоким уровнем адгезии, шероховатости, а так же высоким значением физико-механических свойств. Однако только метод реактивного магнетронного напыления позволяет контролировать химический

состав получаемого покрытия толщиной до 1мкм.

Состояние поверхности мишени неразрывно связано с параметрами плазмы газового разряда при реактивном магнетронном распылении. В нестационарном состоянии эта связь носит двухсторонний характер. Изменение параметров плазмы влекут за собой изменение состояния поверхности мишени, которое, в свою очередь, влияет на параметры плазмы. Поэтому детальное изучение изменение состояния поверхности мишени можно осуществить с помощью диагностики плазмы газового разряда. Поэтому целью данной работы является исследование спектрального состава плазмы реактивного магнетронного разряда и определение влияния рабочего газа на тип распыления.

В качестве плазмообразующего газа использовался кислород (O_2), азот (N_2) или аргон (Ar). Для получения разряда использовались следующие параметры распыления: материал катода – Ti, рабочее давление в камере - 10^{-1} Па, мощность 1кВт, ток 3 А, скорость натекания газа составляла 5мл в минуту. Соотношение парциального давления газов варьировалось в зависимости от типа распыления.

Контроль процесса синтеза пленок осуществлялся в точке отбора излучения плазмы, расположенной вблизи мишени магнетрона с использованием спектрометра AvaSpec 3648 в режиме реального времени в диапазоне 200−1000 нм с разрешением 1.5 нм и временем записи спектра 800мс. Идентификация линий оптических спектров осуществлялась с помощью баз данных NIST [6].

Идентификация спектральных линий излучения была проведена по обзорным спектрам разряда. Для выделения накладывающихся линий (Ti с N_2 и Ti с O_2) спектры плазмы были получены в различных газовых средах, а так же при различных соотношениях парциального давления рабочих газов.

На рисунке 1 показан типичный спектр при распылении Ti, TiOx и Ti-O-N.

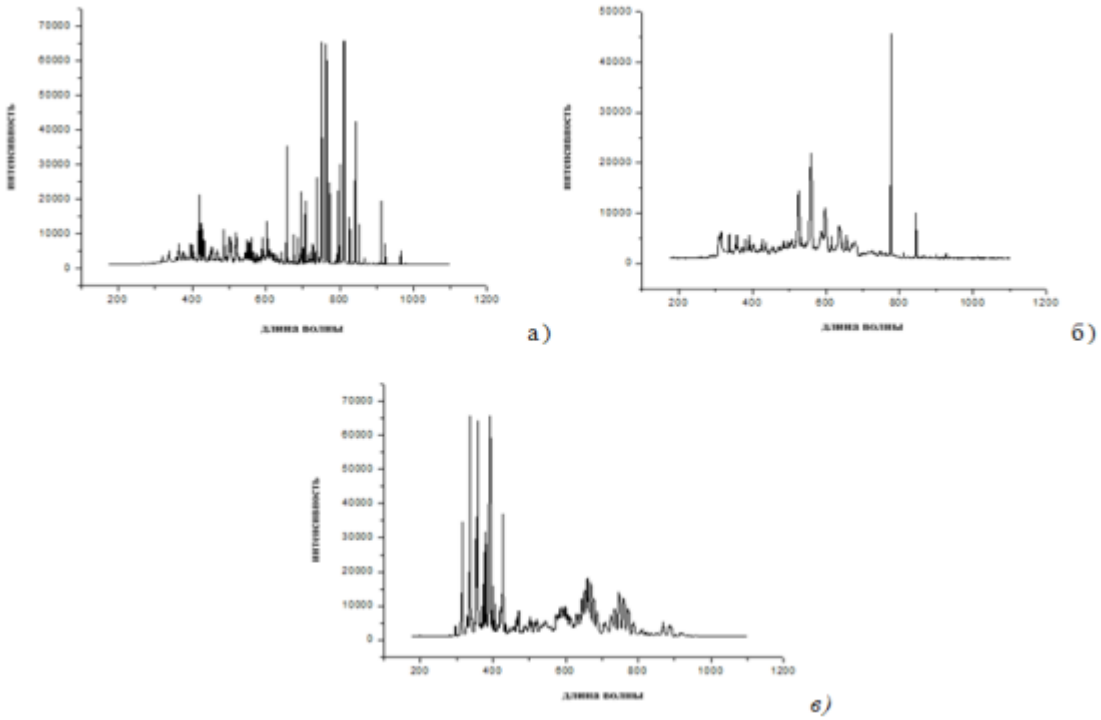


Рисунок 1. Оптические спектры плазмы магнетронного распыления титана в газовой среде Ar (а) , O_2 (б) и N_2 (в)

В спектре плазмы на рисунке 1 присутствуют характерные линии испускания: аргона а) при 750,4, 763,5 и 810,4 нм; кислорода б) при 524, 558, 595, 777 и 848 нм; азота в) при 336,9 и 357,5 нм титана и азота в области 500-600 нм.

Для определения состояния поверхности мишени был изменен режим напыления с чистого металлического до чистого оксидного или нитридного. Для этого варьировался объемный расход газа с шагом 0,18 литра в минуту в случае кислорода и 0,25 литра в минуту в случае азота. На рисунке 2 представлены характерные изменения интенсивности линий от парциального расхода.

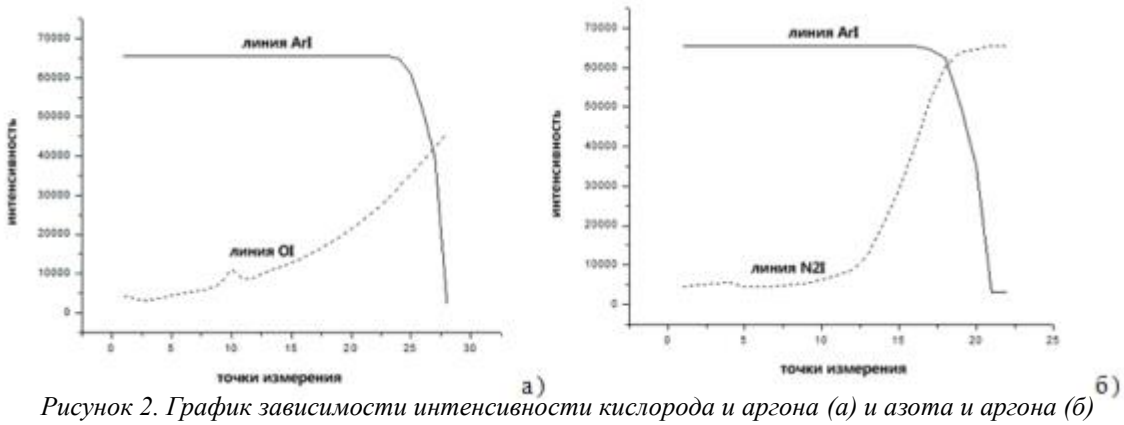


Рисунок 2. График зависимости интенсивности кислорода и аргона (а) и азота и аргона (б) то парциального давления

Как мы видим из рисунка 2, система переходит из металлического режима в оксидный только при значениях кислорода 4,6 литра в минуту, в нитридный при 4,7 литра в минуту.

Высокая скорость распыления мишени, длительный металлический режим в случае использования аргона как рабочего газа приводит к его неэффективному применению при получении реактивных покрытий оксида, нитрида и оксинитрида титана.

В результате исследования состава реактивного разряда плазмы, полученной при распылении мишени титана в атмосфере аргона, кислорода и азота определены характеристические линии. Переход системы из реактивного режима в металлический происходит при значениях аргона более 0,4 литра в минуту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N.// Mater. Sci. Eng., Rep. – 2002. – 36 (5– 6). – P. 143–206.

2. Koerner R.J., Butterworth L.A., Mayer I.V. et.al. // Biomaterials. – 2002. – 23. – P. 2835.

3. Gopinath Mania, Marc D. Feldmanb, Devang Patelb, C. Mauli Agrawal // Biomaterials. – 2007. – 28. – P. 1689–1710.

4. Subramanian B., Muraleedharan C.V., Ananthakumar R., Jayachandran M.// Surface & Coatings Technology . – 2011. – N. 205. – P. 5014–5020.

5. Effects of Added O_2 upon argon emission from an RF discharge. / J. B. Lounsbury // J. Vac. Sci. Technol. - 1969. – V. 6. – P. 836–842.

6. NIST Atomic Spectra Database http://physics.nist.gov/.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАПЛЫВОВ ПРИ ТРЕНИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ МЕДИ

А.В. Чумаевский, Е.А. Алферова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Д.В. Лычагин[1]

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

Юргинский технологический институт Томского политехнического университета,

Россия, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, 652000

FORMATION INFLUX AT FRICTION IN COPPER SINGLE CRYSTALS

A.V. Chumaevskii, E.A. Alferova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. D.V. Lychagin[1]

Tomsk state university of architecture and building ,Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

Yurga Technological Institute, Tomsk Polytechnic University,

Russia, Yurga, Leningradskaya str., 26, 652000

Researches under friction of copper single crystals, the data show that the formation influx in friction depends on the crystallographic orientation of the single crystals.

Введение При трении моно- и поликристаллических тел в нижней части боковой грани образуются наплывы, природа образования которых до настоящего времени не до конца ясна. Аналогичный процесс происходит и при деформации одноосным сжатием и приводит в ряде случаев к образованию деформационных складок [1,2]. Установление характерных особенностей образования наплывов при трении необходимо для выявления методов их устранения на практике, и, при исследовании особенностей деформационного поведения монокристаллических образцов, для определения различий в деформационном поведении монокристаллов с различной кристаллографической ориентацией. В настоящей работе проводились исследования структуры наплывов, сформированных при сухом трении.

Материал и методика Формирование наплывов изучено при трении [110]- и [111]-монокристаллов меди. Возвратно-поступательное трение проводили со скоростью 10 мм/с, трение по схеме «диск-палец» п со скоростью 500 мм/м и нормальной нагрузке 12Н о кварцевому стеклу без смазки на трибометре «TRIBOtechnic». Исследование структуры наплывов проводили на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II LMU.

Результаты и обсуждение При возвратно-поступательном трении исследуемых образцов формируемые наплывы представляют собой монолитные образования, с четко выраженным окислением на поверхности. По внешнему виду наплывов можно установить наличие повышенной температуры при их образовании (рис. 1). Каких либо закономерностей в фрагментации наплывов в данном случае выявлено не было.

При трении по схеме диск-палец с более высокой скоростью скольжения структура наплывов меняется. На рис. 2 представлено РЭМ изображение наплыва на грани *b* (111), образца Mk3. Наплыв отличается от рассмотренных ранее наличием в его строении пластин, направленых от зоны трения вверх. Примечательно, что образование наплыва не имеет какой-либо четкой взаимосвязи с направлением трения, наплыв формируется как в продольном, так и в поперечном по отношению к ней направлению.

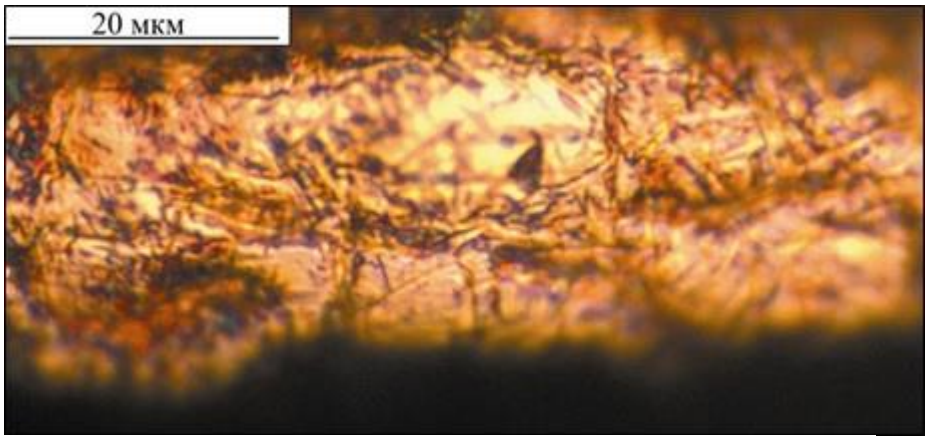


Рис. 1. Снимок наплыва на грани (112) образца М10

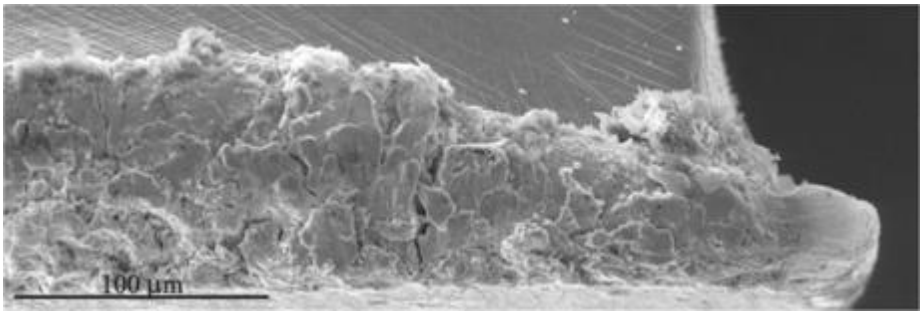


Рис. 2. Наплыв в нижней части [110]-монокристалла

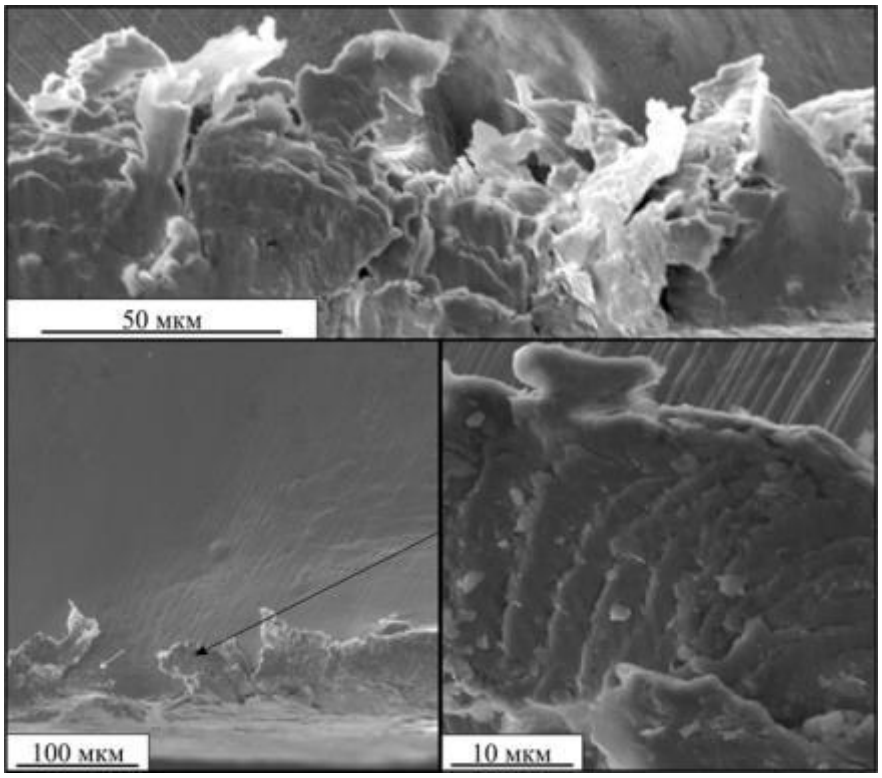


Рис. 3. Наплывы в приторцевой области [111]-монокристаллов

Формируемые наплывы в приторцевой части [111]-образцов имеют структуру, отличную от наплывов при трении [110]-монокристаллов (рис. 3). В данном случае наплыв более дискретен, пластинки, образующие наплыв не имеют такой плотности, как у [110]-образцов. Такое отличие можно связать с тем,

что торцевая плоскость (по которой происходил фрикционный контакт) для [111]-монокристаллов является плоскостью сдвига, и отдельным пластинкам требуются меньшие напряжения, чтобы отделиться от поверхности. Такая особенность приводит к более интенсивному отделению частиц износа и меньшей глубине деформированного слоя. Предположение о роли сдвига по плоскости контакта подтверждается наблюдениями не отделившихся частиц износа в отдельных областях наплыва. Такие частицы (рис. 3, *b*, *c*) состоят из фрагментов, представленых пластинами, постепенно смещенными в процессе фрикционного контакта в результате сдвига по торцевой плоскости.

Проведенные исследования показывают, что образование наплывов в монокристаллах меди с различной кристаллографической ориентацией происходит различным образом, что связано с тем, что плоскость контакта в [111]-монокристаллах является плоскостью сдвига. При возвратно-поступательном трении существенных отличий в структуре наплывов не выявлено, что обусловлено низкими значениями скорости скольжения и невысокой степенью подповерхностной деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лычагин Д.В., Алферова Е.А., Старенченко В.А. Влияние кристаллогеометрической установки на развитие макрополос и неоднородность пластической деформации в [111]-монокристаллах никеля // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т. 13. – № 3. – С. 75–88.
2. Лычагин Д.В., Старенченко В.А., Соловьева Ю.В. Классификация и масштабная иерархия структурных элементов деформации ГЦК-монокристаллов // Физическая мезомеханика 2005. – Т. 8. – № 6. – С. 67–77.

РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА ОТРЕЗКОВ МИКРОПРОВОДА

В.Ю. Шпильной

Научный руководитель: к. ф.-м. н. И.О. Дорофеев
Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: vshpilnoy@list.ru

RESOANCE PROPERTIES SECTIONS OF MICROWIRE

V.Y. Shpilnoi
Scientific Supervisor: PhD . I.O. Dorofeev
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: vshpilnoy@list.ru

The investigation of the possibility of using an open microwave resonator to determine the parameters of vitrified cast microwire segments. The advantages and disadvantages of using an open resonator for study the conductive elements artificial environments.

Среди различных компонентов, используемых при создании искусственных сред можно выделить такой интересный объект, как литой остеклованный микропровод [1, 2].

Некоторые характеристики микропровода зависят от его длины, что делает актуальной задачу измерения параметров не только протяженных участков проводника, но и достаточно коротких. При измерении параметров отрезков микропровода на СВЧ возникают сложности, связанные с его малыми поперечными размерами. Приемлемую чувствительность обеспечивают резонаторные методы. Мы использовали открытый резонатор, который работает на частотах сантиметрового диапазона длин волн и выше, а также обеспечивает свободное размещение измеряемого образца в поле резонансного колебания.

Целью данной работы являлось исследование возможности применения открытого резонатора для определения электрофизических характеристик сверхтонких проводников малой и сравнимой с длиной волны протяженностью.

Измерительный резонатор представлял собой два сферических отражателя диаметром 26 см, радиусом вогнутости 40 см, расположенных на расстоянии 53,4 см. Связь с внешним трактом осуществлялась через узкие щели высотой 0,1 мм и шириной 23 мм, расположенные в центре зеркал. Они были образованы отрезками волноводов размером 23х10 мм, сходящихся по узкой стенке к поверхности отражателей. Данные элементы связи возбуждали в резонаторе колебания, у которых вектор электрического поля был ортогонален щелям. Количество основных мод данного резонатора на участке от 8,2 ГГц до 15,5 ГГц составляло 28, из которых использовалось 14 с нечетным продольным индексом, с пучностью электрического поля в центре между отражателями.

Выбор данного частотного диапазона обусловлен с одной стороны удобством изготовления образцов, с другой – свойствами самого микропровода, с третьей - приемлемыми габаритами открытого резонатора, который должен быть квазиоптического типа.

Для измерения использовалась экспериментальная установка на базе анализатора цепей «Agilent» E8363B центра радиоизмерений Томского государственного университета. Погрешность определения смещения частоты и уширения резонансной кривой не превышала 200 КГц.

Исследуемые образцы изготавливались из литого остеклованного микропровода диаметром жилы 5,6 мкм, общий диаметр, включая стеклянную оболочку, был равен 13,5 мкм. Погонное сопротивление жилы по данным производителя составляло 58 кОм/м, что соответствовало удельной проводимости, равной $7 \cdot 10^5$ См/м. Такой выбор был сделан по результатам исследования микропровода в открытом резонаторе [3] как объект, имеющий наибольшие объемные потери в данном диапазоне частот. Для сравнения также были проведены измерения медного эмалированного провода диаметром 50 мкм, потерями в котором можно пренебречь. Микропровод и медный проводник нарезались отрезками длиной от 5–20 мм с шагом 1 мм. Среди результатов измерений сдвигов резонансных частот и уширений резонансных кривых, обусловленных внесением в резонатор проводников различной длины, выделим характерные области – две нерезонансные, где длина проводника меньше или больше половины длины волны и резонансную, полуволновую.

На рисунке 1 показана частотная зависимость сдвигов резонансной частоты основных нечетных по продольному индексу мод открытого резонатора при внесении в него отрезков медного провода и микропровода длиной 6, 11 и 20 мм.

На низкочастотном участке исследуемого диапазона сдвиги резонансной частоты для медного проводника и микропровода длиной 6 мм достаточно близки. В резонансном случае, которому соответствуют образцы длиной 11 мм, медный проводник гораздо сильнее проявляет резонансные

свойства, чем микропровод. Наконец, для образцов длиной больше половины длины волны при отходе от резонанса значения для сдвигов резонансной частоты резонатора медным проводником и микропроводом остаются заметными, что в данном случае свидетельствует о влиянии активного сопротивления микропровода.

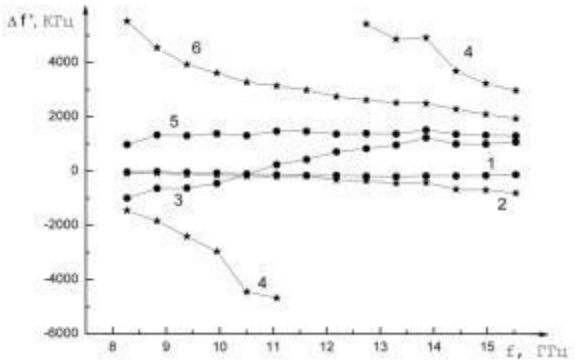


Рис.1. Зависимости сдвигов резонансной частоты открытого резонатора при размещении образцов от частоты. Кривые 1, 3, 5 соответствуют микропроводу, кривые 2, 4, 6 – медному проводнику. Кривые 1, 2 – длина образцов 6 мм, кривые 3, 4–11 мм, кривые 5, 6–20 мм

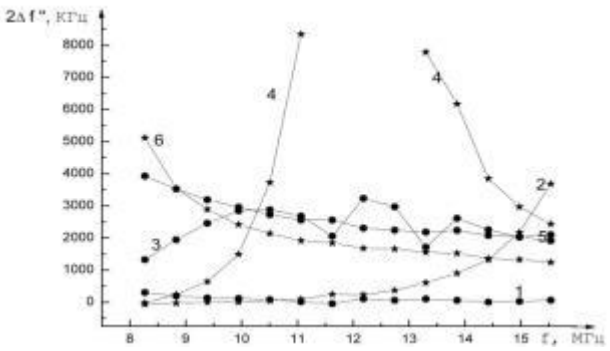


Рис.2. Зависимости уширений резонансной кривой открытого резонатора при размещении образцов от частоты. Кривые 1, 3, 5 соответствуют микропроводу, кривые 2, 4, 6 – медному проводнику. Кривые 1, 2 – длина образцов 8 мм, кривые 3, 4–11 мм, кривые 5, 6–20 мм

На рисунке 2 показаны зависимости уширений резонансной кривой открытого резонатора, обусловленные внесением в него образцов длиной 8 мм, 11 мм и 20 мм.

Из графика видно, что для коротких проводников уширения резонансных кривых малы в низкочастотной области. Это свидетельствует о малости потерь в объеме проводников, так как излучение ими энергии из резонатора еще небольшое. С увеличением частоты интенсивность излучения из резонатора для медного проводника возрастает. Уширение резонансной кривой здесь настолько велико, что измерить параметры резонатора при резонансе проводника достаточно проблематично. В тоже время потери, вносимые микропроводом значительно меньше, его резонансные свойства практически не проявляются. Для самых длинных проводников при удалении от резонанса потери, вносимые медным проводником, спадают гораздо быстрее, что связано с уменьшением излучения им из резонатора. Потери же образца из микропровода здесь больше, так как больше потери в его объеме.

Результаты измерений свидетельствуют, что отрезки микропровода по сравнению с хорошими проводниками практически не обладают резонансными свойствами, что позволяет получать достаточно равномерные характеристики искусственных материалов в широкой полосе частот.

Непосредственно параметры измеряемого образца из измерений в открытом резонаторе можно определить, применив метод возмущения, например в его реализации, основанной на методе возбуждения резонатора заданными токами [4].

Проведенные эксперименты на примере простых проволочных вибраторов показали возможность использования открытого СВЧ резонатора для исследования проводящих элементов искусственных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marin P. Electromagnetic wave absorbing material based on magnetic microwires // IEEE Transactions On Magnetics. – 2008. – V. 44. – №. 11. P. 3934–3937.

2. Баранов С.А. // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. - № 14.– С. 21–23.

3. Дорофеев И.О.// Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 9/2. – С. 30–32.

4. Вайнштейн Л.А. Открытые резонаторы и открытые волноводы. – М.: Советское радио, 1966. – 474 с.

СЕКЦИЯ ХИМИЯ

- химия твердого тела,
- наноматериалы,
- новые материалы,
- физико–химические методы в экологии,
- нефтехимия

СИНТЕЗ БИКОМПОНЕНТНЫХ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ДИБЕНЗТИОФЕНА

А.С. Акимов[1], М.А. Морозов[2]
Научный руководитель: ст. научный сотрудник, к.х.н. Т.А. Федущак[1]
[1]Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Томск, проспект Академический, 4, 634021
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zerobox70@mail.ru

SYNTHESIS OF BICOMPONENT MASSIVE SULPHIDE CATALYSTS AND THEIR ACTIVITY IN THE MODEL REACTION OF DIBENZOTHIOPHENE HYDROGENOLYSIS

A.S. Akimov[1], M.A .Morozov[2]
Supervisor: Researcher, Ph.D. T.A. Feduschak
[1]Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Russia, Tomsk, Academic Avenue, 4, 634021
[2]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina 36, 634050
E-mail: zerobox70@mail.ru

This paper presents preliminary research on the preparation and activity of bicomponent massive sulphide catalysts.

Традиционные катализаторы гидрогенолиза основаны на универсальной Co(Ni)Mo(W)-S композиции, размещенной на носителе. Эта система способна в широких пределах менять свою активность и селективность при изменении способа синтеза, введении различных модификаторов, изменении условий сульфидирования, применении различных носителей и т.д. На основе этой системы созданы сотни промышленных катализаторов гидроочистки. В последние 10 лет интенсивно развиваются технологии процессов гидрокрекинга в slurry-режимах, когда в реакторе смешиваются углеводородные потоки, высокодисперсный массивный катализатор и подается водород. Катализаторами таких процессов являются массивные каталитические системы, т.е. «катализаторы без носителя». Известно, что дезактивация нанесенных катализаторов обусловлена адсорбцией на поверхности катализатора продуктов реакции, и, соответственно, изменением текстуры и уменьшением доли активной поверхности. Для массивных катализаторов указанные сложности нивелированы. Известные в литературе способы синтеза массивных сульфидных катализаторов многостадийны или предполагают использование водных растворов солей–прекурсоров активных компонентов [1, 2].

Целью данной работы являлся твердофазный синтез бикомпонентных массивных систем в одну стадию и исследование их каталитических свойств.

Катализаторы готовили механическим смешиванием компонентов в вертикальной вибрационной мельнице в инертной среде из крупнодисперсного дисульфида молибдена «MoS_2, коммерческий продукт ДМИ-7», порошка кобальта микронного размера «средний размером 70 мкм, ГОСТ 9721-79, марка ПК–1у» в течение 8 часов.

Эксперименты выполнены в реакторе закрытого типа «Autoclave Engineers Bolted Closure», объем 100 мл, при температуре 340 °С, давлении водорода 3,5 МПа, скорости перемешивания 600 об/мин, объеме раствора дибензтиофена 80 мл, его исходная концентрация 500 ppm. Пробы отбирали через промежутки времени в 0,5; 1; 2; 3; 4 и 6 часов. Контроль за изменением концентрации дибензтиофена и продуктов его превращения осуществляли методом УФ-спектроскопии на аналитической длине волны $\lambda_{мак}$=324нм. Анализ компонентного состава органических соединений в пробах проводили с помощью хроматомасс-спектрометрического «ГХ/МС» метода с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific», Германия. Заключение об активности катализаторов и его компонентов осуществляли в соответствии со значениями константы скорости превращения дибензотиофена и содержанием остаточной серы «анализатор серы OXFORD Instruments Lab – X 3500 SCL».

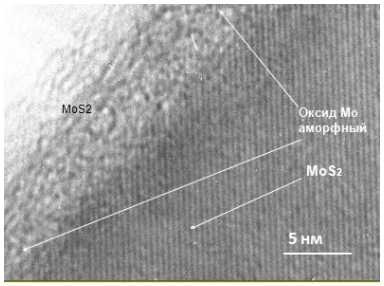


Рис.1. Исходный крупнодисперсный MoS_2

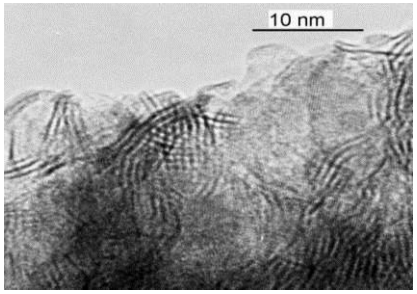


Рис.2. Система MoS_2+Co после 8 ч МА

На рис.1-2 представлены электронные микрофотографии исходного MoS_2 и катализатора на его основе. Как следует из рис.1, исходный дисульфид молибдена характеризуется упорядоченной кристаллической структурой и представляет собой кристаллы микронных размеров. В ходе механического диспергирования системы MoS_2+Co в течении 8,0 часов, происходит фрагментация исходных крупных кристаллов MoS_2 с образованием нанокристаллитов с размером 10-15 нм.

На гистограммах рис.3 и рис.4 приведены значения констант скорости и глубина гидродесульфирования дибензотиофена для бикомпонентных систем с различным соотношением активного компонента и промотора.

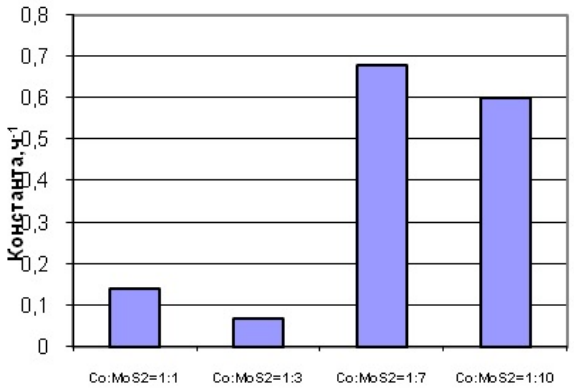


Рис.3. Константы скорости гидрогенолиза для дибензтиофена для разных катализаторов

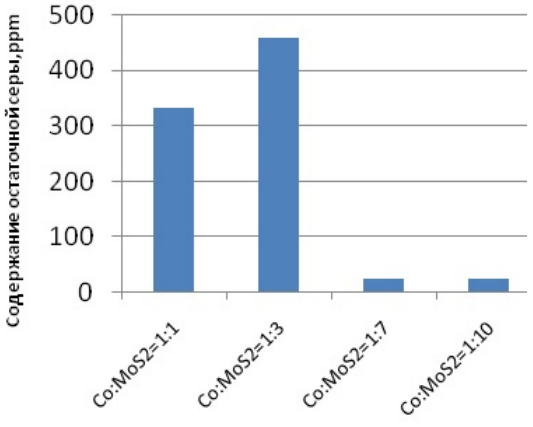


Рис.4. Содержание остаточной серы в модельной реакции для разных катализаторов

Из данных гистограмм «рис.3 и рис.4» следует, что наибольшую активность «которой соответствует меньшее содержание серы и более высокое значение константы скорости» в модельной реакции проявляют каталитические системы состава Co+MoS_2=1:7 и Co+MoS_2=1:10. Значение остаточной серы

для них составляет $S_{ОСТ}$=25 ppm и $S_{ОСТ}$=26 ppm; а константы скорости гидрогенолиза k=0,68 $ч^{-1}$ и k=0,60 $ч^{-1}$ соответственно.

Из литературных источников известно [3], что реакция гидрогенолиза дибензотиофена может происходить двумя путями: через крекинг связи углерод-сера с образованием в качестве основного продукта бифенила, или по гидрирующему маршруту с образованием тетрагидродибензотиофена и циклогексилбензола.

Хромато-масс-спектрометрический анализ состава гидродесульфуризатов показал, что для катализаторов Co+MoS_2=1:7 и Co+MoS_2=1:10, содержание бифенила в продуктах на протяжение 7 часов сохраняется практически на одном уровне и составляет 75-80 % «рис.5 и рис.6». При этом содержание циклогексилбензола возрастает незначительно от 13 до 22 %. Тетрагидродибензотиофен в количестве 13 % обнаружен через 0,5 часа, с дальнейшим понижением его количества до уровня 3 % для катализатора Co+MoS_2=1:7, и в количестве 18 %, с дальнейшим понижением до уровня 5,5 %, для катализатора Co+MoS_2=1:10.



Рис.5. Состав продуктов гидрогенолиза для Co+MoS_2=1:7

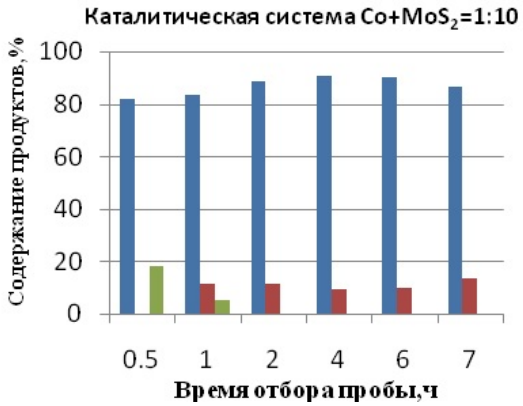


Рис.6. Состав продуктов гидрогенолиза для Co+MoS_2=1:10

Таким образом, впервые показана возможность получения массивных сульфидных бикомпонентных каталитических систем гидрогенолиза твердофазным способом в одну стадию. Катализаторы обладают высокой активностью в модельной реакции гидродесульфирования дибензотиофена, которая отражает химическое поведение наиболее устойчивых сернистых соединений, содержащихся в нативных дизельных фракциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климов О.В. Производство дизельных топлив ЕВРО-5 и катализаторы для этих процессов // Нефтегазовый журнал. – 2013. – № 3. – С. 71–75.

2. Michel V., Tivadar C., Magalie R., Pavel A. HDS and HDN activity of (Ni,Co) Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 400. – P. 82–90.

3. Costa D., Potvin C., Manoli J. New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel // Journal of Molecules Catalysts A: Chemical – 2002. – V. 184. – P.323–333.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРО-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова
Научный руководитель: профессор, доктор хим. наук Г.М. Мокроусов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: chemist_84@mail.ru

STUDY OF PRODUCTS OF PHENOL OXIDATION ON GLASSY CARBON ELECTRODE IN ALKALINE SOLUTIONS BY METHOD OF PHOTOLUMINESCENCE SPECTROSCOPY

K.V. Alekseenko, V.N. Batalova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenin Prospekt, 634050
E-mail: chemist_84@mail.ru

In this research, a new approach is used to identify the products of the electrochemical oxidation of substances on solid electrodes . In order to establish product of phenol electrooxidation on glassy carbon electrode the results of voltammetric method and the photoluminescence spectroscopy have compared. It is proved that in an alkaline solution phenol is in form of phenolate-ion, which adsorbs on the glassy carbon electrode surface and is oxidized to the hydroquinone with transfer two electrons.

Необходимость постоянного контроля чистоты природных и питьевых вод требует разработки новых и усовершенствования ранее предложенных методов определения загрязнителей. Известно, что фенол и его замещенные, относятся к приоритетным загрязнителям водной среды, наиболее распространенным во всем мире. Фенол широко используется в качестве сырья в химической промышленности при производстве пестицидов и пластмасс. В сточных водах содержания фенолов в разнообразных сочетаниях может превышать 10-20 г/л, тогда как предельно допустимая концентрация фенола в воде для питьевого и рыбохозяйственного назначения составляет 1 мкг/л.

Для контроля фенолов в сточных водах чаще всего применяют инструментальные методы, в частности гибридные методы, такие как экстракционно-спектрофотометрические, экстракционно-электрохимические и хроматографические [1]. Среди них вольтамперометрический (ВА) метод имеет впечатляющие преимущества: экспрессность, высокая чувствительность и низкая стоимость. Существующие ВА методики определения фенола осложнены процедурами подготовки (модифицирования) рабочих электродов и добавления в фоновый раствор дополнительных (в основном редких) реактивов. Нами разработана методика ВА определения низких концентраций фенола [2] с использованием широко распространенного, не требующего дополнительной и длительной подготовки к анализу стеклоуглеродного электрода (СУЭ) [3]. В качестве фона оптимальным оказался 0,003 М NaOH. Аналитический сигнал фенола (рис.1) пик при потенциале 0,52 В относительно хлоридсеребряного электрода обусловлен электроокислением адсорбированных молекул фенола. Адсорбция доказана с помощью электронно-микроскопических фотографий поверхности электрода до и после накопления

фенола на нем, полученных с помощью оптического микроскопа «Ломо» «Миклид-6», с объективами ахроматической коррекции (рис.2).

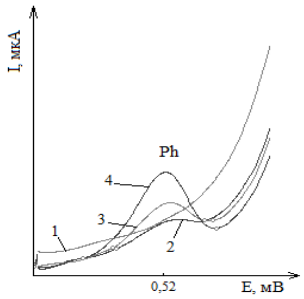


Рис. 1. Вольтамперные кривые на СУЭ: 1-фон 0.003М NaOH*; 2,3,4 – фон+фенол 0,02; 0,04; 0,08 мг/л соответственно*

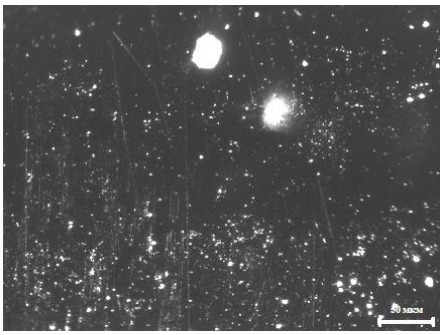
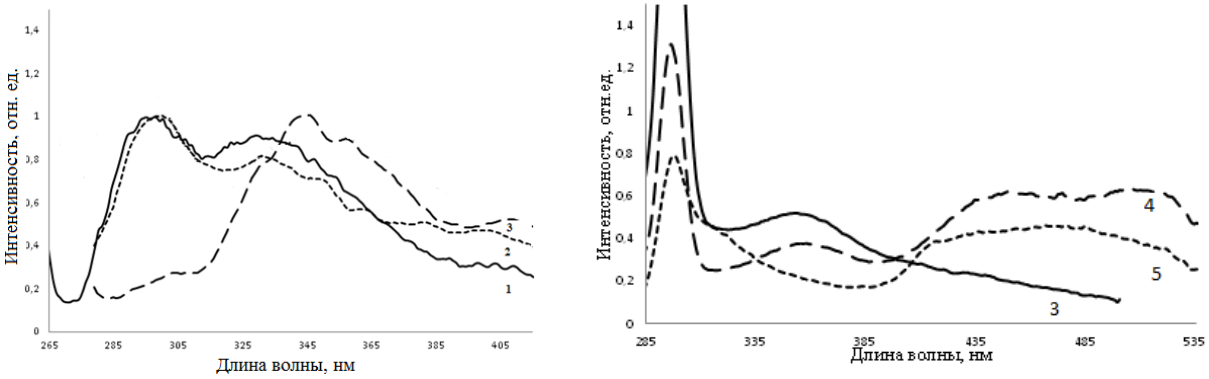


Рис. 2. Фотографии поверхности СУ электрода после стадии накопления фенола из раствора, (крат/числовая апертура 10х/0,25)

Для выяснения природы продуктов электрохимического окисления фенола в щелочном фоне применили спектрально-люминесцентный метод анализа, как один из наиболее чувствительных методов, позволяющий определять органические соединения с концентрацией 10^{-6} М и ниже. Спектры возбуждения флуоресценции сняты на спектрофлуориметре СМ2203 (Томский региональный ЦКП ТГУ) с функцией спектрофотометра. Спектры флуоресценции регистрировались при возбуждении излучением с длинами волн $\lambda_{возб}$=268 нм (максимум длины волны поглощения фенола) и $\lambda_{возб}$=233 нм (возбуждение в высоколежащие электронные состояния). Длина волны регистрации при исследовании спектров возбуждения флуоресценции определялась исходя из спектральной области, в которой излучали исследуемые растворы. Экспериментально исследовали несколько растворов: раствор фенола с концентрацией 2 мг/л в 0,003 М NaOH (кривая *1* рис. 3.а); раствор после анодного растворения накопленного на электроде адсорбированного продукта окисления фенола (кривая *3* рис.3.а, б), а также раствор, в котором прошли все стадии трассы для съемки вольтамперной кривой (кривая *2* рис.3.а). В этом растворе должны присутствовать оставшийся фенол и продукты его окисления. Спектры флуоресценции представлены на рисунке 3.



а *б*

Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов (а – $\lambda_{возб}$=233 нм, б – $\lambda_{возб}$=268 нм): 1 –0,003 М NaOH + 2 мг/л фенола; 2 – раствор, прошедший стадии электронакопления и растворения фенола; 3 – 0,003 М NaOH, в который проводили электрохимическое растворение после накопления; 4 –1 мг/л гидрохинона в 0,003 М NaOH; 5 – 1 мг/л пирокатехина в 0,003 М NaOH

Из рисунка 3а видно, что в модельном растворе *1* присутствуют как сигнал самого фенола при 290-300 нм, так и еще одного вещества при 328 нм. При прохождении всех электрохимических стадий (накопление, растворение, развертка) в процессе съемки ВА сигнала фенола, состав раствора *2* не сильно

меняется, по сравнению с исходным раствором *1*. Из спектра раствора анодного растворения *3* видно, что вещество излучает при длине волны 350 нм. С целью выяснить природу продукта электрохимического превращения фенола, были исследованы спектры флуоресценции чистых веществ – фенола и возможных продуктов его окисления – гидрохинона и пирокатехина, в виде водных растворов с концентрацией всех исследуемых веществ 2 мг/л. При сопоставлении спектра флуоресценции раствора анодного растворения (*3* на рис.3.а, б) со спектрами водных растворов чистых веществ – фенола, пирокатехина и гидрохинона, стало ясно, что образующийся продукт не является нейтральной формой пирокатехина или гидрохинона, что подтвердили дополнительные спектры флуоресценции растворов при возбуждении на длине волны 268 нм. В то же время известно, что в щелочных растворах, помимо нейтральной, образуются и ионные формы фенола, гидрохинона и пирокатехина. В связи с этим, нами получены спектры флуоресценции растворов гидрохинона и пирокатехина в среде 0,003 М NaOH (рис. 3, б). Из сравнения спектров флуоресценции, видно, что полоса излучения продукта электрохимической реакции фенола совпадает с полосой коротковолнового излучения гидрохинона в щелочном растворе, в то время как у пирокатехина такой полосы не наблюдается, а у раствора фенола в щелочи полоса аниона лежит на 10-15 нм короче. В то же время отметим у гидрохинона и пирокатехина в щелочных растворах наличие дополнительных полос излучения в видимой области спектра (440 -510 нм), что говорит об одновременном существовании нескольких форм этих веществ при их растворении в щелочи.

Таким образом, для изучения механизма электропревращения фенола на стеклоуглеродном электроде в щелочном фоне были исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов фенола на разных стадиях протекания электрохимической реакции и растворов возможных продуктов его окисления – гидрохинона и пирокатехина в нейтральной и щелочной среде. Доказано, что продуктом электроокисления фенола является гидрохинон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hakim F. β-Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection // Journal of Chromatography A. – 2005. – V. 1087. – P. 283–288.

2. Алексеенко К.В., Баталова В.Н. Разработка методики измерений фенола методом вольтамперометрии в сточных и нормативно-очищенных сточных водах // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – № 370. – С. 187–189.

3. Й. Пен, Ю. Су, Й. Жао, Б. Ху, Ш. Ху Электрохимическое поведение фенола на стеклоуглеродном электроде, модифицированном композитом ацетиленовая сажа-кислый дигексадецилфосфат, вприсутствии бромида цетилтриметиламмония // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 2. – С. 222–229.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА И КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА СКОРОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

И.А. Алексенко
Научные руководители: доцент, к.х.н. Д.А. Горлушко, ассистент. Н.В. Усольцева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: inna.aleksenko92@mail.ru

INFLUENCE OF CURRENT DENSITY AND SODIUM CHLORIDE CONCENTRATION ON TITANIUM DESTRUCTION SPEED UNDER ALTERNATING CURRENT

I.A. Alexenko
Scientific Supervisors: Doc., PhD. D.A. Gorlushko, asst. N.V. Usoltseva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: inna.aleksenko92@mail.ru

Study "Influence of current density and sodium chloride concentration on titanium destruction speed under alternating current" was made by Tomsk Polytechnic University student Alexenko I.A. under the direction of Gorlushko D.A. and Usoltseva N.V. This paper studies the influence of the electrolyte concentration and current density on titanium electrode destruction speed. Studies were carried out according to standard and original methods. The influence of experimental conditions (the concentration of the electrolyte solution, current density) on the speed of destruction of titanium was carried out during this research work. Sodium chloride with different concentration was used as the electrolyte.

В настоящее время большое значение в современной науке и технике уделяется высокодисперсным порошкам на основе оксидов металлов. Применение их настолько широко, что охватывает практически все отрасли производства, в том числе производство катализаторов, носителей катализаторов, сорбентов, изготовление стекла и керамики, лаков и красок, огнеупоров, наполнителей полимеров и т.д. [1].

Одним из таких материалов, является оксид титана. Данный оксид получают из титана – одного из наиболее распространенных в природе элементов [2].

Существует огромное количество методов получения порошков оксидов металлов, базирующихся на газофазном, плазмохимическом, термическом и других процессах. Развиваются детонационный синтез и электровзрыв. Наиболее хорошо изученными являются методы, основанные на осаждении из растворов солей и последующего гидролиза, позволяющие получать гидратированные оксиды металлов в виде гелей, обладающие высокой дисперсностью и развитой пористой структурой [1].

Оксид титана возможно получать различными методами. Между собой они отличаются различными значениями чистоты полученного вещества, производительности, энергозатратности и т.п. Существует два метода применяемых в промышленности: сернокислый и хлорный. Подавляющее большинство методов получения оксида титана (плазмохимический, золь-гель метод, электровзрыв) на данном этапе разработки являются лабораторными и требуют некоторой адаптации для применения в крупномасштабном производстве.

В последнее время получили развитие новые перспективные направления синтеза нанопорошков оксидов металлов, одним из которых является электрохимический синтез на переменном токе. Основное преимущество данного способа – возможность получения очень чистых гидроксидов и оксидов, а регулирование электрических параметров процесса электролиза позволяет формировать порошки с заданной дисперсностью, что еще более повышает его практическую ценность [1].

Основными параметрами, влияющими на электрохимическое окисление металлов с использованием тока промышленной частоты, являются плотность тока, концентрация и природа электролита, температура [1]. В представленной работе рассмотрено влияние плотности тока и концентрации электролита на скорость электрохимического разрушения титана под действием тока промышленной частоты.

Проводилась серия экспериментов, в ходе которых были определены зависимости скорости электрохимического разрушения от концентрации электролита и плотности тока. Эксперименты проводились при постоянной температуре (95 °С). В качестве электролита выступал хлорид натрия (NaCl). Концентрация электролита варьировалась от 3 до 25 % масс., плотность тока – от 0,5 до 2,5 А/см^2. Скорость разрушения титана определялась по убыли массы электродов весовым методом [3]. Исследования кинетики электрохимического синтеза оксидов олова с использованием переменного тока промышленной частоты проводились согласно методике, изложенной в [4].

Исследования кинетики разрушения титана проводились в интервале плотностей тока от 0,5 до 2,5 А/см^2. Это обусловлено тем, что уже при плотности тока 0,5 А/см^2 электрохимическое окисление многих металлов под действием переменного тока, как показали предыдущие исследования [1], протекает с низкой скоростью, вследствие чего проведение процесса при плотности тока менее 0,5 А/см^2 является нецелесообразным. При плотности тока равной 2,5 А/см^2 наблюдается быстрый разогрев электролита, это требует в ряде случаев интенсивного охлаждения системы во избежание повышения ее температуры до температуры кипения раствора.

С целью определения зависимости скорости разрушения титана под действием переменного тока от концентрации раствора электролита проводились эксперименты, в которых использовались растворы, содержащие от 3 до 25 % мас. хлорида натрия.

По результатам исследования был построен график зависимости скорости разрушения титана от плотности тока при различных концентрациях электролита (рис. 1).

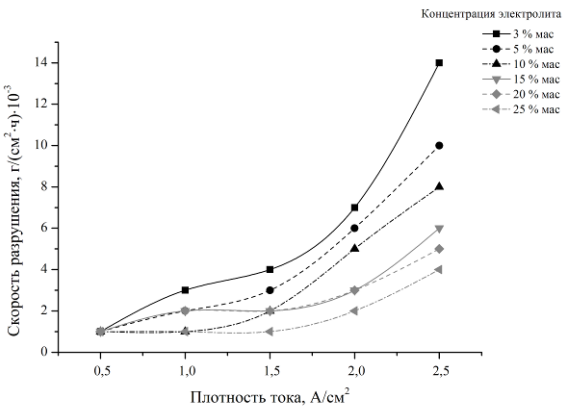


Рис. 1. Зависимость скорости разрушения титана от плотности тока

Установлено, что при прочих равных условиях увеличение плотности тока приводит к увеличению скорости разрушения титана. Полученные однозначные зависимости скорости от плотности тока были ожидаемы, причем не только по тому, что аналогичные зависимости были получены при электрохимическом окислении других металлов под действием переменного тока [1, 5, 6]. Как известно, плотность тока

представляет собой количество электричества, проходящего через единицу поверхности электрода, прямо пропорциональное в соответствии с первым законом Фарадея массе прореагировавшего вещества, в данном случае – массе окисленного титана. Таким образом, увеличение плотности тока приводит к увеличению количества электричества, проходящего через рабочую поверхность электродов, что в свою очередь должно сопровождаться увеличением потери массы.

Также стоит отметить, что при увеличении концентрации раствора электролита от 3 до 25 % мас. скорость разрушения титана уменьшается. Увеличение концентрации сопровождается снижением скорости, которая достигает минимального значения при концентрации раствора электролита равной 25 % мас.

В результате проведенной работы:

1. Показан метод электрохимического окисления на переменном токе для получения оксида титана.
2. Исследована зависимость скорости разрушения титана от плотности тока при различных концентрациях хлорида натрия.
3. Установлено, что с ростом плотности тока наблюдается увеличение скорости разрушения титановых электродов.
4. Показано снижение скорости разрушения титановых электродов с ростом концентрации электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока // 2004 – С. 273.
2. Рябцев А. Д. и др. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава. – 2007. – С. 3–6.
3. Ускоренные методы коррозионных испытаний. // Розенфельд И.Л., Жиганова К.А. – М.: Металлургия. – 1966. – 347 с.
4. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20–23.
5. Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Усольцева Н.В., Бочкарёва В.В. Кинетика процесса электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов олова на переменном токе // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 4 – С. 89–93.
6. Коробочкин В. В., Усольцева Н. В., Горлушко Д. А., Балмашнов М. А. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи // Известия ТПУ. – 2010. – № 3. – С. 13–16.

AN ULTRASONIC TREATMENT OF CRUDE OILS

R.V. Anufriev, G.I. Volkova
Scientific Supervisor: docent, PhD. G.I. Volkova
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634021
E-mail: pat@ipc.tsc.ru, slaymer89@mail.ru

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

Р.В. Ануфриев, Г. И. Волкова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.И. Волкова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021
E-mail: pat@ipc.tsc.ru, slaymer89@mail.ru

Проведена обработка нефтей различного компонентного состава в акустическом высокочастотном поле. Оптимальное время воздействия, приводящее к улучшению структурно-механических характеристик, зависит от состава нефти. Максимальная депрессия вязкости, температуры застывания, увеличение выхода легких фракций достигнуты для образца парафинистой высокосмолистой нефти.

Explored oil reserves in Russia, by some estimates are about 13 billion tons, but the proportion of light oil is not more than 30%, the remaining part 70% is considered as reserves. In the recovery of oil, this ratio is reverse. In addition, the mining in the old fields of Western Siberia begins to fall, and in the new fields of Eastern Siberia, it is more difficult to extract the crude oil and more over the infrastructure should be formed there. The transportation of heavy oils and natural bitumen are quite expensive due to their high viscosity. As for highly paraffinic crude oils, they cause many problems, because they congeal at positive temperatures. The extraction and the transport of these crude oils require new technologies. Now the possibility of using high-and low frequency fields is widely investigated to improve the viscosity-temperature characteristics of hydrocarbons. Therefore, new technologies and devices are developed to operate in the ultrasonic frequency range.

In this study we investigated the effect of ultrasonic treatment on the structural and mechanical properties of crude oils of different composition.

Table 1. Characteristics of crude oils

Crude oil	Viscosity, mPa*s, 9 s^{-1}, 20 °C	T_z, °C	Content, % wt.		
			Oil (including n-HC)	Silica gel resins	Asphaltenes
HPO	227	+18	98,6 (10,1)	1,4	0
HRO	5800	-19	59,0 (1,1)	31,1	9,9
PHRO-1	22	-8,3	77,7 (6,0)	15,5	6,8
PHRO-2	78	-28	81,3 (1,2)	15,4	3,3

HPO – high paraffinic oil, HRO – high resinous oil, PHRO-1 – paraffinic high resinous oil #1, PHRO-2 – paraffinic high resinous oil #2;

Ultrasonic treatment of crude oils was carried out on installation ULTRASONIC TS-4M 1 kW at a frequency of 21.3 kHz, intensity of ultrasound - 10 W/cm^2 (LLC «VIATEH»). The dynamic viscosity of highly paraffinic crude oil (HPO) after sonication gradually increases with the exposure time (Fig. 1). In addition, the pour point increases from 18 to 21 °C. The ultrasound effect on HPO gives positive results. We managed to reduce the effective viscosity by 28%, pour point - 5 °C (Fig. 2). The efficiency of sonication increases as wax content in the crude oil decreases. The viscosity of PVRO-1 after sonication for 4 minutes is reduced twice (Fig. 3). The pour point depression is not so significant.

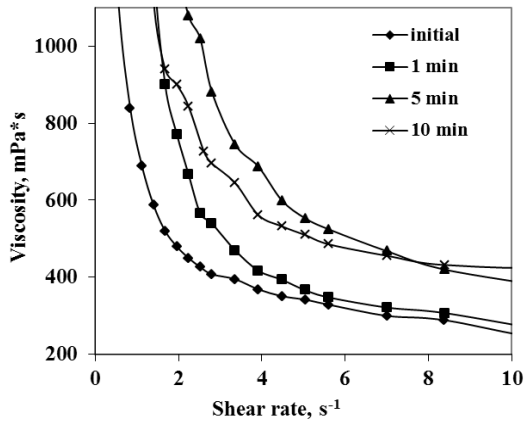


Fig. 1. Effect of time on the dynamic viscosity of HPO after sonication , temperature 20 °C

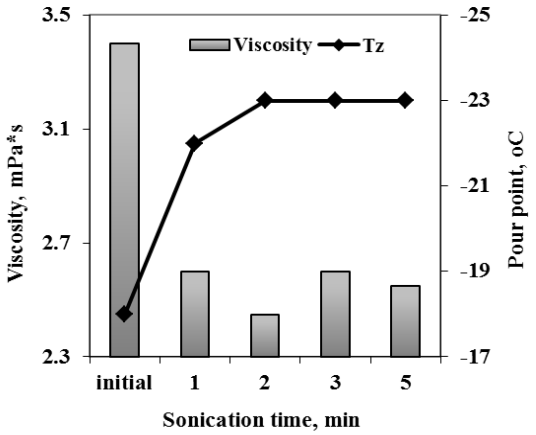
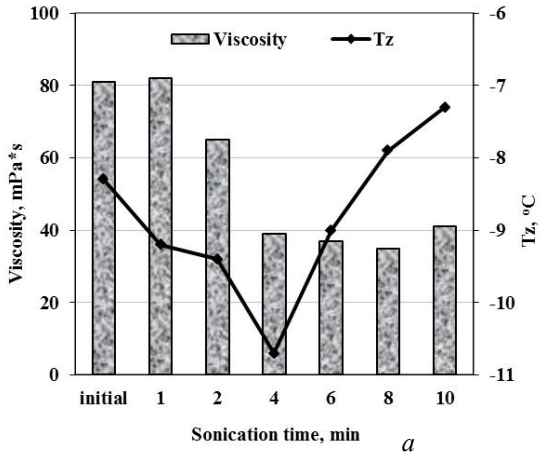
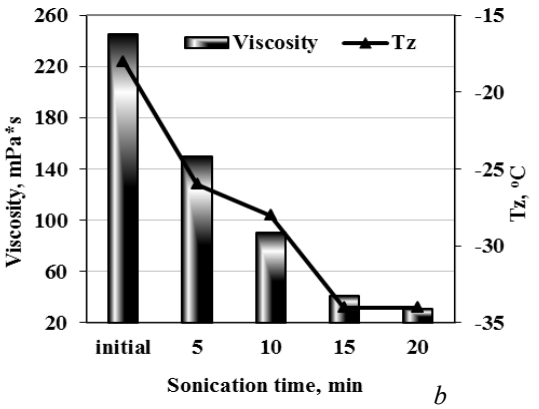


Fig. 2. Effect of time on the viscosity and the pour point of the HRO after sonication (temperature 20 °C)



a



b

Fig. 3. The effect of time on the viscosity and pour point PHRO-1 (a) and PHRO-2 (b) crude oils after sonication

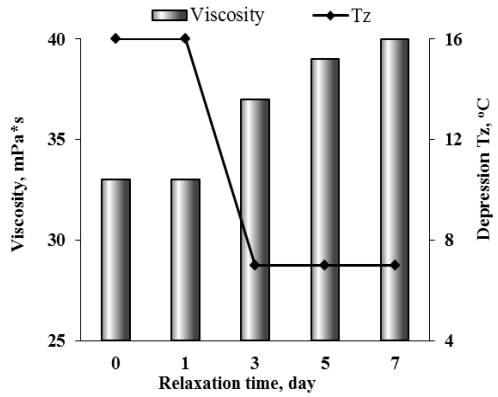


Fig. 4. Relaxation of pour point and the relative viscosity of processed oil

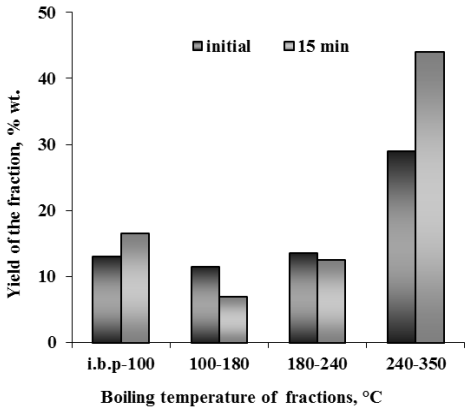


Fig.5. Effect of ultrasonic treatment on the fractional composition of PHRO-2

Waxy crude oil PHRO-2 is turned to be more susceptible to ultrasonic treatment. The depressor effect after sonication is more significantly manifested when temperature of crude oil decreases. The viscosity of the treated oil is reduced at 20 °C 3 times and at 10 °C 6 times. The depression of pour point of the crude oil gradually increases when the treatment time increases and reaches 16 °C after 15 minutes of treatment (Fig. 3b).

The transition of excited petroleum systems after removing ultrasonic load in equilibrium state is carried out in time. The crude oil viscosity and depression of pour point value one day after the sonication practically did not change (Fig. 4). In time, the viscosity and pour point of relaxing crude oil increases. Probably, it happens due

to the formation or the recovery of intermolecular bonds. However, seven days later the viscosity-temperature characteristics of the crude oil did not reach the initial values.

The ultrasonic treatment leads to the change in the fractional composition PHRO-2: boiling point decreases (i.b.p) and the fractional yield boiling up to 350 °C increases (Fig. 5).

Thus, the ultrasound treatment can lead to the significant changes in the properties of crude oils. The efficiency of ultrasound depends on both the composition of crude oil and the exposure time on the oil system.

REFERENCES

1. Oil of Russia: fantastic revenues and horrific problem of data [electronic resource]. – Mode of access: http://www.profi-forex.org/news/entry1008100201.html. – 06.01.2012.
2. Promtov M.A., Avseev A.S. Switching technology and oil refining / / Refining and Petrochemicals. – 2007. – № 6. – P. 22–24.
3. Pliss A.A., Zolotov V.P., Yakimov A.V. Effect of ultrasound on the physicochemical properties of oil / / Interval. – 2007. – № 3. – P.36.
4. Korenbaum V.I. The method for evaluating the influence of acoustic vibrations on the fluidity of gelled media near the wall of the pipeline [electronic resource]. – Mode of access: http://www.freepatent.ru/patents/2439535.html. – 10.01.2012.
5. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Volkov G.I., Prozorova I.V., Yudina N.V. Investigation of the effect of ultrasonic treatment and chemical agents on the rheological properties of viscous oils / / Equipment and technologies for oil and gas industry. – 2010. – № 5. – P. 31–34.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТИЙ-ТИТАНОВЫХ ФЕРРИТОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО И РФА АНАЛИЗОВ

А.Л. Астафьев, Е. Н. Лысенко

Научный руководитель: д.ф-м.н, зам. директора по научной работе ИНК А.П. Суржиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: astafeval@tpu.ru

INVESTIGATION OF THE PHASE COMPOSITION OF LITHIUM-TITANIUM FERRITES USING THE METHODS OF THERMAL AND X-RAY ANALYSIS

A.L. Astafyev, E.N. Lysenko
Scientific Supervisor: Dr. A.P. Surzhikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: astafeval@tpu.ru

In this paper is shown a study of the phase composition in the synthesis of lithium-titanium ferrite composition $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$ using thermo magnetometric method based on gravimetric measurements in a magnetic field. A data of thermo magnetometric analysis were compared with the data of X-ray analysis. The studies showed that the method of the magnetometric analysis best reflects the formation of the magnetic phase in the synthesis of ferrite, and therefore provides a more precise estimate of the phase composition of the synthesis products.

Введение. При получении многокомпонентных магнитных материалов, включая ферриты, большое внимание уделяется получению порошков максимально гомогенизированных на стадии синтеза.

Один из традиционных методов контроля гомогенности состава является метод рентгенофазового анализа (РФА). Однако применительно к литий-замещенным феррошпинелям, РФА анализ в количественном плане и с точки зрения достоверности требует дополнительных уточнений, поскольку данным методом трудно разделять разнообразные шпинельные фазы, образование которых возможно в многокомпонентных системах $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ [1]. Таким образом, осуществить корректное разложение таких отражений практически невозможно. По этой причине для анализа фазовых превращений при синтезе литий-замещенных ферритов возможно применение метода термомагнитометрии ТГ(М)/ДТГ(М), который представляет собой метод термогравиметрического анализа с приложенным на образцы магнитным полем[2]. Возможности метода ТГ(М)/ДТГ(М) продемонстрированы на примерах синтеза литиевого[3] и литий-цинкового феррита [4], но возможность применения магнитометрического метода при исследовании синтеза литий-титановых ферритов широкого состава требует дополнительной проработки.

В настоящей работе с помощью математического моделирования проведена оценка фазового состава продуктов синтеза на примере образования литий-замещённой феррошпинели $Li_{0.6}Fe_{2,2}Ti_{0.2}O_4$.

Методика эксперимента. Исследованные литий-замещенные феррошпинели были изготовлены методом твердофазного синтеза по реакции: $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 + TiO_2 \rightarrow Li_{0,5(1+x)}Fe_{2,5-1,5x}Ti_xO_4 + CO_2$, где x = 0,2.

На этапе твердофазного синтеза образцы были разделены на две группы, одна часть образцов (группа А) обжигалась в течение 480 минут с включением операции помола через каждые 120 минут, вторая (группа Б), после компактирования обжигалась в течение 480 минут без дополнительных операций.

После операции обжига образцы подвергались РФА и ТГ(М)/ДТГ(М) анализам. РФА анализ проводился на дифрактометре *ARL X'TRA*. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных *PDF-4* Международного центра дифракционных данных (ICDD). Термогравиметрический анализ осуществлялся на термическом анализаторе *STA* 449*C Jupiter* фирмы *Netzsch* (Германия), с прикрепленной магнитной сборкой, из двух постоянных магнитов, для осуществления контроля над магнитным состоянием образцов.

Определение фазового состава проводилось с помощью математического моделирования с применением программного обеспечения Peak Separation, разработанного фирмой *Netzsch*.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм для образцов А и Б. При анализе фазового состава образцов в программе *Powder Cell* 2,5 включался дискретный набор фаз литий-титановых ферритов x_{Ti}=0;0,2;0,4;0,6;0,8.

Результаты РФА анализа, представленные в таблице 1, показали, что все наблюдаемые рефлексы принадлежат шпинельной фазе. Идентификация фаз показала существенное различие между образцами разных типов. Для образцов группы А, наблюдается полная гомогенность состава конечного продукта синтеза, в то время как для образцов группы Б основное содержание фазы колеблется в области чистого литиевого феррита.

Иной результат показал термомагнитометрический анализ, представленный на рисунке 2. На кривых ТГ(М) наблюдалось наличие весовых скачков при температурах переходов «ферримагнетик-парамагнетик» для каждой из присутствующих в образце магнитных фаз. Таким образом, количество

пиков на кривых ДТГ(М), являющиеся производными кривых ТГ(М), характеризует количество доминирующих в образце магнитных фаз.

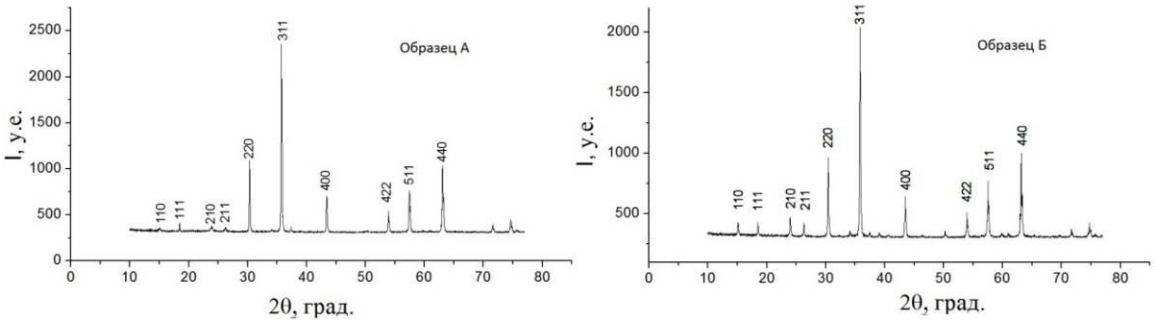


Рис. 1. Дифрактограммы для образцов $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$ синтезированных при различных режимах

Численные значения соответствующие каждому пику, определенному при моделировании, приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, значения концентрации фазы колеблются в диапазоне 0-0,14 %. Однако, у образцов группы А, наблюдается высокое содержание фазы с содержанием титана x_{Ti}=0.14. В тоже время, у образцов группы Б наблюдается высокое содержание чистого литиевого феррита $LiFe_5O_8$.

Таблица 1. Результат РФА анализа

Тип образца	Фазы	Концентрация фазы, %
А	$Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$	100
Б	$Li_{0.9}Fe_{1.3}Ti_{0.8}O_4$	14
	$Li_{0.525}Fe_{2.425}Ti_{0.05}O_4$	86

Таблица 2. Результат математического моделирования

№ пика	Позиция пика, °С	Площадь пика, %	X_{Ti}
Образец А			
1	557,11	46,57	0,14
2	577,44	22,62	0,1
3	622,31	30,8	0,02
Образец Б			
1	619,73	8,5	0,02
2	626,92	22,49	0,01
3	632,13	69	0

Результаты исследований фазового состава литий-титанового феррита показали существенное различие в полученных данных по результатам РФА и термического анализов. Надо отметить, что возможности РФА метода ограничены в связи с невозможностью разделения фаз с близкими параметрами решетки. Наиболее полная картина по фазовому составу наблюдается при термомагнитометрическом анализе. Таким образом, можно говорить о том, что метод термомагнитометрического анализа позволяет более

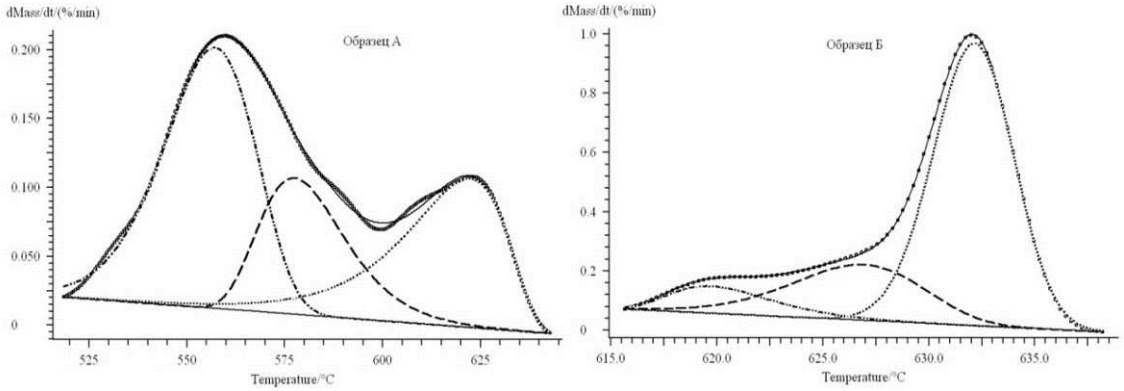


Рис. 2. Результат разложения кривой математическим моделированием: сплошная линия экспериментальная кривая ДТГ(М), пунктир – результат разложения

строго определять температуры магнитных фазовых переходов и тем самым более полно характеризовать фазовый состав образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.

2. Gallagher P.K. Thermomagnetometry. // J. Therm. Anal. Calorim. – 1997. – V. 49. – № 1. C. 33–44.

3. Surzhikov A.P., Pritulov A.M., Lysenko E.N., Sokolovskiy A.N., Vlasov V.A., Vasendina E.A. Calorimetric investigation of radiation-thermal synthesized lithium pentaferrite//J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 101. – № 1. –C. 11–13.

4. Surzhikov A.P., Lysenko E.N., Vasendina E.A. Sokolovskii A.N., Vlasov V.A., Pritulov A.M. Thermogravimetric investigation of the effect of annealing conditions on the soft ferrite phase homogeneity // J. Therm. Anal. Calorim. –2011. – V. 104. – №. 2. – P. 613–617.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛАХ КАК ИНДИКАТОР ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Д.А. Афанасьев[1], Ю.С. Саркисов[2], А.А. Клопотов[2]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ю.С. Саркисов

[1]ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим»,

Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт, д. 2, стр. 270, 634067

[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: a.dmitri.86@gmail.com

PARAMAGNETIC CENTERS IN CEMENT MATERIALS AS AN INDICATOR OF CHANGES IN MECHANICAL PROPERTIES

D.A. Afanasev[1], Yu. S. Sarkisov[2], A.A. Klopotov[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.S. Sarkisov

[1]Research organization «Sibur-Tomskneftechim» LLC, Russia, Tomsk, Kuzovlevski trakt 2, b. 270, 634067

[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, sqr. Solyanaya, 2, 634003

E-mail: a.dmitri.86@gmail.com

Annotation. *The results of studies by electron paramagnetic resonance (EPR) changes in the concentration of paramagnetic centers in the process of hardening cements. Shown that stronger cements characterized by a greater concentration of the paramagnetic centers.*

Введение Бурное развитие современных технологий по созданию материалов с улучшенными или новыми функциональными свойствами сопровождается в последние два десятилетия неослабевающим ростом интереса к спиновой физике и химии в различных материалах (в полупроводниках [1], в цементах

[2, 3] в различных минералах [4].

Применение спиновой химии и физики при изучении процессов, протекающих в строительных системах, к которым относятся в частности цемент, с целью получения экспериментальных данных является необходимым для выяснения природы твердения в вяжущих системах. Выявление и объяснение закономерностей процессов, протекающих в цементных системах, с точки зрения спиновой химии являются возможными, поскольку цементные системы являются парамагнитными [5 - 8]. Это означает, что имеется частица – атомная или молекулярная система, среди спин-орбиталей которой имеется такая (или имеются такие), которая заселена единственным электроном. Подобные парамагнитные системы могут образоваться в ходе различных процессов – получение материала, диспергирование и т.д. [6, 7]. Под общей концентрацией парамагнитных центров (ПЦ) подразумевается количество всех ПЦ присущих исследуемой системе. Для регистрации ПЦ используется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который применим только для исследования веществ, обладающих парамагнитными свойствами.

Цель данной работы представить экспериментальные данные, полученные методом ЭПР при изучении твердения вяжущих цементных материалов.

Материал и методика эксперимента Исследования проводились на ЭПР спектрометре JEOL JES-FA200 трехсантиметрового диапазона с частотой СВЧ – излучения ~ 9,4 ГГц. Развертка магнитного поля 0–500 мТ.

Для расчета количества ПЦ производится анализ формы первой производной линии поглощения ЭПР с последующим интегрированием и расчетом площади под кривой. Для расчета общего содержания ПЦ производится интегрирование по всему диапазону магнитного поля. С целью получения более точных количественных данных, независящих от диэлектрических параметров образца, использовался постоянно находящийся в резонаторе эталон рубинового стержня [7]. Концентрация парамагнитных центров рубина, рассчитывалась по известной концентрации стандартного образца. Затем по рассчитанной концентрации рубина производятся дальнейшие расчеты.

Объектом исследования были выбраны следующие вяжущие материалы: портландцемент М400, высокопрочные цементы М500 и М600. Исследуемый минерал затворяли дистиллированной водой в соотношении вода-цемент равном 0,34. Отвердевание происходило в воздушно-влажных условиях.

Результаты и обсуждение Нами было определено общее количество парамагнитных центров в исследуемых материалах в зависимости от времени твердения. Результаты этих исследований представлены на рис. 2.

Видно, что для всех исследованных цементных марок прослеживается схожая тенденция изменения общей концентрации парамагнитных центров в процессе твердения – в период твердения до 72 часов наблюдается возрастание общей концентрации парамагнитных центров, а после – снижение общей концентрации ПЦ ниже начального уровня. Такая динамика изменения концентрации ПЦ является результатом протекания двух конкурирующих процессов: рекомбинации и образования парамагнитных центров. Также следует отметить, что общая концентрация ПЦ портландцемента М400 примерно на один порядок меньше общей концентрации ПЦ высокопрочных цементов марок М500 и М600.

Были проведены исследования прочности на сжатие по мере твердения исследуемых вяжущих материалов (рис. 3). Можно предположить, что для улучшения прочностных характеристик цемента при прочих равных условиях, нужно создать систему с высоким содержанием парамагнитных центров.

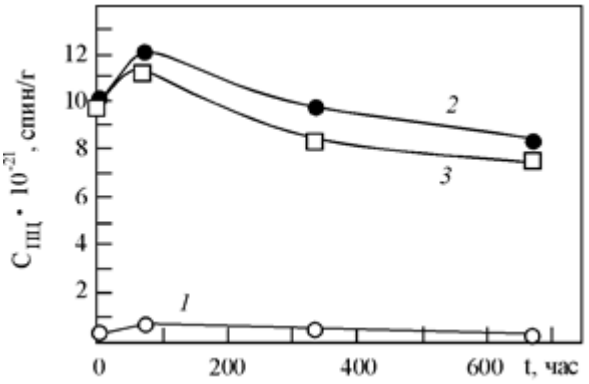


Рис. 2. Зависимость концентрации парамагнитных центров от времени твердения в цементах: 1 – М400; 2 – М500; 3 – М600. Значения при t=0 получены на сухих цементных смесях

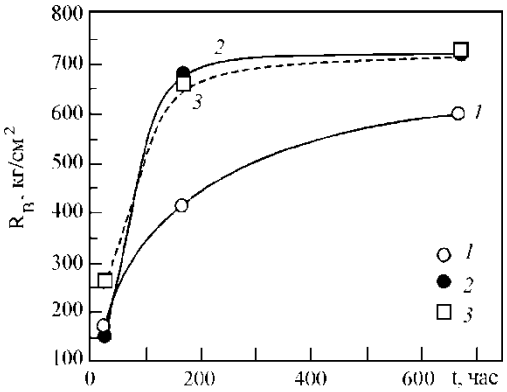


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие от времени твердения в цементах: 1 – М400; 2 – М500; 3 – М600

Рассмотрение тенденций процессов, протекающих в цементной системе, с позиций спиновых взаимодействий, позволяет констатировать, что твердение цемента и иных подобных вяжущих происходит за счет участия в них парамагнитных центров с образованием новых фазовых состояний, которые приводят к упрочнению цементного раствора и образованию цементного камня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивченко Е.Л.Спиновая физика в полупроводниковых наносистемах//УФН. – 2012. Т.182, №8, С.869–876.

2. Афанасьев Д.А., Цыро Л.В., Унгер А.Ф., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Спиновые аспекты в природе процессов твердения цемента // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 82–85.

3. Афанасьев Д.А., Цыро Л.В., Саркисов Ю.С., Унгер Ф.Г., Киселев С.А., Унгер А.Ф Спиновая химия цементных систем // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 5. – С. 247–260.

4. Вяткин С.В., Бакшеев И.А., Марущенко Л.И. Ti-парамагнитные центры в кварце как индикатор медно-порфирового орудинения Научная конференция «Ломоносовские чтения». Секция Геологии. М.:МГУ, – 2013. (http://geo.web.ru/conf).

5. Lapcik L., Simek Z. Electron paramagnetic resonance study of dry cements // Cement and Concrete Research. – 1996. – V. 26. – № 2. – P. 237–242.

6. Цыро Л.В., Афанасьев Д.А., Унгер А.Ф., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. Возможности метода электронного спинового резонанса в изучении природы объектов различного происхождения // Перспективные материалы. – 2010. – № 3. – С. 91–96.

7. Пул Ч. Техника ЭПР – спектроскопии. – М.: Мир, 1970. – 557 с.

АЗОТОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

А.М. Аюрова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Н. Герасимова

Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

NITROGEN-ORGANIC BASES OF HIGHLY PARAFFINIC CRUDE

A.M. Ayurova

Scientific Supervisor: associate professor, Dr. N.N. Gerasimova

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Academichesky av., 4, 634021

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

The low-molecular nitrogen organic bases of highly paraffinic crude oils from the Volga region and Germany are investigated. It is found that relative content in structures with the developed alkyl substitution and those polycyclic aromatic increases in low-molecular base compounds of oils with increasing in content of their high-molecular paraffinic hydrocarbons. The qualitative composition of the individual types of compounds is characterized by the same set of structures.

Для решения задач фундаментального и прикладного значения, связанных с образованием и превращением нефти в условиях осадочной толщи, усовершенствованием способов добычи и переработки углеводородного сырья необходима детальная информация обо всех нефтяных компонентах, включая гетероатомные соединения. Особое место среди них занимают низкомолекулярные азоторганические основания (АО), являющиеся термически и химически стабильными соединениями. В связи с этим они могут использоваться, наряду с другими нефтяными компонентами, при изучении процессов формирования нефтяных залежей [1]. Исследование состава низкомолекулярных АО, выявление закономерностей их распределения в нефтях различного качества имеют большое значение для обоснования рациональных путей их переработки.

В последние годы в балансе запасов нефтяного сырья возросла доля нефтей, обогащенных высокомолекулярными парафиновыми углеводородами. К настоящему времени имеется достаточно много информации о парафиновых углеводородах в высокопарафинистых нефтях [2] и практически нет данных о характере распределения в таких нефтях низкомолекулярных АО.

Целью данной работы являлось исследование состава и распределения низкомолекулярных АО в высокопарафинистых нефтях.

Таблица 1. Характеристика нефтей

Нефти месторождений	Образцы	Содержание, % мас.				
		П	САВ	$S_{общ.}$	$N_{общ.}$	$N_{осн.}$
Эмлиххайм	1	10,0	26,9	0,93	0,18	0,05
Мамуринское	2	20,9	25,5	0,23	0,26	0,08

Анализировали две нефти различных регионов: образец 1 (месторождение Эмлиххайм, Германия) и образец 2 (месторождение Мамуринское, Россия, Поволжье). Образцы существенно различаются по содержанию твердых парафинов (П), серы ($S_{общ.}$) и близки по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) (таблица 1). При этом наблюдаются заметные отличия в распределении в них общего ($N_{общ.}$) и основного ($N_{осн.}$) азота.

Количество низкомолекулярных АО, выделенных методом экстракции уксуснокислым раствором

серной кислоты, для образцов практически одинаково. При этом, доля $N_{осн.}$ нефтей, перешедшего в экстракты, для нефти с более высоким содержанием твердых парафинов ниже, чем для нефти с более низким их содержанием (таблица 2).

Таблица 2. Характеристика азоторганических оснований

Образцы	Выход концентрата АО, % мас.	Содержание в концентрате, %			
		$N_{общ.}$	$N_{осн.}$	$N_{осн.}$, относительно нефти	$S_{общ.}$
1	0,07	2,68	2,68	3,8	3,36
2	0,06	3,47	3,44	2,5	2,37

Экстрагируемые основания, по данным ИК спектроскопии, представлены производными пиридина, часть из которых содержит в структуре карбоксильную группу или, как следует из данных таблицы 2, - атом серы.

При хроматографическом фракционировании экстрактов на оксиде кремния, модифицированном NaOH, получены фракции: Ф-1, наименее полярные, не содержащие в своем составе азотсодержащих кислот, и Ф-2, в которые элюируются полярные N,O − соединения (таблица 3). Наибольшим выходом Ф-1 характеризуется образец 2, а наименьшим – образец 1. Это свидетельствует о том, что в составе низкомолекулярных АО нефти с более высоким содержанием высокомолекулярных парафиновых углеводородов выше доля структур с развитым алкильным замещением.

Таблица 3. Результаты разделения оснований на SiO_2 / NaOH

Фракции	ε^0_{AB}	Выход, % отн.	
		Образцы	
		1	2
Ф-1	0,20	50,0	93,3
Ф-2	0,60	50,0	6,7

С использованием методов масс- (МС) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) изучен состав соединений фракций Ф-1. По данным МС среди оснований обеих нефтей присутствуют одинаковые наборы соединений с общими эмпирическими формулами $C_nH_{2n-z}N$ и $C_nH_{2n-z}NS$, где z – степень водородной ненасыщенности (таблица 4). Они представлены алкил-, нафтено- и бензопроизводными пиридина, бензотиазола и тиофенохинолина. Доминируют азаарены, среди которых повышено содержание хинолинов и бензохинолинов.

Таблица 4. Структурно-групповой состав оснований

Соединения	Z	Содержание, % относительно суммы идентифицированных соединений	
		Образцы	
		1	2
$C_nH_{2n-z}N$		62	64
Пиридины	9 – 13	11	9
Хинолины	11 – 19	14	17
Бензохинолины	17 – 23	12	13
Дибензохинолины	23 – 29	8	9
Азапирены	21 – 25	9	10
Бензоазапирены	27 – 31	8	6
$C_nH_{2n-z}NS$		38	36
Бензотиазолы	9 – 15	12	10
Тиофенохинолины	15 – 19	11	12
Бензотиофенохинолины	21 – 27	10	9
Дибензотиофенохинолины	27 – 33	5	5

Методом ХМС в составе хинолинов и бензохинолинов идентифицированы алкилзамещенные структуры, содержащие в заместителях ароматического ядра 2 – 8 и 1 – 6 атомов углерода, соответственно. При этом в образце 2 с большим содержанием высокомолекулярных парафиновых

углеводородов повышена доля трициклических структур (85% отн.), а в образце 1 с меньшим содержанием высокомолекулярных парафиновых углеводородов – бициклических структур (63 % отн.). Кроме того, максимумы распределения алкилхинолинов в образце 2 приходятся на более акилированные структуры (C_6–C_7), чем в образце 1 – (C_4–C_6). Максимумы распределения алкилбензохинолинов в обеих нефтях приходятся на гомологи C_2 – C_3. Среди алкилхинолинов образцов идентифицированы 3- и 8-этилдиметилхинолины (m/z 185), 8-этилтриметил-, 2-этилтриметилхинолины и 2,4-диметил-8-изопропилхинолин (m/z 199), 2,3,4-триметил-8-изопропилхинолин (m/z 213), 8-изопропилтетраметилхинолин (m/z 227), среди алкилбензохинолинов – 2-метил- (m/z 193), 2,3-диметил-, 2,4-диметил-(m/z 207) и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолины (m/z 221).

Таким образом, показано, что с ростом содержания в нефтях высокомолекулярных парафиновых углеводородов в составе их низкомолекулярных основных соединений увеличивается относительное содержание структур с развитым алкильным замещением и полициклоароматических структур. Качественный состав отдельных типов соединений характеризуется одинаковыми наборами структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимова Н.Н. О распределении низкомолекулярных азоторганических оснований в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири // Химия нефти и газа: Труды VI Междунар. Конференции. – Томск,2006. – С. 58–61.
2. Ганеева Ю.М., Фосс Т.Р., Юсупова Т.Н., Романов А.Г. Распределение высокомолекулярных н-алканов в парафинистых нефтях и асфальтосмолопарафиновых отложениях // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50 – № 1. – С. 19–24.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА «СВЯЗАННЫХ» СОЕДИНЕНИЙ В МАСЛАХ ПРИРОДНОГО БИТУМА МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Т.В. Чешкова, О.С. Баканова

Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Р. Антипенко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: avr@ipc.tsc.ru

THE STUDY OF «BONDED» COMPOUND COMPOSITIONS IN OILS OF NATURAL BITUMEN USING CHEMICAL AND THERMAL DESTRUCTIONS

T.V. Cheshkova, O.S. Bakanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.R. Antipenko

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634021

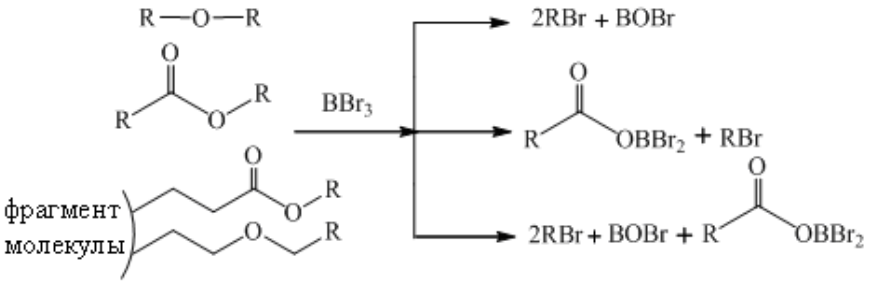
E-mail: avr@ipc.tsc.ru

The urgency of the discussed issue is due to the necessity to obtain and summarize the information on the composition and structure of oily and resin-asphaltene components from unconventional hydrocarbon sources –

*heavy high-viscosity oils and natural bitumen, to solve the problem of their production, transportation and processing, as well as rational use of the products obtained. The main aim of the study was to establish compositions and structures of molecular fragments in oily components bonded via oxygen and sulfur in natural bitumen. The methods used in the study: chemical reactions of ether and ester bonds ruptures using BBr_3, reduction of the formed bromides with lithium alumohydride, reactions of C–S bond destruction in aliphatic and saturated cyclic fragments of sulfide molecules and gas chromatography-mass spectrometry. The initial oils were also characterized by a two-step (300, 600°C, 20 s) flash pyrolysis with analysis of volatile products by gas chromatography-mass spectrometry in the on-line mode. Isoprenoid and n-alkanes, alkyltrimethyl benzenes, alkylcyclohexanes, cheilanthanes, hopanes, phenanthrenes and benzothiophenes were found first to occur in oils of heavy high-viscosity maltha from Ashalchinkoye deposit not only in molecular but also in the «bonded» forms in the components of the so-called «*unresolved *complex mixture». The isoprenoid alkanes, alkyltrimethyl benzenes and alkylcyclohexanes were bonded with other structural fragments both via ether, ester and sulfide linkages. The changes in cheilanthanes, hopanes and phenanthrenes compositions were observed only after the destruction of sulfide bridges. The changes in isoprenoid and n-alkanes, hopanes, phenanthrenes and benzothiophenes compositions were also observed after flash pyrolysis of the initial oils.*

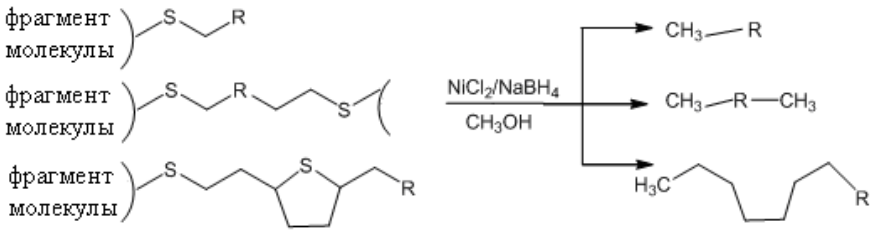
Информация о составе масел, смол и асфальтенов тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов необходима для решения проблем их добычи, транспортировки и переработки. Для перечисленных объектов даже анализ масел методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) дает ограниченную информацию. Это обусловлено тем, что в хроматограммах наряду с пиками идентифицируемых соединений присутствует так называемый «горб», в котором сосредоточено до 90…95% компонентов масел. Состав этих соединений, названных в [1–3] «неразделяемая сложная смесь» (НСС), не поддается идентификации традиционным вариантом ГХ-МС. В [4] установлено заметное изменение относительного содержания и состава гопанов, алкилбензолов, нафталинов, дибензотиофенов в летучих продуктах флэш-пиролиза масел природного асфальтита при изменении температуры пиролиза от 400 до 650°С. Эти результаты указывают на наличие в маслах компонентов, в которых некоторые соединения находятся в «связанной» форме. В [5, 6] предложены методики разрыва эфирных и сульфидных мостиков в молекулах нефтяных компонентов и установлено, что эти структурные элементы присутствуют в молекулах асфальтенов. Такой тип связи между структурными фрагментами, наряду с полиметиленовыми мостиками, может быть характерен и для масел нефтей и природных битумов. Целью настоящей работы является выявление и установление строения «связанных» фрагментов молекул масел природных битумов.

Исследования проведены на маслах (МАБ), выделенных из природного битума Ашальчинского месторождения (Татарстан). Для разрыва простых и сложноэфирных связей в молекулах МАБ использовали реакции с BBr_3, протекающие по следующей схеме:



Процесс сопровождался образованием растворимого и нерастворимого продуктов с выходом, соответственно, 89 и 11% масс. Для установления строения фрагментов *R* в исходных эфирах бромиды, содержащиеся в обоих продуктах, были подвергнуты восстановлению алюмогидридом лития [7]. Продукты восстановления были очищены колоночной хроматографией на силикагеле от смолистых полярных побочных продуктов. Анализировались неполярные фракции (ПВРБ-НФ, ПВНБ-НФ).

Для разрушения C–S связи в сульфидных мостиках использовали реакцию, протекающую по схеме:



где *R* − искомый «связанный» структурный фрагмент. Условия реакции позволяют быстро и эффективно разрушать C–S связь в алифатических и насыщенных циклических фрагментах молекул нефтяных компонентов. Сера сульфидных мостиков удаляется в виде сероводорода, который связывается, образуя сульфид никеля. Полученный продукт разрушения сульфидных мостиков (ПРСМ) анализировался без разделения.

Исходные МАБ, а также полученные продукты их химической модификации были проанализированы с помощью ГХ-МС. Кроме того были проанализированы летучие продукты двухступенчатого (300, 600°C, 20 с) флэш-пиролиза МАБ. Методика проведения флэш-пиролиза и условия ГХ-МС анализа летучих продуктов в режиме «on-line»подробно описаны в [4].

Сопоставительный анализ МАБ, ПВРБ-НФ, ПВНБ-НФ, ПРСМ с помощью ГХ-МС свидетельствует о том, что разрушение сульфидных и эфирных мостиков в компонентах МАБ приводит к заметному изменению в масс-хроматограммах некоторых идентифицированных соединений. В частности, существенно возрастает отношение пристан/фитан (m/z=57+113), относительное содержание гомологов алкилтриметилбензолов состава C_{13}–C_{16} (m/z=133+134). Четко проявился гомологический ряд алкилциклогексанов C_{14}–C_{25} (m/z=82+83). В исходных МАБ наличие этих соединений было выражено в гораздо меньшей степени. Только после разрушения сульфидных мостиков по сравнению с МАБ в 2 раза уменьшилось отношение хейлантанов и гопанов (m/z=191). Более чем в 2,5 раза уменьшилось отношение хейлантаны/метилфенантрены. В отличие от МАБ, в летучих продуктах их флэш-пиролиза появились бензотиофены (m/z=147+161+175) с общим числом атомов углерода в алкильных заместителях ароматического ядра от 1 до 12. Возросло относительное содержание алифатических структур, отношение пристан/фитан. Среди гопанов резко увеличилась доля гомологов состава C_{31}−C_{35}.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии «связанных» форм перечисленных типов соединений в составе НСС масел ашальчинского битума. Хотя термическая деструкция в отличие от химической деструкции не дает возможность однозначно определить характер этого связывания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gough M.A., Rowland S.J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum // Nature. – 1990. – V. 334. – № 6267. – P. 648–650.

2. Killops S.D., Aljuboori M. Characterization of the unresolved complex mixtures (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums // Organic geochemistry. – 1990. – V. 15. – № 2. – P. 147–160.
3. van Dongen B.E., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. Sulfurization of carbohydrates in a sulfur-rich, unresolved complex mixture in kerogen pyrolysates // Energy & Fuels. – 2003. – V. 17. – № 4. – P. 1109–1118.
4. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 6. – С. 403–412.
5. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P. Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages // Energy & Fuels. – 1997. – V. 11. – № 6. – P. 1171–1187.
6. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Faraji F., Lown E.M., Peng P. Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications // Energy & Fuels. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 207– 227.
7. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens // Energy & Fuels. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 248–265.

THE BIOLOGICAL SEWAGE DISPOSAL IN LOCAL TREATMENT FACILITIES OF OBJECTS OF INDIVIDUAL RESIDENTIAL BUILDINGS

A.Yu. Basharova
Scientific Supervisor: Assistant Professor of department ELS TPU, PhD, A.N. Vtorushina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: b.aleksandra.2132@mail.ru

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ХОЗЯЙСТВЕННО БЫТОВЫХ СТОКОВ В ЛОКАЛЬНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ ОБЪЕКТОВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЖИЛОЙ ЗАСТРОЙКИ

А.Ю. Башарова
Научный руководитель: доцент каф. ЭБЖ ТПУ, к.х.н., А.Н. Вторушина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: b.aleksandra.2132@mail.ru

Статья посвящена актуальной на сегодняшний день проблеме очистки хозяйственно-бытовых стоков. Рассмотрена перспектива использования метода биологической очистки в локальных очистных сооружениях «ЛОС» объектов индивидуальной жилой застройки. Значительное внимание уделяется исследованию параметров функционирования активного ила и возможности его адаптации к условиям ЛОС конкретного «данного» объекта. Предлагается конструкция ЛОС с высокой степенью устойчивости к залповым «большого количества» сбросам бытовых сточных вод, позволяющая использовать данное сооружение в различных климатических условиях.

Introduction In the context of widespread environmental contamination, including deterioration of natural waters quality, the problem of providing people with drinking water of high quality becomes one of the most urgent problems of human survival. One of the modern methods of domestic wastewater treatment is biological

treatment [1]. Most often, this treatment method is realized in the flow treatment facilities. However, this scheme of cleaning is not acceptable to the objects of individual residential development, where there is also a need for domestic wastewater treatment. In connection with the above we can say that development of local treatment facility «LTF» biological treatment of household sewage objects of individual residential development is urgent.

Biological «or biochemical» method of wastewater treatment is used for the treatment of industrial and domestic sewage from organic and inorganic pollutants. This process is based on the ability of some microorganisms to use polluting wastewater substances for food during their life [2].

The main process occurring biological wastewater treatment is a biological oxidation. This process is carried out by a community of microorganisms «ecosystems», consisting of variety of different bacteria, algae, protozoa, fungi, and others interconnected into a single set of complex relationships of «metabiosis, symbiosis and antagonism». The leading role in this community belongs to the bacteria [2].

Activated sludge is a process for treating sewage and industrial wastewaters using air and a biological floc composed of bacteria and protozoa [3].

Activated sludge – sludge particles produced in wastewater by the growth of organisms in aeration tanks. The term ‘activated’ comes from the fact that the particles teem with bacteria, fungi, and protozoa. Activated sludge is different from primary sludge in that the sludge particles contain many living organisms that can feed on the incoming wastewater [4].

Activated sludge process – a biological wastewater treatment process which speeds up waste decomposition. Activated sludge is added to wastewater, and the mixture is aerated and agitated. After a certain amount of time, the activated sludge is allowed to settle out by sedimentation and is disposed of «wasted» or reused «returned to the aeration tank» [4].

The method of biological sewage treatment can be implemented under both aerobic and anaerobic conditions. In this work the scheme of aerobic process of biological cleaning is presented [5].

Like any living system, a biocenosis of active sludge has certain operating conditions. Extent of sewage treatment depends on the values of abiotic environmental factors of active sludge. Important factors that negatively affect the formation of active sludge, are imbalance in the ratio of nutrients in wastewater, fluctuations in environmental pH, effects of light, temperature, and aeration, changes in the surfactants concentration, the salinity etc. For example, significant increase of maximum permissible concentration «MPS» for nitrogen and phosphorus «in 4, 6, 8 times» sharply reduces the total number of microorganisms, species diversity, some particularly sensitive species are eliminated from the composition of the sludge. That is the proportion of biogenic elements determines the total number of biocenosis organisms [6].

At pH 1–5 values organisms in active sludge die. The optimal pH for the development of active sludge biocenosis should be considered for the range of pH 6–8. It should be noted that organisms in active sludge tolerate easily changing the pH of the environment in the direction of increasing alkalinity rather than the increase of acidity [6].

The change in light level is first of all reacted by the representatives of protozoofauna. Total loss or encystation in the absence of light can lead to loss of their ecological niches in the food pyramid of active sludge biocenosis, which, as a consequence, may disrupt the normal operation of treatment facility [6].

Aerobic cleaning by bacteria can be carried out at temperatures ranging from 10 °C to 35 °C, but the optimum productivity is achieved in the range of 18–32 °C. Air supply into the treatment facility should provide

requirement of dissolved oxygen of about 2 mg / l, in order to achieve an appropriate biological consumption of oxygen within 5 days «BCO_5» and for breathing of cell mass, and also for mixing and retention of active sludge in suspension [7–8].

During the research it was shown that the surfactant concentration in waste water up to 1,0 g / l did not significantly change in the species composition of the sludge. The salinity level of less than 1 % does not affect the functioning of active sludge.

Thus, the study of the influence of abiotic factors on the active sludge biocenosis shows its high inertia capacity, able to «extinguish» short-term toxic effects.

The use of activated sludge in wastewater treatment processes imposes certain requirements on the design for LTF objects of individual residential buildings. Proposed in this paper the LTF design allows to neutralize such factors as climatic conditions of the region where the object of residential development is placed, as well as the multiple wastewater discharges.

Operation of the treatment facility is not limited by specific conditions and allows households to use sewage system in normal mode, including the use of surfactants and other active substances in volumes and concentrations, specific to the conditions of housekeeping.

For example, the proposed construction of a water treatment facility provides the sewage dilution, held earlier purification of water. Thus, we can say that in this scheme of wastewater treatment surfactants, salinity and concentration of other polluting components cannot have a significant impact on the species composition and functioning of active sludge. The temperature regime of the source of wastewater is adapted to the real temperature of wastewater from individual houses, as even in case of ingress of cold or hot water in the sewage treatment facility, after dilution water temperature will correspond to the optimal and will not affect the work «productivity» of active sludge. The power of this type of treatment facilities can also be easily adapted to the required quantities of wastewater.

Another advantage of this type of treatment facilities is the generation of wastes in the process of wastewater treatment, which can be used as a source of biogenic components on the plot. At present there are quite a number of methods of recycling of active sludge waste that makes biological purification of water an effective and efficient method [9].

Thus, as a result of the research the optimal parameters of the active sludge of certain composition were determined. The LTF construction for biological purification of wastewater of individual residential construction, which allows achieving the required power and the degree of purification of sewage, is proposed. This type of LTF is the least expensive in comparison with analogues existing in the Russian market. Such design of LTF can be easily adapted to the climatic conditions of the region.

BIBLIOGRAPHY

1. Borisov E.A. Wastewater treatment methods // «Modern technologies of energy efficiency» – 2008. – 49 p.
2. Engineering protection of surface waters from industrial sewage / Krivoshein D.A., Kukin P.P., Lapin V.L. and ets. – M.: Higher school, 2003. – 344p.
3. Active sludge [Electronic resource]. – The access mode: http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_sludge.
Explaining the Activated Sludge Process // Pipeline – 2003. – № 2.

4. Nalivayko N.G. Microbiology of water – M.: Book publisher TPU, 2011. – 139 p.

5. Sokolsky A.F., Tyumentsev O.V. The influence of abiotic factors on the biocenosis of active sludge treatment facility // The scientific potential of the regions on the service modernization – 2013. – № 2. – P. 121–125.

6. Water treatment. Treatment wastewater refining / Bern F., Cordone Zh.: Translation from French; Edited by Khabarova E.I., Rodin E.A. – M.: Chemistry, 1997. – 288 p.

7. Microorganisms and environmenthttp [Electronic resource] – The access mode: http://ovode.net/hw38.php.

8. Novikov O.N. Processing of active sludge treatment facility [Electronic resource]. – The access mode: http://www.ecolog-alfa.kalg.ru/page36.html.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫХОД 4(5)-НИТРОИМИДАЗОЛА В ПРОЦЕССЕ ЕГО СИНТЕЗА

С.И. Белых, М.В.Ляпунова

Научный руководитель: к.х.н., доцент В.С. Мальков

Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: sonyacream@gmail.com

INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON SYNTHESIS ON EXIT 4(5)-NITROIMIDAZOLE IN THE PROCESS OF ITS SYNTHESIS

S.I. Belyh, M.V. Lyapunova

Scientific Supervisor: Ph.D., Senior Researcher TSU V.S. Malkov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: sonyacream@gmail.com

There were studed synthesis of 4(5)-nitroimidazole at work. In the article process of nitration of imidazole by inorganic nitrate salts is described. The main purpose of the work was research of influence temperature conditions, molar rations and concentration of reagents and time of synthesis for an exit of the target product. These data allow us to conclude of the key factors influencing process of nitration of imidazole and to select optimum conditions for the high exit of 4(5)-nitroimidazole.

В последнее время активно развивается химия имидазола и его функциональных производных. Это связано с тем, что в ряду данных соединений синтезированы вещества, которые находят применение в медицинской практике, текстильной промышленности, радиотехнике, сельском хозяйстве и т.д. Имидазол представляет собой гетероцикл, содержащий в себе одновременно гетероатомы пиррольного и пиридинового типа [1]. Этот гетероцикл – один из самых распространенных, играющий ключевую роль в живых организмах. Он входит в состав пуриновых оснований, витамина B_{12}, многих ферментов. Имидазол находится в группе химических противогрибковых лекарственных веществ, некоторые из них применяются в качестве антигельминтных средств.

Среди соединений группы имидазола особое значение имеют нитропроизводные, которые занимают

промежуточное звено при получении лекарственных препаратов, кроме того, они применяются при лечении инфекционных и грибковых заболеваний [2]. Так, 2-нитроимидазол – природный антибиотик, высокоэффективный препарат против простых одноклеточных организмов. Также интересен своими свойствами 2,4-динитроимидазол, который впервые был получен в начале 70-х годов как лекарственный препарат. Это термостойкое и малочувствительное к механическим воздействиям вещество, но очень восприимчивое к детонации [3]. С начала 90-х годов 2,4-динитроимидазол рассматривается как компонент ракетного топлива. Наряду с дипроизводными имидазола используется 2,4,5-тринитроимидазол, имеющий взрывную производительность, сравнимую с гексогеном, но отличающийся большей термической стабильностью [4].

Существуют три основных метода синтеза нитрозамещенных имидазолов: прямое нитрование имидазолов нитрующими агентами, заместительное нитрование галогензамещенных имидазолов и косвенные методы, базирующиеся на реакциях превращения аминогруппы [2]. Применимость того или иного метода синтеза производных имидазола определяется рядом факторов: положением нитрогруппы (или нитрогрупп) в синтезируемом соединении, природой исходного вещества и нитрующего агента, условиями проведения эксперимента. Наибольший интерес для ученых всегда представлял метод прямого нитрования. Выход продукта нитрования повышается при использовании смесей концентрированной азотной и серной кислот. Это объясняется тем, что ядро имидазола в форме сопряженной кислоты сильно дезактивировано (в $4{,}2 \cdot 10^{13}$ раз по сравнению с ядром пиррола). Отсюда следует, что для нитрования имидазола необходимы жесткие условия – смесь концентрированных азотной и серной кислот [2, 5, 6]. Но подобный метод синтеза имеет ряд недостатков, т.к. его затруднительно использовать в промышленном производстве из-за высокой коррозионной активности реакционной среды, невысокого выхода продукта неудовлетворительного качества.

В данной работе рассматривается влияние на нитрование имидазола следующих параметров: температура реакционной смеси, количество нитрующего агента, концентрация используемой серной кислоты и продолжительность синтеза. Нашей основной целью является подбор оптимальной комбинации вышеперечисленных условий для достижения максимального выхода целевого продукта – 4(5)-нитроимидазола надлежащего качества. Для выполнения поставленной задачи предлагается способ, заключающийся в том, что нитрование имидазола ведут неорганическими нитратами, например азотнокислыми солями натрия или калия, в сернокислом растворе при нагревании [7]. В ходе выполнения исследований температура реакционной смеси варьировалась от 100 до 160 ºС, количество нитрующего агента от 0,15 моль до 0, 8 моль. При использовании этого метода наблюдается довольно гладкое протекание реакции, которая не является в значительной мере экзотермичной, что уменьшает дополнительные затраты, а так же приводит к аппаратному и технологическому упрощению процесса. Результаты, полученные при проведении экспериментов, представлены на графиках (рис. 1–2).

Из графиков, построенных по результатам проведенных опытов, видно, что зависимости выхода 4(5)-нитроимидазола от температуры реакционной смеси и количества азотнокислой соли щелочных металлов, носит экстремальный характер. Таким образом, можно заключить, что температура реакционной смеси и количество добавляемого нитрующего агента влияют на выход конечного продукта – 4(5)-нитроимидазола. Выделение полученного продукта из реакционной среды осуществлялось нейтрализацией смеси 25%-ным раствором аммиака до pH = 10 при постоянном охлаждении. Правильная

комбинация условий синтеза позволяет получать 4-нитроимидазол с температурой плавления 306–310 ºС. Анализ полученного соединения проводился определением температуры плавления капиллярным способом на приборе Melting Point M-560. Выход получаемого продукта составляет 68 %.

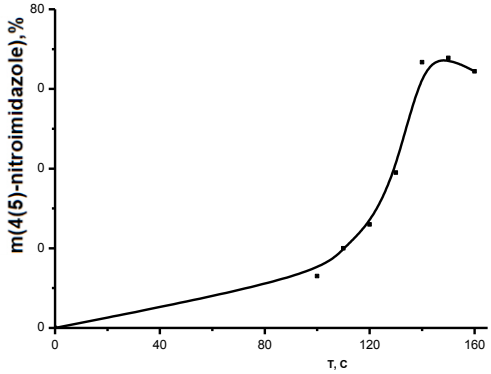


Рис. 1. Влияние температурного режима на выход 4(5)-нитроимидазола

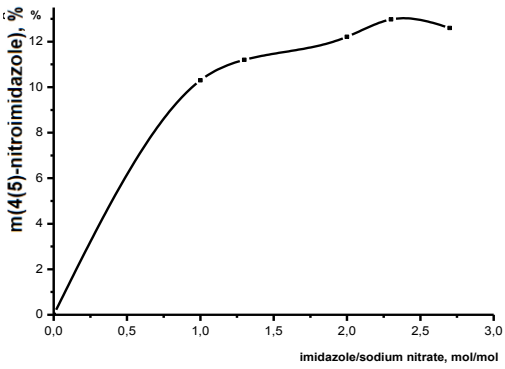


Рис. 2. Влияние количества нитрующего агента на выход 4 (5)-нитроимидазола

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожарский А.Ф. Гетероциклические соединения в биологии и медицине // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 6. – С. 28.

2. Ахтямова З.Г., Шарнин Г.П., Фаляхов И.П., Фассахов Р.Х., Гильманов Р. З., Нестеров А. В., Сабирзянов Р.Г. Синтез и технология получения нитропроизводных имидазола // Рос. хим. ж (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – T. L. – № 3. – С. 150–151.

3. Jadhaev H.S., Talawar M.B., Sivabalan R., Dhavale D.D., Asthana S.N., Krishamurthy V.N. Synthesis, characterization and thermolysis studies on new derivatives of 2,4,5-trinitroimidazoles: Potential insensitive high energy materials // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – № 143. – P. 192–197.

4. Пат. US4028154 A US 05/719,636. Ammonium 2,4,5-trinitroimidazole / Coburn M.D. Заявлено 01.09.76; Опубл. 07.06.77.

5. Jin Rai Cho, Soo Gyeong Cho, Kwang Joo Kim, Jeong Kook Kim A candidate of new insensitive high explosive; MTNI. Agency for defense development, P.O. Box 35-5 (TR-3-6), Yuseong Taejon, 305–600, Republic of Korea.

6. Novikov S.S., Khmel'nitskii L.I., Lebedev O.V., Sevast'yanova V.V., Epishina E.V. Nitration of imidazoles with various nitrating agents // Chemistry heterocyclic compounds. - 1970. – V. 6. – P. 465–469.

7. А.С. МПК С 07 D. Способ получения 2-метил-4(5)-нитроимидазола / М.Я. Крафт, П.М. Кочергин, А.М. Цыганова, В.С. Шлихунова. Заявлено 22.07.1965; Опубл. 27.10.1967, Бюл. № 18.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ АНАЛИЗА НА СОДЕРЖАНИЕ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А.А. Билялов, Т.А. Толстогузова
Научный руководитель: к.х.н. М.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: bostonec@tpu.ru

USE OF POLYMETACRYLATE MATRIX FOR XANTHENE DYES CONTAINING SOLUTIONS,

A.A Bilyalov, T.A. Tolstoguzova
Scientific Supervisor: Dr. M.A. Gavrilenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: bostonec@tpu.ru

We propose a new transparent analytical systems on the basis of polymethacrylate matrix (PMM) with immobilized reagents. Such analytical systems are widely used for the determination of various substances. These materials enable to solve several problems of quality control of food production, drinks and ecological monitoring of water solutions and aerosols. In this investigation are shown methods, and their adaptability for determination of the concentration of xanthene dyes with PMM. There are researched properties of PMM and factors are affecting the analysis procedure.

Полиметакрилатная матрица – это специально созданный материал, содержащий функциональные группы, которые обуславливают возможность избирательной сорбции необходимого аналита.

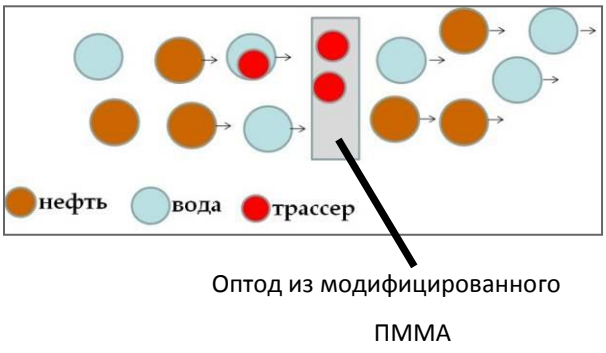


Рис.1 Принцип работы ПММ

Принцип работы такой пластины заключается в избирательной сорбции необходимых ксантеновых красителей при помощи модифицированной поверхности прозрачной полиметакрилатной матрицы.

Целью работы является определение качества анализа проводимого с помощью модифицированных ПММ, аналитических методик, подходящих для работы с данного рода материалами.

Практический интерес в данном исследовании представляет возможность определения концентрации родамина и эозина в пробе с водно – нефтяной эмульсии, без предварительной пробоподготовки и участия сложного аналитического оборудования.

ПММ в форме пластины с площадью поверхности 0,5 см^2, толщиной около 0,06-0,08 см и массой 0,05 г была получена в лабораторных условиях методом радикальной блочной полимеризации.

В качестве модельных образцов использовали растворы родамина Ж и эозина Н с различными концентрациями на основе водно-нефтяной эмульсии бурового раствора.

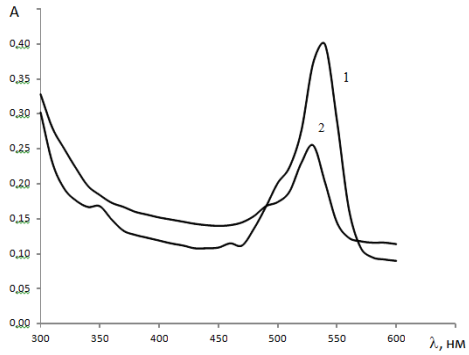


Рис. 2. Спектры поглощения родамина Ж (1) и эозина Н (2) в ПММ

Измерение аналитического сигнала проводили спектрофотометрически в виде оптической плотности ПММ в максимуме полосы поглощения реагентов. Как видно из рис. 1 при контакте с растворами реагентов пластины ПММ окрашиваются в розовый цвет с максимумом поглощения 540 нм для родамина Ж и 530 нм для эозина Н.

Было проведено сравнение точности анализа методом введено – найдено. В качестве независимого метода определения использовали ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с МС-детектором.

Результаты цветометрического количественного анализа и ВЭЖХ приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Результаты определения родамина Ж в буровой жидкости (n=3÷4, P=0,95)

Метод	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	s_r	δ, %
Спектрофотометрия (ПММ)	0,70	0,77±0,11	0,09	110
ВЭЖХ	0,70	0,72±0,04	0,04	103

Таблица 2. Результаты определения эозина н в буровой жидкости (n=3÷4, P=0,95)

Метод	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	s_r	δ, %
Спектрофотометрия (ПММ)	8,0	7,6±1,6	0,09	95
ВЭЖХ	8,0	7,8±0,4	0,04	98

Также был произведен сравнительный анализ при помощи спектрофотометра марки Spekol 21 и сканера HP ScanJet 5300c. Сканирующее утройство использовалось как дешевая альтернатива спектрофотометру.

По результатам определения цветовых координат шкал в системе RGB, измеренных при помощи сканера и графического редактора, строили градуировочные зависимости интенсивности одного из цветовых каналов (*R*, *G*, *B*), который претерпевал наибольшее изменение, от концентрации.

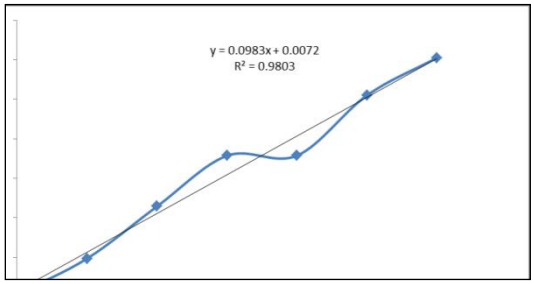


Рис. 3 Градуировочная зависимость оптической плотности пластины ПМА от концентрации эозина

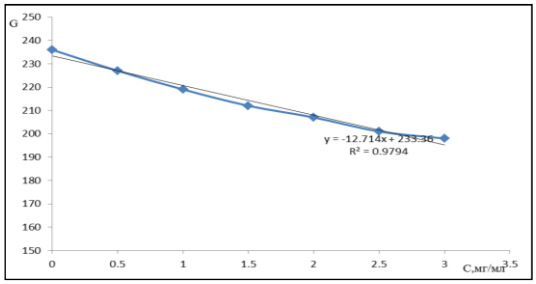


Рис. 4 Градуировочная зависимость изменения канала G от концентрации эозина

При измерении цветовых координат в системе RGB инструментальная погрешность измерения цветовых координат R, G, B пластин ПМА, оцененная по результатам параллельных измерений одних и тех же пластин не превышала ±0.1%. Планшетный сканер в сочетании с графическим редактором можно применять как чувствительный метод лабораторного экспресс-анализа, также он может оказаться полезным для архивирования цветных изображений с целью их обработки в любой удобный момент времени. Определены закономерности изменения оптической плотности от концентрации по градуировочным зависимостям для эозина Н и родамина Ж.

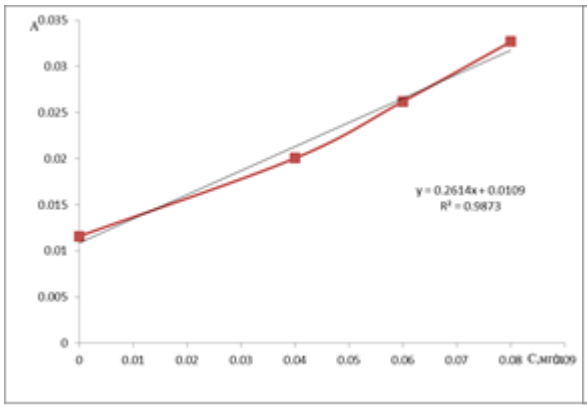


Рис. 5 Градуировочная зависимость оптической плотности пластины ПМА от концентрации родамина

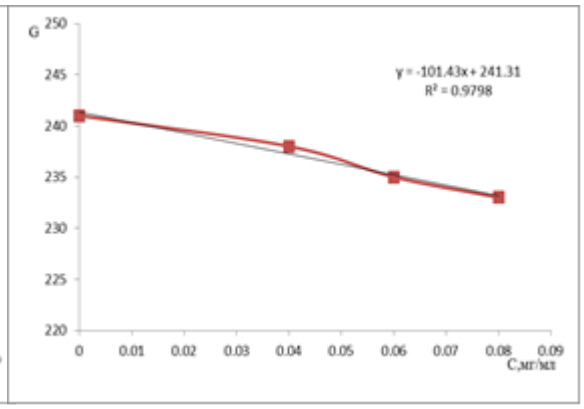


Рис. 6 Градуировочная зависимость изменения канала G от концентрации родамина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.K. Purkait, S. DasGupta, S. De Determination of design parameters for the cloud point extraction of congo red and eosin dyes using TX-100 // Separation and Purification Technology 51 (2006) 137–142.

2. Shijia Long, Li Li, Hao Guo, Wu Yang, Feng Lu Preparation of stable coreeshell dye adsorbent Ag-coated silica nanospheres as a highly active surfaced-enhanced Raman scattering substrate for detection of Rhodamine 6G // Dyes and Pigments 95 (2012) 473–477.

3. Квасников М. О. Родамин и лазер // Химия и химики. – 2011. – № 6. – С. 12–14.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ НА ПОРОШКЕ ДЕРНОВИНЫ СФАГНУМА БУРОГО

Е.Н. Блохина, Н.В. Келус, Д.А. Кокова

Научный руководитель: ассистент, к.фарм.н. Надежда Васильевна Келус

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: lpina5940@rambler.ru

STADY OF NICKEL ION SORPTION ON THE BUNCH OF BROWN SPHAGNUM MOSS

E.N. Blohina, N.V. Kelus, D.A. Kokova

Scientific Supervisor: assistant, M.Sc.Pharm Nadezhda Vasilevna Kelus

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: lpina5940@rambler.ru

The morphological structure, specific surface area and saturation of chemical bonds in powdered brown sphagnum moss (PBSM) were studied using BET and IRS methods. Sorption capacity towards Ni(II) ions was also determined. The important groups, namely, carboxyl, hydroxyl and carbonyl ones, were revealed during the IRS analysis of the PBSM sample. It was shown that the concentration of the groups mentioned determines the functional activity of the sorbents. It was suggested that the mechanism of PBSM sorption is caused by adsorption, ion exchange and complexation.

Одним из приоритетных направлений развития современной медицины и фармакологии является создание новых высокоэффективных лекарственных средств – энтеросорбентов. Энтеросорбенты, способные выводить из организма токсичные и патогенные вещества, находят возрастающее применение в профилактике и лечении различных заболеваний человека и животных. В медицинской и ветеринарной практике исследуются минеральные, углеродные и углеродминеральные энтеросорбенты [1].

Особого внимания заслуживают энтеросорбенты растительного происхождения, характеризуемые доступностью сырья, низким уровнем побочных реакцией и выраженным сорбционным потенциалом. В этом плане представляют интерес сфагновые мхи, широко распространенные в Западной Сибири.

Для выявления механизмов сорбции дерновины сфагновых мхов исследовали: анатомо-морфологическое строение с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D (EDAX, Нидерланды), площадь удельной поверхности по методике одноточечного БЭТ на приборе Chemisorb 2750 («Micromeritics», США), ИК-спектры в режиме пропускания на Фурье-спектрометре инфракрасном Avatar 360 ESP.

Все экспериментальные данные исследований обработаны с применением пакета статистических программ Statistica 6.0 для Windows. Статистическую значимость различий в сравниваемых группах определяли по непараметрическому U-критерию Манна-Уитни. Различия между группами полагали статистическими значимыми на уровне статистической значимости $p<0,05$. Средние величины представлены в виде (M±m), где M – среднее арифметическое, а m – стандартная ошибка среднего значения.

Сфагновые мхи имеют множество мелких листьев, расположенных на стеблях и веточках растения, не менее 2/3 объёма листьев приходится на мёртвые, полые гиалиновые клетки, имеющие поры и волокна. В гиалиновых клетках веточных листьев сфагновых мхов имеется множество отверстий (пор), которые расположены по всей поверхности данных клеток на обеих сторонах листа. Поры создают большую удельную поверхность и обладают капиллярными свойствами, что значительно облегчает проникновение молекул сорбата внутрь клеток.

Для определения размеров клеток и пор проведено сравнительное анатомическое исследование веточных и стеблевых листьев сфагнумов бурого и гиргензона, дерновина которых проявила высокую адсорбционную активность по метиленовому синему, составив 351,5 ± 9,3 мг/г и 458,4± 8,3 мг/г [2].

Для определения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов наибольшее применение получил метод БЭТ (Брунаэра, Эммета, Тейлора). К преимуществам этого метода относят универсальность и высокую точность. Площадь удельной поверхности исследуемого образца дерновины сфагнума бурого составила 8,25 ± 0,05 $м^2$/г.

Сорбционную способность с возможным участием механизмов ионообмена и комплексообразования исследовали в отношении тяжелого металла – никеля (II). Кривая сорбции никеля (II) показывает, что способность порошка дерновины сфагнума бурого связывать металл увеличивается с ростом его молярной концентрации элемента в растворе (рис. 1).

При этом наблюдали изменение pH исследуемых растворов: разница значений водородного показателя исходного раствора и фильтрата после сорбции возрастает при увеличении исходного содержания никеля (II) до 0,1 моль/л. Это дает основание предположить процессы замещения металлом протонов H^+ по карбоксильной группе, что и сопровождается изменением pH.

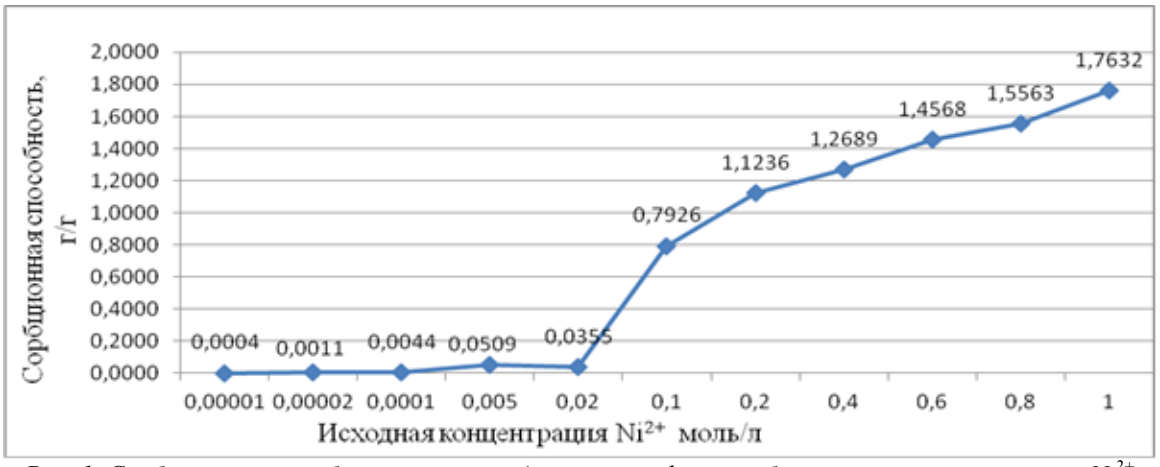


Рис. 1. Сорбционная способность порошка дерновины сфагнума бурого относительно ионов Ni^{2+}

О наличии структурных изменений в функциональных группировках порошка дерновины сфагнума бурого при связывании никеля (II) свидетельствуют данные, полученные методом ИК-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров образца порошка дерновины сфагнума бурого выявил важные группы химических связей (карбоксильные и гидроксильные группы), содержание которых играет важную роль в проявлении функциональной активности сорбентов.

Для солей карбоновых кислот характерно наличие полос поглощения в области 1610 $см^{-1}$ и 1400–1300 $см^{-1}$, которые мы наблюдаем на образце порошка дерновины сфагнума бурого. Широкая полоса поглощения в диапазоне 1550–1280 $см^{-1}$ наиболее вероятно связана с сорбцией ионов.

Уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1722 $см^{-1}$ на ИК-спектрах порошка дерновины сфагнума бурого после сорбции никеля (II) можно объяснить взаимодействием ионов Ni^{2+} с кислородом карбонильной группы по донорно-акцепторному механизму, приводящее к снижению интенсивности валентных колебаний C=O группы, обуславливающих данную полосу.

Изменения ИК-спектра порошка дерновины сфагнума бурого в областях 1550–1280 $см^{-1}$, 1722 $см^{-1}$ и 500–400 $см^{-1}$ после сорбции подтверждает участие функциональных группировок обозначенных типов в процессах связывания исследуемого маркера (рис. 2).

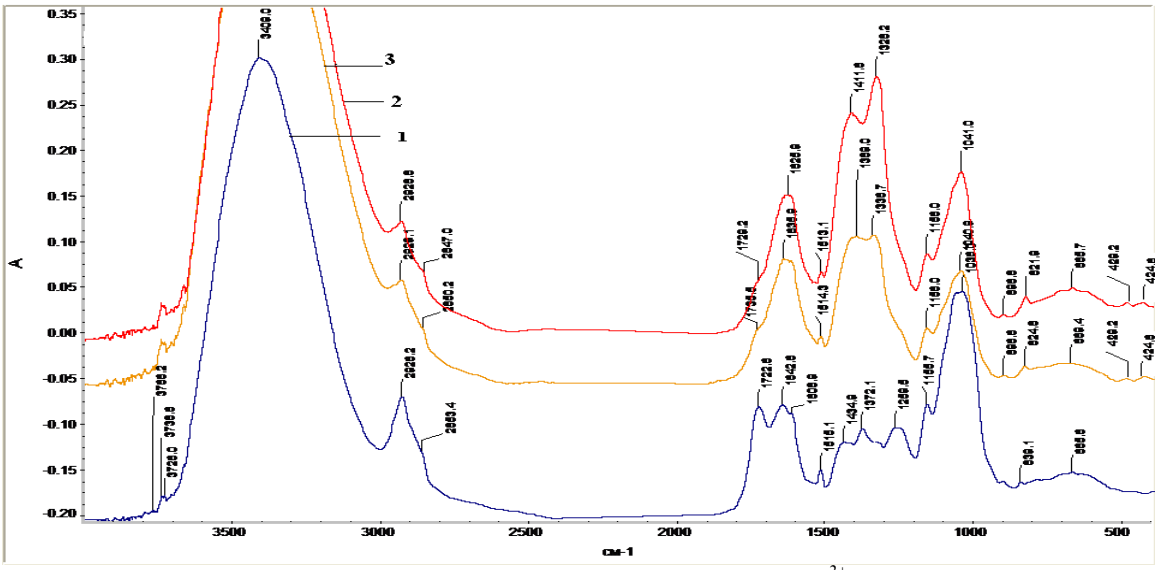


Рис. 2. ИК- спектр порошка дерновины сфагнума бурого до сорбции Ni^{2+} (1), ИК- спектр порошка дерновины сфагнума бурого после сорбции Ni^{2+} (2,3)

Адсорбционная активность порошка дерновины сфагнума бурого определяется величиной удельной поверхности, структурой проводящей ткани и листьев, количеством, размерами и локализацией пор. Анализ ИК-спектров образца порошка дерновины сфагнума бурого выявил важные группы химических связей (карбоксильные, гидроксильные и карбонильные группы), содержание которых играет важную роль в проявлении функциональной активности сорбентов. Механизм сорбции порошка дерновины сфагнума бурого обусловлен адсорбцией, ионообменом и комплексообразованием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chuchalin VS Pharmacological and technological aspects of the development of new hepatoprotective preparations of natural origin: dis. Dr. Pharm. Sciences. Tomsk, 2003. Russian
2. N.V. Kelus, L.G. Babeshina, S.E. Dmitruk, Adsorption activity raw materials wetland plants of Western Siberia // Bulletin of Siberian medicine. 2009;4:37-41. Russian

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ CEDG ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

А.О. Богданов[3], С.В. Кривощеков[1,3], Н.Б. Дементьева[2]
[1] Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
Россия, г. Томск, проспект Ленина 30, 634050
[2] Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет,
Россия, г. Томск, проспект Ленина 36, 634050
[3] Сибирский Государственный Медицинский Университет, Россия, г. Томск, Московский тракт 2
E-mail: chrom@tpu.ru

DEVELOPMENT OF METHODS FOR PRODUCING AND PURIFYING CEdG FOR MOLECULAR AND BIOLOGICAL RESEARCH

A.O. Bogdanov[3], S.V. Krivoshchekov[1,3], N.B. Demnteva[2]
[1] Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2] Tomsk State University, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[3] Siberian State Medical University, Tomsk, Moscow Highway, 2
E-mail: chrom@tpu.ru

Methylglyoxal (MG) is a high reactive compound and it is one of the damaging environmental factors. Methylglyoxal presents in micromolar quantities in many food products and in most biological fluids of different organisms, it is known that increasing of MG level has a mutagenic effect in vivo [1]. MG is capable of reacting with nucleophilic groups in proteins, lipids and DNA, forming covalent compounds also known as advanced glycation end products. Protein glycation end products have been characterized well and it was shown that these adducts play a role in various pathological processes, such as diabetes mellitus [2], cancer, degenerative conditions associated with aging [3] Alzheimer's disease. DNA glycation end products can be used as potential

markers of different pathological processes. N2-carboxyethyl-2'-deoxyguanosine is one of the compounds which formed during the reaction of methylglyoxal or glucose with double-stranded DNA in vitro [5].The aim of the research was to synthesize of N2- carboxyethyl -2'- deoxyguanosine as a standard substance for molecular studies of the DNA glycation in the socially significant diseases pathogenesis. We propose a new method for purifying N2-carboxyethyl-2'-deoxyguanosine from the reaction mixture by reversed-phase HPLC.

Высоко реакционноспособное соединение метилглиоксаль (МГ) является одним из повреждающих факторов внешней среды. Метилглиоксаль также синтезируется в ходе биохимических процессов in vivo, главным образом он образуется, как промежуточный метаболит гликолиза. Дополнительным его эндогенным источником является катаболизм треонина и Р450 опосредованного окисления кетоновых тел. Также метилглиоксаль формируется во время оксидативного повреждения ДНК и РНК при закислении среды. Метилглиоксаль присутствует в микромолярных количествах во многих продуктах питания и в большинсте биологических жидкостях различных организмов, известно, что повышение его уровня обладает мутогенным эффектом in vivo [1]. МГ способен вступать в реакцию с нуклеофильными группами в протеинах, липидах и ДНК, образуя при этом ковалентные соединения, известные как конечные продукты гликирования. Белковые конечные продукты гликирования хорошо охарактеризованы, для них показана роль в различных патологических процессах, таких как сахарный диабет [2], рак, дегенеративных состояниях, ассоциированных со старением [3], болезнь Альцгеймера. Одной из первых показана взаимосвязь между гликированным гемоглобином и сахарным диабетом. На данный момент гликированный гемоглобин является маркером для диагностики и мониторинга течения сахарного диабета [4]. Вместе с этим присутствует необходимость разработки новых, высокочувствительных методов количественного определения различных продуктов гликирования как для использования в диагностических целях, так для выявления их роли при различных патологиях.

Конечные продукты гликирования ДНК могут быть потенциальными маркерами патологических процессов. Одним из соединений, которое образуются в ходе взаимодействия метилглиоксаля или глюкозы с двуцепочечной ДНК in vitro является N2-карбоксиэтил-2'-деоксигуанозин [5]. Показано корреляция увеличения концентрации этого соединения с уровнем гипергликемии в экспериментах in vivo. Данное соединение может быть успешно использовано для исследования процессов, ассоциированных с повышением уровня метилглиоксал в живых системах. На данный момент разработан высокочувствительный количественный метод определения содержания N2-карбоксиэтил-2'-деоксигуанозин в моче и ДНК, выделенной из различных тканей. Цель нашей работы заключалась в том, чтобы синтезировать N2-карбоксиэтил-2'-деоксигуанозин в качестве стандартного вещества для молекулярных исследований процессов гликирования ДНК в патогенезе социально-значимых заболеваний.

N2-карбоксиэтил-2'-деоксигуанозин получали в реакции 2'-деоксигуанозина и глицероальдегида [6]. D,L-глицероальдегид (9,5мг) добавляли к 10 мг 2'-деоксигуанозина, 12,3 мг дигидрофосфата калия и 24 мг гидрофосфата натрия в 87,7 мкл воды. Реакционную смесь перемешивали путем вортексирования и инкубировали в термостате при 40 ºС в течение 19 дней. При образовании продукта смесь приобретала желто-красный цвет. После завершения инкубации реакционную массу замораживали и хранили при –40 ºС.

Разделение проводили на жидкостном хроматографе UltiMate 3000, оснащенном насосом высокого давления со встроенным дегазатором элюентов, термостатируемым колоночным отделением, диодно-матричным детектором и коллектором фракций. Условлия хроматографирования: неподвижная фаза – Hypersil ODS C18 250x4,6 мм, 5 мкм; подвижная фаза: элюент А – муравьиная кислота : вода 10:90 (об/об); элюент Б – ацетонитрил : вода : муравьиная кислота 50:40:10 (об/об/об); температура термостата колонки – 40 ºС; длины волн детектирования: 260, 270, 282, 290, 300, 350 нм. Разделение проводили в градиентном режиме элюирования (рис. 1).

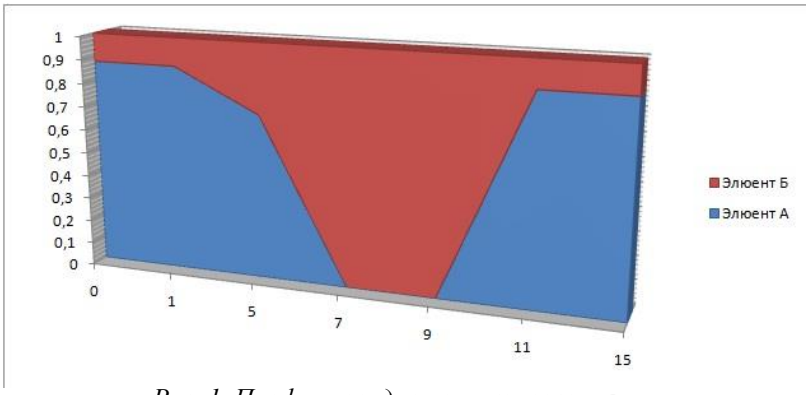


Рис. 1. Профиль градиента элюирования

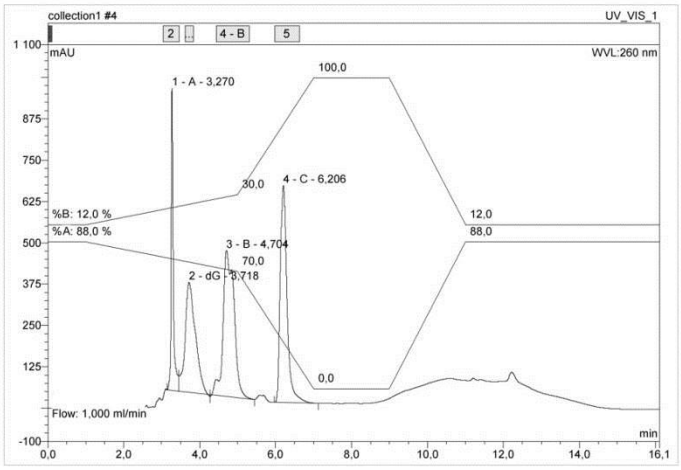


Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси

Для хроматографирования аликвоту размороженной реакционной массы (10 мкл) растворяли в 1000 мкл смеси ацетонитрил : вода – 50/50 (v/v), перемешивали и помещали в виалу автосемплера. Объем инжекции составлял 100 мкл. Сбор пиков осуществлялся автоматически при увеличении поглощения элюата до заданного значения. Как видно из хроматограммы (*рисунок 2*), в состав реакционной смеси входит 2'-деоксигуанозин (t_R = 3,718 мин) и три компонента, близкие по своим оптическим свойствам (что следует из сравнения УФ спектров пиков A, B, C). Предварительные исследования ВЭЖХ-МС показали, наличие в двух веществах характерного для N2-карбоксиэтил-2'-деоксигуанозина MRM перехода 338/178 (m/z). Установление строения и идентификацию компонентов A, B, C планируется провести с помощью методов ЯМР 13C, 1H и масс-спектромерии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murata-Kamiya N, Kamiya H, Kaji H, Kasai H. Methylglyoxal induces G:C to C:G and G:C to T:A transversions in the supF gene on a shuttle vector plasmid replicated in mammalian cells. Mutat Res. – 2000/ – V. 468: – C. 173–182.

2. Odani H, Iijima K, Nakata M, et al. Identification of Nω-carboxymethylarginine, a new advancedglycationendproduct in serum proteins of diabetic patients: possibly a new marker of aging anddiabetes.BiochemBiophys Res Comm 2001. – V. 285. – C. 1232–1236.

3. Ahmed MU, Brinkmann Frye E, Degenhardt TP, Thorpe SR, Baynes JW. Nε-(Carboxyethyl)lysine,a product of chemical modification of proteins by methylglyoxal, increases with age in human lensproteins. Biochem J. –1997. –V. 324. – C. 565–570.

4. Hsieh A, Ong PX, Molyneaux L, et al., Age of diabetes diagnosis and diabetes duration associate with glycatedhaemoglobin.Diabetes Res ClinPract2014; S0168-8227(14)00067-9.

5. Papoulis A, Al-Abed Y, Bucala R. Identification of N2-(1-carboxyethyl)guanine (CEG) as a guanineadvanced glycosylation endproduct. Biochemistry 1995. – V. 34. – C. 648–655.

6. Ochs S, Severin T. Reaction of 2'-Deoxyguanosine with Glyceraldehyde. Liebigs Ann. Chem. – 1994. – C. 851–853.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕР НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ ОТ ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В.В. Болтенков [1,2], В.Д. Страховенко[3], Н.И. Ермолаева[4], И.В. Делий[2]

Научный руководитель: к.х.н. О.П. Таран[1,2]

[1]Новосибирский Государственный Технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20, 630073

[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

[3]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Коптюга, 3, 630090

[4]Институт водных и экологических проблем СО РАН, Россия, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1, 656038

E-mail: vadim_boltenkov@mail.ru

STUDYING OF NOVOSIBIRSK REGION LAKES' BOTTOM SEDIMENT'S CHEMICAL CONSTITUTION DEPENDENCE ON BOTTOM SEDIMENT'S ORIGIN

V.V. Boltenkov [1,2], V.D. Strahovenko[3]. N.I. Ermolaeva[4], I.V. Delij[2]

Scientific Supervisor: Ph.D. O.P. Taran[2]

[1]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K.Marksa, 30, 630073

[2]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

[3]Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Koptyuga, 3, 630090

[4]Institute for Water and Environmental Problems SB RAS, Russia, Barnaul, Molodyoznaya St., 1, 656038

E-mail: vadim_boltenkov@mail.ru

The elemental (CHNSO) and the group composition of bottom sediments (sapropels) organic matter of 10 lakes in Novosibirsk region are studied. Lakes which are promising for industrial applications are revealed. The correlation between elemental and group composition of organic matter and the origin of sapropel is found.

Сапропели – осадки, образующиеся на дне пресноводных водоемов из остатков растений и животных организмов, и включающие терригенные минеральные вещества. На юге Западной Сибири расположено более 20 тыс. озер разного размера, водного режима, солености и т.п. Около 3 тыс. из них находятся на территории Новосибирской области (НСО), и имеют прогнозные ресурсы сапропеля порядка 2.5 млрд. м^3

[1]. Сапропели находят применение во многих сферах хозяйства: в медицине; в сельском хозяйстве, в качестве удобрения и подкормки для животных; в химической и топливной промышленности. [2]. В связи с этим изучение сапропелевых запасов является весьма актуальной задачей.

В данной работе ставились задачи: исследования элементного состава сапропелей озерных систем НСО для выбора наиболее перспективных из них для практической разработки, а также установления взаимосвязей между групповым составом органического вещества сапропеля и его происхождением.

Все исследованные озера по типу биологического вклада в формирование сапропелей можно разделить на планктоногенные (Бергуль, Барчин), макрофитогенные (Качкульня, Ярголь) и сапропели со смешанным типом формирования (Канкуль, Иткуль, Камбала, Кротовая ляга, Кусган).

Исследование элементного состава (CHNOS) органического вещества сапропеля (Табл. 1) показало, что общее его содержание изменяется от 88,1% (для озера Качкульня, №2) до 11 % (озере Кротовая ляга, №11). Для более подробного исследования ОВ были выбраны сапропели озер Качкульня (№2) и Барчин (№7), поскольку они содержат большое количество органического вещества, отличаются по происхождению и имеют хорошие условия для разработки. В литературе отмечается заметное влияние содержания воды и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов на результаты анализа [3], поэтому исследовано влияния условий декальцирования и сушки на результаты элементного анализа ОВ сапропеля выбранных озер (№№ 3, 7) и определены оптимальные условия подготовки проб для анализа.

Таблица 1. Элементный (CHNOS) состав органического вещества сапропелей;
**- сапропель декальцирован.*

	Озеро	*C*, %	*H*, %	*O*, %	*N*, %	*S*, %	*Σ*, %	Тип сапропеля
1	оз.Канкуль	7.28	1.04	12.77	0.45	1.2	22.7	Минерализованный
2	оз.Качкульня	43.26	5.05	32.16	3.01	4.6	88.1	Органический
3	оз.Качкульня *	49.90	4.90	29.8	3.40	4.5	92.4	- “ -
4	оз.Иткуль	7.34	1.33	13.25	0.49	1.1	23.6	Минерализованнный
5	оз.Бергуль	17.96	2.56	21.61	1.60	2.0	45.7	Минерально-органический
6	оз.Барчин	22.75	3.27	18.59	1.99	3.2	49.8	Органо-минеральный
7	оз.Барчин *	36.40	4.50	25.70	2.70	2.7	72.1	- “ -
8	оз. Камбала	26.69	3.73	28.02	1.8	2.3	62.5	Органо-минеральный
9	оз.Ярголь	34.99	4.58	26.73	3.23	2.4	71.9	Органо-минеральный
10	оз.Куклей	28.09	3.86	21.29	2.49	2.2	57.9	Органо-минеральный
11	оз. Кротовая ляга	2.33	0.97	6.93	0.24	0.7	11.1	Минерализованный
12	оз.Кусган	4.71	1.88	10.57	0.47	1.3	18.9	Минерализованный

В литературе описана зависимость между происхождением органического вещества разных природных источников и соотношением количеств *C, O* и *H* в его составе [4]. Для выявления такой зависимости обычно используется диаграмма отношения *O/C* от *H/C* (диаграмма Ван Кревелена) (рис. 1). На такой диаграмме элементный состав ОВ декальцированных образцов сапропелей озер Качкульня и Барчин существенно отличается. Сапропель озера Качкульня, образованный макрофитами, по соотношению элементов ближе всего к лигнинам, а сапропель озера

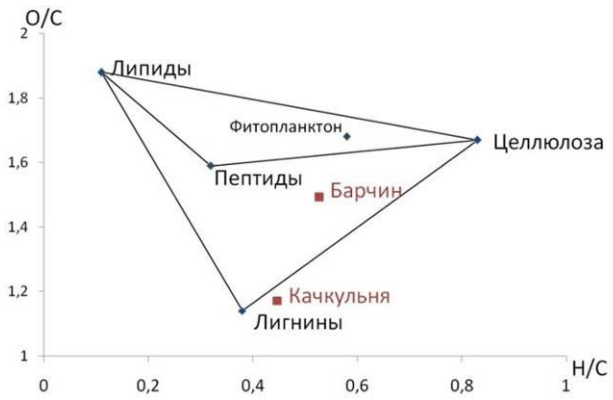


Рис. 1. Диаграмма Ван Кревелена сапропелей озер Качкульня и Барчин.

Барчин, имеющий планктоногенное происхождение занимает промежуточное положение и приближается к пептидам и фитопланктону.

Результаты анализа группового состава ОВ, проведенного по методике адаптированной из работ [5, 6] методом последовательной экстракции, представлены в табл. 2. Полученные содержания веществ в группах были нормированы на общее содержание ОВ (кроме веществ удаленных при декальцировании). Анализ полученных результатов показывает, что в макрофитогенном сапропеле оз. Качкульня велико содержание негидролизуемого остатка, который составляют производные лигнина и трудногидролизуемых веществ (целлюлоза). Лигнин и целлюлоза являются основными компонентами биомассы камыша. Количество битумов (липиды) сопоставимо в обоих образцах. Содержания гуминовых и фульвовых кислот, а также легкогидролизуемых веществ (белки и полисахариды отличные от целлюлозы, источником которых являются животные организмы и микроорганизмы) больше в сапропеле оз. Барчин образованном фитопланктоном (Табл.2).

Таблица 2. Групповой состав органического вещества сапропелей оз. Качкульня и Барчин относительно общего количества вещества (1, 2) и относительно количества органического вещества (3, 4).

Образец сапропеля	Вещества удаленные при декальцир-овании, %	Водо-растворимые вещества, %	Битумы, %	Гуминовые вещества, %		Легко-гидролизуемые вещества, %	Трудногидро-лизуемые вещества, %	Негидро-лизуемый остаток %
				ФК	ГК			
оз. Качкульня	3,2	7.4	5.4	1.1	3.0	12.8	9.2	61.1
оз. Барчин	44.5	6,2	3,9	12.5	5.4	22.2	0.26	49.5

Таким образом, выбраны перспективные для разработки сапропелевые озера Новосибирской области и выявлена зависимость химического состава ОВ сапропелей от их происхождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин Г.В., Кривонос О.И. Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства продуктов // Рос.хим.ж. – 2007. – Т. 11. – № 4. – С. 140–147.

2. Горбачев Э.В. Способы добычи озерного сапропеля с использованием бессегрегационной технологии складирования // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – Т. 7. – № 1. – С. 56–65.

3. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. - Москва, 2000. – 359 с.

4. Perdue, E.M., Ritchie. J.D. / Dissolved Organic Matter in Freshwaters//Treatise in Geology. – 2003. – №. 5. – С. 273–318.

5. Кривонос О.И. Разработка нового подхода к комплексной переработке сапропелей: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Омск, 2012. – 157 с.

6. Юдина Н.В. Параметры оценки биологической активности органического вещества сапропелей / С.И. Писарева, В.И. Панченков, Ю.В. Лоскутова. // Химия растительного сырья. − 1998. – № 4. − С. 33−38.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНЕСЕННЫЕ Pd-Ag КАТАЛИЗАТОРЫ

И.С. Бондарчук, F.J.C.S. Aires

Научные руководители: д.ф.-м.н. И.А. Курзина, к.х.н. Г.В. Мамонтов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: Ivani4@t-sk.ru

BIMETALLIC SUPPORTED Ag-Pd CATALYSTS

I.S. Bondarchuk, F.J.C.S. Aires
Scientific Supervisors: Dr. I.A. Kurzina, Ph.D. G.V. Mamontov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Ivani4@t-sk.ru

Series of Pd-Ag/SiO_2, Pd/CeO_2 and Pd-Ag/CeO_2 catalysts with different Ag/Pd ratio were synthesized and characterized. It was shown that simultaneous reduction of Ag and Pd took place for Pd-Ag/SiO_2 and Pd-Ag/CeO_2 catalysts during TPR-H_2. That may be associated with formation of bimetallic Pd-Ag particles. The high temperature Pd reduction was observed for Pd/CeO_2 and Pd-Ag/CeO_2 catalysts. That was associated with strong interaction of PdO with CeO_2 support or formation mixed $Pd_xCeO_{2-\delta}$ phase.

В последние годы резко возрос теоретический и экспериментальный интерес к биметаллическим наночастицам. Уникальные физические и химические свойства биметаллических частиц связаны с их структурными, электронными и оптическими свойствами [1]. Структура биметаллических наночастиц определяется распределением в ней металлов. Частицы могут быть организованы в виде сплава произвольного состава либо иметь архитектуру типа «ядро-оболочка» (*core-shell*). Архитектура типа «ядро-оболочка» реализуется только на наноуровне и представляет собой «ядра» одного металла, покрытые «оболочкой» другого металла. Такие материалы привлекают значительный исследовательский интерес в связи с их потенциальным применением в области гетерогенного катализа, так как они часто более активны по сравнению со своими монометаллическими аналогами. Улучшение каталитических свойств этих систем связывают со сложным взаимодействием электронов двух металлов и эффектами изменения параметров решетки в биметаллических сплавах или на межфазных границах двух металлов [2].

Большой интерес уделяется Pd-Ag наночастицам, так катализаторы на их основе являются одними из наиболее перспективных среди биметаллические системы. Катализаторы на основе Pd-Ag частиц показывают повышенную активность и селективность в реакциях гидрирования. Так, например, биметаллические катализаторы Pd-Ag/TiO_2 (анатаз) проявляют более высокую селективность в избирательном гидрировании ацетилена по сравнение с монометаллическим катализатором Pd/TiO_2 (анатаз) [1]. Катализаторы на основе палладия, нанесённого на диоксид церия, обладают высокой активностью в низкотемпературном окислении CO, также большой интерес представляют фундаментальные основы их каталитического действия. [3]

Целью настоящей работы было синтезировать и исследовать биметаллические Pd-Ag катализаторы, нанесенные на «инертные» носители, такие как Al_2O_3 и SiO_2, а также «активные» (участвующие в окислительно-восстановительных процессах и, соответственно, являющимися активными в каталитических реакциях окисления), такие как CeO_2.

Носитель SiO_2 получен методом золь-гель с использованием тетраэтоксиортосилана (ТЭОС) в качестве предшественника оксида кремния и азотной кислоты в качестве катализатора гидролиза. Полученный носитель прокаливали при 900 ^oC в течение 5 часов. Удельная поверхность силикагеля, измеренная по адсорбции азота с использованием метода БЭТ, составила 298 $м^2/г$. Носитель CeO_2 был получен термическим разложением $Ce(NO_3)_3$ при 500 ^oC в течение 4-х часов. Удельная поверхность полученного носителя составила 58 $м^2/г$. Al_2O_3 получали прокалкой гидратированного оксида алюминия. Синтез катализаторов проводили методом пропитки по влагоёмкости с использованием водного раствора $H_2[PdCl_6]$, затем образцы прокаливали в атмосфере воздуха при 500 ^oC в течение 5 часов, до полного разложения предшественника активного компонента. Прокалённые образцы подвергались повторной пропитке водным раствором нитрата серебра. Затем образцы также подвергались окислительной обработке для разложения предшественника серебра. Синтезированы серии образцов при варьировании соотношения Ag/Pd.

Синтезированные катализаторы исследовались методом температурно-программируемого восстановления в водороде (ТПВ H_2) на анализаторе хемосорбции ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA), сопряжённым с газовым масс-спектрометром UGA-300 (Stanford Research Systems).

На рисунке 1 представлены ТПВ-спектры для серии Pd-Ag/SiO_2 катализаторов. Пики поглощения водорода с максимумами при 60 и 95 ^oC могут быть отнесены к восстановлению высокодисперсных частиц оксида PdO, смещение пика восстановление оксида палладия в область более высоких температур может быть связано как с малым размером частиц оксида (по данным РФА ОКР для фазы PdO составляет 4,2 нм), так и с сильным взаимодействием с носителем. Пик поглощения водорода при 405 ^oC предположительно связан с восстановлением силиката палладия. Для образцов с содержанием палладия 1 и 0,4 мас. % наблюдается поглощение водорода при той же температуре, что и для образца Ag/SiO_2, что, по-видимому, указывает на совместное восстановление Ag и Pd. Предположительно, при совместном восстановлении серебра и палладия образуются Pd-Ag биметаллические частицы. Схожий характер восстановления серебра и палладия наблюдается для образцов на основе оксида алюминия. На рис. 1б приведено ПЭМ изображение 2Pd/Al_2O_3 образца, видно, что палладий находится в виде частиц размером около 3 нм.

На рисунке 2 представлены ТПВ-спектры для серии катализаторов Pd/CeO_2 с разным содержанием палладия. Для носителя наблюдается поглощение H_2 при температуре выше 350 ^oC, что связано с частичным восстановлением CeO_2 до Ce_2O_3. Для образца, содержащего 2 мас. % Pd, наблюдается узкий пик поглощения водорода с смаксимумом при 40 ^oC, связанный с восстановлением крупнодисперсных частиц оксида PdO, а также широкий пик в области 300–550 ^oC, связанный с восстановлением носителя. Для систем с меньшим содержанием Pd наблюдается смещение пиков восстановления палладия в область

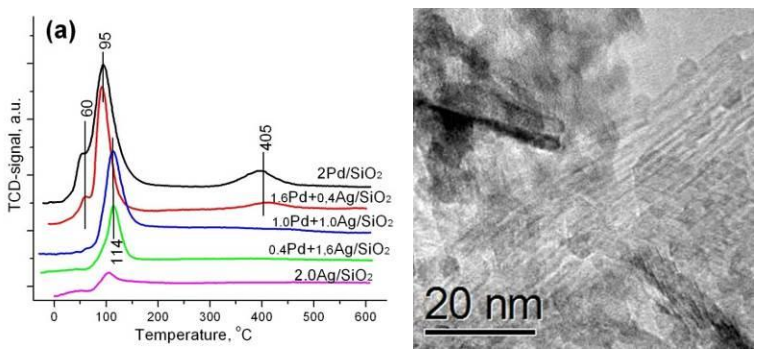


Рис. 1. ТПВ-спектры катализаторов Ag-Pd/SiO_2 (а) и ПЭМ изображение Pd/Al_2O_3 катализатора (б)

более высоких температур, что связано с уменьшением размеров частиц и усилением взаимодействия палладия с CeO_2. Необходимо отметить, что для образцов с содержанием Pd 1,6 и 1,0 мас. % исчезают высокотемпературные пики восстановления носителя, что связано с совместным восстановлением палладия и CeO_2 в области температур 40–300 ^oC. Для образцов с содержанием палладия 1 и 0,4 мас. % поглощение водорода наблюдается в области температур 100–300 ^oC, что не характерно для восстановления PdO, и, может быть связано с восстановлением палладия и носителя из смешанной фазы типа $Pd_xCeO_{2-\delta}$ [3].

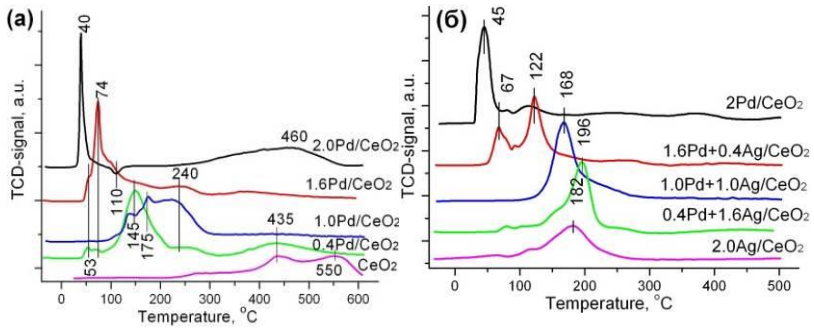


Рис. 2. ТПВ-спектры катализаторов Pd/CeO_2 (а) и $Pd\text{-}Ag/CeO_2$ (б)

Для $Pd\text{-}Ag/CeO_2$ образцов, характерно смещение пиков восстановления палладия в область более высоких температур, как и для образцов $Pd\text{-}Ag/SiO_2$, что может быть связано с совместным восстановлением серебра и палладия. Важно отметить, что в области температур выше 300 ^oC для всех биметаллических катализаторов и образца Ag/CeO_2 не наблюдается восстановления CeO_2, что указывает на его восстановление совместно с серебром и палладием.

Таким образом, методом ТПВ показано, что для Pd-Ag биметаллических катализаторов характерно совместное восстановление серебра и палладия. CeO_2 восстанавливается при более низких температурах в присутствии серебра или палладия. Именно это может быть причиной увеличения активности катализаторов на основе CeO_2, по сравнению с катализаторами на основе «инертных» носителей, таких как Al_2O_3 и SiO_2 [3]. Для образцов на основе CeO_2 наблюдается значительное повышение температуры восстановления палладия, как для Pd/CeO_2, так и для $Pd\text{-}Ag/CeO_2$ катализаторов, что может быть связано, с частичным переходом палладия в смешанные фазы $Pd_xCeO_{2-\delta}$ при окислительной обработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Han, M. Zhang, W. Li, J. Zhang Effect of TiO_2 support on the structural and electronic properties of Pd_mAg_n clusters: a first-principles study // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Issue 24. – V. 14. – P. 8683–8692.

2. U. Sanyal, D. Therese, D., Balaji, R. Jagirdar Bimetallic core–shell nanocomposites using weak reducing agent and their transformation to alloy nanostructures // Dalton Trans. – 2013. – Issue 19. – V. 42. – P. 7147–7157.

3. A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, I.G. Danilova, R.V. Gulyaev, Yu.I. Amosov, P.A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation // Catalysis Today. – 2009. – V. 144. – P. 201–211.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ДОБАВКАМИ d-ЭЛЕМЕНТОВ

О.Ю. Водорезова[1], В.М. Воробьева[2], Н.В. Штерцер[2]

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Л.Н. Курина[1], к.х.н. Н.И. Косова[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институт катализа им.Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, 630090

E-mail: olga.vodorezova@yandex.ru

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE D-ELEMENTS ADDITION CATALYSTS FOR METHANOL SYNTHESIS

O.Y. Vodorezova[1], V.M. Vorobeva[2], N.V. Shterter[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.N. Kurina[1], PhD. N.I. Kosova[1]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090

E-mail: olga.vodorezova@yandex.ru

Catalysts for methanol synthesis compositions CuZnAl, CuZnAlCr, CuZnAlZr was prepared by coprecipitation at constant pH and constant temperature. Catalytic tests were carried out of the synthesized samples. Have been identified temperature range recovery methanol synthesis catalysts and their structural properties and surface properties.

Метанол используется в качестве сырья в различных химических синтезах и имеет большое значение для промышленности. Спрос на него постоянно растет, что связано с наметившейся тенденцией использовать метанол в новых областях, например, в энергетике [1]. Метанол и диметиловый эфир (ДМЭ), который получают через стадию образования метанола из синтез-газа, могут быть очень хорошей заменой традиционного топлива и использоваться в качестве экологически чистого топлива или добавок к топливу для дизельных двигателей. Кроме того, ДМЭ обладает нулевым потенциалом озоноразрушения и используется в качестве охлаждающей жидкости вместо хлорфторуглеродов.

Традиционно, ДМЭ получают по схеме синтез-газ→метанол→ДМЭ. Однако перспективным и энергосберегающим является STD-процесс получения диметилового эфира (синтез-газ в ДМЭ) на катализаторах синтеза метанола и его дегидратации в одном реакторе [2].

Ранее были установлены закономерности влияния параметров (способ загрузки катализаторов, давление, температура, объемная скорость сырья, H_2/CO) на эффективность STD-процесса. Установлена область благоприятных условий ведения процесса при загрузке катализаторов с промежуточным средним слоем: P=3 МПа, T = 280 °C, H_2/CO = 2, объемная скорость 576 $ч^{-1}$. Исследовано влияние реакционной среды на изменение состава и структуры катализаторов [3, 4].

В данной работе для замены промышленного катализатора синтеза метанола Katalco-58, совместно с Институтом катализа СО РАН, синтезированы и исследованы медьсодержащие катализаторы следующих составов: CuZnAl, CuZnAlCr, CuZnAlZr. Катализаторы получали методом соосаждения из растворов солей соответствующих металлов при постоянных условиях [4]. Анализ состава полученных образцов

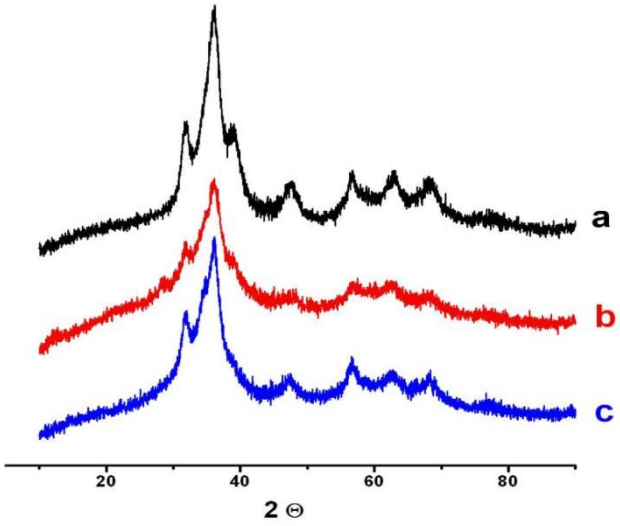


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов катализаторов

проводился на атомно-эмиссионном спектрометре микроволновой плазмы Agilent 4100. Установлено, что условия синтеза обеспечивают полноту осаждения катионов металлов и позволяют получить катализаторы заданного состава.

Полученные катализаторы подвергнуты рентгенофазовому анализу (РФА) на дифрактометре Riguku Miniflex 600 с использованием CuKα-излучения с монохроматором. Согласно РФА, образцы содержат в основном фазу оксида цинка, образец CuZnAlZr имеет фазу оксида циркония, что подтверждает состав полученных катализаторов. Определение параметров пористой структуры и удельной поверхности образцов проводилось методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStarII (3020) производства Micromeritics (США). Показано, что катализаторы являются мезопористыми, значения удельной поверхности синтезированных катализаторов CuZnAl, CuZnAlCr, CuZnAlZr отличаются незначительно и составляют 92, 106 и 107 $м^2/г$ соответственно. Размеры пор позволяют молекулам реагента диффундировать к поверхности катализатора.

Температурный интервал восстановления катализаторов был определен согласно данным ТПВ в токе смеси водорода с аргоном (10 %об. H_2+Ar) при скорости потока 20 мл/мин и линейной скорости нагрева 10 °С/мин от 25 °С до 500 °С. Анализ проводили на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750. Восстановление образцов наблюдаются в интервале температур до 350 °С. Температура восстановления образцов для проведения каталитических исследований катализаторов выбрана 350 °С.

Каталитические испытания проводились на каталитической установке для проведения процессов при повышенном давлении, с проточным реактором в стационарном режиме при следующих условиях: P = 3 МПа, T = 220–260 °С, W = 576 $ч^{-1}$, H_2/CO = 2. Для синтеза ДМЭ в реактор послойно загружали катализаторы синтеза метанола и его дегидратации. В качестве катализатора дегидратации метанола выбран цеолит HZSM-5 с силикатным модулем 30 [5]. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Каталитические испытания синтезированных медьсодержащих катализаторов

Образец	T, ^{0}C	Конверсия CO, %	Концентрация CO_2, % об.	Концентрация CH_4, % об.
CuZnAl	220	15	3	0,1
	240	44	6	0,4
	260	60	7	0,4
CuZnAlCr	220	35	4	0,2
	240	51	8	0,7
	260	83	11	1
CuZnAlZr	220	8	3	0,1
	240	31	6	0,5
	260	68	9	0,6

Условия катализа: P = 3 МПа, W = 576 $ч^{-1}$, H_2/CO = 2.

Все синтезированные катализаторы показали активность в реакции синтеза метанола и ДМЭ из синтез-газа. В процессе синтеза метанола максимальная конверсия CO составляет 26 % на CuZnAl

катализаторе. Видно, что с увеличением температуры значение конверсии CO увеличивается для всех образцов. Наибольшее значение конверсии CO показал образец CuZnAlCr: при T=260 ^{0}C значение конверсии CO составляет 83%. Вероятно, такие каталитические свойства катализатора связаны с различием в структуре синтезированных образцов.

Исследования проведены с использованием оборудования ТРЦКП ТГУ.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 13-08-98129 р_сибирь_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Часть II. Метанол и синтезы на его основе // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 12. – С. 65–69.
2. Розовский А.Я. Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 701–712.
3. Косова Н.И, Курина Л.Н., Шиляева Л.П. Синтез диметилового эфира из CO и H_2 // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 7. – С. 1–5.
4. Пат. 2055639 РФ. МПК6 B01J 37/08. Способ получения катализатора для низкотемпературного синтеза метанола / Институт катализа им.Г.К. Борескова СО РАН. Заявлено 18.06.1993; Опубл. 10.03.1996
5. Natalia I. Kosova, Pavel G. Musich, Irina A. Kurzina, Alexander V. Vosmerikov Complex Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether From Synthesis Gas. Part I Study of the Catalytic Properties // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 872. – P.15–22.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ С СОЕДИНЕНИЯМИ УРАНА

М.Ю. Войтенко

Научный руководитель: ассистент С.И. Ивлев
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: voytenkomax@mail.ru

STUDY OF THE POTASSIUM TETRAFLUOROBROMATE INTERACTION WITH COMPOUNDS OF URANIUM

M.Yu. Voytenko

Scientific Supervisor: assistant S.I. Ivlev
Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina av., 30
E-mail: voytenkomax@mail.ru

This article shows the principal possibility of application of alkali metal tetrafluorobromates for obtaining fluorides of radioactive elements on the example of interaction of potassium tetrafluorobromate with uranium compounds. The composition of the products was determined with powder X-ray diffraction, the corresponding schemes of reactions were proposed.

В технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, важное место занимают процессы получения фтористых соединений элементов для последующего их разложения с целью получения таких элементов в металлическом виде. За время развития химии фтора было найдено достаточное количество различных фторирующих агентов, таких как F_2, BrF_3, ClF_3, XeF_2, XeF_4 и др. Несмотря на широкое применение некоторых из них, существует ряд причин, затрудняющих их использование. Так, например, трифторид брома BrF_3 в своё время показал перспективность применения в урановой промышленности, где его было предложено использовать для окислительного фторирования как урана, так и сопутствующих ему редкоземельных элементов. Тем не менее, его высокая реакционная способность сильно осложняет его применение, хранение и транспортировку, а также предъявляет повышенные требования к технике безопасности и квалификации персонала [1].

В настоящее время перспективной альтернативой традиционным фторокислителям является применение тетрафторобромата щелочных металлов, так же способных одновременно окислять весь ряд радиоактивных и редкоземельных элементов. Они представляют собой твёрдые вещества, обладающие гораздо меньшей реакционной способностью при нормальных условиях, чем исходные фториды галогенов, но, тем не менее, сохраняют присущие им сильные окислительные свойства, которые проявляются при плавлении [2].

Однако на сегодняшний день накоплено недостаточно сведений о характере процессов взаимодействия тетрафторобромата щелочных металлов с различными классами химических соединений, понимание которых важно при решении проблемы замены фторидов галогенов на их более безопасные производные. Целью данной работы стало исследование процессов взаимодействия оксидов урана с тетрафторобромата калия.

Синтез тетрафторобромата калия $KBrF_4$ проводился по методике, изложенной в [3, 4], и был основан на следующем взаимодействии:

$$KF + BrF_3 \rightarrow KBrF_4.$$

Для предотвращения бурного выделения тепла, расплавления тетрафторобромата калия, а также вскипания трифторида брома и его уноса из зоны реакции, данный синтез проводился в специальной трехкомпонентной системе. Смесь в начальный момент времени представляла собой систему, состоящую из твердого фторида калия и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного хладона. В качестве последнего использовался фреон–113 с температурой кипения 47,5 ºС. При этом плотность трифторида брома больше плотности хладона, поэтому BrF_3 находился на дне реактора.

После заполнения реактора трифторидом брома и фреоном порциями добавлялся фторид калия, затем смесь перемешивалась в течение 1 часа до полного завершения реакции. После этого система нагревалась до температуры кипения фреона. Испаряющийся фреон поступал в систему улавливания для конденсации и последующей очистки. Полученный тетрафторобромат калия упаковывался в герметичные тефлоновые ёмкости, заполненные аргоном, и применялся в дальнейших исследованиях.

Взаимодействие оксидов урана с тетрафторобромата калия осуществлялось в запаянных никелевых ампулах, предварительно пассивированных фтором. Перед загрузкой в ампулы смесь таблетировалась для улучшения контакта фаз. Ампулы нагревались в муфельной печи до 400 °С в течение 120 минут, далее выдерживались при такой температуре в течение 150 минут и медленно охлаждались в течение 240 минут.

Исследование продуктов взаимодействия проводилась методом рентгенофазового анализа порошкообразных продуктов. Исследование продуктов взаимодействия проводилась методом рентгенофазового анализа порошкообразных продуктов. Идентификация полученных дифрактограмм проводилась по международной базе данных PDF-2 [5].

В настоящем исследовании для установления состава образующихся продуктов проводилось взаимодействие диоксида урана с большим избытком тетрафтоброматa калия UO_2:$KBrF_4$=1:12 (масс.). Соответствующая дифрактограмма продукта представлена на рисунке 1.

Аналогичное взаимодействие с соотношением UO_3:$KBrF_4$=1:12 (масс.) было проведено для оксида урана (VI), дифрактограмма продуктов взаимодействия представлена на рисунке 2.

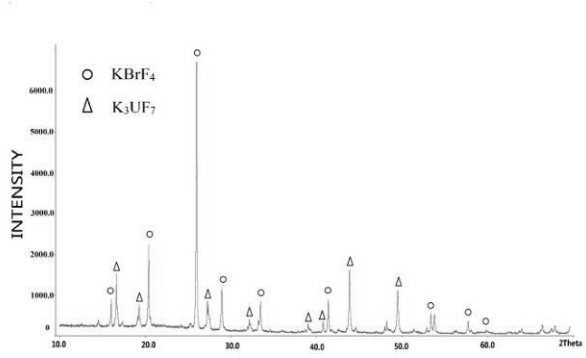


Рис. 1. Дифрактограмма продукта взаимодействия UO_2:$KBrF_4$ = 1:12 (масс.)

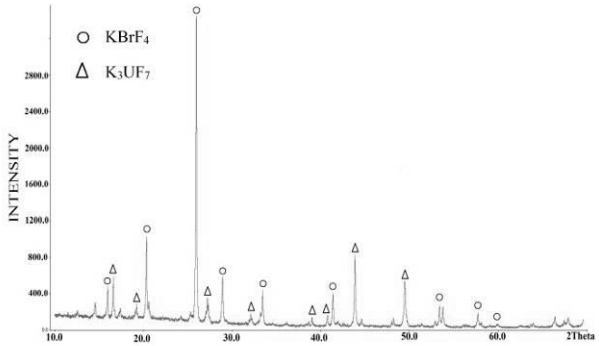


Рис. 2. Дифрактограмма продукта взаимодействия UO_3:$KBrF_4$ = 1:12 (масс.)

При сопоставлении рефлексов с пиками возможных веществ из дифракционной базы данных PDF-2 было отмечено наличие преимущественно только двух продуктов в каждом из случаев. При идентификации продуктов взаимодействия оксидов урана с тетрафтоброматом калия было отмечено присутствие гептафтороураната дикалия K_3UF_7, который может быть представлен в виде K_2UF_6·KF. Помимо соответствующих производных в обоих случаях на дифрактограммах были отмечены рефлексы второй фазы: непрореагировавшего избытка тетрафтоброматa калия $KBrF_4$. Исходя из полученных данных, было сделано предположение, что реакции взаимодействия протекают согласно следующим схемам:

$$UO_2 + 3KBrF_4 \rightarrow K_3UF_7 + 2BrF\uparrow + BrF_3\uparrow + O_2\uparrow,$$

$$UO_3 + 3KBrF_4 \rightarrow K_3UF_7 + 2BrF\uparrow + BrF_3\uparrow + O_2\uparrow.$$

Таким образом, в данном исследовании показана принципиальная возможность применения тетрафтоброматов щелочных металлов для получения фторидов радиоактивных элементов на примере взаимодействия тетрафтоброматa калия с оксидами урана. Определён состав получаемых продуктов и предложены схемы протекания реакций. Однако следует отметить, что при попытке фторирования оксида урана(VI) было получено соединение четырёхвалентного урана вместо ожидаемого шестивалентного. Объяснение причин наблюдаемого эффекта требует проведения дополнительных экспериментов, что проведение которых планируется авторами в ближайшее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митькин В.Н., Шавинский Б.М., Камелин А.И. Извлечение примесей редкоземельных элементов из оксида урана с помощью трифторида брома для их концентрирования и аналитического определения

// Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. - № 3. – С. 286–288.

2. V.N. Mitkin // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 56 (2001). – P. 135–175.

3. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафтороброматa калия: дис. … канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.

4. A.I. Popov, Y.M. Kiselev, V.F. Sukhoverkhov, N.A. Chumaevskii, O.A. Krasnyanskaya, A.T. Sadikova. Russ. // J. Inorg. Chem. – 1987. – V. 32. – P. 619–622.

5. ICDD (2010). PDF-2 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА НА ГАЛЛОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.Н. Волынкина[1], Л.Н. Восмерикова[2]

Научный руководитель: к.х.н Л.Н. Восмерикова

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2] Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

CONVERSION OF PROPANE OVER GALLOALUMOSILICATE CATALYSTS

A.N. Volynkina[1], L.N. Vosmerikova[2]

Scientific Supervisor: Cand.chem.sci. L.N. Vosmerikova

[1]Tomsk state university, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634021

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Galloalumosilicates with different content of lattice atoms of aluminum and gallium are synthesized and their catalytic properties in the course of propane aromatization are investigated. The concentration of gallium in the catalyst is determined and the process conditions ensuring formation of the maximum amount of a desired product are found.

Цеолитные катализаторы, модифицированные металлами и их оксидами, широко применяются в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Традиционным методом получения таких каталитических систем является пропитка носителя растворами солей металлов с последующим термическим разложением. Однако этот метод не всегда позволяет добиться равномерного распределения модификатора в объеме носителя, при этом значительная его часть оказывается локализованной на внешней поверхности кристаллов цеолитов, что снижает эффективность работы таких катализаторов. В связи с этим, разработка новых методов модифицирования цеолитных катализаторов, обеспечивающих равномерное распределение модификатора, представляет большой научный и практический интерес. В этом отношении перспективным представляется добавление модификатора непосредственно в процессе гидротермального синтеза цеолита [1–2]. Введение полизарядных катионов элементов I–VIII групп (M^{n+}) в исходный алюмокремнегель перед его гидротермальной кристаллизацией дает возможность для

изменения химического состава анионной части кремнекислородного каркаса. От природы катиона M^{n+} должна зависеть величина нескомпенсированного заряда анионной части силиката, а следовательно, и сила активных центров с кислотно-основными свойствами [3]. Таким образом, модифицирование цеолитов различными металлами на стадии гидротермального синтеза является одним из перспективных методов, позволяющих целенаправленно влиять на кислотные и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов. Целью данной работы явилось исследование каталитических свойств синтезированных галлоалюмосиликатов, отличающихся содержанием решеточных атомов алюминия и галлия, в процессе ароматизации пропана, а также определение оптимальных условий протекания реакции.

Модифицирование алюмосиликата (АС) галлием проводили изоморфным замещением ионов Si^{4+} на ионы Ga^{3+} в кристаллической решетке цеолита на стадии гидротермального синтеза путем частичной замены алюминия на галлий в исходном алюмокремнегеле ($SiO_2/Al_2O_3 + Ga_2O_3 = 40$). Полученные катализаторы испытывали при атмосферном давлении, температуре реакции 400–600 °С и объемной скорости подачи пропана 250–2000 $ч^{-1}$. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции. Данные о составе и степени кристалличности синтезированных галлоалюмосиликатов (Ga-AC) приведены в табл. 1. Увеличение содержания галлия в Ga-содержащих алюмосиликатах приводит к небольшому снижению их степени кристалличности, которая для всех образцов сохраняется высокой.

Таблица 1. Характеристика кристаллических галлоалюмосиликатов

Катализатор	Концентрация, %		Мольное отношение		Степень кристалличности, %
	Ga_2O_3	Al_2O_3	SiO_2/Al_2O_3	SiO_2/Ga_2O_3	
H-AC	–	4,07	40	–	100
0,62 % Ga-AC	0,62	3,70	44	480	100
1,24 % Ga-AC	1,24	3,36	48	240	95
1,85 % Ga-AC	1,85	3,01	53	160	95
2,46 % Ga-AC	2,46	2,67	60	120	95
3,07 % Ga-AC	3,07	2,33	69	96	93
4,27 % Ga-AC	4,27	1,65	96	69	82

Исходный алюмосиликат проявляет невысокую активность в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. В его присутствии превращение сырья начинается при температуре реакции 400 °С, а при 500 °С и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов, состоящих преимущественно из бензола, толуола, ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы C_{9+}, нафталин и алкилнафталины. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, олефинами C_2-C_4, водородом. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов, которые при 600 °С достигают соответственно 99 и 28,8%. Таким образом, на немодифицированном алюмосиликате основным направлением протекания процесса превращения пропана является его крекинг, а селективность образования аренов не превышает 30 %.

Галлоалюмосиликаты проводят ароматизацию пропана гораздо селективнее, чем алюмосиликаты, при этом они проявляют высокую каталитическую активность уже при температуре 450 °С. Селективность образования ароматических углеводородов существенно зависит от содержания галлия в

цеолите. Из представленных на рис. 1 данных видно, что с ростом концентрации галлия в Ga-AC происходит увеличение ароматизирующей активности катализатора, и максимальный выход целевого продукта наблюдается на образцах Ga-AC, содержащих 1,85 и 2,46% Ga_2O_3. При более высокой концентрации галлия в Ga-AC происходит снижение ароматизирующей активности катализатора и повышение крекирующей. При температуре реакции 550 °C выход ароматических углеводородов на галлоалюмосиликате, содержащем оптимальное количество галлия, достигает ~46%, тогда как на алюмосиликате он не превышает 26%, что свидетельствует о перспективности применения галлоалюмосиликатных катализаторов в процессе ароматизации пропана.

Исследования влияния объемной скорости подачи пропана показали, что с уменьшением времени контакта наблюдается снижение степени превращения пропана на образцах Ga-AC, при этом выход ароматических углеводородов в зависимости от содержания оксида галлия в Ga-AC проходит через максимум при объемной скорости 500 или 750 $ч^{-1}$. С увеличением объемной скорости от 250 до 2000 $ч^{-1}$ в составе образующихся газообразных продуктов снижается содержание метана и этана и увеличивается количество этилена и пропилена, при этом концентрация водорода практически не изменяется. С ростом объемной скорости подачи пропана от 500 до 2000 $ч^{-1}$ (в 4 раза) снижение селективности образования ароматических углеводородов составляет всего 5,6% (49,0–43,4%).

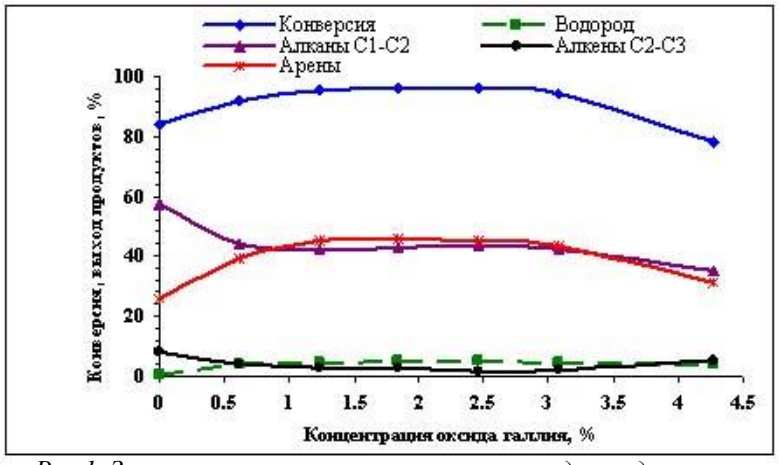


Рис.1. Зависимость конверсии пропана и выхода продуктов его превращения от концентрации оксида галлия в галлоалюмосиликате (T = 550 °C, W = 500 $ч^{-1}$)

Таким образом, проведенные исследования показали, что галлоалюмосиликаты характеризуются высокой активностью и селективностью в процессе превращения пропана в ароматические соединения – ценное сырье для нефтехимии и основного органического синтеза. Наиболее эффективным катализатором процесса является галлоалюмосиликат с концентрацией Ga_2O_3 в пределах 1,85–2,46%, а оптимальные условия процесса – температура 550–600 °C и объемная скорость 500–750 $ч^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращение низкомолекулярных углеводородов на цеолитах // Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ. 1990. – Т. 23. – С. 42–76.

2. Восмерикова Л.Н., Рябова Н.В., Восмериков А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства элементоалюмосиликатов в процессе ароматизации нихших алканов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. − № 2.− С. 35–39.

3. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. – М.: «Мир», 1985. – 209 с.

ИНФУЗОРИИ КАК ТЕСТ-ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВА СРЕДЫ

А.Н. Габышева, В.В. Сон
Научный руководитель: доцент, к.б.н. А.А. Алексеев
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Россия, г. Якутск, ул. Кулаковского, 50, 677000
E-mail: gabyshevaalexandra@gmail.com

INFUSORIA AS TEST-OBJECTS FOR DETERMINING THE QUALITY OF THE ENVIRONMENT

A.N. Gabysheva, V.V. Son
Scientific Supervisor: docent, C.B.S. A.A. Alekseev
North-Eastern Federal University named by M.K. Ammosov
Russia, Yakutsk, Kulakovskogo str., 50, 677000
E-mail: gabyshevaalexandra@gmail.com

One of the important directions of applied ecology is the development of effective biological methods of assessment of the condition of various objects of environment, pollution which toxic substances now acquired a complex character. To assess the toxicity of natural waters of new chemical substances use tests on different living organisms. From this position, the relevance of the work is not in doubt. Research work carried out by the method of biotesting, which has a high sensitivity, rapidity of analysis, reliability, universality and low prime cost. In the experiments was impact of various chemicals (lubricants, detergents, solvents heavy metals), as well as sublimates and modern food on the survival of ciliates. Scientific work contains a number of new interesting results. Results of researches can be used in the educational process and carrying out of laboratory works on courses connected with the Ecology, Biology, Zoology of invertebrates. The reliability of the results of the work confirmed by a valid use of theoretical and experimental methods of substantiation of the obtained results, conclusions and recommendations. In the end was developed the electronic manual containing macro shot of the experiments.

Цель работы: Применение инфузорий как биотест-объекты для определения качества среды.

Задачи: 1. Изучить литературу по природе инфузорий и об их использовании в качестве биотест-объектов; 2. Изучить воздействие растворов от горюче-смазочных материалов на биотест-объекты инфузории; 3. Изучить воздействие растворов от синтетических моющих средств на биотест-объекты инфузории; 4. Изучить воздействие пищевых сублиматов и газированных напитков на биотест-объекты инфузории; 5. Изучить воздействие тяжелых металлов хрома, железа и токсичных соединений на биотест-объекты инфузории.

Материалы и оборудования: культура инфузорий, цифровой фотоаппарат Fuji Film, емкости вместимостью 0,2-0,5л, школьный биологический микроскоп «Биомед 1», чашки Петри, пипетки капиллярные, микроаквариумы (конволюты из-под лекарств), весы, пробы воды, современные моющие средства, сублиматы и пищевые добавки, комплект-лаборатория «Пчелка-У/хим».

Научная новизна: проведены исследования в области изучения реакций инфузорий на экстремальные химические воздействия, а также по их использованию в биотестировании.

Методика выращивания культуры инфузорий: культура инфузорий получена из вытяжки репчатого лука. Для этого в банку помещают одну луковицу лука, заливают до половины водой, прибавляют немного почвы из горшка растений и держат при комнатной температуре 5-6 дней. Для биотестирования используют культуру инфузорий в начале стационарной фазы роста. Для этого в емкости вместимостью 50-100 мл отсаживают 2-3 десятка инфузорий и культивируют их в оптимальных условиях (температура 25°С, pH 7,4-7,8 без принудительного освещения).

Инфузории как биотест-объекты. Инфузории — это одноклеточные эукариотические организмы, то есть у них есть ядро. Характерная особенность инфузорий — относительно быстрая изменчивость, которая позволяет им адаптироваться к самым разным условиям. По мере того как простейшие адаптируются к условиям среды, перестраиваются все их жизненные функции, изменяются скорость движения, темп размножения и способность поглощать пищу, а также форма и размеры тела. Но если среда не меняется, то свойства инфузорий остаются стабильными, это и позволяет использовать их как тесты. [3]

Ход работы: *Эксперимент №1: «Изучение качества воды».* Капиллярной пипеткой при увеличении микроскопа 8*7 отсаживают 20 инфузорий в микроаквариумы на каждую серию (опытную и контрольную). Делают пять таких подхода. В опытные микроаквариумы добавляют 1-2 мл испытываемой воды очищенную, водопроводную, поверхностную и водозаборную воду. Микроаквариумы помещают в чашки Петри и оставляют в помещении при естественном освещении. Через 2 суток подсчитали количество выживших инфузорий под микроскопом. Вывод: биотест-объекты инфузории определили острую токсичность воды. В первом опыте в пробе с очищенной водой наиболее благоприятные условия для инфузорий, а в пробе с поверхностной водой выжило только 70% инфузорий.

Эксперимент №2: «Изучение воздействия растворов от горюче-смазочных материалов на биотест-объекты инфузории». Для проведения этого опыта нам понадобились такие горюче-смазочные вещества, как бензин, керосин, машинное масло по одному и трем процентам. В микроаквариумы налили 1 мл. испытываемого вещества. Таким образом, выявили, что бензин 3% более токсичен - время гибели инфузорий 2 минуты 15 секунд. Вывод: огромное количество используемого топлива, попадая в почвенные и водные экосистемы наносят очень ощутимый вред окружающей среде. Для живых объектов острой токсичностью обладает бензин и машинное масло.

Эксперимент №3: «Изучение воздействия растворов от синтетических моющих средств на биотест-объекты инфузории». В микроаквариумы поместили синтетические вещества: шампуни, стиральные порошки, мыла, моющие средства. Засекаем время их гибели. Весь процесс был запечатлен на видеокамеру. При добавлении шампуня импортного «Syoss» 1 % тест–объекты выдержали только 1 минуту, 0,5 % – 5 минут, 0,25 % – 10 минут; шампуня российского «Сто рецептов красоты» 1% – 1,5 минут, 0,5% – 2 минуты и при 0,25% – 4 минуты; дезинфицирующего средства «Sarma» 1% - моментально, 0,5 % – 1 минуту, 0, 25 % – 4 минут; стирального порошка импортного «Amway» 1%, 0,5% и 0,25% - моментально; моющего средства «Loc» 1%, 0,5% и 0,25% - моментально; импортного мыла «Ev Rosche» 1% – 1 минуту, 0,5 % – 5 минут, 0, 25% – 6 минут; российского мыла «Ушастый нянь» 1% – 15 минут, 0,5% – 18 минут, 0,25% – 21 минуту. Вывод: при сравнении результатов скорости гибели тест–объекта в широко рекламируемых образцах СМС зарубежных фирм можно отметить, что все они значительно выше, чем эти показатели в образцах СМС, производимых в России.

Эксперимент №4: «Изучение воздействия пищевых сублиматов и газированных напитков на биотест-объекты инфузории». В емкости добавили: газированный напиток «Кока-Кола» - у тест-объекта сразу нарушается координация движения. Время гибели через 4 минуты 40секунд; бульон от лапши быстрого приготовления «Доширак» - тест-объект прекращает жизнедеятельность через 2 минуты; растворимый кофе «Nescafe» - инфузории сразу активизируются, находятся в возбужденном состоянии; спирт C_2H_5OH 40% – инфузории моментально погибли.

Таблица 1. Время гибели инфузорий в эксперименте №4

Вид пищевого продукта	Время гибели инфузорий
Газированный напиток «Кока-кола»	4 мин. 40 сек.
Бульон от лапши быстрого приготовления «Доширак»	2 мин 15 сек.
Кофе «Nescafe»	4 мин. 56 сек.
Спирт C_2H_5OH 40%	моментально

Эксперимент №5: «Изучение воздействия тяжелых металлов хрома, железа и токсических соединений на биотест-объекты инфузории». В микроаквариумы мы добавили калия хромат K_2CrO_4 10%, нитрат серебра $ArNO_3$ 10%, бария нитрат $BaNO_3$, соляную кислоту HCl 10%, хлорид железа $FeCl_3$ 10%. В результате эксперимента определили самое токсичное соединение, ими оказались калия хромат K_2CrO_4 10% и нитрат серебра $AgNO_3$ 10%. Вывод: нитрат серебра может вызвать отравления и сильные ожоги. Бария нитрат токсичен. Соединения хрома весьма токсичны и канцерогенны. Хлорид железа является токсичным, высоко коррозионным и кислым. Соляная кислота едкое вещество, вызывает ожоги.

Выводы: 1. Биотест–объекты инфузории наглядно показывают качество воды. В первом опыте: в пробе с подледной и талой водой самые благоприятные условия для инфузорий, а в пробе с водой из подтаявшего снега выжило только 70% инфузорий. **2.** Выживаемость инфузорий под воздействием керосина – 28 мин., бензина-моментальная смерть, машинного масла – 7 мин. Устаревшие конструкции двигателей, используемое топливо наносят очень ощутимый вред окружающей среде. **3.** Современные синтетические моющие средства вызывают массовую гибель инфузорий в пределах 1 минуты. Избыточное поступление моющих средств в водоемы угнетает жизнедеятельность инфузорий. **4.** На живые биотест–объекты инфузории губительно влияют такие продукты как «Доширак» - за 2 мин., алкоголь C_2H_5OH 40%, газированный напиток «Кока–Кола» за 4 мин., кофе «Nescafe» – 4 мин. Эти пищевые продукты широко употребляются населением в огромном количестве, особенно их любит молодежь. **5.** Соли тяжелых металлов хрома, меди, свинца и вредные соединения железа, серебра и бария воздействуют крайне неблагоприятно на биотест–объекты инфузории, и приводит к моментальной гибели. **6.** Культура инфузорий может быть использована как биотест-объект для оценки качества среды, используемых средств и пищевых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочков Н.П. Чеботарев А.Н. Наследственность человека и мутагены внешней среды 1989. – С. 163–167.

2. Игнатьев А.Д., Исаев М.К., Долгов В.А. и др. Модификация метода биологической оценки пищевых продуктов с помощью ресничной инфузории тетрахимена пириформис //– 1980, N1. – С. 70–71.http://zoo.rin.ru/cgi-bin/index.pl?idr=11&art=63

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА ТРАНС-БУТЕНА-2 И ЭТИЛЕНА В ПРОПИЛЕН НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МОЛИБДЕНА

А.В. Гордеев
Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.В. Водянкина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: chemboy2009@yandex.ru

INVESTIGATION OF METATHESIS REACTION OF TRANS-2-BUTENE AND ETHYLENE TO PROPYLENEON THE CATALYSTS BASED ON MOLYBDENUM

A.V. Gordeev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Vodyankina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 35, 634050
E-mail: chemboy2009@yandex.ru

A new carbon-containing alumina sorbent (Al_2O_3-C) with specific surface (430 m^2/g), high adsorption capacity, mechanical strength (at least 5 N/mm^2) was used as a support for preparation of the catalyst of the metathesis reaction of ethylene and 2-butene into propylene, in order to extend the lifetime of molybdenum oxide catalysts. The morphology and texture characteristics of the $MoO_3/A1_2O_3$-C surface and comparative sample (MoO_3/Al_2O_3) were investigated by SEM and low-temperature nitrogen adsorption. The formation of catalysts was studied using the thermal analysis method. Catalytic tests in metathesis reaction of ethylene and trans-2-butene to propylene (22-150 °C, pressure =10 kg/cm^2, C_2H_4/C_4H_8 = 1) were performed. It is shown that the MoO_3/Al_2O_3-C catalyst compared with MoO_3/y-Al_2O_3 provides the higher conversion of the reactants, the more selectivity toward propylene and the longer lifetime in the course of catalytic reaction.

Использование новых и модифицированных носителей является одним из наиболее простых и доступных для промышленной реализации способов, позволяющих продлить время жизни катализатора. В настоящей работе для решения задачи продления времени жизни (срока службы) молибден-содержащего катализатора реакции метатезиса этилена и транс-бутена-2 (реакция 1) был выбран новый носитель – алюмоуглеродный сорбент (Al_2O_3-C), представляющий собой γ-Al_2O_3, обработанный в потоке пропан-бутановой фракции углеводородов при температуре 500 ºС. Алюмоуглеродный сорбент сочетает достоинства угольных и алюмооксидных сорбентов: имеет хорошо развитую поверхность, высокую сорбционную ёмкость и высокую механическую прочность.

Катализаторы были приготовлены пропиткой носителей γ-Al_2O_3 и Al_2O_3-C (фракция 0,25-0,5 мм) раствором парамолибдата аммония на водяной бане в течение 6 ч до полного упаривания. Затем образцы просушивались при температуре 80 ºС в течение 48 ч. Просушенные образцы загружались в реактор, где прокаливались при температуре 550 °С в течение 6 ч в токе азота. Расчетное содержание MoO_3 для обоих катализаторов составляло 10 %мас.

Исследования удельной поверхности и пористости катализаторов и носителей показывают, что при выбранных условиях пропитки носителя раствором парамолибдата аммония (полное упаривание воды пропиточного раствора при температуре 80 °С) наблюдается уменьшение удельной поверхности на 9 %

для катализатора $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и на 20 % для катализатора $MoO_3/Al_2O_3\text{-}C$ (таблица 1). Пропитка $\gamma\text{-}Al_2O_3$ парамолибдатом аммония приводит к уменьшению количества мезопор диаметром от 2 до 6 нм. При пропитке $Al_2O_3\text{-}C$ активный компонент преимущественно локализуется в микро- и мезопорах размером до 6 нм. (рисунок 1).

Таблица 1. Удельная поверхность носителей и катализаторов.

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$
$\gamma\text{-}Al_2O_3$	251
$Al_2O_3\text{-}C$	432
$MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	230
$MoO_3/Al_2O_3\text{-}C$	344

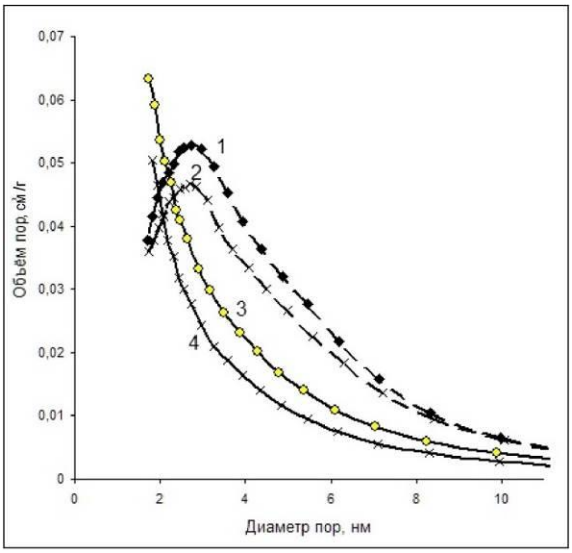


Рис. 1. Распределение пор по размерам для образцов: 1 – $\gamma\text{-}Al_2O_3$, 2 - $Al_2O_3\text{-}C$, 3 - $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, 4 - $MoO_3/Al_2O_3\text{-}C$

Методом РЭМ установлено, что после пропитки и сушки при 80 °С на поверхности катализатора $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ наблюдается формирование частиц нанесённого компонента размером не более 2 мкм, а на поверхности катализатора $MoO_3/Al_2O_3\text{-}C$ формируются частицы нанесённого компонента со средним размером 4 мкм, близко расположенные друг к другу и равномерно покрывающие носитель. Полученные данные свидетельствуют о том, что наличие углерода на поверхности $\gamma\text{-}Al_2O_3$ уменьшает количество центров адсорбции парамолибдата аммония при пропитке носителя, что приводит к формированию более крупных частиц соли.

Методом термического анализа показано, что в процессе термообработки углеродное покрытие способствует стабилизации пентамолибдата аммония на поверхности катализатора $MoO_3/Al_2O_3\text{-}C$, и процесс превращения нанесенной соли протекает по схеме: парамолибдат аммония → пентамолибдат аммония → MoO_3, в то время как при термической активации катализатора $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ происходит взаимодействие молибдатных структур с поверхностью носителя, в результате чего активация идёт по маршруту парамолибдат аммония → пентамолибдат аммония → тетрамолибдат аммония → MoO_3. Таким образом, взаимодействие парамолибдата аммония с поверхностью носителя определяется функциональными свойствами поверхности: нанесение углеродсодержащих соединений на поверхность $\gamma\text{-}Al_2O_3$ приводит к снижению прочности связи активного компонента с поверхностью углеродсодержащего носителя $\gamma\text{-}Al_2O_3\text{-}C$ по сравнению с таковой для немодифицированной поверхности $\gamma\text{-}Al_2O_3$, что, в свою очередь, влияет на размер кристаллов парамолибдата аммония.

В результате изучения каталитических свойств исследуемых образцов установлено, что конверсия этилена и бутена-2 (рисунок 2), а также выход пропилена (рисунок 3) на катализаторе $MoO_3/Al_2O_3\text{-}C$ – больше, чем на катализаторе $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Стоит отметить, что выход жидких продуктов реакций олигомеризации олефинов на катализаторе $MoO_3/Al_2O_3\text{-}C$ – ниже. Снижение выхода продуктов побочных реакций на катализаторе $MoO_3/Al_2O_3\text{-}C$ способствует увеличению времени жизни в условиях реакции (рисунок 4)

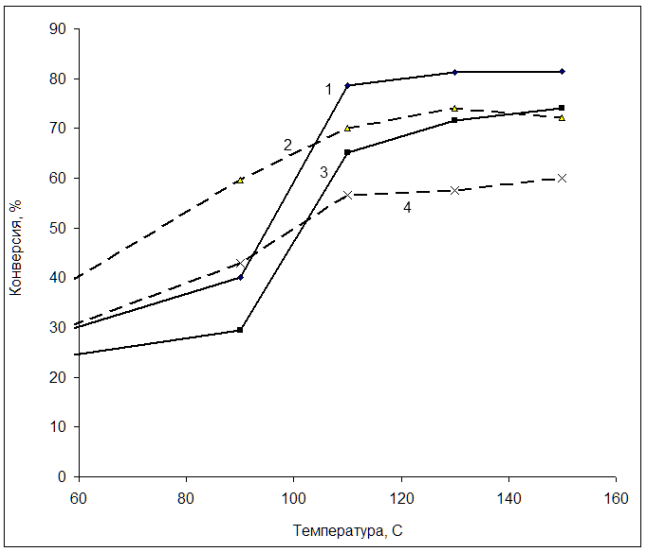


Рис. 2. Зависимости конверсии этилена (кривые 1, 2) и бутена-2 (кривые 3, 4) от температуры на MoO3/Al2O3-C (кривые 1, 3) и MoO3/γ-Al2O3. (кривые 2, 4). Состав реакционной смеси, % об.: этилен – 37,5 , бутен-2 – 37,5 , азот – 25.

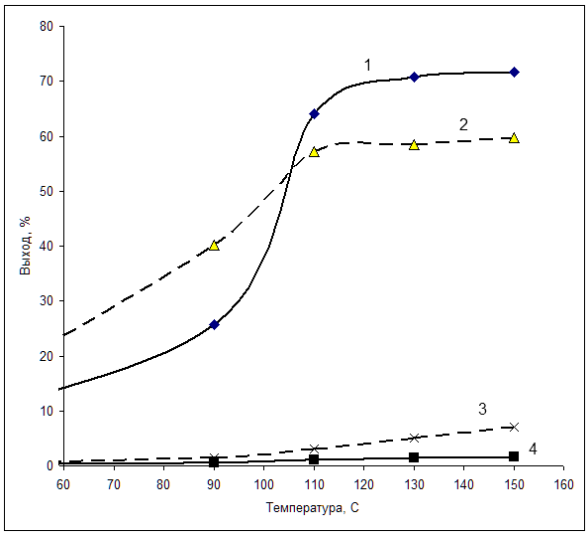


Рис. 3. Зависимость выхода пропилена (1, 2) и жидких продуктов (3, 4) реакции метатезиса этилена и транс-бутена-2 на катализаторах: MoO_3/γ-Al_2O_3 (2, 3) и $MoO_3Al_2O_3$-C (1, 4)

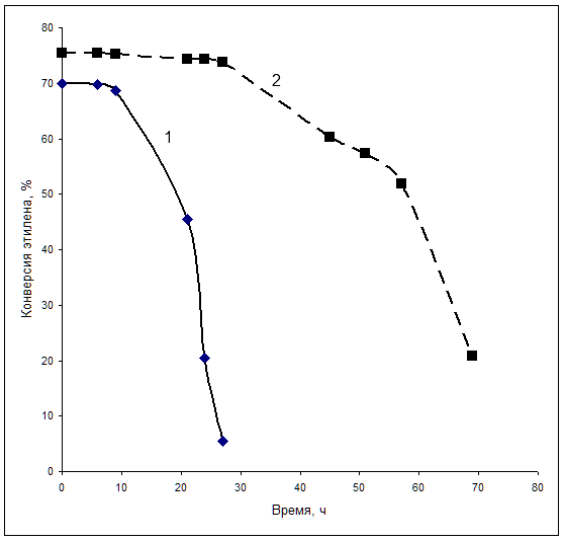


Рис. 4. Зависимость конверсии этилена от времени работы на катализаторах MoO_3/γ-Al_2O_3 (1) и MoO_3/Al_2O_3-C (2) при температуре 110 ºС и давлении 10 кгс/м^2

В результате проведённых исследований установлено, что использование Al_2O_3-C в качестве носителя молибденоксидного катализатора способствует формированию на его поверхности относительно крупных частиц парамолибдата аммония, не проникающих слишком глубоко в поры носителя и не взаимодействующих с поверхностью носителя. Это приводит к изменению процесса формирования частиц активного компонента на стадии термического разложения соли, в результате чего катализатор проявляет более высокую активность в процессе метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен, увеличивается срок его службы.

ФЕРРИТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА

В.В. Горностаева, К.А. Николаева
Научные руководители: доц., к.х.н. Н.В. Нефёдова, доц., к.х.н. С.А. Синицин, А.Ю.Петров
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, г. Москва, Миусская пл., 9, 125047
E-mail: chemset@mail.ru

FERRITE CATALYSTS FOR AMMONIA SYNTHESIS

V.V. Gornostaeva, K.A. Nikolaeva
Scientific supervisors: assoc.prof., Ph.D. N.V. Nefedova, assoc.prof., Ph.D. S.A. Sinitsin, A.Yu. Petrov
D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow, Miusskaya sqr., 9, 125047
E-mail: chemset@mail.ru

Specially synthesized ferrites, doped with cobalt and cerium, proved to be effective catalysts in ammonia synthesis within 375-475℃ range at 10 MPa pressure. Preliminary tests show, that double-doped systems perform 1,3 times and 2,1 times better, in comparison to cerium-doped and cobalt-doped systems, respectively.

Общепризнано, что наиболее экономически выгодные способы интенсификации процесса синтеза аммиака состоят в применении более активных катализаторов и более совершенных конструкций колонн синтеза. На основании этих тенденций в мировой промышленности можно заключить, что разработки в области новых катализаторов, позволяющих вести синтез в более энергоэффективных условиях, обоснованы с экономической точки зрения и являются в настоящий момент весьма актуальными. Для увеличения эффективности синтеза аммиака необходимы катализаторы нового типа, использование которых позволит вести процесс с высокими скоростями при пониженных температурах и давлениях. В свете современных тенденций создания реакторов синтеза аммиака наиболее перспективными являются конструкции радиального и аксиально-радиального типа. Ввиду малого гидравлического сопротивления в конструкциях радиального типа и перехода к схеме низкого давления (10 МПа) стало возможным использование более активных осажденных катализаторов, хотя их механическая прочность может уступать таковой для плавленых катализаторов.

В работе предложен способ получения ферритового катализатора для реакции синтеза аммиака при давлении 10 МПа. Магнетит использован в качестве прекурсора катализатора синтеза аммиака, промотированного кобальтом и церием.

Из литературы [1] известно, что промотированные CeO_2 катализаторы показывают лучшую каталитическую активность и более низкую температуру образования феррита. Также известно, что на свойства катализаторов оказывает влияние не только химический состав, но и метод получения. В ходе предварительных испытаний нами было установлено, что способы введения промоторов в процессе синтеза оказывают существенное влияние на активность продукта - промотированного ферритового катализатора.

Катализатор получали из оксалатов железа, кобальта и церия путем соосаждения из смеси соответствующих ацетатных растворов солей, используя раствор щавелевой кислоты, с образованием гомогенного твердого раствора, и его последующим термолизом. Чтобы предотвратить окисление железа (II) в железо (III), реакции проводились с дополнительным введением органических солей аммония,

создающих при разложении восстановительную среду. Методом РФА было подтверждено присутствие в синтезированных образцах шпинельной фазы, как для прекурсоров, так и для продукта - феррита.

Помимо церия и кобальта, в образцы дополнительно вводили оксид калия, способствующий снижению работы выхода электрона и, следовательно, влияющий на активность катализаторов в синтезе аммиака. Введение калия осуществлялось пропиткой спиртовым раствором КОН зерен образцов в оксидной форме, из расчета 1% мас. в пересчете на оксид калия.

Влияние степени окисления железа на распределение промоторов в плавленых железных каталитических системах и их активность в синтезе аммиака исследовались в работе [2]. Было установлено, что содержание промоторов в межкристаллитных пространствах оксидов железа увеличивается с уменьшением степени окисления железа. В прекурсорах катализаторов, помимо магнетитовой фазы содержащих вюститную фазу, 90% калия находится в легкорастворимых формах, которые не связаны с железом. В катализаторных прекурсорах, содержащих γ- Fe_2O_3 , только около 45% калия находится в формах, не связанных с железом. Была изучена активность катализаторов с различными степенями окисления железа в реакции синтеза аммиака и их термостабильность. Было обнаружено, что причина более низкой по сравнению с традиционными катализаторами каталитической активности и термостабильности вюститных катализаторов заключалась в низком содержании структурных промоторов.

Образцы исследовались в реакции синтеза аммиака на проточной установке высокого давления. В каналы реактора загружали по 1 $см^3$ катализаторов. В качестве катализатора сравнения в один из каналов загружали промышленный стандартный плавленый четырежды промотированный железный катализатор типа СА-1В. Восстановление образцов проводили при ступенчатом подъёме температуры до 450-475°С, дав-лении 5 МПа и объёмной скорости азотоводородной смеси стехиометрического состава 30000±2000 $ч^{-1}$. Испытания на активность проводились в температурной области 375–475°С при давлении 10 МПа и объёмной скорости потока $N_2/3H_2$ 15000±1000 $ч^{-1}$. Активность катализаторов оценивалась по содержанию аммиака в отходящем из колонны синтеза газе, отнесенному к грамму активной фазы.

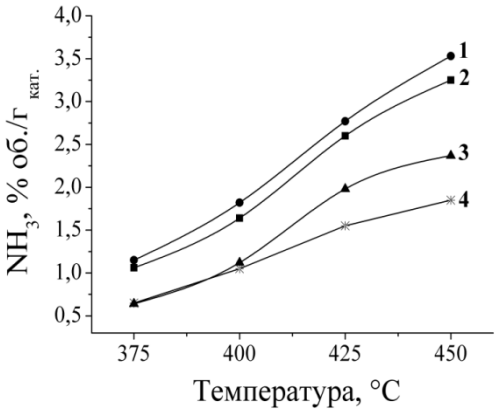


Рис. 1. Результаты исследования активности образцов на проточной установке высокого давления. Содержание аммиака в отходящем из колонны синтеза газе при P=10 МПа, скорости потока $N_2/3H_2$ 14000-16000 $ч^{-1}$ на катализаторах: ***1*** *– Fe-Co-Ce;* ***2*** *– Fe-Ce;* ***3*** *– CA-1B;* ***4*** *– Fe-Co*

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 на Cu-$К_\alpha$ излучении. Результаты исследования активности образцов на проточной установке высокого давления представлены на рисунке 1. Согласно проведенным исследованиям, содержание аммиака в отходящем из колонны синтеза газе, отнесенное к грамму активной фазы, для образца **1** в 1,8…2,0 раза выше, по сравнению с катализаторами СА-1В. Полученные данные можно объяснить различной степенью образования твердого раствора при введении кобальта и церия. Чем ниже значение параметра решетки, тем выше степень образования твердого раствора оксидов кобальта и церия с магнетитом.

Показано, что скорость синтеза аммиака при 450˚С на катализаторе Fe-Co-Ce почти в два раза выше, чем скорость, полученная на промышленном железном катализаторе СА-1В. Было установлено, что дважды промотированная система почти в 1,3 раза более активна, чем система с Ce в качестве промотора, и почти в 2,1 раз активнее, чем система, промотированная кобальтом.

В работе [3] изучалась активация промышленного предвосстановленного железного аммиачного катализатора с помощью термогравиметрии. Было обнаружено, что скорость восстановления обратно пропорциональна степени окисления железа.

В наших исследованиях использование промотированного кобальтом и церием феррита в качестве прекурсора катализатора синтеза аммиака позволяет сократить продолжительность процесса восстановления в 1,6 раза, максимальную температуру окончания восстановления на 50°С, увеличить выход аммиака с единицы массы активной фазы катализатора до 2,1 раза по сравнению с плавленым промышленным катализатором синтеза аммиака СА-1В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. Rarog-Pilecka, A. Jedynak-Koczuk, J. Petryk, E. Miskiewicz, S. Jodzis, Z. Kaszkur, Z. Kowalczyk. Activated carbon as a template for creating catalyst precursors. Unsupported cobalt catalyst for ammonia synthesis // Applied Catalysis A: General. – 2006. – P. 181–185.
2. Z. Lendzion-Bielun, W. Arabczyk, M. Figurski // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 227. – P. 255–263
3. Krzysztof Lubkowski, Barbara Grzmil, Walerian Arabczyk. Activation of the prereduced ammonia iron catalyst // Catalysis Communications. – 2008. – 9. – P. 2099–2102.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ КАРБАМИДА В СОСТАВЕ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ НЕФТИ

Ю.З.Гусева, Л.И.Сваровская, В.С. Овсянникова

Научные руководители: доцент, к.б.н. Л.И.Сваровская
Института химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический,4, 634021
E-mail: guseva@ipc.tsc.ru

FERMENTATIVE HYDROLYSIS OF CARBAMIDE IN OIL-DISPLACING SYSTEM INTENDED TO DECREASE OIL VISCOSITY

Yu.Z.Guseva, L.I.Svarovskaya, V.S. Ovsyannikova
Scientific Supervisors: Dr. L.I. Svarovskaya
Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Russia, Tomsk, 4, Akademichesky Avenue, 643021
E-mail: guseva@ipc.tsc.ru

Fermentative hydrolysis of carbamide was carried out using urease occurring in natural sources of vegetable and bacterial origins. Determined were optimal ratios of carbamide and natural sources containing urease for active hydrolysis yielding CO_2, which decreased oil viscosity, and ammonium hydrate, which formed

an alkaline buffer solution, that improved detergent properties of the oil-displacing system. The data obtained constitute scientific basis of the biotechnology intended to enhance recovery of high-viscosity oils from high-temperature oil pools.

В ряде промышленно развитых странах мира вязкая нефть рассматривается в качестве основного резерва развития нефтедобычи на ближайшие годы. Основной метод разработки залежей вязких нефтей низкотемпературных пластов– паротепловое воздействие, основанное на снижении вязкости нефти при нагревании, что приводит к увеличению её подвижности в пластовых условиях [1]. Технология паротеплового воздействия весьма энергоемка и требует крупных материальных затрат и сложного оборудования.

Для повышения нефтеотдачи низкотемпературных пластов разработаны и применяются комплексные технологии, основанные на закачке в пласт пара, снижающего вязкость нефти с последующим применением нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ [2,3]. В состав последних, кроме ПАВ, входят азотистые соединения, в том числе аммиачная селитра и карбамид, При этом, гидролиз карбамида в пласте проходит под действием высокой температуры пара с образованием CO_2 и NH_3. Углекислый газ, растворяясь в нефти, снижают ее вязкость, аммиак, растворяясь в воде повышает pH, что увеличивает моющие свойства нефтевытесняющей композиции.

В условиях нефтяного пласта с низкой температурой (20– 40°C) возможен ферментативный гидролиз карбамида при одновременном введении в пласт раствора нефтевытесняющей композиции и уреазы, катализирующей гидролиз карбамида с выделением аммиака и CO_2 [5]. Таким образом, непосредственно в пласте генерируется эффективная нефтевытесняющая система, способная увеличить коэффициент вытеснения нефти для низкотемпературной залежи.

Цель работы – исследование кинетики гидролиза карбамида в составе нефтевытесняющей композиции уреазой соевой муки, а также влияния продуктов гидролиза на реологические характеристики вязкой нефти.

Для проведения гидролиза карбамида применяли соевую муку, содержащую уреазу. Контролем служила коммерческая кристаллическая уреаза в разной концентрации. Эксперимент проводили при температуре 20 °C. Активность гидролиза оценивали по изменению pH раствора во времени. Объекты исследования– растворы нефтевытесняющей композиции, разведенные в 5–500 раз с концентрацией карбамида от 0.65 до 320 г/л. Состав исходного 50%-ного раствора нефтевытесняющей композиции ПАВ, г/л: неонол $АФ_{9\text{-}12}$ – 20, аммиачная селитра – 160.0, карбамид – 320.0, вода – 500

Немаловажное значение для скорости и глубины гидролиза имеет концентрация или соотношение фермента и субстрата: при малых концентрациях субстрата в каталитическом процессе участвует часть фермента и реакция протекает с малой скоростью; с увеличением концентрации субстрата, при прочих равных условиях, скорость каталитических процессов возрастает, создаются оптимальные условия для проявления активности фермента; дальнейшее увеличение концентрации замедляет действие фермента. Так в 50 %-ном растворе композиции, содержащем 320 г/дм^3 карбамида, активность фермента ингибируется высокой концентрацией субстрата, и величина pH не превышает 8.1 за 96 ч.

Максимальные значения pH 9.3 получены в разных вариантах гидролиза карбамида кристаллической уреазой и соевой мукой, содержащей уреазу, добавленных в растворы композиции. Как следует таблицы,

гидролиз с pH 9.3 в течение 2 ч происходит при добавлении кристаллической уреазы в концентрации 1.0 и 0.1 г/дм^3 в растворы композиции, содержащие 64, 32 и 0.32 г/дм^3 карбамида. При определенном соотношении концентрации субстрат: фермент создаются оптимальные условия для течения реакции гидролиза с повышением pH и накоплением продуктов– соотношение фермент– субстрат 0.1:32.

Каталитическую активность уреазы в составе соевой муки исследовали в концентрациях 0.1-10 г/дм^3. Оптимальное соотношение: соевая мука/ карбамид = 5/32, при котором за 2 ч значение pH составило 9.3. Накопление продуктов гидролиза соевой мукой исследовали в течение 30 сут. При этом содержание карбамида понизилось от 64 до 3.4 г/л, концентрация ионов аммония увеличилась от 9.9 до 25 мг/л, величина pH – от 6.5 до 9.4; накопление CO_2 на 30 сут составило 20 л/л.

На ротационном вискозиметре при разных скоростях сдвига исследовали влияние продуктов ферментативного гидролиза на вязкость нефти. Проведенный эксперимент показал, что термостатирование нефти в растворе 10 %-ной композиции с добавлением соевой муки, вязкость нефти Усинского месторождения понижается на 10-30 %. При этом характер реологического поведения нефти (псевдопластический) существенно не изменяется. Следовательно, в пластовых условиях, для гидролиза карбамида в составе нефтевытесняющей композиции с повышением pH до 9.0-9.3 возможно применение уреазы растительного происхождения, активность которой находится в зависимости от соотношения субстрат/фермент.

Влияние продуктов гидролиза на вытеснение вязкой нефти из модели пласта изучали при постоянной температуре 30°С, близкой к пластовой Усинского месторождения. Вытеснение нефти проводили при давлении 0.5 атм. Для получения остаточной, нефть вытесняли водой до полной обводненности продукции на выходе. Доотмыв остаточной нефти после обработки модели композицией с добавлением уреазы и соевой муки и термостатирования проводили также водой.

Начальная нефтенасыщенность контрольной колонки составила 87.9 %, опытных колонок– 80.4 и 73.7%. После вытеснения нефти водой нефтенасыщенность в контрольной и опытных колонках понизилась. Коэффициент нефтевытеснения водой составил 45.5–59.6 %. После термостатирования модели, обработанной раствором композиции, соевой мукой или уреазой довытеснение остаточной нефти проводили водой. После чего остаточная нефтенасыщенность составила 38.7–18.7%. Прирост коэффициента нефтевытеснения для контрольной колонки, обработанной растворам композиции без добавления фермента, составил 9.8, для опытных– 19.3 и 15.1%. Абсолютный коэффициент нефтевытеснения с применением кристаллической уреазы, гидролизующей карбамид в составе нефтевытесняющей композиции, составил 64.6%, с применением соевой муки– 74.7%, для контрольной колонки– 55.3%. Скорость фильтрации жидкости во всех колонках модели после термостатирования увеличилась в 4 раза. Таким образом, при одновременном введении в пласт раствора нефтевытесняющей композиции, содержащей карбамид и гидролизующей фермент, непосредственно в пласте генерируется эффективная нефтевытесняющая система, способная увеличить коэффициент вытеснения вязкой нефти для низкотемпературной залежи.

Полученные данные являются научной основой для разработки комплексного физико-химического и микробиологического метода увеличения нефтеотдачи вязкой нефти низкотемпературных залежей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Соглашения № 8360 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и гранта РФФИ № 11- 03- 92203- Монг_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтов Ю.В., Кудинов В.И., Малофеев Г.Е. Разработка сложнопостроенных месторождений вязкой нефти в карбонатных коллекторах М.:Ижевск, 2011. – 317 с.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ.– Новосибирск: Наука, 1995. – 196 с.
3. Svarovskaya L.I. Combined physico-chemical and microbiological EOR method / L.I. Svarovskaya, L.K.Altunina, Z.A. Rozhenkova // Proceedings of the 10th European Symposium "Improved Oil Recovery". – Brighton, Unaited Kingdom, August 18-20. 1999. – Report N 038.6 139 pages.
4. The Enzymes / Edited by Paul D. Boyer, third ed. – New York and London, 1971. – V. IV. – P. 1–21.
5. Горелова Ю.С. Ускоренный метод определения карбамида в водных, спиртоводных и углеводородных растворах / Ю.С. Горелова, Р.М. Абзалов, П.Л. Ольков, Е.Ю. Горелова, Ф.С. Бактермиров // Заводская лаборатория. – 1992. – № 11. – С. 14–16.
6. Большой практикум по микробиологии под ред. Г. Л. Селибера. – М.: Высшая школа, 1962. – 491с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НОЛЬ ВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОМЕДИЦИНСМКОЙ ОБЛАСТИ

О.А. Гусельникова

Научный руководитель: к.х.н. П.С. Постников
Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30634050
E-mail: guselnikovaoa@tpu.ru

DEVELOPMENT OF MODIFICATION METHOD OF ZERO VALENT IRON NANOPARTICLES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

O. A. Guselnikova

Scientific Supervisor: Dr. P.S. Postnikov
Tomsk Polytechnic University, Russian Fededration, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: guselnikovaoa@tpu.ru

New and easy approach for in situ synthesis of zerovalent magnetic aryl coated iron NPs was proposed. Arenediazonium tosylates were used as modification agent to give long term protection to the highly reactive zerovalent iron core. Obtained NPs with average particle size of 10 nm are highly stable and are not expose to the air oxidation. Advantages of the present methodology rely not only on the rapidity, efficiency, mild condition of synthesis and low price of precursor but also on the formation of strong covalent binding, this features make obtained NPs highly suitable for further medical applications. Stabilized suspension of obtained NPs can be also used for development of imaging contrast agent for MRI analysis, or even as theranostic agent.

Ароматические соли диазония известны как превосходные агенты для модификации различных наноповерхностей. Полученные относительно недавно научной группой Филимонова, арендиазоний тозилаты (АДТ) [1] лишены недостатков классических солей диазония. Стабильные АДТ проявляют высокую реакционную способность в широком ряде превращений, в том числе в процессах

модификации. Однако на сегодняшний день известно ограниченное число примеров модификации металлических магнитных наночастиц ароматическими солями диазония. Так же известны методы синтеза ноль валентых наночастиц железа с использованием высоких температур и давления[2], двухфазных систем[3], различных ПАВ и стабилизаторов[4], однако все они требуют сложного аппаратурного оформлении и использования сложных химических систем. Тем не менее существует необходимость придания нужных свойств поверхностям металлических наночастиц с помощью их модификациями различными функциональными группами. Таким образом, целью моей работы был синтез наночастиц железа и изучение процесса поверхностной модификации с использованием арендиазоний тозилатов.

Нами был осуществлен синтез наночастиц по известной методике Glavee [5]. Модификация осуществлялась при комнатной температуре добавлением водного раствора п-нитроарендиазоний тозилата к свежеприготовленной суспензии наночастиц железа в течении 5–10 минут (Рис. 1):

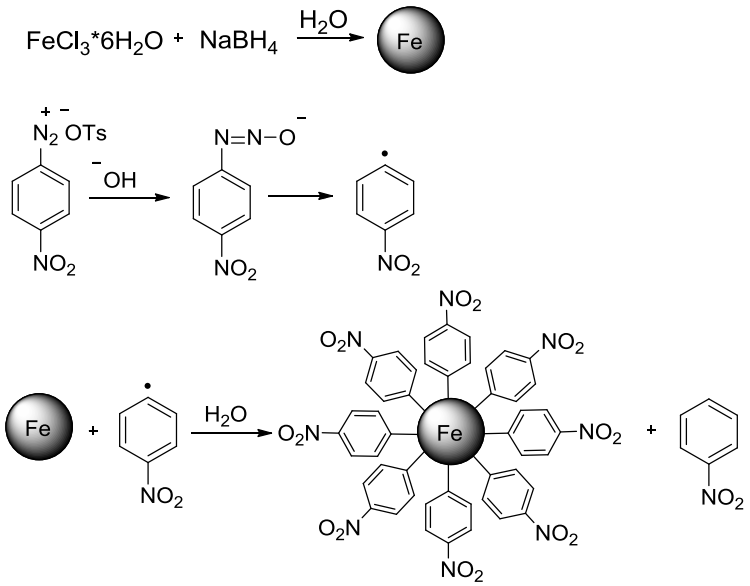


Рис 1. Принципиальная схема синтеза и модификации наночастиц железа с использованием АДТ

Недавно было показано, что тетрафторбортаные соли диазония способны модифицировать поверхность Fe_3O_4 наночастиц в щелочной среде при pH=9 через образование диазотатов [6]. Мы предполагаем, что по аналогии в щелочной среде (добавление боргидирида натрия) 4-нитробензолдиазоний тозилат по аналогии дает радикалы через образование диазотатов, которые в дальнейшем и участвуют в процессе модификации, что так же подтверждается образованием нитробензола по окончанию реакции.

Для изучения структуры поверхности модифицированных наночастиц нами был проведен сравнительный анализ полученных ИК-спектров немодифицированных (Fe-NPs) и модифицированных (Fe-NPs-mod) образцов, который говорит о присутствии соответствующих нитрофенильных функциональных групп (3100-3000 $см^{-1}$ - валентные C-H, 2000 $см^{-1}$ - деформационные C-H, 1500-1600 $см^{-1}$ валентные C-C, 1300-1400 $см^{-1}$ - валентные N=O, 900-1100 $см^{-1}$ - деформационные C-H). ИК-спектр Fe-NPs показывает полосы поглощения, характерные для фаз окисленного железа (910 и 720 $см^{-1}$ – колебания связей Fe-O-H, 620 $см^{-1}$ – колебания связей Fe-O) [7].

Проведение ТГ-ДСК-ДТА анализа в среде кислорода воздуха Fe-NPs железа показывает потерю массы, а затем ее резкий пророст при температуре 490 °C, что может говорить об окислении поверхности металла и появлении оксидной фазы, однако для Fe-NPs-mod наблюдается потеря 15% массы исследуемой навески, которая сопровождается выделением CO_2 (по данным масс-селективного детектирования). Методом РФА показано, что порошки Fe-NPs, выдержанных на воздухе в течение 2

недель, состоят, преимущественно, из двух фаз: 72,2 % гетита и чистого железа На рентгенограмме Fe-NPs-mod пики, ассоциируемые с фазой гетита отсутствуют, в составе порошка обнаруживается только фаза чистого Fe. Уникальным является тот факт, что органические функциональные группы способны предотвращать окислительные процессы. Результаты низкотемпературной адсорбции азота позволяют сделать вывод о том, что все полученные материалы являются низкопористыми, что характерно для сферически симметричных нанокристаллов с размером 10-15 нм. Модификация поверхности Fe-NPs логично приводит в увеличению удельной поверхности с 66,7 $м^2/г$ до 92,7 $м^2/г$. В первую очередь, причиной данного эффекта является процесс деагломерации наночастиц при взаимодействии с солью диазония.

Таким образом, показано, что АДТ способны модифицировать поверхность наночастиц металлов. Полученные композитные материалы были охарактеризованы рядом физико-химических методов. Полученные Fe-NPs Fe-NPs-mod со средним размером 10 нм обладают способностью не окислять на кислороде воздуха и остаются стабильными. Разработанная стратегия позволяет синтезировать наночастицы ноль валентного железа быстро и эффективно с заданными свойствами. Мы предполагаем, что разработанный подход позволит получать наночастиц для биомедицинских целей в силу низкой цены на основной прекурсор ($FeCl_3*6H_2O$), использования воды в качестве среды реакции, стабильных ковалентных связей модифицирующего агента с поверхность наночастиц и возможности варьирования функциональных групп, входящих в состав молекулы.

Работа была выполнена при поддержке Гранта РФФИ 13-03-98009 р_сибирь_а «Синтез гибридных железо-углеродных наночастиц с модифицированной поверхностью органическими субстратами 2013-2015».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Filimonov V. D., Trusova M. E., Postnikov P. S., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Chi K.-W., Unusually, Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // Org. Lett. – 2008. – V. 10. – №. 18. – P. 3961– 3964.

2. Xiaomin N., Xiaobo S., Huagui Zh. Studies on the one-step preparation of iron nanoparticles in solution // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – P. 548–553.

3. Ghosh D., Chen S. Palladium nanoparticles passivated by metal-carbon covalent linkages // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18. – P. 755– 762.

4. Farrel D., Majetich S., Wilcoxon J. Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 11022–11030.

5. Glavee G. N. et al. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(I1) and Iron(II1) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe2B Powders // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 28– 35.

6. Griffete, N.; Herbst, F.; Pinson J.; Ammar, S.; Mangeney C., Preparation of Water-Soluble Magnetic Nanocrystals Using Aryl Diazonium Salt Chemistry // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133 – P. 1646–1649.

7. Gotic M., Music S., Mossbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from $FeSO_4$ solutions // Journal of Molecular Structure. – 2007. – V. 834–836. – P. 445–453.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ФОТОИНДУЦИРОВАНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ И ВЛИЯНИЕ ИХ НА ОЧИСТКУ ТРОПОСФЕРЫ

Е.Б. Дайбова[1], Т.С. Минакова[2], В.С. Захаренко[3]

[1]Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа,
Россия, г. Томск, ул. Гагарина, 3, 634050
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[3]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: edaibova@yandex.ru

ACID-BASE AND PHOTOINDUCED PROCESSES ON MAGNESIUM-CONTAINING MINERALS AND THEIR INFLUENCE ON THE TROPOSPHERE CLEANING

E.B. Daibova[1], T.S. Minakova[2], V.S. Zakharenko[3]

[1] Siberian Research Institute of Agriculture and Peat, Russia, Tomsk, Gagarina str., 3, 634050
[2]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050
[3] Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademika Lavrentieva str., 5, 630090
E-mail: edaibova@yandex.ru

Acid-base, adsorption and photosorption properties of microparticles surface of magnesium-containing compounds produced by dispersion of natural minerals exposured to the air were studied. It was revealed that the reduction in predominant basicity of minerals surface in a range of periclase (MgO), brucite ($Mg(OH)_2$) and magnesite ($MgCO_3$) can be considered as a result of the presence of iron, silicon and manganese oxygen compounds. Quantum-chemical calculations made during the investigation, the decrease of pressure in the process of long-term contact of Freon 22 with the surface of MgO, irreversible character of adsorption and the absence of fluoride and chloride-containing products in a gaseous phase give evidence of CFC destructive adsorption on the surface of manganese oxide. The interaction of chlorine and fluorine derivatives of methane with the surface of aerosol particles from minerals in the darkness and affected by sunlight tropospheric radiation was studied. The evaluation of such interactions influence on the process of the Earth troposphere purification from carbon dioxide and dichlorofluoromethane during their adsorption and photosorption on the surface of precipitated aerosol was made.

Солнечное излучение инициирует многие фотохимические реакции в газовой фазе атмосферы Земли, влияющие на ее состав как положительно, так и отрицательно. В верхних слоях атмосферы (стратосфере и мезосфере) энергии квантов солнечного излучения (вакуумный ультрафиолет) достаточна для протекания прямых фотохимических реакций. В нижних слоях атмосферы – тропосфере под воздействием гораздо более мягких квантов солнечного света (ближний ультрафиолет, видимый и даже инфракрасный свет) возможны фотоиндуцированные явления в присутствии твердых аэрозольных частиц [1]. Частицы твердого аэрозоля тропосферы состоят из большого количества соединений определенного химического состава и кристаллической структуры. К наиболее распространенным исходным компонентам частиц относятся кислородсодержащие соединения металлов. Изучение фотостимулированных процессов, протекающих на их поверхности, является частью проблемы нейтрализации и удаления из атмосферы загрязняющих ее вредных химических соединений, в том числе

озоноразрушающих галогенуглеводородов и метана. При этом необходимо учитывать, что аэрозольные частицы находятся в окружении кислорода, азота, паров воды, оксидов углерода и других газов. Значительная часть частиц твердого аэрозоля тропосферы формировалась в результате длительного разрушения кристаллов различных минералов земной коры в условиях тропосферы Земли.

В данной работе представлены результаты исследования поверхностных свойств диспергированных кристаллов минералов, имеющих совершенные кристаллические структуры галита (периклаз), гиббсита (брусит) и кальцита (магнезит), формируемые в условиях роста кристаллов. Плоскости поверхности частиц аэрозолей, в основном, соответствовали плоскостям спайности {001} для периклаза, {0001} для брусита и {1011} для магнезита.

Физико-химические характеристики поверхности осажденных аэрозолей (диспергированных кристаллов минералов) были определены методами pH-метрии, индикаторным, ИК-спектроскопией по адсорбции CO, а также с использованием ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии [2]. Кинетический вариант метода pH-метрии позволяет оценить среднюю кислотность поверхности, как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой двух совокупностей центров – кислот и оснований (как Льюиса, так и Бренстеда). Для определения функционального состава поверхности исследуемых материалов был применен метод адсорбции кислотно-основных индикаторов. Применение индикаторного метода позволило рассчитать величину q_{pKa}, которая в каждом отдельном случае отвечает кислотной или основной силе соответствующих центров на поверхности, и функцию кислотности H_0, определяющую среднюю кислотность и отражающую коллективные свойства поверхности. Спектры распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности диспергированных кристаллов-минералов, представленные в координатах $q_{pka} = f\ (pK_a)$, свидетельствуют, с одной стороны, о преобладании на поверхности этих образцов бренстедовских основных центров, с другой стороны, подтверждают наши предположения о влиянии слабокислотных примесей на снижение основных свойств соединений, основанные на результатах pH-метрического исследования. По характеру спектров РЦА образцы магнийсодержащих минералов можно расположить в ряд по усилению основных свойств: периклаз > брусит > магнезит.

Таким образом, поверхность исследованных образцов оксидов и минералов характеризуется широким, но вполне определенным для каждого соединения при выбранных условиях эксперимента, набором кислотно-основных центров. Следует учитывать, что изменение в электронной системе поверхности образца под влиянием тех или иных факторов может привести к изменению распределения поверхностных центров по кислотно-основной силе, типу и сдвигу всего спектра кислотно-основного равновесия или его фрагментов в определенном направлении.

Наличие на поверхности изучаемых оксидов и магнийсодержащих минералов центров разной природы и силы указывает на возможность участия этих материалов в различных сорбционных и фотоиндуцированных процессах. Изучена адсорбция фреона 22 на MgO (ч.д.а. ГОСТ 4526-7516) на вакуумной установке объемным методом. Давление в системе измерялось вакуумметром типа ВИТ-2 и манометром Пирани, откалиброванным по кислороду с поправочным коэффициентом для фреона. Предварительно образец оксида магния тренировался в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ Па в течение 20 часов при температуре 673 К. Адсорбция фреона 22 исследовалась в интервале равновесных давлений $(0{,}4–5) \cdot 10^{-3}$ Па. Зависимость величины адсорбции от равновесного давления имеет вид изотерм адсорбции первого

типа по классификации Брунауэра, кинетика процесса свидетельствует о прочном сорбционном взаимодействии фреона 22 с поверхностью MgO. В качестве активных центров адсорбции фреона могут выступать льюисовские основные центры типа MgO^- и кислотные центры Льюиса типа Mg^{2+}, наличие которых было показано методами адсорбции индикаторов Гаммета и ИК-спектроскопии. Для подтверждения этого были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности.

Геометрическую оптимизацию исходных молекул MgO и CHF_2Cl проводили методом B3LYP/6-31G(d). Расчеты проводили для каждой частицы раздельно, а затем при их взаимодействии. Рассчитан возможный тип взаимодействия оксида магния с фреоном 22 и установлено, что энергетически более выгодным является взаимодействие, при котором молекула фреона обращена атомом водорода к иону кислорода и одним из атомов хлора – к атому магния. Энергия Гиббса такого взаимодействия составляет – 201,6 кДж/моль. В результате такого деструктивного адсорбционного взаимодействия наряду с поверхностным соединением типа (MgOHCl) образуется активная частица CF_2 охотно взаимодействующая с центром, имеющим пару электронов, т.е. с льюисовским основным центром, присутствующим на оксиде магния. При наличии в системе паров воды возможно взаимодействие дифторкарбена с поверхностным соединением H – O – Mg – O – H [3].

Результаты проведенных расчетов, а также наблюдаемое в эксперименте уменьшение давления при длительном контакте фреона 22 с поверхностью MgO, необратимый характер адсорбции и отсутствие фтор и хлорсодержащих продуктов в газовой фазе свидетельствует о деструктивной адсорбции фторхлоруглеводорода на поверхности оксида магния.

В работе проведено исследование взаимодействия хлор-, фторпроизводных метана в темноте и под действием солнечного тропосферного излучения с поверхностью частиц аэрозолей из минералов. В качестве обобщения полученных результатов работы приведена оценка влияния таких взаимодействий на очистку тропосферы Земли от оксида углерода и дифторхлорметана метана при их адсорбции и фотосорбции на поверхности частиц аэрозоля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дайбова Е.Б. Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха / В.С. Захаренко, Е.Б. Дайбова // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24, № 6. – С. 516–520.

2. Дайбова Е.Б. Кислотно-основное состояние поверхности порошкообразных образцов диоксида титана и оксида магния / Е.Б. Дайбова, Т.С. Минакова // Изв. высш. учеб. заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 12/2. – С. 27–30.

3. Дайбова Е.Б. Сорбционные и фотосорбционные процессы на поверхности некоторых оксидов и магнийсодержащих минералов: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск, 2013. – 22 с.

PREPARATION DE FORMAMIDE DE LA BENZOPHENONE OXIME ET LES O-DERIVES

N.V. Danilenko, V.Y. Kuksenok, V.E. Belyaeva
Consultant de recherche: V.V. Shtrykova
Université Polytechnique deTomsk, Russie, Tomsk, rue Lenine, 30, 634050
E-mail : dani_nozomi@mail.ru

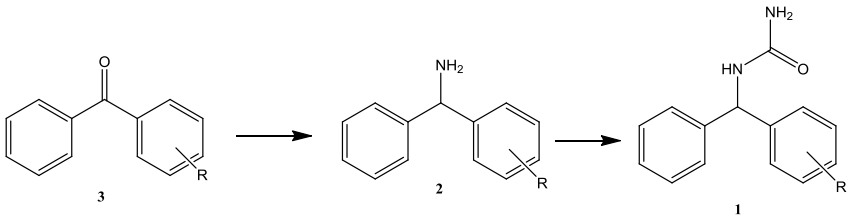
ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМАМИДА БЕНЗОФЕНОНА ИЗ ОКСИМА И ЕГО О-ПРОИЗВОДНЫХ

Н.В. Даниленко, В.Ю. Куксёнок. В.Е. Беляева
Научный руководитель: В.В. Штрыкова
Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail : dani_nozomi@mail.ru

Бензгидрилмочевины являются биологически активными соединениями, проявляющими выраженную противосудорожную активность, а субстраты в синтезе бензгидрилмочевин – бензгидриламины. Поэтому целью нашей работы была разработка удобного и экономически выгодного способа получения бензгидриламинов.Первым этапом работы было получение оксимабензофенона, который в дальнейшем восстанавливался до бензгидриламина. Таким образом,нами был найден эффективный метод восстановления оксимабензофенона и его О-производных до соответствующего формамида., который, как известно при гидролизе образует бензгидриламин.

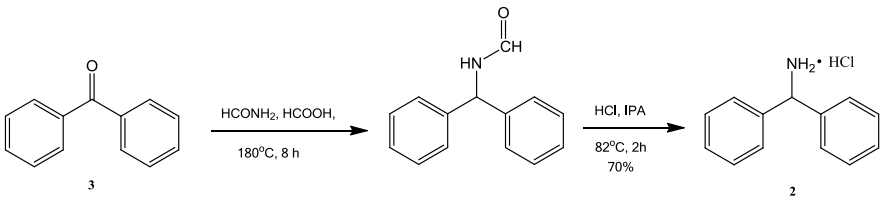
Il est connu que benzgidrilmocheviny sont des substances biologiquement actives, qui présentant une activité anti-convulsivant prononcée. C'est pourquoi tâche urgente est de fournir un procédé d'obtention d'benzgidrilmocheviny moyen pratique et économique. Parmi les méthodes qui ont été développées précédemment mérite une attention obtenir benzgidrilmocheviny la réaction d'benzhydrylamines avec les composés correspondant contenant de l'azote.

Schéma 1



Cependant, la préparation d'amines est procédé relativement problématique. La méthode la plus couramment utilisée pour obtenir des amines est la réaction d'amination réductrice par le Leuckart-Wallach.

Schéma 2



Les principaux inconvénients de cette méthode est une température élevée et la longue durée du processus en raison de substrat inactif aromatique carbonyle (3) qui agit sur la sortie de l'amine souhaitée (2).

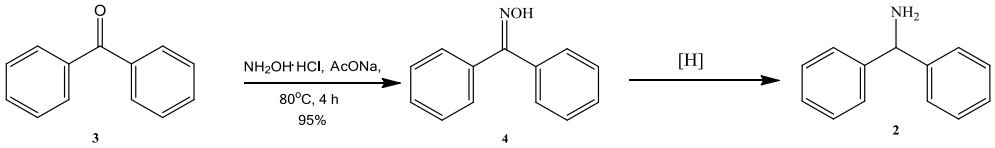
À cet égard, il est apparu nécessaire de développer un nouveau procédé pour la préparation de l'amine (2).

Nous avons attiré l'attention sur la possibilité de la synthèse de l'amine souhaitée par réaction d'amination réductrice en utilisant hydroxylamine en tant que le procédé est réalisé à des températures allant jusqu'à 100 ° C et sa durée est beaucoup plus faible que dans le cas de la réaction de Leuckart-Wallach.

Les informations les plus fréquentes lors de l'amination réductrice en utilisant comme substrats les aldéhydes ou de cétones mais pratiquement pas d'informations sur l'utilisation de ces réactions de faible niveau de cétones aromatiques. Seulement nous avons trouvé près substrat carbonyle, qui est l'acétophénone [2].

La première étape du travail de recherche était d'obtenir la benzophénone oxime (4) [3], la deuxième - son rétablissement à l'amine (2).

Schéma3



Pour restaurer l'oxime (4), nous avons testé différents systèmes:

$NaBH_4$

$NaBH_4/TiCl_3$

$NaBH_4$/ AcOH

Mg/EtOH

Mg/HCOOH

Fe/HCl

Fe/ HCOOH

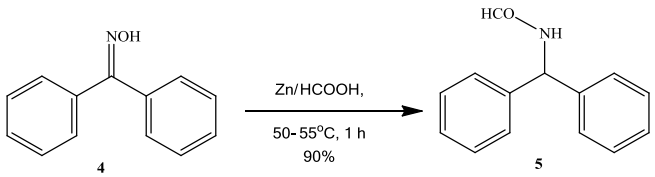
$LiAlH_4$/ Et_2O

Zn/ $HCONH_2$ /MeOH

Zn/ AcOH

Cependant, la formation d'une résine d'amine n'a pas été enregistrée dans l'un des cas. C'est pourquoi il a été décidé de modifier le système Zn / AcOH, qui est souvent utilisé avec succès pour restaurer des aldoximes et remplacé l'acide acétique par de formique qui est plus actif.

Schéma4

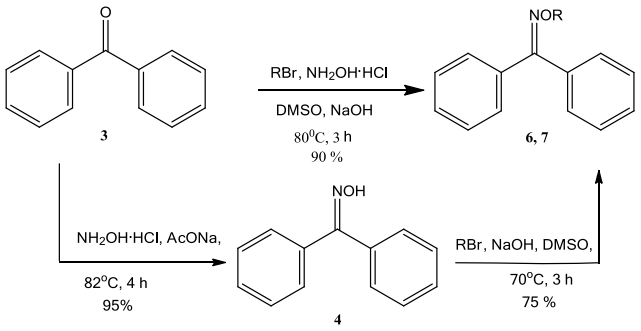


Par suite du produit de la réaction obtenu, dont l'analyse par RMN, HPLC a montré qu'il est approprié de formamide (5), et non une amine (2).

Puisque le groupe ester est plus facile par rapport à un groupe partant de l'hydroxyle, une tentative a été faite de procéder à la restauration de divers dérivés O-oxime de benzophénone, une tentative a été faite de procéder à la restauration de divers dérivés O-oxime de benzophénone en utilisant le système Zn / HCOOH. Pour cette préalablement obtenus esters benzophénone oxime (6-8)

Dans la synthèse des éthers de (6, 7), nous avons utilisé deux méthodes différentes: in situ et après isolement intermédiaire de l'oxime (4), suivie d'une alkylation avec son [4].

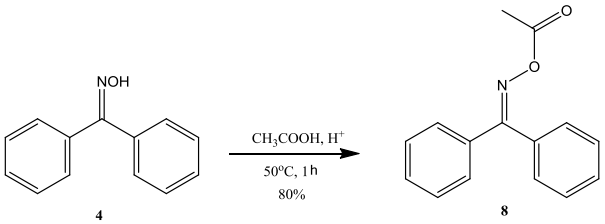
Schéma5



R: Et (6), i-Bu (7)

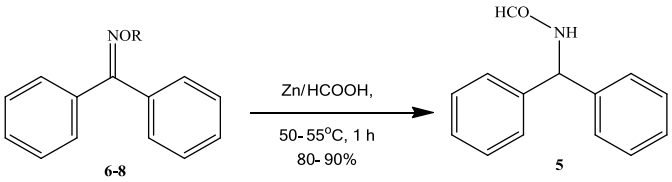
L'acétate de la benzophénone oxime (8) a été obtenu par la réaction suivante:

Schéma6



D'autre réduction des dérivés d'oxime de benzophénone (8,6) également abouti à la formation de la formamide (5) correspondant.

Schéma7



Ainsi, nous avons trouvé une méthode efficace de récupération de benzophénone oxime et O-oxime à la formamide correspondant, qui, comme on le sait, par hydrolyse forme de benzhydrylamine - substrat benzgidrilmocheviny de synthèse [5].

Des recherches complémentaires seront axées sur la préparation des benzgrilamines substitués pour leur utilisation ultérieure dans la synthèse de benzgidrilmochevin substitué.

Ce travail a été soutenu financièrement par la Commande d'Etat «Science» № 2387 subvention RFFI№ 14-03 00743a.

RÉFÉRENCES

1. Pechenkin A.G., Tignibidina L.G., Gorshkova V. K. / / Chemical Pharmaceutical Journal.1979. – № 5. – P. 57–59.

2. K. Abraj, D. ChanneGowda / / Communications synthétiques. – 2004. – V. 34. – № 4. – P 599–605, p. 602 Agronomes A. E. ,Shabarov Y. S. Le travail de laboratoire dans l'atelier organique. – Moscou: Chimie 1974. – P. 375.

3. Chunbao Li, Hang Zhang, Yi Cui, Shuanming Zhang, Zhao Zheyuan, Michael C. K. Choi, et Albert S. C. Chan / / Communications synthétiques. –2003. –V. 33. – №. 4. – Рю 543-546.

4. Vishnjakova T. P., Golubeva I. A., Glebova E. V. / / Chimique russe 1985. T. LIV. – № 3. – P. 429–449.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕКУЩЕГО ТРЕУГОЛЬНИКА LiF-KCl-K_2CrO_4 ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,K||F,Cl,CrO_4

М.А. Демина, Е.Ю. Воронина, И.А. Наследова
Научный руководитель: профессор, д.х.н. И.К. Гаркушин
Самарский государственный технический университет,
Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус, 443100
E-mail: masha.demina2010@yandex.ru

RESEARCH OF CUTTING TRIANGLE LiF-KCl-K_2CrO_4 OF QUATERNARY RECIPROCAL SYSTEM Li,K||F,Cl,CrO_4

M.A. Dyomina, E.Yu. Voronina, I.A. Nasledova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.K. Garkushin
Samara State Technical University, Russia, Samara, str. Molodogvardeiskay, 244, central bulk, 443100
E-mail: masha.demina2010@yandex.ru

Phase equilibria in cutting triangle LiF-KCl-K_2CrO_4 of quaternary reciprocal system Li,K||F,Cl,CrO_4 have been studied by the differential thermal analysis. As a result we have defined melting point temperature and the composition of ternary eutectic.

Соли щелочных металлов, содержащие сложные ионы, являются малоизученными, и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций. Построение Т-х диаграмм разрезов солевых систем позволяет выявлять составы, отвечающие точкам нонвариантных равновесий, которые можно использовать в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов.

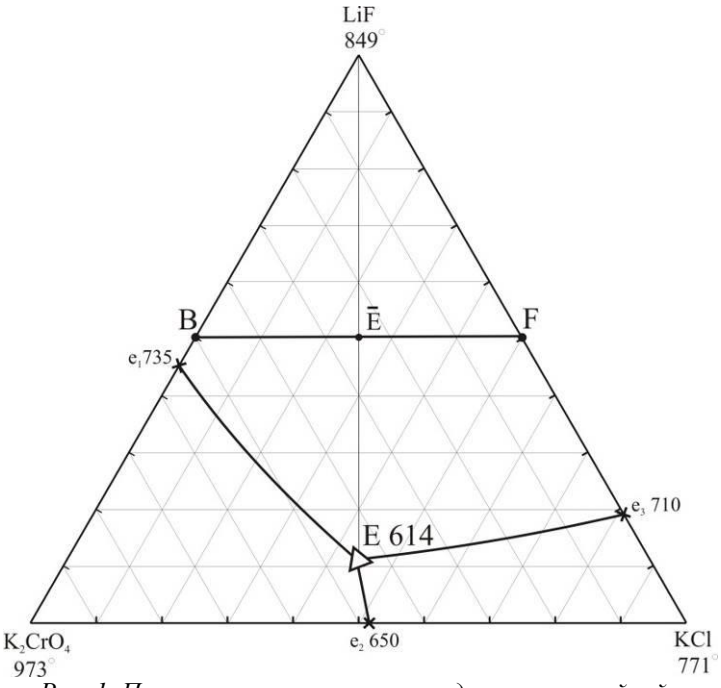


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы LiF-KCl-K_2CrO_4

Призма составов четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,CrO_4 включает 9 двухкомпонентных, 2 трехкомпонентные и 3 трехкомпонентные взаимные системы. В системах KF-K_2CrO_4 и Li_2CrO_4-K_2CrO_4 образуются соединения K_3FCrO_4 и $LiKCrO_4$ инконгруэнтного и конгруэнтного типа плавления, соответственно. С учетом наличия соединений в двухкомпонентных системах проведено разбиение системы Li,K||F,Cl,CrO_4 на симплексы с применением теории графов [1]. В результате разбиения построено древо

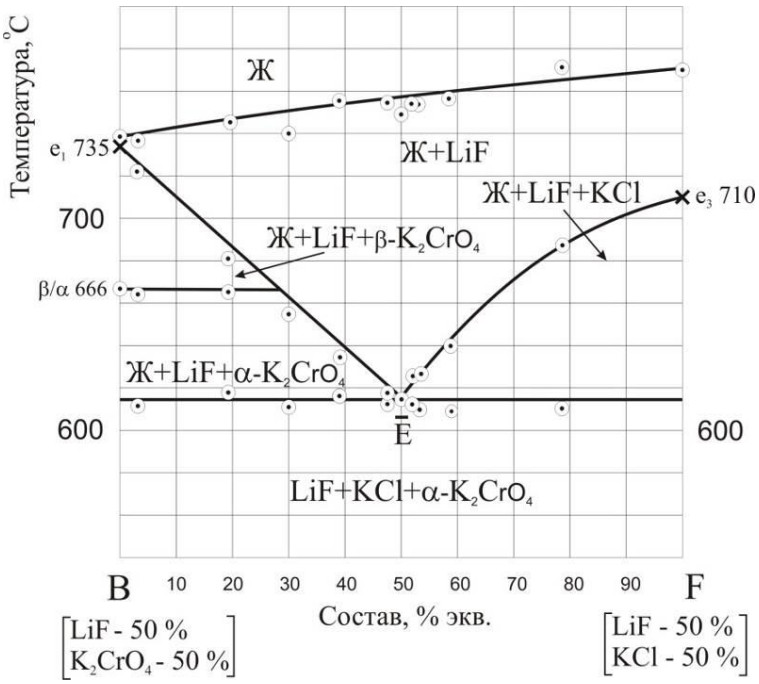


Рис. 2. T-x диаграмма разреза BF системы LiF-KCl-K_2CrO_4

фаз четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,CrO_4, которое включает четыре стабильных тетраэдра (LiF-LiCl-Li_2CrO_4-KCl, LiF-Li_2CrO_4-$LiKCrO_4$-KCl, LiF-$LiKCrO_4$-KCl-K_2CrO_4, LiF-KF-KCl-K_2CrO_4), связанных между собой секущими треугольниками (LiF-Li_2CrO_4-KCl, LiF-$LiKCrO_4$-KCl, LiF-KCl-K_2CrO_4).

Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы LiF-KCl-K_2CrO_4 на треугольник составов представлена на рис. 1. Треугольник образован двумя стабильными диагоналями LiF-KCl [2] и LiF-K_2CrO_4 [2] трехкомпонентных взаимных систем Li,K||F,Cl и Li,K||F,CrO_4, соответственно, и двухкомпонентной системой KCl-K_2CrO_4 [3]. Все системы характеризуются эвтектическим типом плавления. Анализ элементов огранения исследуемого треугольника позволил предположить, что и квазитройная система LiF-KCl-K_2CrO_4 будет эвтектического типа.

Для подтверждения результатов прогноза в системе LiF-KCl-K_2CrO_4 методом дифференциального термического анализа [4] экспериментально исследован политермический разрез BF (B[50% LiF + 50% K_2CrO_4], F[50% LiF + 50% KCl]), выбранный в поле кристаллизации фторида лития. T-x диаграмма разреза приведена на рис. 2. Первоначально из расплава кристаллизуется фторид лития, т.к. разрез выбран в поле кристаллизации данного компонента. Этому процессу соответствует кривая ликвидуса. Линии вторичной кристаллизации LiF+β-K_2CrO_4, LiF+α-K_2CrO_4 и LiF-KCl пересекаются с эвтектической прямой в точке $\bar{E}$ при температуре 614ºC, которая является центральной проекцией на тройную эвтектику E из полюса кристаллизации фторида лития. Исследованием разреза LiF-$\bar{E}$-E определены характеристики сплава, отвечающего составу тройной эвтектики: 12% LiF, 44% KCl, 44% K_2CrO_4, температура плавления 614ºC. T-x диаграмма разреза LiF-$\bar{E}$-E представлена на рис. 3. Результаты исследования приведены в табл. 1.

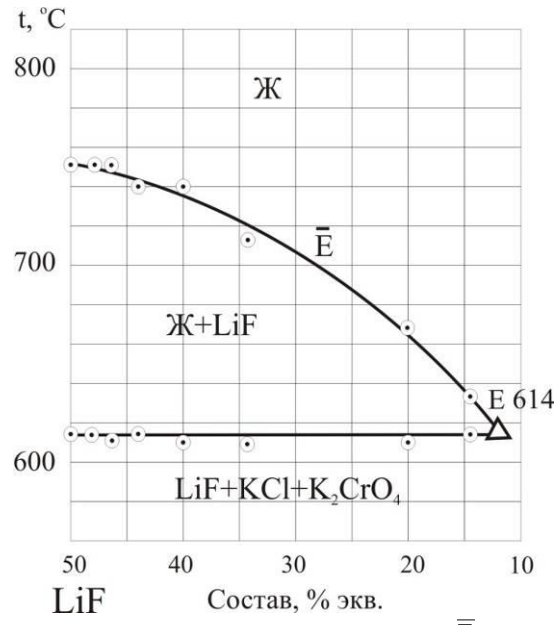


Рис. 3. T-x диаграмма разреза LiF-$\bar{E}$-E

Таблица 1. Фазовые равновесия в квазитройной системе LiF-KCl-K_2CrO_4

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
линии:	моновариантные:
e_1E	Ж ⇄ LiF + K_2CrO_4
e_2E	Ж ⇄ KCl + K_2CrO_4
e_3E	Ж ⇄ LiF + KCl
точки:	нонвариантные:
E	Ж ⇄ LiF + KCl + K_2CrO_4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оре О. Теория графов. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит, 1980. – 336 с.
2. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. – М.: Химия, 1977. – 392 с.
3. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещатина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 845 с.
4. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. – 270 с.

ВЛИЯНИЕ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

А.Р. Дон[1], Н.Г. Воронецкая[2], Н.Н. Свириденко[2]

Научный руководитель: к.х.н. А.А. Гринько

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр.Ленина, 36, 634050

[2]Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: aleksa_don@mail.ru

INFLUENCE RESIN-ASPHALTENE SUBSTANCES ON CRACKING HYDROCARBONS NATURAL BITUMEN

[1]A.R. Don, [2]N.G. Voronetskaya, [2]N.N. Sviridenko

Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Grinco

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina, 36, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Russia, Tomsk, etc. Academic, 4, 634021

E-mail: aleksa_don@mail.ru

Thermolysis was conducted bitumen deposits Ashalchinskoye and Mordovo-Karmalskoye. Also it was carried out thermolysis of the oil components of these bitumens. Behavior of bitumens is very different in thermolysis process. Thermolysis of bitumen of the Mordovo-Karmalskoye oil field gives a higher yield of gaseous products and coke and smaller yield macromolecular compounds compared to thermolysis of bitumen Ashalchinskoye oil field. But as a result of thermolysis of the oil fraction of the bitumen of the Mordovo-Karmalskoye oil field to produce more high-molecular compounds compared to thermolysis of the oil fraction of the bitumen of the Ashalchinskoye oil field. It is likely that the different behavior of both bitumen during thermolysis concluded in different reactivity of their high molecular weight components - resins and asphaltenes.

Снижение объемов прироста запасов маловязких, так называемых «лёгких» нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот тяжелых и сверхтяжелых нефтей, природных битумов. По разным оценкам запасы высоковязких тяжелых нефтей и природных битумов составляют от 790 млрд. т. до 1 трлн. т., что в 5-6 раз больше остаточных извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости, составляющих примерно 162 млрд. тонн [1]. Удельный вес тяжелого нефтяного сырья в мировой добыче будет непрерывно возрастать, кроме этого, встает проблема увеличения глубины его переработки. Вследствие чего перед мировым сообществом стоит актуальная проблема энергообеспечения, связанная с созданием новых технологий добычи и переработки нетрадиционных источников энергии – тяжелых нефтей и природных битумов – в легкие углеводороды. Существует несколько способов переработки тяжелого нефтяного сырья, и одним из них является использование термических процессов [2]. Для усовершенствования существующих технологий необходимо знание состава, структуры и свойств высокомолекулярных соединений, понимание механизма их образования, а главное, влияния смол и асфальтенов на нефтяные системы в различных процессах.

Тяжелое углеводородное сырье характеризуется высоким содержанием смол и асфальтенов, гетероатомов – S, N, O. Состав продуктов крекинга зависит от количества высокомолекулярных соединений, в которых концентрируется большая часть гетероатомов.

Целью работы являлась оценка влияния смолисто-асфальтеновых веществ на состав продуктов крекинга тяжелого углеводородного сырья.

Объектами исследования явились природные битумы Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений, расположенных на территории республики Татарстан. Согласно физико-химическим характеристикам изученные образцы имеют высокую плотность (978 и 959 кг/м^3) и вязкость (4,5 Па·с и 3,0 Па·с), что характеризует их как сверхтяжелые (битуминозные) нефтяные объекты согласно ГОСТ Р 51858-2002, их относят к высокосернистым (S=4,6% и 3,8%), высокосмолистым (26,2% и 24,5%), тяжелым нафтидам, с содержанием асфальтенов 6,2% и 5,2% мас. соответственно [3, 4].

Вследствие высокого содержания гетероэлементов в исследуемых битумах (S=4,6% и 3,8 %, N=1,05 и 1,15%, O=1,87% и 2,04% для ашальчинского и мордово-кармальского битумов соответственно), отношение H/C составляет всего 1,5 для ашальчинского и 1,7 – для мордово-кармальского битума [3]. В битумах доля легких фракций (до 200 ˚C) не превышает 4,6% и 6,7% мас. для ашальчинского и мордово-кармальского битумов, соответственно.

Из битумов выделены масла (углеводороды) методом, описанным в [4]. Крекингу подвергали исходные битумы и масляные компоненты, который проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см^3 в течение 2 часов при температуре 450°C. Состав продуктов крекинга и вещественный состав жидких продуктов определяли согласно методике, подробно описанной в [4].

В процессе термического крекинга ашальчинского битума выделяется 2,6% газообразных компонентов, увеличивается содержание углеводородов на 1,3% и на 8,2% мас. уменьшается количество смол (табл.). Образование газообразных компонентов, а также образование дополнительного количества углеводородов свидетельствует о протекании реакций деструкции углеводородных фрагментов смол. Увеличение содержания асфальтенов в продуктах термолиза ашальчинского битума, а также образование твердого остатка (кокса) указывают на протекание реакций поликонденсации.

Таблица 1. Состав исходных образцов битумов и масел, жидких продуктов их термического крекинга

Образцы	Содержание компонентов, % мас.					
	Газообразных (C_1 - C_5)	Жидких				Твердых
		∑ жидк.	Углеводороды	Смолы	Асфальтены	
Ашальчинский битум						
Исходный битум	–	100,0	67,6	26,2	6,2	–
Битум после термолиза	2,6	94,0	68,9	18,0	7,1	3,4
Исходные масла	–	100,0	100,0	–	–	–
Масла после термолиза	2,5	97,4	87,2	9,5	0,7	0,1
Мордово-Кармальский битум						
Исходный битум	–	100,0	70,3	24,5	5,2	–
Битум после термолиза	14,2	79,6	65,4	11,6	2,6	6,2
Исходные масла	–	100,0	100,0	–	–	–
Масла после термолиза	3,0	96,9	77,5	18,2	1,2	0,1

При термическом крекинге масел ашальчинского битума образуются газообразные продукты в тех же количествах, что и при крекинге битума. Кроме того, образуются смолы и асфальтены (табл.). Наличие легколетучих компонентов в продуктах термолиза масел ашальчинского битума свидетельствует о протекании реакций деструкции углеводородов. Образование смол и асфальтенов, а также увеличение доли поликонденсированных аренов в процессе термолиза масел свидетельствует о превалировании реакций поликонденсации.

При крекинге битума Мордово-Кармальского месторождения образуются газообразные и твердые продукты в несколько больших количествах, чем из ашальчинского битума. Более высокий выход газообразных продуктов и кокса в случае термолиза мордово-кармальского битума по сравнению с термолизом ашальчинского битума может быть обусловлен более глубокой деструкцией асфальтенов и смол (количество смол и асфальтенов в процессе термолиза уменьшается более чем в 2 раза) и в меньшей степени деструкцией масляных компонентов. Различное влияние смол и асфальтенов на крекинг битумов заключено, по-видимому, в их разной структурной организации.

Термический крекинг углеводородной части (масел) мордово-кармальского битума приводит к образованию 3,0% газообразных и 0,1% мас. твердых продуктов, что сопоставимо с данными состава продуктов крекинга масел ашальчинского битума. При крекинге масел мордово-кармальского битума также происходит образование смол и асфальтенов, но в отличие от ашальчинского битума их количество почти в 2 раза больше.

Таким образом, оценено влияние смолисто-асфальтеновых веществ на состав продуктов крекинга тяжелого углеводородного сырья. Основным типом химических превращений битумов являются реакции деструкции смол, а также асфальтенов в случае мордово-кармальского битума, приводящие к образованию высокомолекулярных полиароматических систем (асфальтенов), кокса и газообразных компонентов. Для масел доминирующими являются реакции поликонденсации углеводородных радикалов, образующихся при деструкции углеводородов, приводящие к образованию полиаренов: смол, асфальтенов и кокса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щепалов А.А. Тяжелые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья: Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский

госуниверситет, 2012. – 93 с.

2. Дмитриев Д.Е. Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей // Дис. канд. хим. наук. – Томск, 2010. – 123 с.

3. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Кривцов Е.Б., Головко А.К. Состав продуктов термического превращения природных битумов // Химия нефти и газа: Материалы VIII международной конференции. – Томск, 2012. – С. 553–556.

4. Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головко А.К. Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия Томского Политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 37–41.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОСАДКАХ ПРЕСНЫХ ТАЕЖНЫХ ОЗЕР

М.А. Дучко

Научные руководители: д.х.н. О.В. Серебренникова, к.х.н. Е.Б. Стрельникова, к.х.н. И.В. Русских

Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, проспект Академический, 4, 634021

E-mail: maria.duchko@gmail.com

ORGANIC COMPOUNDS IN FRESHWATER TAIGA LAKE SEDIMENTS

M.A. Duchko

Scientific supervisors: Ph.D. O.V. Serebrennikova, Ph.D. E.B. Strelnikova, Ph.D. I.V. Russkikh

Science Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Academic Avenue, 4, 634021

E-mail: maria.duchko@gmail.com

The paper contains data about the content of different groups of organic compounds in 2 freshwater taiga lakes sapropel – Kirek and Murashka. The following groups of substances were identified: alkanes, polycycloaromatic hydrocarbons and oxygen-containing compounds – carboxylic acids, ethers, alcohols, aldehydes, ketones, phosphates and some heterocyclic structures.

Сапропель – это отложения пресноводных водоемов, состоящие из органического вещества и минеральных примесей, формирующиеся в результате длительных природных процессов из остатков растительных и животных организмов, населяющих водоем. Сапропели широко используются в медицине для грязелечения и физиотерапии, а также в сельском хозяйстве в качестве удобрений и добавок к кормам для животных. Благодаря лечебным и питательным свойствам сапропелей, изучение их химического состава является важной и актуальной задачей [1].

В качестве объектов исследования были выбраны осадки пресных таежных озер Кирек и Мурашка (Томская область). Озеро Мурашка граничит с торфяным болотом Темное, а озеро Кирек – с болотом Кирек [2]. Верхняя часть озерных осадков представлена органо-минеральным сапропелем. Образец сапропеля озера Мурашка (М-1) был отобран из скважины, пробуренной вблизи юго-западного берега озера. На озере Кирек было пробурено три скважины: в его юго-восточной (карбонатный, К-1), северо-восточной (К-3) и западной (К-2) частях в 10 м от берега.

Индивидуальный состав озерных осадков определяли методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии. В результате были идентифицированы следующие классы органических соединений: *н-*

алканы, полициклоароматические углеводороды (ПАУ) и кислородсодержащие соединения – карбоновые кислоты, их метиловые, этиловые и изопропиловые эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, фосфаты, а также гетероциклические соединения – фураны и тиофены. Концентрации всех этих групп соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание отдельных групп органических соединений в осадках пресных озер

Озеро	Кирек			Мурашка
Индекс образца	К-1	К-2	К-3	М-1
Содержание, мкг/г				
Алканы	16.569	36.438	20.298	8.594
Бициклические арены	0.691	1.995	1.112	0.396
Трициклические арены	0.041	0.115	0.068	0.040
Тетрациклические арены	0.003	0.004	0.004	0.004
Кислоты	0.450	1.290	0.372	0.892
Метиловые эфиры	0.046	0.247	0.141	0.133
Этиловые эфиры	0.057	0.197	0.166	0.315
Изопропиловые эфиры	0.012	0.018	0.010	0.015
Альдегиды	0.143	0.202	0.117	0.349
Ациклические кетоны	0.352	3.155	0.349	1.206
Алициклические кетоны	0.015	0.138	0.048	0.079
Ациклические спирты	0.262	0.349	0.768	0.688
Алициклические спирты	0.043	0.200	0.073	0.127
Ароматические спирты	0.034	0.236	0.079	0.112
Фураны	0.082	0.218	0.144	0.085
Тиофены	0.003	0.369	0.004	0.064
Фосфаты	0.009	0.040	0.007	0.009

Наиболее представительной группой углеводородов в осадках исследованных пресных озер являются алканы нормального строения, среди которых доминируют гомологи состава C_{13}-C_{15} (рис. 1). В высокомолекулярной области преобладают гомологи состава C_{21}-C_{29} с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Их относительное содержание максимально в осадках озера Мурашка и в сапропеле западной части озера Кирек (К-2), а минимально – в сапропеле на северо-востоке Кирека (К-3).

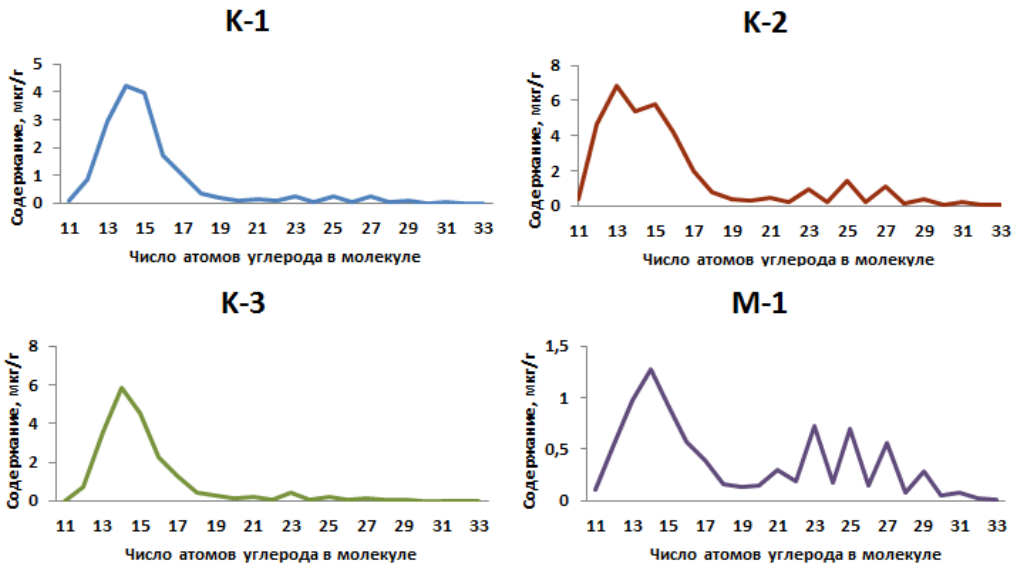


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение н-алканов осадков пресных озер

Все исследованные осадки характеризуются наличием ПАУ, представленных би-, три- и тетрациклическими структурами. Их минимальная суммарная концентрация была зафиксирована в осадках озера Мурашка и карбонатном сапропеле озера Кирек, а максимальная – в западной части озера Кирек. Во всех исследованных осадках среди ПАУ доминируют бициклические структуры. Они представлены нафталином, его метил-, диметил-, триметил- и тетраметилзамещенными гомологами и кадаленом с преобладанием ди- и триметилнафталинов, присутствующих в близких концентрациях. Среди трициклических ПАУ преобладают незамещенный фенантрен и его метилзамещенные гомологи. Содержание тетрациклических флуорантена и пирена невысокое.

Среди идентифицированных в осадках пресных озер кислородсодержащих соединений доминируют карбоновые кислоты и ациклические кетоны. Карбоновые кислоты представлены соединениями с углеродной цепочкой из 5-18 атомов углерода, причем пальмитиновая кислота (C_{16}) составляет 36-39% от общего количества кислот в сапропелях озера Кирек и около 20% – в осадках озера Мурашка. Метиловые эфиры карбоновых кислот имеют состав C_{14}-C_{31} и характеризуются преобладанием нечетных гомологов. В сапропеле северо-востока озера Кирек (К-3) метиловый эфир пальмитиновой кислоты (C_{17}) составляет около 40 % всех эфиров, а в осадках озера Мурашка и в сапропеле западной части озера Кирек (К-2) его количество сопоставимо с высокомолекулярными гомологами состава C_{25}, C_{27} и C_{29}.

Н-альдегиды состава C_{20}–C_{28} обнаружены во всех образцах осадков пресных озер. Максимум распределения приходится на гомолог состава C_{26} в осадках озера Мурашка и на C_{22}, C_{24} и C_{26} – в сапропелях озера Кирек.

Кетоны нормального строения представлены соединениями состава C_{15}-C_{31} с преобладанием высокомолекулярных гомологов. В высокомолекулярной области наблюдается значительное преобладание соединений с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Концентрация изопреноидных кетонов (6,10,14-триметилпента-декан-2-она и 6,10-диметил-ундекан-2-она) в сапропеле северо-востока Кирека (К-3) равна содержанию *н*-алканонов, а в сапропеле западной части озера Кирек (К-2) ниже по сравнению с *н*-алканонами в 7 раз.

Ароматические кислородсодержащие соединения в осадках пресных озер представлены α-, β- и γ-токоферолами, фосфатами и дибензофуранами.

Полученные данные позволяют сделать выводы об изменении молекулярного состава органических компонентов биоты при ее захоронении в верхнем слое осадка озер юга Западной Сибири.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бенсман В.Р. Проблемы классификации торфяников и сапропелей // Молодой ученый. – 2010. – Т. 1. – № 1–2 (13). – С. 146–147.

2. Евсеева Н. С. Ландшафты болот Томской области. – Томск: Издательство научно-технической литературы, 2012. – 399 с.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ВИСМУТОМ

Е.Н. Дьяченко
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.А. Колпакова
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: endyachenko@tpu.ru

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF GOLD ON A GRAFITE ELECTRODE MODIFIED WITH BISMUTH

E.N. Dyachenko
Scientific adviser: professor, DPil N.A. Kolpakova
National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin str. 30
E-mail: endyachenko@tpu.ru

The paper considers the possibility of determining the gold (III) by anodic stripping voltammetry on bismuth modified graphite electrode . It is shown that the electrooxidation precipitate bismuth - gold on the current-voltage curve observed anodic peaks electrooxidation bismuth, gold and peak selective electrooxidation bismuth from BiAu2. Determination of bismuth by stripping voltammetry can be carried out from the peak selective electrooxidation of bismuth with gold, and the peak of the gold electrooxidation from the surface graphite electrode. Modification of the graphite electrode by bismuth increases the sensitivity of detection of gold.

Для определения микро- и макроколичеств золота в минеральных рудах и рудных концентратах перспективен метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Ранее было показано, что для определения золота (III) методом ИВ используют графитовый электрод [1]. Чувствительность определения можно повысить, если для ИВ определения использовать графитовые электроды, модифицированные металлами. Целью данной работы было рассмотреть возможность определения золота (III) на графитовых электродах, модифицированных висмутом.

Для проведения исследований и записи вольтамперных кривых используется вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «НПП «Томьаналит», г. Томск) с вращающимся электродом ВАМ (ООО «ИТМ», г. Томск) в комплекте с ПК.

Электрохимическая ячейка состоит из 3-х электродов, в которой индикаторный электрод представляет собой вибрирующий графитовый электрод. Электрохимическая очистка поверхности электрода от осадков золота проводится в течение минуты при потенциале +1,0 В. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения используются насыщенные хлорсеребряные электроды, заполненные 1 М раствором KCl. Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось при потенциале минус 1 В в течении 60 *с* из растворов, содержащих ионы висмута (III) и ионы золота (III). Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала (V= 30 *мВ/с*) в области потенциалов от минус 0,2 В до плюс 1,0 В. В стаканчик для полярографирования объёмом 20 мл вводят 10 мл 0,1 М раствор HCl (фон). Затем с помощью дозатора в полученный раствор вводят калибровочный раствор висмута (III), так чтобы его содержание в растворе было $C_{Bi(III)}$ = 1,0 мг/дм^3. Записывают вольтамперную кривую электроокисления осадка висмута с поверхности графитового электрода. Затем в тот же стаканчик, содержащий ионы висмута, вводят ионы золота различных концентраций: 0,02; 0,04;

0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16 мг/дм^3. Проводят электроконцентрирование сплава висмут-золото на поверхность графитового электрода. Записывают вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-золота и чистого золота.

Электроокисление висмута с поверхности ГЭ в этом электролите наблюдается при потенциале 0,05 В. При электроокислении осадка висмут-золото наблюдаются три пика. Характерные вольтамперные кривые представлены на рис. 1.

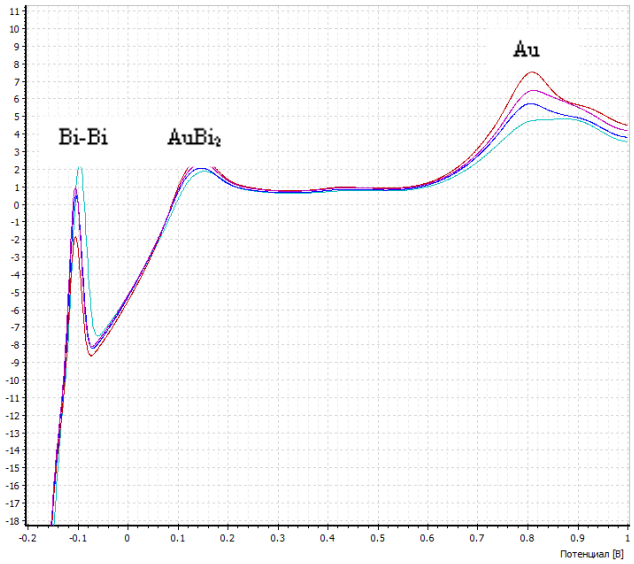


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-золото с поверхности ГЭ.

Условия опытов: фон 1 М HCl, *Е*э = - 1,0 В, $\tau_э$=100 с, *v*=30 мВ/с, $C_{Bi^{3+}}$ = 1 мг/л; $C_{Au^{3+}}$ = 0,02 мг/л; 0,04 мг/л; 0,06 мг/л; 0,08 мг/л.

Пик при потенциале -0,10 В отвечает процессу электроокисления висмута с поверхности ГЭ. При увеличении содержания золота в электролитическом осадке анодный пик висмута уменьшается. При этом на вольтамперной кривой появляется дополнительный анодный пик, наблюдаемый при потенциале +0,15 *В*, ток которого зависит как от концентрации ионов висмута (III), так и от концентрации ионов золота (III).

Следует отметить, что ток дополнительного анодного пика растет пропорционально содержанию ионов золота (III) при постоянном содержании ионов висмута (III) в растворе, что можно использовать для аналитического определения золота(III) методом инверсионной вольтамперометрии. На вольтамперной кривой при *Е*=+0,8 В наблюдается также пик электроокисления золота с поверхности ГЭ. Нами высказано предположение, что пик при потенциале 0,2 В соответствует процессу селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом. Согласно фазовой диаграмме Bi-Au компоненты сплава образуют ИМС $BiAu_2$.

Ранее было показано, что смещение потенциала анодного пика висмута при образовании на электроде твердого раствора или ИМС можно рассчитать по соотношению:

$$\Delta E_{па} = E_{па} - E_{па}^{см} = \frac{RT}{zF}\ln X_i - \frac{(1-X_i)^2}{zF}\varepsilon_{см}, \quad (1)$$

где $E_{па}$ – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе; $E_{па}^{см}$ – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; $\varepsilon_{см}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i – мольная доля электроположительного компонента в сплаве. Для ИМС $BiAu_2$ мольная доля золота равна 0,67, а висмута 0,33.

Как известно, теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [2]:

$$\varepsilon_{см} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (2)$$

где ε_{A-A}, ε_{B-B} - энергия разрыва связи металл – металл, χ_A, χ_B - электроотрицательности компонентов сплава.

Энергия разрыва связи висмут-висмут $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}}$=198,36 кДж/моль $\varepsilon_{\text{Au-Au}}$=229,04 кДж/моль и электроотрицательности металлов: χ_{Au}=2,54; χ_{Bi}=1.9 [2, 3]. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов висмута и золота равна 215,5 кДж /моль. Зная теплоту смешения, можно рассчитать величину смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом относительно потенциала пика электроокисления висмута с поверхности ГЭ, а затем, и потенциалы анодных пиков висмута из ИМС с золотом по формуле:

$$E_{па}^{см} = E_{па} - \Delta E_{па} \quad (3)$$

Рассчитанное по соотношению (1) значение $\Delta E_{па}$ составило 0,11 В, откуда потенциал анодного пика селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом равен 0,16 В. Экспериментально наблюдаемое значение потенциала дополнительного анодного пика равно 0,15 В (см. рис. 1).

Полученные нами данные показывают, что модифицирование поверхности графитового электрода висмутом увеличивают чувствительность определения золота методом инверсионной вольтамперометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колпакова Н.А. Общие вопросы электрохимического анализа. – Томск: Издательство ТПУ, 2013. – 159 с.

2. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.

3. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред.акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, - 1974.

ПЕРВЫЙ СЕНСОРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ БОРДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА

Е.Г. Ермолина, Ю.В. Аксенова
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Р.Т. Кузнецова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: erm.phch@gmail.com

NOVEL SENSOR MATERIAL FOR OXYGEN DETECTION ON THE BASE OF BORON DIPYRROMETHEN DYE

E.G. Ermolina, Yu.V. Aksenova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: erm.phch@gmail.com

Emission spectra of diiodine-substituted boron dipyrromethene (I_2BODIPY) dye in ethanol solutions and in methylcellulose matrix were studied. The solid patterns were photoexcited at 520 nm and display room temperature phosphorescence with a maximum at 790 nm that is quenched by molecular oxygen at room temperature. Novel sensing material for oxygen concentration detection from 0% to 100% has been developed on the basis of I_2BODIPY with 17-fold sensitivity (I_{Ar}/I_{O2}), reverse, fast response (1s) and linear calibration. The sensitivity dependence on the active substance concentration in matrix was shown.

Введение. Создание и разработка сенсоров кислорода привлекают большое внимание химиков всего мира по причине широкого применения последних в биологии, пищевой промышленности, самолётостроении, экологии и науках о жизни. Метод оптического определения кислорода, основанный на тушении люминесценции органического красителя, имеет несколько преимуществ перед аналогами: оптические сенсоры недороги, легко могут быть миниатюризованы, легки в использовании, имеют высокую чувствительность и обратимость. Зондами на молекулярный кислород могут быть органические красители и их металлокомплексы, включая комплексы переходных металлов с органическими соединениями и металлопорфирины, имеющие интенсивную фосфоресценцию. Чувствительность сенсоров, основанных на комплексов переходных металлов относительно низкая ($I_0/I<15$) [1]. Сенсоры кислорода, основанные на металлопорфириновых комплексах, особенно на комплексах порфиринов с Pt и Pd, имеют большой потенциал благодаря высоким коэффициентам поглощения, квантовым выходам, долгим временам жизни и высокой фотостабильности. Они обладают высокой чувствительностью к кислороду при низких концентрациях, но достаточно дороги. Недостатками оптических сенсоров кислорода, основанных на органических красителях, является низкая фотостабильность, небольшие Стоксовы сдвиги, коротковолновое возбуждение (300-400 нм) и низкая чувствительность.

Среди других классов органических красителей производные бордипирролилметена (BODIPY) (рис.1) выделяются как стабильные молекулы с подходящими люминесцентными свойствами. Впервые BODIPY был синтезирован в 1968 году [2] и активно исследовался как лазерный краситель. В последнее

десятилетие фундаментальные свойства красителей ряда BODIPY и их многочисленные применения привлекают внимание многих научных групп по всему миру.

Излучение красителей ряда BODIPY достаточно интенсивно, квантовый выход флуоресценции достигает 99%. Энергия триплетного уровня достаточно низкая (12800 $см^{-1}$), но фактически фосфоресценцию зарегистрировать сложно. Интеркомбинационная конверсия может быть усилена за счёт эффекта тяжёлого атома.

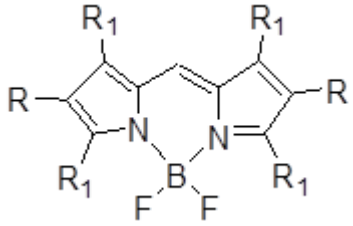


Рис. 1. Структура красителя BODIPY: R=R_1=H – BODIPY; R=I, R_1=CH3 – I_2BODIPY

Основываясь на этом, в данной работе мы представляем фотофизические свойства дийодзамещенного BODIPY в этанольных растворах и аналитические характеристики дийодзамещенного BODIPY, внедренного в метилцеллюлозную матрицу, константы тушения Штерна-Фольмера (K_{SV}).

Эксперимент. I_2BODIPY был синтезирован по методике, опубликованной в [3]. Этанол (марки ВЧЖХ) использовался в качестве растворителя. Для приготовления образцов волокна метилцеллюлозы были спрессованы в таблетки толщиной около 1 мм и диаметром около 7 мм, которые пропитывались раствором красителя в этаноле концентрацией 10^{-5}, 10^{-4} и 10^{-3} М (5 образцов для каждой концентрации) и сушились при стандартных условиях. Интенсивность фосфоресценции, квантовые выходы и время жизни регистрировались при 77К в этаноле с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varian) и криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Оборудование для изучения сенсорных характеристик было подробно описано в [4].

Результаты и обсуждение. Спектр поглощения I_2BODIPYв этаноле представлен узкой полосой при 534 нм. Флуоресценция имеет максимум при 553 нм и характеризуется квантовым выходом 0,04 при комнатной температуре. Фосфоресценция при 77К представлена полосой при 790 нм и описывается квантовым выходом 0,60 и временем жизни 0,58 мс.

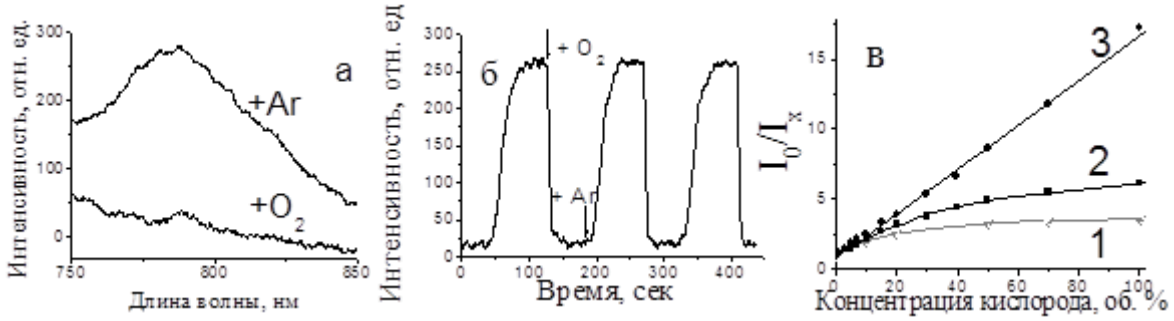


Рис. 2. (а) Спектры люминесценции I_2BODIPY в матрице на основе метилцеллюлозы в атмосфере аргона и кислорода при $\lambda_{возб}$=500-520 нм для образца, пропитанного 10^{-4}М раствором I_2BODIPY; (б) типичные изменения в интенсивности фосфоресценции (790 нм) при возбуждении светом длиной волны 500-520 нм для образца, пропитанного 10^{-3}М раствором I_2BODIPY; (в) зависимости Штерна-Фольмера для I_2BODIPY в матрице метилцеллюлозы с разной концентрацией пропитывающего раствора: 1 – 10^{-5} М, 2 – 10^{-4} М, 3 – 10^{-3} М.

Образцы из метилцеллюлозы, пропитанные раствором I_2BODIPY в атмосфере аргона демонстрируют фосфоресценцию (рис. 2а), исчезающую при введении кислорода в газовую кювету. Типичные изменения интенсивности фосфоресценции при переключении между чистым аргоном и чистым кислородом показаны на рис. 2б.

Чувствительность приготовленных образцов, определяемая как отношение I_0/I_{100}, где I_0 –

интенсивность фосфоресценции в 100%-ном аргоне и I_{100} – в 100%-ном кислороде, составила 3.6, 6.2 и 17.6 для концентраций исходного раствора I_2BODIPY 10^{-5}, 10^{-4} and 10^{-3} M соответственно (рис. 2в). Метод определения кислорода по тушению фосфоресценции основан на уравнении Штерна-Фольмера, которое описывает бимолекулярное тушение фосфоресценции красителя кислородом:

$$I_0/I = 1 + K_{SV}[O_2].$$

Это выражение связывает отношение стационарной интенсивности люминесценции в отсутствии тушителя (I_0) к интенсивности в присутствии тушителя (I) с концентрацией тушителя ([Q]) через динамическую константу тушения Штерна-Фольмера (K_{SV}). Кривые на рис. 2в показывают линейность зависимости Штерна-Фольмера для образцов, пропитанных раствором I_2BODIPY концентрацией 10^{-3} M. Это соответствует возможности определения кислорода в диапазоне 2.3×10^{-4} – 4.5×10^{-2} M (0.5-100%). При меньших концентрациях люминофора (10^{-6}–10^{-5} M) зависимость Штерна-Фольмера отклоняется от линейной начиная с 10%.

Заключение. Сенсорный материал для определения кислорода на основе I_2BODIPY, представленный в данной работе, показал более высокую чувствительность, чем ранее опубликованные материалы на основе органических красителей, а также быстрое время отклика и возможность возбуждения в видимой области. Таким образом, полученный материал может использоваться в оптической сенсорике кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-31023) и Стипендии Президента РФ 6667.2013.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X., Chen H., Zhao Y., Chen X., Wang X. Optical Oxygen Sensors Move Towards Colorimetric Determination // Trends in Analitical Chemistry. – 2010. – V. 29. – P. 319–338.

2. Treibs A., Kreuzer F.-H. Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1968. – V. 718. – P. 208–223.

3. Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Gadirov R.M., Kopylova T.N., Antina E.V., Berezin M.B., Semeikin A.S. Novel quenchometric oxygen sensing material based on diiodine-substituted boron dipyrromethene dye // Sensors Actuators B: Chemical. – 2014. – DOI: 10.1016/j.snb.2014.02.085.

4. Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Solodova T.A., Tel'minov E.N., Kopylova T.N., Mayer G.V., Semenishyn N.N., Rusakova N.V., Korovin Yu.V. Photophysics and oxygen sensing properties of tetraphenylporphyrin lanthanide complexes // Dyae and Pigments. – 2013. – V. 97. – P. 209-214.

THE QUESTION OF BIOACTIVITY AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASIS OF HYDROXYAPATITE WITH OLIGOMERS OF LACTIC AND GLYCOLIC ACIDS

I.V. Zhuk, D.N. Lytkina, L.A. Rasskazova
Scientific Supervisor: Ph.D. N.M. Korotchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: zhukiv1993@mail.ru

К ВОПРОСУ О БИОАКТИВНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА С ОЛИГОМЕРАМИ МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ

И.В. Жук, Д.Н. Лыткина, Л.А. Рассказова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.М. Коротченко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: zhukiv1993@mail.ru

Композиты на основе гидроксиапатита и биосовместимых полимеров являются перспективными материалами в ортопедии и применяются в качестве заменителей костной ткани. Гидроксиапатит в матрице олигогликолевой и олигомолочной кислот активно участвуют в восстановлении кости, выступая подложкой для роста новой костной ткани. В настоящее время проводится большое количество исследований по определению оптимальных составов указанных композитов.

With increasing incidences associated with bone tissue damage (World Health Organization), a growing interest in obtaining artificial materials, capable of restoring and replacing them. However, the high cost and low biocompatibility and bioactivity of some orthopedic implants hinder their widespread introduction into clinical practice. Therefore there is a need to create effective bioactive materials to replace bone tissue with minimal material, energy and labor costs. It is known that hydroxyapatite – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – (HA) is an attractive biomaterial for creating bone implants. It has a similar to inorganic components of the bone chemical composition, and this, in turn, leads to the appearance of such a property as excellent biocompatibility and bioactivity [1]. Usage of bioceramics based on pure HA is complicated due to the lack of sufficient flexibility, elasticity and strength of the material, so the development and application of composites of HA with biopolymers is urgent. Oligolactic and oligoglycolic acids were selected as biopolymers, capable of safe metabolism in the human body.

Hydroxyapatite obtained by microwave technology [2] according to the reaction:

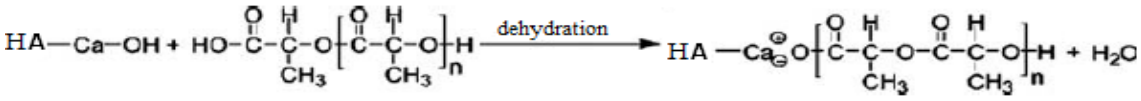
$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O.$$

It was used to make the composites. To make the polymer matrix of the composite we used aqueous 80 % solutions of L-lactic (PURAC) or 67 % of glycolic (Across Organics) acids. Composites prepared in situ (catalyst added) in a rotary evaporator at 5 mm Hg.

According to the results of XRD of the pure OLA and of the HA/OLA composites all the samples are X-ray

amorphous due to low crystallinity of OLA. XRD-results composites HA/OGA indicate the presence of phases HA and OGA and save them as part of composites.

New bands in the IR spectra of the composites appear in the region 1580-1630 cm^{-1}; they correspond to the RCOO- vibrations. These groups appear as a result of the reaction:



The main weight losses of the oligomers occur in one stage as it is shown by the TG curves. The weight loss of the composites occurs in a wide temperature range compared with that of the oligomers. In addition, chemical reactions between the components of the polymer matrix of the composites increase the total number of stages.

Table 1. Composites of HA/oligolactic acid, HA/oligoglycolic acid

Labels	Composition of the samples
P1	Oligomer of Glycolic acid (OGA)
P2	Composite of Hydroxyapatite (HA) and OGA (25:75)
P3	Composite of Hydroxyapatite (HA) and OGA (50:50)
P4	Composite of Hydroxyapatite (HA) and OGA (75:25)
P5	Oligomer of Lactic acid (OLA)
P6	Composite of Hydroxyapatite (HA) and OLA (25:75)
P7	Composite of Hydroxyapatite (HA) and OLA (50:50)
P8	Composite of Hydroxyapatite (HA) and OLA (75:25)

Tensile strength of the samples was measured under 500 N and the test speed from 0 to 1 mm/s. Maximum values of Young modulus (E) of the P6 and P7 composites turned out to be 2279.1 and 2179.9 MPa, respectively.

Biological activity of the synthetic HA, P3 and of the P7 composite was carried out in vitro by means of ageing of the SBF-modeling solution. The total concentration of calcium and magnesium ions in the remaining SBF-solution was determined by daily trilonometry in ammonia buffer with eryochrom black T as indicator. The results of the measurements are represented as kinetic curves of cumulative total concentration of calcium and magnesium ions on the surface of the substrates (Fig. 1).

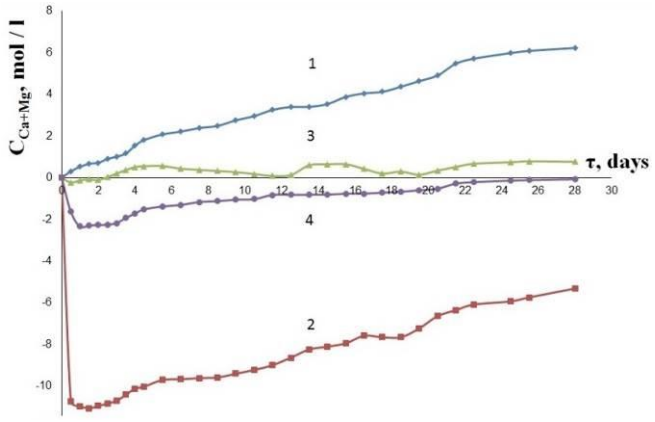


Fig.1 Cumulative concentration of calcium and magnesium ions on the substrate surface of the synthetic HA (1), of the P3 composite (2), of the pure OLA P5 (3) and of the P7 composite (4)

Analysis of the kinetic curves shows that the surface of synthetic HA (1) adsorbs calcium and magnesium.

Adsorption on the surface of pure OLA (3) does not take place, and the substrate is destroyed in due course. It is important to note that when the HA/OGA (2) and HA/OLA (4) substrates being aged in the SBF solution, partial dissolution of HA occurs first of all (the first two days), and a new calcium-phosphate layer is being formed for the next 26 days. This is confirmed by SEM experiment pictorially and convincingly as well (Fig. 2; (2), (4)).

The SEM images testify that formation of the calcium-phosphate layer takes place on the substrate of the composites after 7 days of aging in the SBF-solution. A new layer is being formed with the course of time especially actively on the surface of the composite (Fig. 2; (2), (4)). Dissolution of HA/oligomer, grafted on its

surface, occurs simultaneously. Really, an increase of calcium and magnesium ions concentration in the SBF solution in the first two days was detected (Fig. 1; (2), (4)). Lactic acid oligomer does not promote formation of a new layer, but it undergoes degradation because of hydrolysis (Fig. 2; (3)).

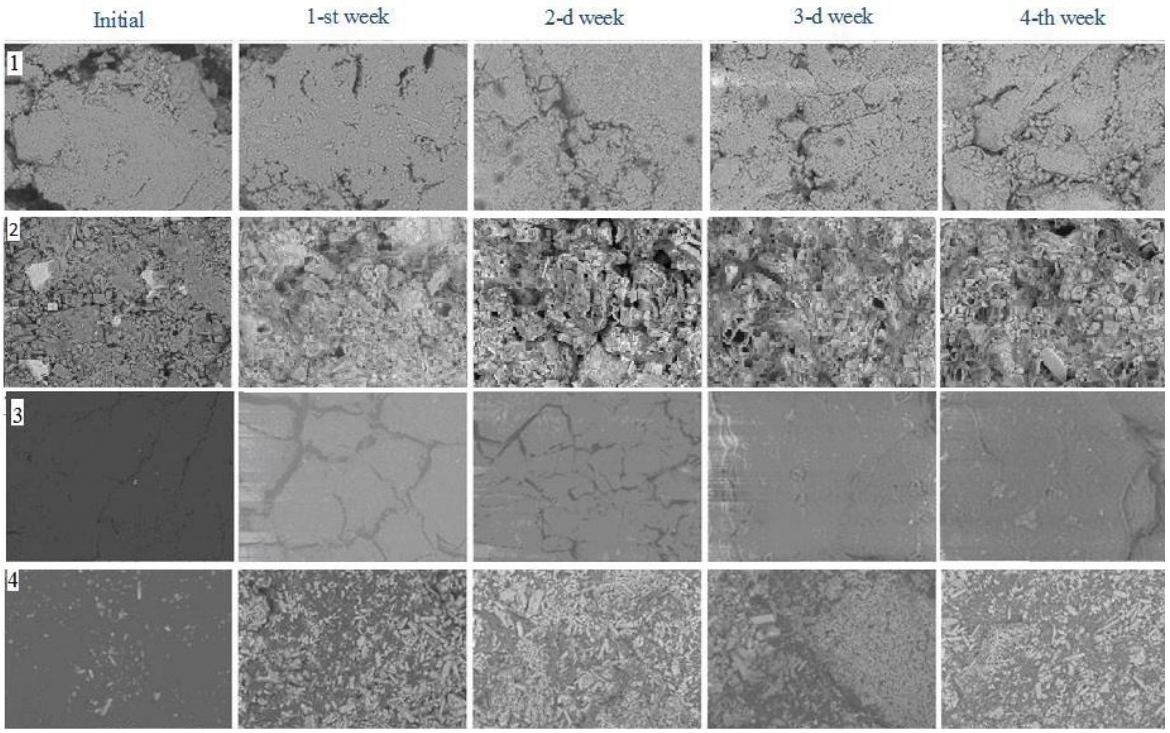


Fig. 2 Electron micrographs of the substrate surfaces; magnif. 3000. Dynamics of the growth of calcium phosphate layer: 1 – synthetic HA; 2 – P3 composite; 3 – pure lactic acid oligomer P5; 4 – P7 composite.

Summary

1. At least two oligomer macromolecules "sit themselves" on the HA molecules with formation of ester (–COO–) linkages (IR-spectra) during the synthesis in situ.

2. The composites have biological activity in vitro (SBF-solution investigation). Tests in vivo to be followed (lab rats).

3. In order to improve the mechanical properties of the composites the molecular weight of the polymer matrix should be increased (mechanical tests).

REFERENCES

1. Barinov S.V., Komlev V.S. Bioceramics based on calcium phosphates. – M.: Science, 2005. – 204 c.

2. Mikheev A.N., Pankrushina N.A. Features and capabilities of microwave chemistry // Science in Siberia. – 2010. – № 21. – C. 9.

ELECTROMAGNETIC CHARACTERISTICS OF COMPOSITES BASED ON MULTIFERROICS POWDERS ON MICROWAVE

E.V. Zhuravlyova
Scientific Supervisor: Associate professor, candidate of science O.A. Dotsenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: lenazhura@mail.ru

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ В МИКРОВОЛНОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Е.В. Журавлёва
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. О.А. Доценко
Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: lenazhura@mail.ru

В работе приведены результаты исследования полимерных композиционных материалов, в качестве наполнителей которых используются порошки мультиферроиков. Активной фазой является смесь сегнетоэлектрика и гексаферрита W типа, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Результаты исследования комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей показывают, что наилучшими электромагнитными характеристиками обладает композит, наполнителем которого является смесь W-гексаферрита и $CaTiO_3$.

Materials, which are simultaneously ferromagnetic and ferroelectric and often also ferroelastic, are generally called multiferroics. Researches of multiferroics were not popular for a long time but interest in them has increased since the beginning of the 21st century. These materials have some properties: spontaneous magnetization, magnetostriction, spontaneous polarization, piezoelectric effect. Moreover, multiferroics has properties associated with the interaction between electric and magnetic orderings: magnetoelectric effect, switching of spontaneous polarization by magnetic field and switching of spontaneous magnetization by electric field, etc. In this way further researches of multiferroics will lead to creation new multifunctional devices.

Materials with these properties may be used as magnetic memory, sensors in radio-electronics, solenoids and other devices, which work as magnetic switches by the electric fields [1 – 3].

Another line of researches - is the ability of multiferroics to turn heat into electric current. Using this effect can also help to improve the ecology environment. Scientists investigate the possibility of using electric generators, which are made of multiferroics. Such generators will be used at the nuclear power stations, industrial objects, exhaust pipes [4]. These generators will absorb thermal waste, and will produce electric current.

Multiferroics are materials which effectively interact with electromagnetic radiation. So they are also promising for use as materials for solving the problems of electromagnetic compatibility.

It's known, that materials with spontaneous polarization have high value of complex permittivity. Whereas, materials with spontaneous magnetization have high value of complex permeability.

In this paper composites, based on multiferroics, were studied. Multiferroics were obtained by self-propagating high-temperature synthesis.

The fillers of composites were: hexaferrite $BaCo_{0,7}Zn_{1,3}Fe_{16}O_{27}$; and $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$ were chosen as the ferroelectric component. Mass percentage of hexaferrite and ferroelectric was 70:30, respectively. These powders were synthesized in Department of Structure Macrokinetics SB RAS. For production of experimental samples used urethane alkyd lacquer. In the liquid state it has small viscosity. It allows a filler to move easily.

Goal of this work is to measure dynamic characteristics (spectra of complex permittivity and spectra of complex permeability) of multiferroic composites.

Measurements of frequency dependencies of complex permittivity and complex permeability were made by cavity techniques. Installation consisted of vector network analyzer, Agilent Technologies E8363B, and different volume multimode rectangular cavities, covers the frequency range 3 - 13 GHz. Measurements were made at temperature of 22 ± 1 °C.

Multiferroics were weighed. Then urethane alkyd lacquer was added in the desired ratios. Composites were mixed and were plotted on a horizontal surface. Process of polymerization was carried out for 12 h at the room temperature. The investigated samples used for microwave studies were thin strips: 2 mm wide and 70 mm length, thick 700 - 750 mkm. The results are shown in figures 1 and 2.

Urethane alkyd lacquer has values of the permittivity and permeability: $\mu' \approx 1{,}0$ a.u., $\mu'' \approx 0{,}0$ a.u., $\varepsilon' \approx 2{,}0$ a.u., $\varepsilon'' \approx 0{,}1$ a.u. at the frequency range 3 - 13 GHz [5].

Figure 1 shown, that adding multiferroics to the lacquer has increased values of the permittivity to the following: $(W+BaTiO_3) - \varepsilon' \approx 6{,}0$ a.u., $(W+CaTiO_3) - \varepsilon' \approx 7{,}2$ a.u., $(W+Bi_4Ti_3O_{12}) - \varepsilon' \approx 4{,}4$ a.u.

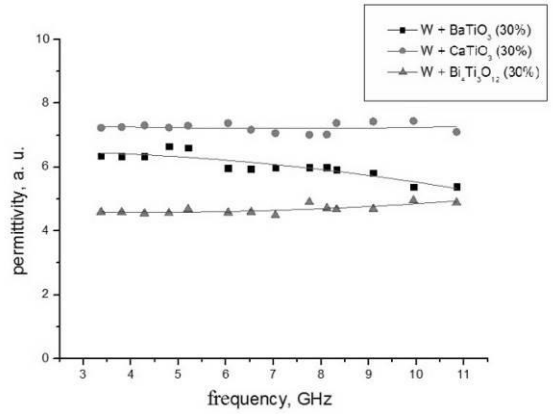


Fig.1. Spectra of complex permittivity of composites

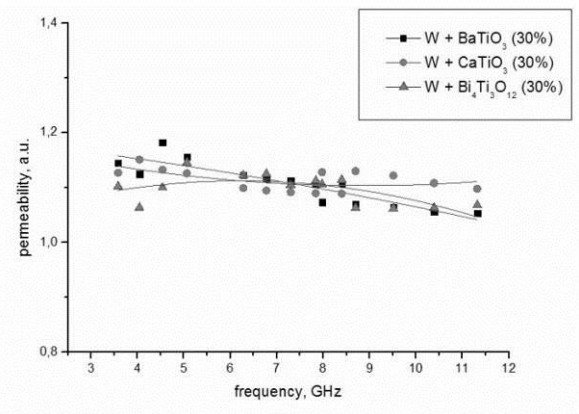


Fig.2. Spectra of complex permeability of composites

Comparison of the characteristics of the magnetic permeability showed (figure 2) that the addition of $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$ has led to any change in the magnetic properties. Permeability has increased but insignificantly.

Data were obtained by using Lihtenekker's law and previously data, which made the same installation [6].

Lihtenekker's law: $\varepsilon = \varepsilon_1 \times \theta_1 + \varepsilon_2 \times \theta_2$, where ε – permittivity, ε_1 – permittivity of link (lacquer), ε_2 – permittivity of the filler, θ_1, θ_2 – the volume fraction of lacquer and fillers. $\theta_1 + \theta_2 = 1$ and $\mu = \mu_1 \times \theta_1 + \mu_2 \times \theta_2$, where μ – permeability, μ_1 – permeability of lacquer, μ_2 – permeability of the filler. In this case $\theta_1 = \theta_2 = 0{,}5$ (50 wt%).

In conclusions it can be noted that values of permittivity of lacquer are increased by adding multiferroics.

Wherein, multiferroic with $CaTiO_3$ had the highest ($\varepsilon' \approx 7{,}2$ a.u.) value of dielectric permittivity. Magnetic permeability almost unchanged.

In the future we plan to study the effect of additional annealing and mechanical activation on multiferroic characteristics.

Acknowledgment The authors would like to thank the Center Radiophysical measurements, diagnostics and research parameters of natural and artificial materials of Tomsk State University for the equipment provided.

Authors are thankful to Dr. E. P. Naiden of National Research Tomsk State University, PhD. V. I. Itin and R. V. Minin of Department of Structure Macrokinetics SB RAS for providing materials for research.

This work was supported by RFBR grant № 14-02-31421 (mol_a) «Development of scientific bases of creation of composite microwave radio materials based on carbon nanostructures and ferrimagnetic materials."

REFERENCES

1. Pat. 7706103 USA. G11B 5/127. Electric field assisted writing using a multiferroic recording media / M. A. Seigler. Reported 25.07.2006; published. 31.01.2008 [electronic resource]. – access mode: http://www.uspto.gov/web/patents/patog/week17/OG/html/1353-4/US07706103-20100427.html – 26.03.11.

2. Multiferroics and magnetic memory [electronic resource]. – access mode: http://www.amtc.ru/news/world/2439/ – 24.02.12.

3. Multiferroics – future magnetic storage [electronic resource]. – access mode: http://ko.com.ua/multiferroiki_budushhee_magnitnyh_nakopitelej_42972 – 24.02.12.

4. New materials turn heat into electricity [electronic resource]. – access mode: http://www.physorg.com/news/2011-11-materials-electricity.html – 10.03.12.

5. Zhuravlyova E.V. Electromagnetic characteristics of composites based on barium ferrite / E.V. Zhuravlyova, O.A. Dotsenko// Proceedings of the universities. Physics. – 2013. – V. 56. – № 8/2. – P. 258–259.

6. Vagner D.V. Electromagnetic characteristics of multiferroics powders in microwave range / D.V. Vagner, O.A. Kochetkova // Prospects for the development of basic sciences [electronic resource]: Proceedings of the IX International Conference of Students and Young Scientists. Russia, Tomsk, 24-April 27, 2012 / ed. by G.V.Lyamina, E.A.Vaytulevich. - Electron. text. dan. (33Mb). - National Research Tomsk Polytechnic University, 2012. - Mode of access: http://science-persp.tpu.ru/Previous% 20Materials/Konf_2012.pdf – P. 41–43.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДВУХВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

О.Н. Зарубина[1], А.Г. Турьянский[2], И.В. Пиршин[2]

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Г.М. Мокроусов [1]

[1]Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 53, 119991 ГСП-1

E-mail: zaron@ngs.ru

INVESTIGATION OF SURFACE PHASE LAYERS ON GALLIUM ARSENIDE BY RELATIVE TWO-WAVE X-RAY REFLECTOMETRY

O.N. Zarubina [1], A.G. Touryanski [2], I.V. Pirshin [2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.M. Mokrousov [1]

[1]Tomsk State University, Tomsk, Russia, Lenin Prospekt, 36, 634050

[2]P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow, Leninskij Prospekt, 53, 119991

E-mail: zaron@ngs.ru

The present paper describes the investigation of parameters of surface phase layer on n-type GaAs (111) by X-ray reflectometry. The layer of elemental arsenic in thickness of 7.7 Å is formed under the selective chemical treatment of GaAs surface, and the top part of surface phase layer contains oxidized forms of gallium and arsenic. Investigations were carried out using the multifunctional complex X-Ray MiniLab.

В настоящее время в полупроводниковой промышленности наблюдается стойкая тенденция к уменьшению размеров элементов, в результате этого усиливается влияние межфазных границ полупроводников на параметры приборов. Для этой цели подходят специальные неразрушающие варианты рентгеновских методов, дающие возможность проникновения рентгеновского излучения в образец на нанометровую глубину.

В данной работе представлены результаты исследования параметров межфазных границ GaAs (111) *n*-типа методом рефлектометрии. Исследования проведены с помощью многофункционального рентгеновского комплекса X-Ray MiniLab в физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН.

Подбор условий (потенциал, pH среды и состав травителя) для формирования фаз на поверхности осуществляли с использованием диаграммы расчетный электродный потенциал – pH для систем GaAs-вода (pH) [1]. Растворение/окисление многокомпонентных соединений можно проводить по механизму равномерного или селективного травления. При селективном механизме травления соединений типа $A^{III}B^{V}$ в кислой и щелочной среде наблюдается преимущественное растворение элемента третьей группы как более электроотрицательного компонента, поверхность обогащается элементом пятой группы. При равномерном механизме травления этого не должно происходить. В случае формирования на поверхности оксида мышьяка возможно его взаимодействие с арсенидом галлия с образованием между ними фаз элементного мышьяка и оксида галлия ($2GaAs + As_2O_3 = 2As + Ga_2O_3$).

Анализ фазового состава поверхности арсенида галлия методом контактной вольтамперометрии показал, что обработка в кислотных и щелочных растворах способствует формированию обогащенной

мышьяком или его оксидом поверхности в результате селективного выхода галлия из решетки [2].

Метод твердофазной вольтамперометрии позволяет выявить набор фаз, присутствующих на поверхности, но не позволяет сделать вывод о характере распределении фаз на межфазной границе и их толщине. Для решения этой задачи использовали метод рефлектометрии на базе многофункционального рентгеновского комплекса X-Ray MiniLab. Наиболее важной особенностью этого комплекса является возможность проведения измерений одновременно на нескольких длинах волн, например, при использовании медного анода с характеристическим излучением CuK_α (0,154 нм) и CuK_β (0,139 нм) [3]. Основное преимущество от использования нескольких длин волн заключается в том, что это позволяет вести расчет параметров структур, используя отношения интенсивностей отраженных сигналов $R(\theta) = r_\alpha(\theta)/r_\beta(\theta)$, где $r_\alpha(\theta)$ и $r_\beta(\theta)$ – угловые зависимости коэффициентов отражения для длин волн CuK_α и CuK_β соответственно. Поскольку геометрический фактор (форма и размер образца) одинаковым образом сказывается на $r_\alpha(\theta)$ и $r_\beta(\theta)$, то величина $R(\theta)$ от него практически не зависит. По той же причине не влияют на $R(\theta)$ и дрейфовые и флуктуационные процессы источника излучения, точность изменения ширин коллимационных щелей и т.д. Расчеты, проведенные для различных типов пленочных структур, показали, что двухволновая относительная рефлектометрия в комбинации с разработанной схемой вычислений позволяет определять толщины, плотность и шероховатость слоев на малых образцах с той же точностью, как и на образцах больших размеров [4].

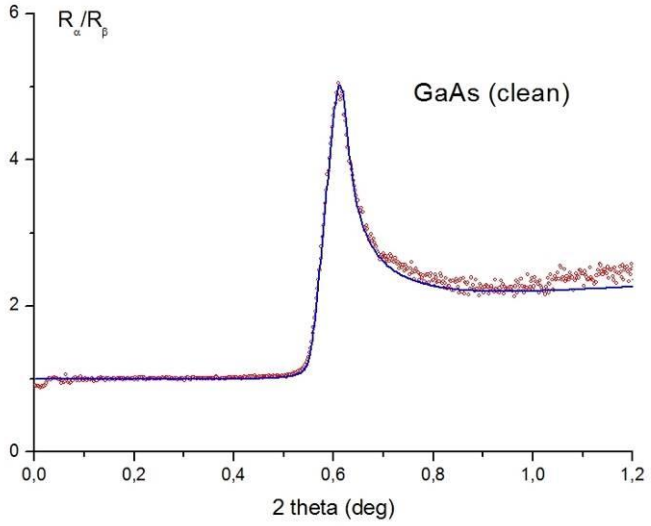


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная) кривые зависимости отношения $R_\alpha(\theta)/R_\beta(\theta)$ от 2θ для и

Ниже представлены результаты рентгеновской рефлектометрии для исходной пластины GaAs (образец №1) и для GaAs после селективного травления (образец №2). На рис. 1 представлено отношение коэффициентов отражения на линиях 0,154 нм и 0,139 нм. Оно дает надежные данные о средней плотности, толщине и x/1−x (относительный состав).

Таблица 1. Параметры межфазной границы GaAs до и после травления

№	Материал	Толщина слоя, Å	Шероховатость, Å	Плотность, г/см^3
1	As_2O_3	19,3	10,0	3,74
	AsOGaO	19,8	6,4	4,74
	GaAs	∞	7,7	5,32
2	AsOGaO	29	11,1…15,0	0,95…2.0
	Ga_2O_3	31	5,0	1,95
	As_2O_3	10,6	9,5	1,5
	As_2O_3	-	10,4	3,74
	As	7,7	2,6	3,50
	GaAs	∞	4,7	5,32

Данные о фазовом составе слоев, их толщине и шероховатости представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что на поверхности арсенида галлия до обработки присутствуют субоксиды галлия и мышьяка, а также As_2O_3. В

результате селективного химического травления вблизи поверхности, как и ожидалось, происходит формирование слоя элементного мышьяка, верхняя часть которого подвергается окислению кислородом воздуха, а также трехвалентный оксид галлия и субоксиды галлия и мышьяка.

Таким образом, проведен подбор условий для целенаправленного формирования необходимого фазового состава поверхности арсенида галлия. В ходе исследования выявлено, что фазовый состав межфазной границы после селективного травления соответствует ожидаемому (расчетному).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-90746-мол_рф_нр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zarubina O.N., Mokrousov G.M., Naiden E.P. The composition and structure of interphase boundaries of III–V semiconductors formed in a liquid medium // Russian Physics Journal. – 2012. – № 12. – P. 1375–1383.

2. Зарубина О.Н. Межфазные превращения в системах $A^{III}B^{V}$-H_2O и формирование поверхности полупроводниковых соединений в жидких средах : Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Томск, 2013. – 22 с.

3. Пат. 2166184 РФ, МПК7 G01B 15/08. Рентгеновский рефлектометр / А.Г. Турьянский., И.В. Пиршин. Заявлено 23.06.1999; Опубл. 27.04.2001.

4. Турьянский А., Герасименко Н., Пиршин И., Сенков В. Многофункциональный рентгеновский рефлектометр для анализа наноструктур // Наноиндустрия. – 2009. – № 5. – С. 40–45.

OBTAINING LOW-SULFUR FUEL DISTILLATES FROM VACUUM GASOIL

Y.O. Karpov, E.B. Krivtcov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Chem. Sc. A.K. Golovko

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Russia, Tomsk, Academichesky Ave., 4, 634021

E-mail: Najika@sibmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЕРНИСТЫХ ТОПЛИВНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ ИЗ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Ю.О. Карпов, Е.Б. Кривцов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.К. Головко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: Najika@sibmail.com

Представлены результаты термокрекинга высокосернистого вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ, проведенного в присутствии инициирующей добавки, используемой как радикалобразующее соединение и окислитель. Установлены изменения материального баланса, вещественного и фракционного состава, жидких продуктов крекинга, содержания серы общей в маслах в зависимости от условий процесса. Выявлены характерные отличия состава жидких продуктов

крекинга, полученных после предварительной окислительной обработки вакуумного газойля пероксидом бензоила от продуктов термокрекинга при использовании его как радикалобразующей добавки на стадии термолиза.

Permanent increase of motor fuels demand, tightening of the environmental requirements for oil products in conjunction with the steady decline in the share of light oils produced in the world leads to covering this deficit by means of heavy sulfur oil, involved in the process. All it leads to the increase in amount of vacuum distillates and residual fractions enriched by sulfur-containing compound in overall balance of petroleum products [1]. Nowadays development of resins-asphaltenes components destruction methods with simultaneous sulfur containing components removal will allow obtaining high content of low-boiling fractions oil with low heteroatomic components amount [2].

The work's aim is to establish liquid products composition of the vacuum gasoil thermal cracking and desulfurization degree depending on the method how benzoyl peroxide «BP» is used «as an oxidant or as a radical forming addition».

As an object of research was taken Novokuybyshevsk oil refinery vacuum gasoil «VG» with composition: oil – 94,98 %, resins – 4,95 %, asphaltenes – 0,07 %, sulfur 2,02 % wt., IPB = 209 °C, 200-360 °C fractions amount is 49,6 % wt.. As an initiating addition was used benzoyl peroxide «manufacturer by EMD MILLIPORE». Initiated vacuum gasoil cracking was carried out in autoclave-reactor which volume was 12 cm^3. Gasoil composition and initiated cracking products in different conditions is shown in table 1. Changing in time conditions of VG cracking without addition of BP leads to increase in amount of coke and gas products. Simultaneous increase of temperature and process time results in reaction products compaction: resins amount increase doubled with the simultaneous decrease in oil content, cracking process of resins-asphaltenes components almost do not go.

Table 1.Vacuum gasoil cracking products material balance in different thermal and time conditions

Sample	$S_{general}$ in an oil, wt. %	Products yield, wt. %			Liquid products composition, wt. %		
		Gas	Liquid	Coke	Oil	Resins	Asphaltenes
Initial gasoil	1,85	0	100	0	95,0	4,95	0,07
450 °C 40 min	1,44	0,1	99,9	0	90,1	9,7	0,11
60 min	1,62	0,1	99,8	0,1	94,3	5,4	0,07
80 min	1,32	0,1	99,8	0,1	89,2	10,5	0,10
100 min	1,20	0,2	99,7	0,1	88,4	11,2	0,07
500 °C 60 min	1,56	0,1	99,8	0,1	91,2	8,3	0,29
100 min	0,94	12,2	86,1	1,7	65,2	5,7	15,2

Table 2. Vacuum gasoil cracking products fractional composition in different thermal and time conditions

Sample	IPB, °C	Fractions content, % wt.		
		IPB-200 °C	200-360°C	> 360°C
Initial gasoil	209,5	0,0	49,6	50,4
450 °C 60 min	222,4	0,0	36,6	63,2
80 min	126,7	2,4	42,8	54,6
100 min	94,6	7,7	55,6	36,4
500 °C 60 min	99,6	12,3	43,5	44,0
100 min	76,6	17,5	39,0	29,6

VG cracking time increase from 40 min to 100 min 450 °C leads to further dependences: resins amount

increase for 6%, oil amount decrease by 7% wt. Temperature increase to 500 °C with the same time range decrease resins amount by 2%, oil content increased by 30% wt., noticeably increased gas, coke and asphaltenes yields. It is possible that in these conditions the reaction of oil and resins components dehydrocyclization with asphaltenes forming is predominant, further destruction of which gives significant yields of coke and gas. $S_{general}$ in oil content while thermal treatment of VG without addition of PB decrease from 2,02 to 0,94% wt. depending on experiment conditions «table 2».

It was established that during increase of VG cracking temperature from 450 °C to 500 °C content of resins is increased by 4 %, oil's amount in turn reduced by 5% wt. During thermolysis in the most stringent conditions «500 °C, 100 min» the balance of occurring in system degradation and compaction reactions is changed. The content of asphaltenes increased to more than 200 times. These asphaltenes further transformations form coke «1,7% wt.»

VG with BP «5% wt.» mixture cracking at 400–500 °C for 60 minutes resulting in obtained product properties degradation: oil's amount decrease by 7% wt., but IPB-360 °C fraction's amount increase by 6,2% wt., at the same time $S_{general}$ in oil decreased only by 0,14 % wt. «table 3». VG oxidation pretreatment by BP «oxidation time 60 min, molar ratio BP:S = 1:1, temperature of oxidation - 80 °C, mixing velocity – 1500 rpm» with further thermal treatment «450 °C, 60 min» results in oil's yield decrease in cracking products by 15%, wherein $S_{general}$ in oil decrease by 0,71% wt. «38,4% rel.», IPB – 360 °C fractions amount increase by 11% wt. Necessary to mention that general for all types of initiation, that oil's and resins cracking goes much more intensively, lower molecular weight products is formed.

Table 3. Vacuum gasoil cracking products material balance in different thermal and time conditions with PB addition as an oxidant and as a radical forming compound

Sample	$S_{general}$ in an oil, wt. %	Products yield, wt. %			Liquid products composition, wt. %		
		Gas	Liquid	Coke	Oil	Resins	Asphaltenes
Amount of radical forming addition is PB 5%							
450 °C 60 min	1,71	0,1	99,1	0,8	86,8	12,1	0,2
100 min	1,79	2,5	95,9	1,6	86,4	9,1	0,4
500 °C 60 min	1,69	0,2	99,0	0,8	87,5	11,1	0,34
Oxidation 60 min, molar ratio BP:S 1:1, 80 °C							
450 °C 60 min	1,76	4	93,7	2,3	76,2	15,6	2,0
100 min	1,14	4,5	92,9	2,6	79,4	9,6	3,9
500 °C 100 min	2,16	16,5	78,5	5,0	65,9	10,3	2,3

Table 4. Vacuum gasoil cracking products fractional composition in different thermal and time conditions with PB addition as an oxidant and as a radical forming compound

Sample	IPB, °C	Fractions content, % wt.		
		IPB-200 °C	200-360 °C	> 360 °C
Amount of radical forming addition is PB 5%				
450 °C 60 min	99,4	9,7	46,1	43,3
100 min	126,5	3,6	45,4	46,9
500 °C 60 min	111,7	15,2	31,8	52,2
Oxidation 60 min, molar ratio BP:S 1:1, 80 °C				
450 °C 60 min	75,6	15,1	45,8	32,8
100 min	55	8,8	47,5	36,6
500 °C 100 min	111,2	6,4	42,9	26,4

VG cracking time increase at 450 °C from 40 min to 100 min results in difference at products balance for BP using as an oxidant and as a radical forming compound. As radical forming addition BP results in resin's amount increase by 3% wt. and stable oil content in reaction products during increase in process time. However,

fraction's IPB-360 °C in this case is reduced by 7% wt. «table 4». Oxidation pretreatment process reduces resin content by 6%, oil - 3%, the amount of the distillate fractions are reduced by 7% wt.

The influence of BP on thermal cracking conversion of heavy hydrocarbon raw material high molecular compounds is shown. It is determined that changing in $S_{general}$ in oil balance directly depends on cracking and pretreatment conditions. BP addition makes the resins components and oil degradation process accelerated, the content of $S_{general}$ in oil decrease by 39 % rel. «450 °C, 60 min, oxidation 60 min, molar ratio BP:S 1:1, 80 °C».

REFERENCES

1. Dishun Zhao, Hongwei Ren, Jianlong Wang, Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using Ozone and Hydrogen Peroxide in Ionic Liquid // Energy and Fuels. – 2007. – V. 21. – № 5. – P. 2543.
2. Marco Scarsella, Nicola Verdone. Oxidative Desulfurization II: Temperature Dependence of Organosulfur Compounds Oxidation // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2011. – V. 50. – № 18. – P. 10452.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021
E-mail: kirbizhekova@gmail.com

THE COMPOSITION OF ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS FROM WATER-IN-CRUDE OIL EMULSIONS

E.V. Kirbizhekova, I.V. Prozorova
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Ave., 4, 634021
E-mail: kirbizhekova@gmail.com

The asphaltene-resin-paraffin deposition formation is a serious problem for oil production. The effect of water cut and mineralization on deposition from water-in-crude oil emulsions was researched. The composition of paraffin and asphaltene components was studied in detail.

Процесс добычи высокопарафинистых нефтей сопровождается рядом осложнений вследствие образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в призабойной зоне пласта и на поверхностях нефтепромыслового оборудования. В связи со вступлением многих месторождений в позднюю стадию разработки, которая характеризуется высокой обводненностью добываемой продукции и образованием стойких водонефтяных эмульсий, особую актуальность приобретает установление закономерностей изменения состава АСПО в зависимости от таких факторов, как содержание и состав водной фазы эмульсий.

Целью данной работы являлось установление зависимости состава АСПО от обводненности и минерализации водной фазы водонефтяных эмульсий на основе высокопарафинистой смолистой нефти.

Объектами исследования являлись АСПО, выделенные из исходной нефти и обратных водонефтяных

эмульсий на основе высокопарафинистой смолистой нефти (содержание парафиновых углеводородов, смол и асфальтенов составляет 18,2; 9,9 и 2,8% мас., соответственно). Водонефтяные эмульсии готовили с помощью перемешивающего устройства ПЭ-0118 мощностью 150 Вт со скоростью вращения лопасти 2000 об/мин в течение 10 мин. В качестве дисперсной фазы, содержание которой варьировалось от 10 до 70% об., использовали дистиллированную воду (ДВ) и пластовую воду (ПВ) хлоркальциевого типа с общей минерализацией 450 г/л и плотностью 1301 кг/м^3. Минерализацию водной фазы регулировали разбавлением исходной пластовой воды дистиллированной водой.

Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, разработанной на основе метода «холодного стержня» (при температуре осадкообразующей поверхности 12 ^{o}C). Состав и содержание парафиновых углеводородов нормального строения (ПУ) анализировали с использованием метода высокотемпературной газожидкостной хроматографии. Асфальтены выделяли «холодным» способом Гольде. Структурные параметры «средних» молекул асфальтенов рассчитывали методом структурно-группового анализа (СГА) [1], основанном на использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии.

В ходе работы установлено, что с увеличением содержания водной фазы в эмульсии наблюдается значительное возрастание скорости осадкообразования V во всем исследуемом интервале температур. Это подтверждает данные о том, что механизм осадкообразования в водонефтяных эмульсиях не изменяется и заключается в зарождении и росте кристаллов ПУ непосредственно на контактирующей с нефтью поверхности [2]. При этом доля органической составляющей в АСПО по мере повышения обводненности эмульсий снижается. Присутствие солей в водной фазе 30% эмульсий приводит к снижению V в среднем в 1,1–1,2 раза в зависимости от температуры среды.

Таблица 1. Групповой состав АСПО, выделенных из нефти и водонефтяных эмульсий с ДВ (T = 70^{o}C)

Образец	Содержание, % мас.		
	Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены
Нефть	64,4 (11,6)	34,2	1,4
10 % ДВ	69,4 (12,9)	23,2	7,4
30 % ДВ	69,2 (13,8)	22,2	8,6
50 % ДВ	69,1 (27,0)	22,2	8,7
70 % ДВ	70,4 (31,9)	22,9	6,7

Таблица 2. Доля жидких ($\sum C_{14}$–C_{15}) и твердых ($\sum C_{16}$–C_{35}; $\sum C_{36}$–C_{58}) ПУ в АСПО, выделенных из нефти и эмульсий с ДВ (T = 70 ^{o}C)

Образец	Содержание, % отн.		
	$\sum C_{14}$–C_{15}	$\sum C_{16}$–C_{35}	$\sum C_{36}$–C_{58}
Нефть	2,0	90,9	7,1
10 % ДВ	4,0	83,6	12,0
30 % ДВ	3,9	80,7	15,4
50 % ДВ	4,1	87,4	8,5
70 % ДВ	3,4	88,2	8,4

Анализ группового состава АСПО показал, что добавление воды в нефтяную систему приводит к значительному увеличению содержания асфальтеновых компонентов и снижению доли смолистых веществ (таблица 1). Для осадка, выделенного из 10% эмульсии при 70 ^{o}C, наблюдается повышение доли асфальтенов в 5 раз и снижение содержания смол почти в 1,5 раза, по сравнению с осадком, полученным из безводной нефти. С ростом обводненности эмульсии до 70% содержание смолистых компонентов в составе АСПО практически не изменяется. Максимальное содержание асфальтенов приходится на осадки, выделенные из 30–50% эмульсии. Отмечено значительное увеличение доли ПУ в составе полученных осадков при повышении обводненности эмульсии.

При образовании эмульсии в составе АСПО происходит значительное увеличение содержания низко- ($\sum C_{14}$–C_{15}) и высокомолекулярных ПУ ($\sum C_{36}$–C_{58}) – в среднем в 2 раза для образца осадка, выделенного из 30 % эмульсии, по сравнению с осадком безводной нефти (таблица 2). Увеличение обводненности до

70 % приводит к снижению доли высокомолекулярных ПУ в 1,8 раза. Повышение минерализации водной фазы сопровождается значительным возрастанием содержания асфальтеновых компонентов в составе АСПО. В осадке, выделенном из 30% эмульсии с минерализацией водной фазы 450 г/л, доля асфальтенов увеличивается в 2,5–2,7 раза, по сравнению с АСПО, полученных из эмульсии на основе ДВ, в то время как содержание смолистых компонентов в осадках уменьшается в 1,6–2,1 раза. Кроме того, с ростом концентрации солей в водонефтяной системе наблюдается незначительное снижение доли масляной фракции (на 2–4%) в составе АСПО, полученных из эмульсий. При этом содержание и состав ПУ в осадке практически не изменяются.

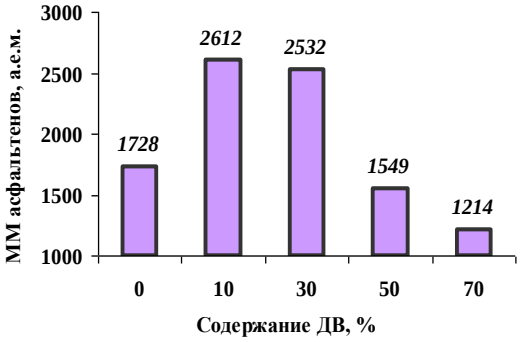


Рис. 1. Молекулярная масса асфальтенов, выделенных из АСПО нефти и эмульсий с различным содержанием водной фазы

Отмечен аналогичный характер зависимостей молекулярной массы (ММ) асфальтенов (рис. 1) и доли высокомолекулярных ПУ ($\sum C_{36}–C_{58}$) в АСПО от содержания водной фазы в эмульсии. Снижение данных параметров с ростом обводненности выше 30 %, может быть связано со значительным увеличением межфазной поверхности, на которой происходит адсорбция природных эмульгаторов – асфальтенов и высокомолекулярных ПУ, что приводит к концентрированию данных компонентов в межфазных слоях эмульсии.

По данным СГА для асфальтенов, выделенных из нефтяного осадка, по сравнению с асфальтенами исходной нефти, характерно увеличение числа ароматических колец содержания ароматического углерода и числа блоков в молекуле. При наличии воды в нефтяной системе параметры «средней» асфальтеновой молекулы значительно изменяются. Для асфальтенов, выделенных из осадка 10 % эмульсии, характерно увеличение количества атомов углерода ароматического типа и углерода в алифатических заместителях. При этом общая доля ароматического углерода в составе «средней» молекулы асфальтенов также возрастает. Асфальтены, выделенные из осадков эмульсий, состоят преимущественно из пятиблочных молекул. Параметры «средней» молекулы асфальтенов, выделенных из осадков 10 и 30 % эмульсий, имеют близкие значения. С ростом обводненности эмульсии до 70 % наблюдается снижение числа ароматических ядер, уменьшается доля ароматического углерода, а доля насыщенного углерода возрастает.

В присутствии солей ММ асфальтенов, концентрирующихся в осадке, значительно снижается. При минерализации водной фазы 5, 50 и 150 г/л значения ММ асфальтенов составляют 1171, 1089 и 1419 а.е.м. Молекулы асфальтенов, выделенных из осадков эмульсий с минерализованной водной фазой, являются преимущественно трехблочными. При концентрации солей 5 г/л число ароматических колец в составе асфальтенов снижается в 2 раза, а при дальнейшем увеличении минерализации водной фазы изменяется незначительно.

Таким образом, изменение содержания и минерализации водной фазы эмульсий оказывает влияние не только на скорость осадкообразования, но и приводит к существенным изменениям в составе основных структурообразующих компонентов АСПО (парафиновых углеводородов и асфальтенов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т 24, № 4. – С. 450–459.
2. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 192 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ И ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ С РАЗЛИЧНОЙ ШЕРОХОВАТОСТЬЮ

Е.Г. Комарова[1], В.В. Чебодаева[2],
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев[1,2]
[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050
E-mail: vtina5@mail.ru

INVESTIGATION OF THE WETTABILITY OF CALCIUM PHOSPHATE AND OXIDE COATINGS ON THE TITANIUM SURFACE WITH DIFFERENT ROUGHNESS

E.G. Komarova[1], V.V. Chebodaeva[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev[2]
[1]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4 Academicheskii pr.,634021
[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vtina5@mail.ru

The comparative investigation of the wettability of calcium phosphate and oxide biocoatings obtained by micro-arc oxidation on the titanium surface with different roughness due to various methods of surface pretreatment was carried out. It was shown that calcium phosphate coatings have low contact angle and high surface energy and as a consequence are hydrophilic in contrast oxide coatings which have high contact angle over 90 degrees and low surface energy as a consequence are nearly hydrophobic.

На сегодняшний момент в медицине широко применяются металлические имплантаты для исправления повреждений или дефектов костной ткани. Однако проблема отторжения медицинских имплантатов является актуальной, т. к. при изготовлении и обработке медицинских изделий часто не достигается требуемое взаимодействие искусственных поверхностей с костной тканью. В связи с этим, важнейшим вопросом медицинского материаловедения является разработка методов модификации поверхности биоинертных металлов и их сплавов с целью улучшения их биологических свойств. Биоинертные оксидные покрытия не вступают во взаимодействие с окружающей средой, в отличие от биоактивных кальцийфосфатных покрытий, приближающих создаваемые имплантаты к классу биомиметических материалов для костной ткани. При формировании данных покрытий методом микродугового оксидирования к основным свойствам, определяющим их поведение в живом организме, относятся: топография (шероховатость), морфология (пористость), смачиваемость

(гидрофильность/гидрофобность) и химический состав. Целью данной работы было исследование шероховатости и поверхностной энергии кальцийфосфатных (CaP) и оксидных (TiO_2) покрытий на поверхности высокопрочного наноструктурного (НС) титана.

Образцы в НС состоянии были получены из технически чистого титана ВТ1-0 методом abc-прессования с последующей прокаткой в ручевых валках по схеме [1] и затем нарезаны на пластины размером 10×10×1 мм^3. Половина образцов была подвержена пескоструйной обработки частицами окиси алюминия (Al_20_3, размер частиц 250-300 мкм) и кислотному травлению в растворе соляной и серной кислот. TiO_2 покрытия наносились на поверхность образцов на установке MicroArc–3.0 в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, для получения CaP покрытий в этот электролит добавлялся карбонат кальция и гидроксиапатит [2]. Морфологию поверхности CaP и TiO_2 покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе SEM 515 (Phillips). Шероховатость измеряли на профилометре Hommel-etamic T1000 по параметру Ra. Для оценки смачиваемости образцов с CaP и TiO_2 покрытиями проводили измерение краевых углов с водой и глицерином по методу лежащей капли на приборе Easy Drop (KRUSS) и последующий расчет поверхностной энергии с помощью ПО DSA1 согласно уравнению Оуэнса-Вендта:

$$\frac{\sigma_{ж}(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_{ж}^{Д}}}=\frac{\sqrt{\sigma_{T}^{П}}\sqrt{\sigma_{ж}^{П}}}{\sqrt{\sigma_{ж}^{Д}}}+\sqrt{\sigma_{T}^{Д}}, \qquad (1)$$

где θ – краевой угол, $\sigma_{ж}^{Д},\sigma_{T}^{Д},\sigma_{ж}^{П},\sigma_{T}^{П}$ – дисперсионная и полярная составляющие для жидкости и твердого тела, $\sigma_{ж}$ – полная поверхностная энергия (ПЭ) для тестовой жидкости.

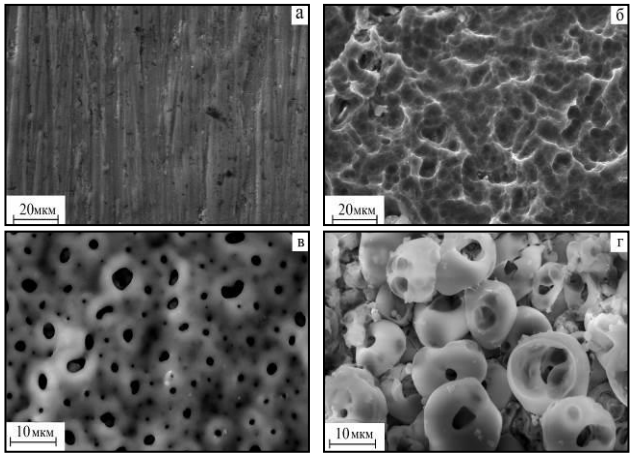


Рис. 1. РЭМ – изображения образцов: а) титана в наноструктурном состоянии, б) титана с предварительной обработкой, в) TiO_2 покрытия, г) CaP покрытия

Исследование морфологии поверхности титана в НС состоянии (рис. 1а) и после предварительной пескоструйной обработки с последующим травлением (рис. 1б), показало, что обработка позволяет сформировать многоуровневую поверхность с ярко выраженным рельефом и высокопористой структурой, при этом шероховатость титана по Ra повышается от 0,3 до 2 мкм (табл.1). На РЭМ- изображении оксидного TiO_2 покрытия видно, что оно имеет однородную пористую структуру с размером пор до 10 мкм (рис. 1в) и шероховатостью Ra ~ 0,3 мкм, а после предварительной обработки покрытие повторяет рельеф подготовленной поверхности и имеет шероховатость Ra ~ 2 мкм также, как и НС титан (табл. 1). Исследование морфологии CaP покрытия показало, что структура покрытий формируется слоями и состоит из плотного оксидного подслоя и верхнего основного слоя, состоящего из структурных элементов – сферолитов со сквозными порами (рис. 1б), и с шероховатостью 2,5-3 мкм [3]. После предварительной обработки шероховатость CaP покрытий увеличивается до 3,5 мкм (табл. 1).

Исследование смачиваемости показало, что до нанесения покрытий подложка из НС титана имеет краевые углы ~ 85° и ~ 90° с водой и глицерином соответственно, при этом полная ПЭ = 25-30 мН/м. После предварительной обработки краевой угол с водой уменьшается до 65°, а с глицерином остается без изменения. При этом полная ПЭ повышается в два раза до 60 мН/м, что связано с повышением шероховатости поверхности. Нанесение TiO_2 покрытия на НС титан не влияет на ПЭ = 25-30 мН/м, т. к. краевые углы с жидкостями остаются неизменными. При этом предварительная обработка, создающая определенную шероховатость поверхности, также незначительно влияет на ПЭ = 30-35 мН/м, а краевые углы θ = 80° и 85° с водой и глицерином соответственно, что связано с образованием оксидного защитного слоя. Оценка смачиваемости CaP покрытий показала, что химический состав покрытий и развитый рельеф поверхности (Ra > 2 мкм) приводят к значительному уменьшению краевых углов до 10° с водой и до 15° с глицерином и к увеличению ПЭ до 75 мН/м (табл.1, рис.2).

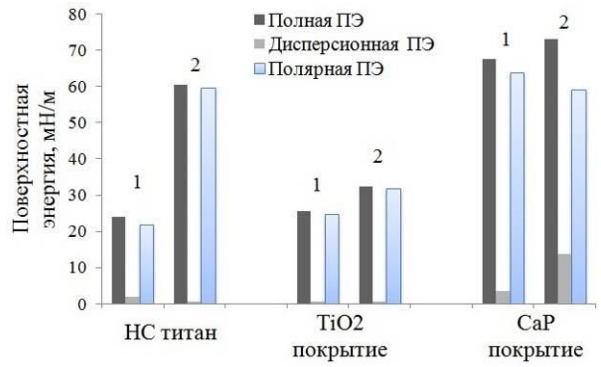


Рис. 2. Поверхностная энергия (полная, дисперсионная и полярная составляющие) НС титана, TiO_2 и CaP покрытий: 1) без предварительной обработки, 2) с обработкой

Таблица 1. Шероховатость, краевой угол и поверхностная энергия кальцийфосфатных и оксидных покрытий

Тип поверхности		Ra, мкм	Краевой угол θ, град		Поверхностная энергия, мН/м		
			Вода	Глицерин	Полная	Дисперсионная	Полярная
НС титан	Без ПО	0,36±0,02	84,00±2,16	87,90±3,35	23,99±1,35	2,10±0,40	21,89±0,95
	ПО	2,17±0,10	64,70±1,40	84,60±4,12	60,58±3,33	0,70±0,47	59,88±2,86
CaP покрытие	Без ПО	2,83±0,09	35,50±1,66	48,40±0,92	67,60±0,97	3,67±0,19	63,93±0,78
	ПО	3,42±0,10	9,40±0,56	16,20±0,65	73,04±0,54	13,80±0,21	59,24±0,34
TiO_2 покрытие	Без ПО	0,40±0,03	84,80±3,58	91,40±0,56	25,71±1,06	0,75±0,14	24,96±0,92
	ПО	1,89±0,05	77,60±2,78	85,70±4,71	32,59±1,89	0,69±0,32	31,90±1,57

Таким образом, увеличение шероховатости поверхности приводит к увеличению смачиваемости, т. е. уменьшается краевой угол, а ПЭ увеличивается. НС титан и оксидное TiO_2 покрытие обладают невысокой гидрофильностью θ = 80-90°, в то время как CaP покрытия являются гидрофильными и имеют низкий краевой угол θ = 10-35° с водой и 15-45° с глицерином в зависимости от шероховатости поверхности, а также обладают высокой ПЭ = 65-75 мН/м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2315117 РФ. МПК51 C21D 7/10. Способ деформационной обработки материалов и устройство для его осуществления / А.Д. Братчиков, Ю.П. Шаркеев, Ю.Р. Колобов, А.Ю. Ерошенко, М.П. Калашников. Заявлено 18.08.2005; Опубл. 20.01.2008, Бюл. №2. – 9 с.

2. Легостаева Е. В., Комарова Е. Г., Шаркеев Ю. П., Уваркин П. В. Исследование влияния напряжения микродугового оксидирования на физико-химические свойства кальцийфосфатных покрытий на титане // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С. 456–464.

3. Легостаева Е. В., Шаркеев Ю. П., Гнеденков С. В., Комарова Е. Г. и др. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия по поверхности наноструктурированого титана: морфология, физико-механические и электрохимические свойства // Материаловедение. – 2013. – № 4. – С. 48–56.

МЕТОД МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ КАК СПОСОБ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Т.А. Константинова, А.И. Мамаев
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.И. Мамаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: konstantinova.ta9@gmail.com

THE METOD OF MICROPLASMA OXIDATION AS IS THE DIRECT CONTROL OF QUALITY AND IDENTIFICATION OF METALS AND THEIR ALLOYS

T.A. Konstantinova, A.I. Mamaev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Mamaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: konstantinova.ta9@gmail.com

In this paper we discussed in detail and knowledge of the processes in the early stages of the formation of barrier layer at high current pulse polarization. Information obtained by the response, suitable for identification of metals and alloys.

На сегодняшний день существует множество способов выявления состава сплава, однако они имеют ряд недостатков, связанных либо с разрушением образца, либо с высокой стоимостью применяемых для этих целей рентгенодифракционных аппаратурных средств. Поэтому актуальным является вопрос о необходимости в разработке нового автоматизированного способа анализа состава сплавов, отличающегося экспресностью, отсутствием стадий отбора, и относящегося к неразрушающим методам контроля.

Целью данной работы является разработка способа контроля и идентификации металлов и их сплавов с высокой точностью и информативностью.

В качестве такого способа нами предложен метод микроплазменного оксидирования [1]. Ранее [1,2] было установлено, что при формировании оксидной пленки на поверхности металла или сплава при наноразмерной локализации высокоэнергетических потоков полученные вольтамперные зависимости являются откликом измерительной системы, отражают компонентный состав сплавов вентильных металлов, их кристаллическую структуру и наличие в ней дефектов.

Для достижения данной цели нами поставлена следующая задача: более детально изучить процессы, происходящие на начальных стадиях формирования барьерного слоя при сильнотоковой импульсной поляризации.

Новым в предлагаемом способе является то, что предварительно перед измерением электрических параметров на электрохимическую систему воздействовали электрическим током с заданным значением количества электричества, что позволяет на границе раздела металл – электролит сформировать переходный слой, состоящий из элементов испытуемой пробы и электролита. Свойства переходного слоя

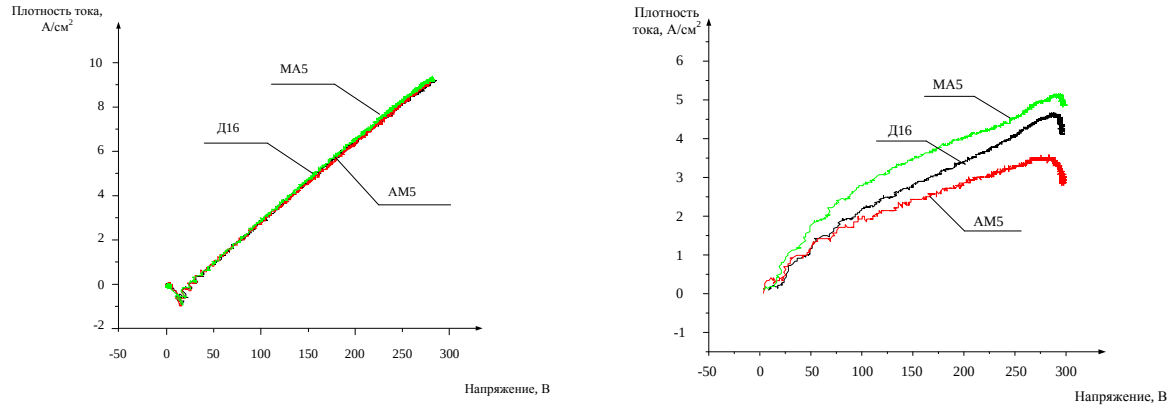
являются функцией элементного и фазового состава испытуемого металла. Формирование переходного слоя приводит к тому, что электрохимическая система приобретает емкостные свойства. В количественном отношении емкостные свойства также являются функцией элементного и фазового состава испытуемого металла.

Воздействие импульсами осуществляли со строго заданным, по меньшей мере, одним значением скорости изменения потенциала, при этом измерение упомянутых электрических параметров осуществляли в зависимости от скорости изменения потенциала, что позволяет выбрать наиболее оптимальный режим для регистрации массива данных электрических параметров, характеризующих электрохимическую систему, содержащую испытуемый объект, что обеспечивает требуемую точность и информативность метода.

Исследовались образцы сплавов алюминия – Д16, АМ5, магния – МА5, циркония – Э635. Проводили следующие исследования:

1. Исследованию подвергли сплавы алюминия – Д16, АМ5 и сплав магния – МА5. В качестве электролита во всех измерениях выступал водный раствор фосфорной кислоты (H_3PO_4) с концентрацией 0,1 М. Испытуемый металл служил анодом. Максимальное напряжение для всех измерений составляло 300 В. Скорость изменения потенциала $1{,}8 \cdot 10^7$ В/*с*.

2. Исследованию также подвергли образцы сплавов алюминия Д16, АМ5 и сплава магния - МА5 в тех же условиях, что и в 1, но предварительно пропускали электрический ток. Пропускание тока осуществлялось в импульсном режиме при напряжении 300 В, длительности импульса 250 *мкс*, частота пропускания – 45 Гц. Количество пропущенного электричества составило 2,7 Кл/*см*^{2}. После достижения указанного значения количества пропущенного электричества проводили регистрацию электрических параметров для трех последовательных импульсов напряжения.



а *б*

Рис. 1. Вольтамперные зависимости, полученные на сплавах алюминия и магния при скорости нарастания напряжения $1{,}8 \cdot 10^7$ В/с: а) без предварительного пропускания электрического тока; б) с предварительным пропусканием электрического тока.

Из анализа приведенных зависимостей на рис. 1 а) следует, что отклик измерительной системы, полученный в условиях воздействия на металлы несколькими первыми короткими импульсами, не зависит от природы металла. А из анализа вольтамперных зависимостей на рис. 1 б) следует, что отклик измерительной системы, полученный в условиях воздействия на металлы после предварительного пропускания тока и формирования переходного слоя, зависит от природы металла и пригоден для их дальнейшей идентификации.

3. Исследованию подвергли три одинаковых образца сплава циркония Э635. Предварительное пропускание электрического тока осуществляли как описывалось выше. Регистрацию электрических параметров проводили для трех последовательных импульсов. Затем были построены усредненные восходящие ветви вольтамперных зависимостей. Скорость изменения потенциала в импульсах для различных образцов варьировалась и составляла соответственно $1{,}9\cdot10^{6}$ В/*с*, $1{,}8\cdot10^{7}$ В/*с*, $5{,}6\cdot10^{7}$ В/*с*.

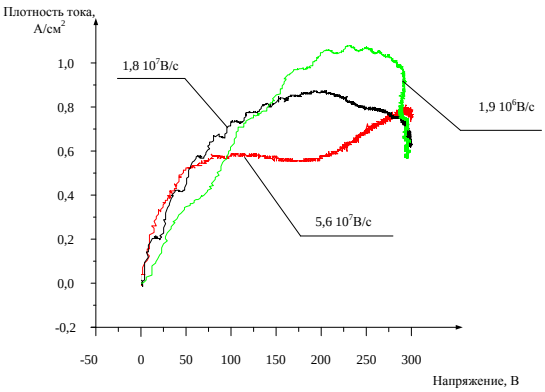


Рис. 2. Вольтамперные зависимости, полученные для сплава циркония – Э635 после осуществления пассивации в течении 30 секунд при трех различных скоростях нарастания напряжения.

Из анализа приведенных на рис. 2 вольтамперных зависимостей следует, что отклик измерительной системы зависит как от природы металла, так и от скорости изменения потенциала импульсов.

Выводы Показано, что задача получения информационного отклика, пригодного для идентификации металлов и сплавов может быть решена путем регистрации электрических параметров электрохимических систем содержащих испытуемые материалы в условиях воздействия импульсами напряжения. При этом необходимо выполнение двух условий:

- электровоздействие должно осуществляться на металлические образцы после предварительного контролируемого пропускания электрического тока;

- проведение измерений и осуществление процедуры идентификации должно осуществляться в зависимости от скорости изменения потенциала в импульсе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Бориков В.Н., Дорофеева Т.И. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. – 360 с.

2. Мамаев А.И., Дорофеева Т.И, Бориков В.Н., Мамаева В.А. Исследования вольтамперных характеристик процесса нанесения оксидных и керамических покрытий в импульсном режиме на сплавы алюминия, титана и магния. // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 5 . – С. 38–43.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МУНТ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ СТЕНОК

Е.Ю. Коровин И.П. Хлуновский
Научный руководитель: доцент, канд. физ.-мат. наук Е.Ю. Коровин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON CNTS WITH DIFFERENT AMOUNTS WALLS

E.Y. Korovin I.P. Hlunovsky
Scientific Supervisor: Docent, PhD. E.Y. Korovin
Tomsk State University,
Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

The paper studies the complex permittivity of composite materials based on carbon nanotubes. shown that the value of the real and imaginary parts of the dielectric constant is not monotonically dependent on the concentration and quantity of the CNT walls.

Изучение диэлектрических свойств материалов или исследования его комплексной диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты, температуры, давления, напряженности электрического поля и прочих факторов, имеет важное научно-практическое значение. Эти исследования позволяют выявить некоторые закономерности строения материала, недоступные другим методам, а также дают возможность получить информацию об электромагнитных свойствах новых материалах и фундаментальных характеристиках, связанных с электромагнитными параметрами.

Повсеместное применения современных радиоэлектронных и телекоммуникационных систем (мобильных телефонов, видео и фотоаппаратуры, ноутбуков) требует создания новых радиоматериалов, что неосуществимо при отсутствии сведений о поведении диэлектрической проницаемости и тангенсе угла диэлектрических потерь в гигагерцовом диапазоне частот.

Создание радиоматериалов с заданными свойствами основано на связи между потребительскими свойствами полученных веществ и конструкций из них с параметрами, определяющими технологию синтеза исходных материалов.

В последнее десятилетие наблюдается быстрое развитие производства и применения наноструктурных магнитодиэлектрических устройств, обладающих новыми потребительскими свойствами, поскольку электромагнитные характеристики наноматериалов принципиально отличаются от таковых для массивных тел.

Среди наноразмерных материалов, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением, выгодно отличаются материалы содержащие углеродные нанотрубки. Уже при относительно малых концентрациях наблюдаются эффекты связанны с поглощением электромагнитных волн, а дальнейшее не

значительное увеличение приводит к полному отражению [1]. При этом на электромагнитные свойства оказывает влияние не только концентрация введенных углеродных нанотрубок, но и количество стенок и средний диаметр.

Представляет интерес провести исследование влияния количества стенок на комплексную диэлектрическую проницаемость.

Композиционные материалы на основе полимерной матрицы и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) изготавливались в Институте катализа СО РАН г. Новосибирск по следующей технологии [2]. Внедряемые в полимерную матрицу МУНТ получены путем термического разложения этилена на Fe–Co-содержащих катализаторах при температуре 660–700°С. Синтезированные МУНТ отмывались от металла катализатора путем кипячения в растворе соляной кислоты (1:1) в течение 3 ч, после чего промывались водой до нейтральной реакции pH и высушивались на воздухе при 50°С в течение 24 ч. Эти катализаторы позволяют получать МУНТ с варьируемым диаметром с содержанием трубок более 95 %. Данный продукт может быть использован без дополнительной очистки от остаточных металлических примесей либо подвергнут дополнительной очистке, позволяющей снизить содержание металлических примесей до 0,5 % и менее. МУНТ представляют собой десятки свернутых листов графена – трубок, вложенных одна в другую вдоль одной оси. Диаметр трубок варьируется от 3–4 до 20 нм и более, длина трубок – в пределах десятков микрометров [3].

Полимерные композиты полиметилметакрилат (ПММА) – МУНТ получались методикой коагуляционного осаждения. Полимер растворяли в диметилформамиде или N-метилпирролидоне, обладающими высокими смачивающими свойствами по отношению к углеродным материалам. После добавления в раствор расчетного количества воздушно-сухих МУНТ смесь подвергали воздействию ультразвука (22 КГц, 1 КВт) в течение 5–120 мин. Полученную суспензию выливали в дистиллированную воду (65 °С), в результате чего происходило выпадение хлопьевидного осадка от серого до черного цвета (в зависимости от содержания МУНТ), который в дальнейшем фильтровали, подвергали сушке и горячему прессованию.

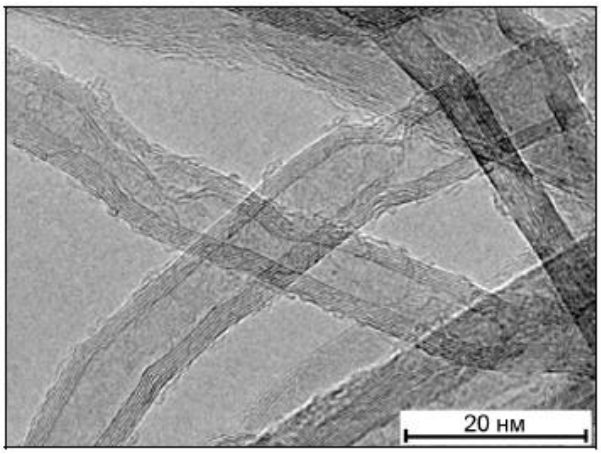


Рис. 1. Микроснимок высокого разрешения

Установлено [2], что использование метода коагуляционного осаждения позволяет получить материал, в котором МУНТ достаточно равномерно распределены в полимерной матрице. Характеристики МУНТ, используемые в данном исследовании, приведены в таблице 1.

Таким образом были получены пленки композитов МУНТ/ПММА в виде дисков размером 0,5×60 мм и содержанием МУНТ 0,5–5 вес. %.

Таблица 1. Основные структурные характеристики образцов

Название	Средний диаметр, нм	Количество стенок	Удельная поверхность, $м^2/г$	Тип вторичных образований
МУНТ 1	22	20 – 25	135	Клубки
МУНТ 2	12 – 14	14 – 18	335	Клубки
МУНТ 3	8,5	5 – 8	430	Тяжи

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости проведено на векторном анализаторе цепей в коаксиальном тракте N типа. При измерениях использовался стандартный подход Nicolson-Ross-Wier, расчета электромагнитных параметров материалов по измеренным значениям элементов матрицы рассеяния.

Полученные результаты представлены на рисунке 2. Видно, что величина действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости не монотонно зависит от концентрации и количества стенок МУНТ.

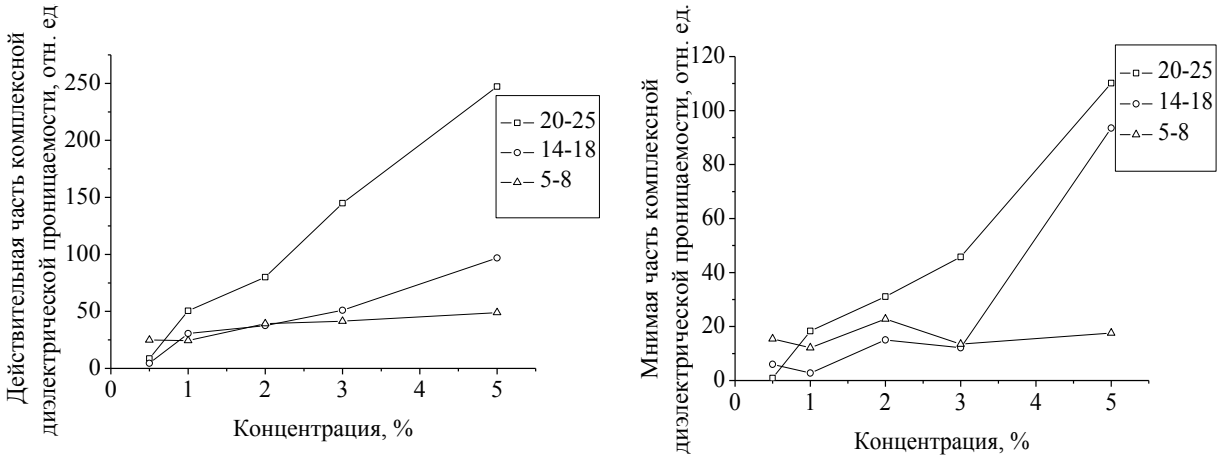


Рис. 2. Концентрационная зависимость комплексной диэлектрической для различных типов УНТ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., et al. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Na-nostructures .– 2010. – V. 18. – P. 505–515.

2. В.И. Сусляев, В.Л. Кузнецов, В.А. Журавлев и др. Исследование электромагнитного отклика полимерных композитных материалов, содержащих углеродные наноструктуры в диапазоне частот 10 МГц – 1,1 ТГц // Изв. вузов.Физика, 2012.–Т.55.– № 8. – С. 103–108.

3. Mazov I.N., Rudina N.A., Ishchenko A.V., et al. // Fullerenes Nanotubes and Carbon anostructures. – 2012. – V. 20. – № 4 –7. – P. 510–518.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ВИБРОМАГНИТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ИЗ САПРОПЕЛЕЙ

В.А. Коршиков, Г.Л. Рыжова
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Г.Л. Рыжова
Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: v.a.korshikov@gmail.com

ABSTRACT TITLE: TIMES NEW ROMAN, 10 PT, BOLD

V.A. Korshikov, G.L..Ryzhova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.L..Ryzhova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: v.a.korshikov@gmail.com

This article presents developed resource-saving technology for the extraction of humic acids from a sapropel using vibromagnetic treatment. An alkali solution and a water were used as extraction agents. It has been demonstrated that the yield of humic acids and fulvic acids of sapropel increases by two times. The yield of humic acids in aqueous alkali extract is up to 11,89% of the oven-dry weight of the sample.

Сапропели – органоминеральные придонные отложения пресных водоёмов, содержащие целую гамму биологически активных веществ (БАВ): липиды, белки, углеводы, карбоновые кислоты, в том числе незаменимые полиненасыщенные кислоты, гумусовые кислоты. Благодаря противовоспалительному действию, антиоксидантной активности и другим свойствам сапропели являются средством, хорошо зарекомендовавшим себя при целом спектре заболеваний различных органов и систем, а также перспективным объектом для фармации [1].

Специфическую и наиболее представительную в количественном отношении группу БАВ сапропелей представляют гумусовые кислоты (ГСК) – сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения Гумусовые кислоты являются наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой гумусовых веществ, активно участвующей в химических процессах, протекающих в экосистемах. В состав гумусовых кислот входят гуминовые кислот (ГК), гиматомелановые кислоты (ГМК) и фульвокислоты (ФК).

Для интенсификации процесса извлечения ГСК из сапропелей использовался экстрактор на основе электромагнитного преобразователя резонансного типа, состоящего из реакционной емкости, куда загружается сырье с экстрагентом, магнитной катушки и вибрирующей пластины [2]. Вибромагнитное воздействие характеризуется следующими параметрами: скорость затопленных струй до 20 м/с; сдвиговая скорость до $15 \cdot 10^3$ $с^{-1}$; перепад давления в зоне активации до 3 атм. Метод экстракции в водных средах с применением вибромагнитной обработки является достаточно эффективным способом извлечения, поскольку способствует интенсивному перемешиванию, снятию диффузионных затруднений, увеличению массопереноса, возникновению кавитации, диспергированию сырья [2, 3] и, как следствие, повышению экстракционной способности растворителя и выхода БАВ. Данную технологию экстракции можно отнести к интенсивным способам переработки.

Для нахождения оптимальных условий выделения гумусовых кислот из сапропеля озера Карасёвое с применением вибромагнитного воздействия время экстракции варьировали от 10 до 140 минут. Было выбрано соотношение сапропель-экстрагент 1:3, что является оптимальным условием выделения экстрактивных веществ из сапропеля [4]. Вибромагнитная обработка проводилась при следующих параметрах: частота основного воздействия 50 Гц; частота модуляции основного воздействия до 10 Гц; магнитная индукция в зоне активации до 1,9 Тл. Аналитический контроль выхода экстрактивных веществ осуществляли методом гравиметрии. Экстракция производилась из пробы сапропеля массой 400 г (влажность 77,5±0,5 %) объёмом воды 1200 мл. По окончании экстракции водный экстракт отделялся от твёрдой фазы центрифугированием (3000 оборотов в минуту, время 5 минут), при помощи ротационного испарителя удаляли воду, высушивали до постоянного веса и гравиметрически определяли массу сухого остатка БАВ. Кинетические данные по выходу водорастворимых БАВ приведен в таблице 1. Экстракция гумусовых кислот проводилась 0,1н NaOH при тех же условиях, что и экстракция водой.

Таблица 1. Зависимость величины выхода водорастворимой фракции ГСК от времени вибромагнитного воздействия

Время обработки, мин	10	20	30	40	50	60	90	120	140
Выход экстракции, % а.с.м. пробы	0,177	0,319	0,384	0,461	0,485	0,533	0,588	0,600	0,616

Из рисунка 1 видно, что на кривой наблюдается равномерный подъём, и оптимальный выход достигается при длительности вибромагнитного воздействия 90 минут. Дальнейшее увеличение времени экстракции практически не приводят к увеличению выхода целевого продукта.

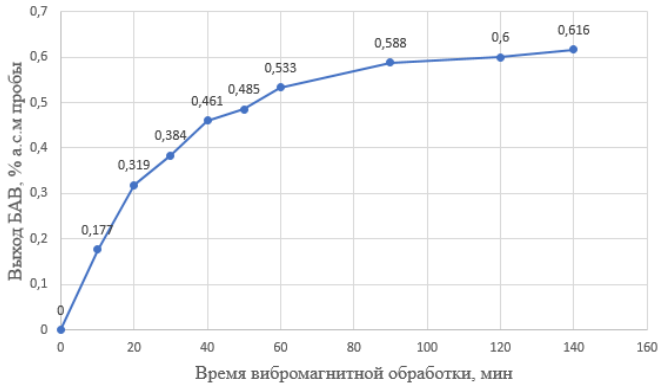


Рис. 1. Зависимость выхода экстрактивных веществ при различном времени вибромагнитного воздействия

На рис. 2 и 3 приведены сравнительные данные по выходу водорастворимых БАС без вибромагнитного воздействия (рис. 2) и соответственные данные по экстракции гуминовых кислот (рис. 3).

Для сравнения выхода водорастворимой фракции ГСК использовали водные экстракты сапропеля, полученные в течение 90 мин при соотношении сырье–вода 1:3 в условиях вибромагнитного воздействия и встряхивания. Результаты гравиметрического анализа (рис. 2) свидетельствуют о том, что степень извлечения водорастворимых органических веществ (ВРОВ) с помощью водной вибромагнитной экстракции увеличивается в 2 раза. Аналогично было проведено сравнение выхода гуминовых кислот, которые экстрагировались из сапропеля 0,1н раствором NaOH при соотношении сырье-экстрагент 1:3. Полученные экстракты были обработаны 0,1н М раствором HCl, после чего осажденные гуминовые кислоты были отделены центрифугированием, просушены до воздушно-сухого состояния. Результат гравиметрического анализа (рис. 3) также подтверждает, что применение вибромагнитной обработки позволяет повысить выход гуминовых кислот в 2 раза.

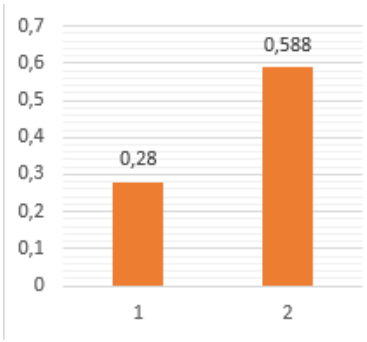


Рис. 2 – Сравнительный выход водорастворимой фракции, выделенной из сапропеля водой при встряхивании (1) и в условиях вибромагнитного воздействия (2), в % от а.с.м. пробы

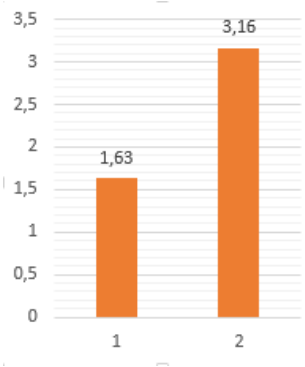


Рис. 3 – Сравнительный выход гуминовых кислот, выделенных из сапропеля 0,1н раствором NaOH при встряхивании (1) и в условиях вибромагнитного воздействия (2), в % от а.с.м. пробы

1 г сухого экстракта, полученного из сапропеля в результате водной экстракции с применением вибромагнитной обработки был подвергнут промыванию водой для удаления более водорастворимых БАВ (полисахариды, полифенолы). Не растворившийся остаток, предположительно состоящий из фульвокислот, был вновь просушен и взвешен. Эта фракция относится к фульвокислотам, поскольку она одинаково хорошо растворяется как в 0,1н NaOH, так и в 0,1н HCl. Это позволяет предположить, что в данном случае выделяемая водорастворимая фракция представлен преимущественно фракцией фульвокислот, что также косвенно подтверждается литературными данными, указывающими, что фульвокислоты отличаются от прочих фракций ГСК значительно более высокой (10 и более раз) растворимостью в воде [5, 6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карбышев А.В. Химико-фармакологическое изучение гумата натрия из сапропеля. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. фарм. наук. – Томск, 2010. – 19 с.

2. Многофункциональное устройство для переработки природного органического сырья в жидкой среде : патент 97363 Рос. Федерация / К. А. Дычко, Г. Л. Рыжова, В. А. Данекер, С. В. Рикконен, В. Н. Воронин, М. А. Тюнина ; патентообладатель Томский гос. ун-т. – № 2010105323/22 ; заявл. 15.02.2010 ; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 25. – 2 с.

3. Влияние вибромагнитного воздействия на выход и состав гидрофильных и липофильных биологически активных веществ из сапропеля / К. А. Дычко, М. А. Тюнина, Г. Л. Рыжова // Химия растительного сырья. – 2012. – № 2. – С. 155–163.

4. Водная вибромагнитная экстракция гидрофильных и гидрофобных биологически активных веществ из пелоидов различного генезиса / К. А. Дычко, Г. Л. Рыжова, М. А. Тюнина, В. В. Хасанов, В. А. Данекер // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1408–1416.

5. Комиссаров И.Д., ВиленскиЙ И.И., Федченко О.И. Извлечение гуминовых веществ из органогенных пород. - В сб.: Гуминовые препараты. Тр.Тюменского сельхоз ин-та, - Тюмень: 1971, – Т. 14. – С. 10–33.

6. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семёнова – Л.: Гидрометеоиздат, 1977.

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА ОТ УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РАЗРЯДА

К.Б. Кривцова, А.Н. Очередько
Научный руководитель: к.х.н. С.В. Кудряшов
Институт химии нефти СО РАН, Россия, г.Томск, пр. Академический, 4, 634055
E-mail: krivtsova_ks@ipc.tsc.ru

THE DISCHARGE SPECIFIC ENERGY INFLUENCE ON PLASMA CHEMICAL PURIFICATION OF METHANE OF HYDROGEN SULFIDE

K.B. Krivtsova, A.N. Ocheredko
Scientific Supervisor: ph.d. S.V. Kudrjashov
Federal State Institution of Science Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, Tomsk, Academic pr., 4, 634055
E-mail: krivtsova_ks@ipc.tsc.ru

The discharge specific energy influence on plasma chemical purification of methane of hydrogen sulfide is studied. The hydrogen sulfide conversion is an exceed of 95 % vol. in optimal conditions. Gas products are hydrogen, ethane, ethylene, and propane. The main refinery product is an organic polymer containing line and cycle structures with sulfur atoms.

В настоящее время проблемы подготовки попутного нефтяного газа (ПНГ) в связи с развитием нефтедобывающей отрасли становятся всё более актуальными. В частности, очистка ПНГ от сероводорода, CO_2 и меркаптанов имеет важнейшее значение для его дальнейшего использования и переработки. Оптимальным может считаться вариант подготовки ПНГ прямо на месторождении, однако для малодебитных месторождений использование традиционных методов очистки (процесс Клауса, абсорбционные методы с использованием алканоламинов) невыгодно, а зачастую и нецелесообразно. Эти методы основаны на каталитическом превращении сероводорода в серу (процесс Клауса) или абсорбции кислых компонентов (сероводорода, CO_2) с их дальнейшим химическим взаимодействием с основными агентами (растворы различных алканоламинов, карбонатов) [1]. Общими недостатками абсорбционных методов являются: ресурсоёмкость, необходимость использования ингибиторов коррозии, низкая эффективность использования аминов, низкая скорость реакции (использование повышенных температур), дороговизна некоторых аминов и необходимость их регенерации, наличие отходящих газов, для которых необходимо организация рецикла или дополнительных стадий их утилизации. Таким образом, поиск компактных, энергетически малозатратных и выгодных способов очистки ПНГ от сероводорода и меркаптанов имеет большое значение.

В настоящее время повышенное внимание уделяется возможности использования низкотемпературной неравновесной плазмы для решения вопросов снижения воздействия на окружающую среду нефтехимических производств [2]. Это связано с её способностью генерировать значительное количество активных частиц и радикалов, что позволяет обрабатывать сырьё (или отходящие газы) с её использованием в «мягких» условиях – при атмосферном давлении и невысокой

температуре. Среди различных типов разряда привлекает внимание барьерный электрический разряд (БР), который возникает между двумя электродами, хотя бы один из которых покрыт диэлектриком. Его преимущество заключается в том, что установки с ним работают при атмосферном давлении и температуре окружающей среды, необходимость использования катализаторов отсутствует, а обработку сырья можно проводить в проточном режиме без особой подготовки. Таким образом, применение методов плазмохимии может оказаться перспективным для нефтехимии, в частности при подготовке сырья для дальнейшей переработки. В данной работе исследуется возможность очистки ПНГ от сероводорода на примере смеси метана и сероводорода.

Эксперименты по обработке смеси метана и сероводорода были проведены в разрядном реакторе, представляющем конструкцию с планарным расположением высоковольтного и заземлённого электродов, в зазоре между которыми формируется разряд и происходит обработка исходной газовой смеси. Разряд возбуждается генератором высоковольтных импульсов напряжения амплитудой до 10 кВ и частотой до 2000 Гц. Скорость подачи исходной смеси газов составляла 60 $см^3 \cdot мин^{-1}$, время контакта смеси с разрядной зоной 12,5 с. Анализ газообразных продуктов реакции был проведён методом газовой хроматографии (ДТП, насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, сорбент Порапак QS, режим изотермический).

В данной работе было исследовано влияние удельной энергии разряда на конверсию сероводорода и метана в смесях с различным содержанием сероводорода, а также на состав образующегося полимера. Удельную мощность разряда изменяли, варьируя частоту следования импульсов напряжения, его амплитуду, площадь высоковольтного электрода.

Полное удаление сероводорода достигается за один проход газовой смеси через реактор при активной мощности БР 7 Вт и начальной концентрации сероводорода 0,5% об. С дальнейшим возрастанием концентрации сероводорода в исходной смеси снижение активной мощности БР с 7 до 3 Вт приводит к падению его конверсии. С увеличением начальной концентрации сероводорода в метане снижаются и энергозатраты на удаление сероводорода.

Зависимость конверсии сероводорода от удельной энергии разряда имеет вид кривой с насыщением, которая отражает максимальное удаление сероводорода (более 95 % об.) в области высоких значений удельной энергии. Следует отметить, что зависимость энергозатрат на удаление сероводорода от удельной энергии разряда имеет экстремальный вид, где минимальное значение их величины отвечает термодинамически оптимальным условиям этого процесса в низкотемпературной неравновесной плазме в различных видах разряда [3].

В составе газообразных продуктов реакции обнаружены водород, этан, этилен и пропан. Газообразные меркаптаны (метил-, этилмеркаптан) не обнаружены. Водород является преобладающим продуктом реакции. Его содержание снижается с увеличением удельной энергии разряда. При этом наблюдается незначительный рост содержания этана и пропана, а содержание этилена незначительно снижается. Следует отметить, что конверсия метана с ростом удельной энергии разряда в исследованном диапазоне возрастает с 0,5 до 12 % об.

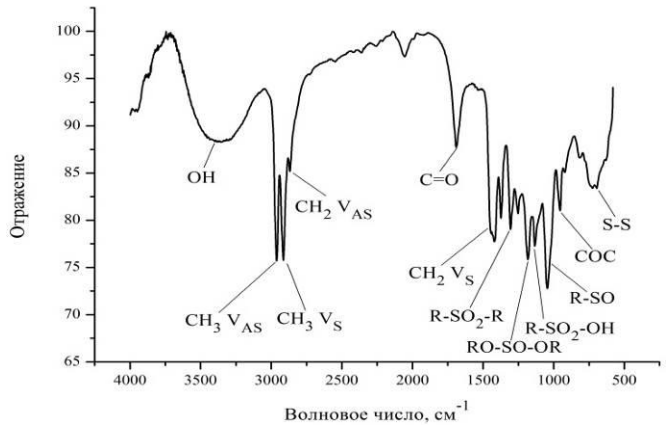


Рис. 1. ИК-спектр полимера, полученного при обработке смеси метана и сероводорода в БР, и выдержанного на воздухе.

Основным продуктом очистки метана от сероводорода в БР является серосодержащий органический полимер, скапливающийся на поверхности электродов. Состав полимера был исследован с помощью элементного анализа, ИК и хроматомасс-спектрометрии. По результатам элементного анализа в полимере содержится 16% мол. серы. ИК-спектр полимера содержит полосы поглощения, характерные для валентных колебаний (3000–2800 $см^{-1}$), деформационных колебаний (1500–1375 $см^{-1}$) CH_3- и CH_2- групп, C-S – группы (800–700 $см^{-1}$). Следует отметить, что на воздухе с течением времени полимер окисляется – в спектре полимера появляются полосы поглощения, характерные для сульфокислот (1048 $см^{-1}$) и сульфоксидов (1306 $см^{-1}$), эфирных групп C-O-C, эпоксигруппы -COC-, группы -S-S- (554 $см^{-1}$). Образование новых кислородсодержащих групп в составе полимера на воздухе, по-видимому, свидетельствует о наличии в полимере свободных радикалов [4], которые могут легко реагировать с кислородом. Наличие полисульфидных групп подтверждают и результаты хроматомасс-спектрометрии экстрактов полимера н-гексаном и толуолом. В составе гексанового экстракта обнаружены полисульфидные соединения с CH_3- группами в основном линейного строения. В составе толуольного экстракта наблюдаются преимущественно полисульфиды циклического строения.

Таким образом, установлено, что в оптимальных условиях удаления сероводорода из смеси с метаном конверсия сероводорода превышает величину 95% об. Основным продуктом очистки является серосодержащий органический полимер, который может найти применение в различных отраслях. Такие показатели плазмохимического процесса очистки метана от сероводорода в БР делают его перспективным для дальнейшей реализации в качестве альтернативного способа подготовки сырья для нефтехимической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yildirim Ö., Kiss A., Hüser N., Leßmann K., Kenig E. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities // Chemical engineering journal. – 2012. – №213. – P. 371–391.

2. Mollah M., Schennach R., Patscheider J., Promreuk S., Cocke D. Plasma chemistry as a tool for green chemistry, environmental analysis and waste management // Journal of Hazardous Materials. 2000. – № B79. – P.301–320.

3. Gutsol K.A. Plasma dissociation of hydrogen sulfide // iDEA: Drexel E-repository and archives. 2012. URL. http://dspace.library.drexel.edu/handle/1860/4035 (дата обращения: 21.12.2013).

4. Ясуда Х. Полимеризация в плазме: Пер. с англ. – М: Мир, 1988. – 376 с.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ОКТАНА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА

В.В. Кузина[1, 2], Д.А. Канашевич[2], Л.М. Величкина[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.М. Величкина[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: mps@ipc.tsc.ru

ISOMERIZATION OF N-OCTANE IN THE PRESENCE OF NICKEL-CONTAINING ZEOLITE

V.V. Kuzina[1, 2], D.A. Kanashevich[2], L.M. Velichkina[2]

Scientific Supervisor: Dr. L.M. Velichkina[2]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Academichesky Ave., 4, 634021

E-mail: mps@ipc.tsc.ru

The influence of the process temperature and volumetric feed rate of n-octane on its conversion and selectivity towards formation of iso-alkanes in the presence of a high-silica pentasil type zeolite modified with nanosized nickel powder is investigated. It is shown that the maximum number of alkanes with isometric structure is formed at a reaction temperature of 320 – 340 ºC and a volumetric feed rate of 2 h^{-1}.

В настоящее время основное количество бензинов производится в процессе каталитического риформинга, при этом в получаемых риформатах высока доля ароматических углеводородов, которые при сгорании в автомобильных двигателях образуют канцерогенные вещества. Альтернативным процессом получения бензинов с высоким октановым числом и низким содержанием ароматических углеводородов является изомеризация прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов.

В промышленности в процессах изомеризации используются, в основном, 3 типа катализаторов: платина на хлорированном оксиде алюминия, платина на мордените, сверхкислотный сульфированный цирконий [1]. Однако использование сильнокислотных катализаторов приводит к быстрому выходу из рабочего состояния аппаратуры, а размещение отходов производства представляет собой сложную проблему, связанную с экологической безопасностью. В настоящее время активно ведутся научные исследования по изучению возможности использования в качестве катализаторов изомеризации нормальных алканов цеолитов различного структурного типа [2-5] .

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей процесса превращения н-октана в изоалканы на цеолите семейства пентасил с силикатным модулем 40, модифицированном наноразмерным порошком никеля.

Высококремнеземный цеолит с силикатным модулем 40 был получен методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей и модифицирован никелем методом сухого механического смешения с наноразмерным порошком никеля, полученным газофазным способом, из расчета содержания оксида никеля в цеолите 0,5% мас.

Активность никельсодержащего цеолитного катализатора определяли в модельной реакции конверсии н-октана в интервале температур 280–360 °С и объемной скорости подачи сырья 1–6 $ч^{-1}$. Состав продуктов превращения н-октана анализировали методом газовой хроматографии.

На рисунках приведены результаты по влиянию температуры процесса и объемной скорости подачи сырья на конверсию н-октана (рис. 1) и селективность образования изоалканов (рис. 2).

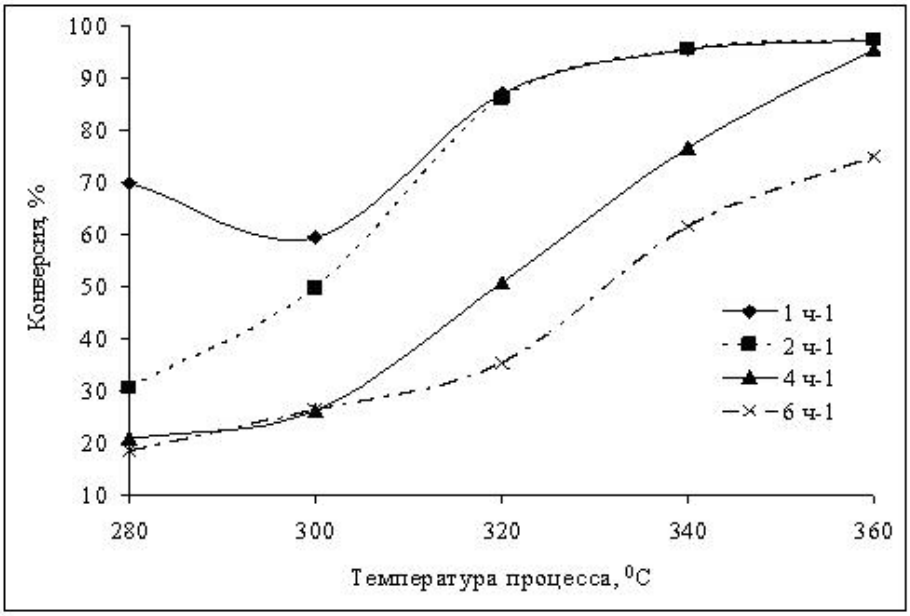


Рис. 1. Зависимость конверсии н-октана от температуры процесса и объемной

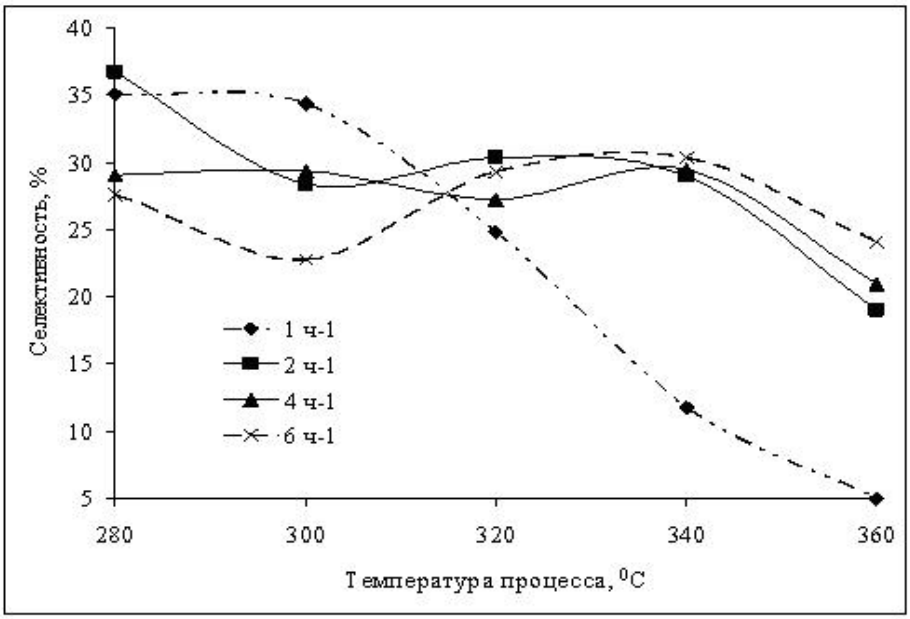


Рис. 2. Зависимость селективности образования изоалканов от температуры процесса и объемной скорости подачи сырья

Увеличение объемной скорости подачи сырья приводит к снижению конверсии н-октана, что связано с уменьшением времени контакта сырья с катализатором. При температуре 280 °С влияние объемной скорости на конверсию н-октана особенно заметно: при объемной скорости 1 $ч^{-1}$ конверсия н-октана составляет 69,8%, а при 6 $ч^{-1}$ – всего 18,5%, при этом при начальных температурах процесса 280–300 °С и объемных скоростях 4 и 6 $ч^{-1}$ конверсия н-октана практически одинакова. При конечной температуре 360 °С и объемной скорости 6 $ч^{-1}$ конверсия н-октана меньше на 22% по сравнению со значениями конверсии,

полученными при других объемных скоростях подачи сырья (~97%), т.е. решающую роль в этом случае играет температура процесса (рис. 1).

Зависимость селективности образования изоалканов от объемной скорости подачи сырья, в отличие от конверсии, носит более сложный характер (рис. 2). Так, при начальной температуре реакции и объемной скорости 6 $ч^{-1}$ селективность образования изоалканов минимальна – 27,6%, а при конечной температуре реакции она уже максимальна – 24,1%, по сравнению с величинами селективности, полученными для других объемных скоростей. Наибольшая селективность образования изоалканов достигается при 280^{o}C и 2 $ч^{-1}$ (36,7%) и при 300^{o}C и 1 $ч^{-1}$ (34,4%), но при объемной скорости подачи сырья 1 $ч^{-1}$ селективность образования алканов изостроения с ростом температуры реакции резко снижается и при 360^{o}C не превышает 5%. Повышение объемной скорости подачи н-октана от 2 до 4 $ч^{-1}$ в интервале температур 320-360^{o}C не существенно влияет на селективность образования изоалканов.

С повышением температуры процесса выход образующихся изоалканов проходит через максимум при 320-340^{o}C. При начальной температуре реакции образуются, преимущественно, изоалканы состава C_4-C_8, при 320^{o}C состав алканов изостроения расширяется до C_9, а дальнейшее повышение температуры уже приводит к образованию изоалканов от C_4 до C_{12}.

Таким образом, оптимальными условиями процесса изомеризации н-октана на никельсодержащем цеолите являются температура реакции 320-340^{o}C и объемная скорость подачи сырья 2 $ч^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агабеков В.Е. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов / В.Е. Агабеков, Г.М. Сеньков // Катализ в промышленности. – 2006. – № 5. – С. 31–41.

2. Лапидус А.Л. Изомеризация и ароматизация н-гексана на высококремнеземных цеолитах / А.Л. Лапидус, Д.А. Ментюков, А.А. Дергачев, И.В. Мишин, А.А. Силакова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 6. – С. 42–47.

3. Васина Т.В. Изомеризация н-пентана и н-гексана на модифицированных цеолитах / Т.В. Васина, О.В. Маслобойщикова, Е.Г. Хелковская-Сергеева, Л.М. Кустов, И. Хужвичка, П. Зойтен // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000. – № 11. – С. 1866–1869.

4. Степанов В.Г. Гидроизомеризация н-гексана на Pd-содержащих цеолитах различных типов / В.Г. Степанов, Л.П. Пословина, Ю.В. Малоземов, Л.В. Малышева, К.Г. Ионе // Нефтехимия.– 2002. – Т. 42. – № 6. – С. 441–450.

5. Лопаткин С.В. Гидропревращения углеводородов C_6-C_8 на никельсодержащих цеолитах / С.В. Лопаткин, В.Г. Степанов, К.Г. Ионе // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 6. – С. 32–38.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПРИ ВВЕДЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ ГЛИОКСАЛЯ

А.К. Кульченко, Н.В. Субботина, Н.П. Горленко
Научный руководитель: профессор, д.т.н., Н.П. Горленко
Сургутский государственный университет, Россия, г Сургут, пр. Ленина 1, 628403
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: subnv@sibmail.com

STRUCTURIZATION IN CEMENT COMPOSITIONS AT INTRODUCTION OF THE CHEMICAL ADDITIVE OF GLYOXAL

A.K Kulchenko, N.V. Subbotina, N.P. Gorlenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.P. Gorlenko
Surgut state university, Russia, Surgut, Lenin str., 1,628403
Tomsk state architectural and construction university, Russia, Tomsk, sq. Solyanaya,2, 634003
E-mail: subnv@sibmail.com

It is shown that introduction of a chemical additive of water solution of glyoxal in composition on the basis of cement leads to increase in durability of samples. On the basis of IR-spectroscopic researches the mechanism of influence of an additive on processes of structurization of system is offered.

Одним из эффективных методов повышения гидравлической активности цемента в структурах твердения является введение химической добавки. Глиоксаль является высокоактивным веществом низкого токсического действия, обладает высокой сшивающей активностью и склонностью к образованию поперечных связей, повышает физико-механические свойства древесных материалов. Указанные свойства позволяют использовать его в структурах твердения на основе цемента.

Цель работы: исследование влияния водного раствора глиоксаля на процессы структурообразования в цементных композициях.

В работе исследованы процессы структурообразования в системах: «цемент-вода», «древесно-цементная композиция» (ДЦК) при введении водного раствора глиоксаля различной концентрации. Для приготовления композиций использовали портландцемент марки 400, в качестве древесного заполнителя - опилки хвойных пород. В систему «цемент- вода» глиоксаль вводили с жидкостью затворения, а ДЦК изготавливали следующим образом. Древесный заполнитель обрабатывали раствором модифицирующей добавки разной концентрации и выдерживали в течение суток. Затем влажный древесный заполнитель смешивался, с портландцементом. Визуально предельное время перемешивания оценивали появлением в смеси (особенно на поверхности заполнителя) пузырьков газа и достижением однородности массы. Изготовленные образцы выдерживали в камере стандартного твердения в течение 28 суток при температуре (20±2) °С и относительной влажности воздуха (70±10) %.

Критериями сравнительной характеристики параметров образцов служили значения прочности при сжатии исследуемых композиций размером 2×2×2 см в стандартные сроки твердения, начальное и

конечное время сроков схватывания, водопоглощение, коэффициент конструктивного качества. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл 1,2.

Как следует из результатов эксперимента (табл. 1) прочность модифицированных образцов в системе «цемент-вода» увеличивается примерно на 30%, уменьшаются начальные и увеличиваются конечные сроки схватывания цементной композиции по сравнению с контрольными образцами при оптимальной концентрации раствора глиоксаля – 0,16% масс. Отсутствие прочности цементных композиций при концентрации глиоксаля выше 0,33 масс.%, можно объяснить полное покрытие глиоксалем и его продуктами поверхности зерна цемента, что приводит к прекращению диффузии воды к зерну цемента и прекращению процесса структурообразования, Этот вывод подтверждается микроскопическими исследованиями.

Таблица 1. Значения предела прочности при сжатии, начала и конца схватывания образцов цементного камня после 28 суток твердения для системы «цемент-вода» в зависимости от концентрации раствора глиоксаля

№ образца	Концентрация водного раствора глиоксаля, масс.%	Начало схватывания системы «цемент-вода», мин	Конец схватывания системы «цемент-вода», мин	Предел прочности, МПа
Контрольный образец	0,00	210	250	40,3
Образец № 2	0,16	180	390	53,4
Образец № 3	0,33	90	360	47,0
Образец № 4	0,67	-	-	0

Таблица 2. Значения предела прочности при сжатии, водопоглощения и коэффициента конструктивного качества образцов древесно-цементной композиции в зависимости от концентрации раствора глиоксаля

Концентрация добавки глиоксаля, % масс.	Прочность МПа				Водопоглощение %	Коэффициент конструктивного качества %
	3 суток	7 суток	14 суток	28 суток		
0	1,37	2,78	3,7	4,39/3,47	4,9	21
0,2 (обработанные высушенные опилки)	1,6	3,13	5,1	5,21/4,2	8,4	20
1,0 (обработанные высушенные опилки)	1,34	2,36	5,9	6,9/5,7	8,1	17,4
1,0 (обработанные влажные опилки)	5,04	8,9	9,2	11,2/10,4	7,9	6,7
2,0 (обработанные влажные опилки)	1,39	4,9	9,7	13,8/12,4	7,7	10,1

Что касается системы ДЦК, то в зависимости от способа обработки древесины и концентрации раствора глиоксаля кинетика набора прочности образцов имеет существенные различия. Но в любом случае, прочность при сжатии в конечные сроки структурообразования по сравнению с контрольными образцами существенно увеличивается (5–7 раз). При этом увеличивается и водопоглощение композиции.

Из анализа ИК-спектров (рис. 1, 2) следует, что на модифицированных глиоксалем композициях наблюдаются существенные изменения в качестве пиков поглощения по сравнению с контрольным образцом. Отчетливо проявляются пики в области 3200–3600 $см^{-1}$, что характеризует наличие свободных гидроксидных групп, 3342 $см^{-1}$ группа ОН, связанная водородной связью, 1672 $см^{-1}$ группа СО кислот с внутримолекулярной водородной связью, 1587, 1469, 1429 $см^{-1}$ анионы СОО- в солях кислот. Эти данные показывают, что глиоксаль переходит в другие химические формы. Так как pH среды цементного теста равна 12, то наиболее вероятным является образование гликолевой кислоты, протекающей по механизму реакции Канниццаро.

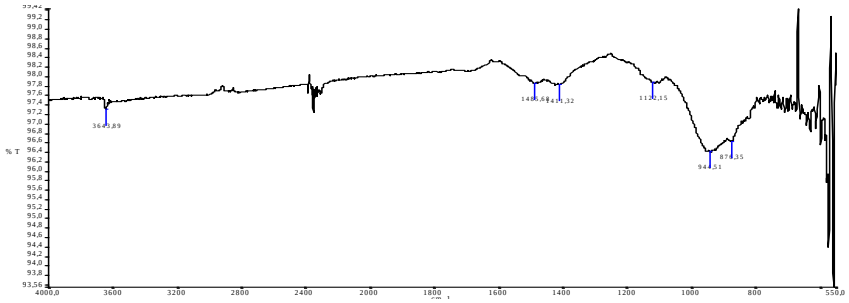


Рис. 1. ИК - спектры продуктов твердения системы «цемент – вода» (контрольный образец) после 28 суток твердения

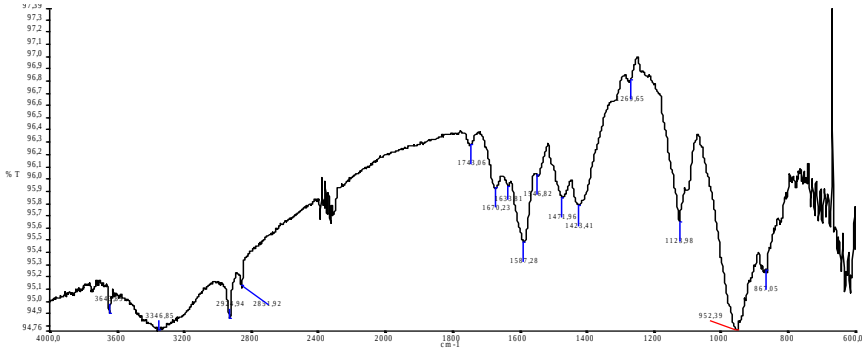


Рис. 2. ИК - спектры продуктов твердения системы «цемент – вода» с добавкой 0,16 % глиоксаля от массы воды после 28 суток твердения

Наиболее вероятный механизм повышения прочности и изменения сроков схватывания образцов на основе цементных вяжущих заключается в способности глиоксаля и продуктов его взаимодействия с компонентами вяжущего удерживать воду и постепенно отдавать ее в систему структурных новообразований в более поздние сроки твердения, что увеличивает степень гидратации цементных частиц, так как даже после 28 суточного твердения на полученных спектрограммах имеются характеристические частоты, соответствующие воде с нормальной сеткой водородных связей и с разрушенной структурой (рис.2).

Вывод. Исследованы процессы структурообразования цементных систем при введении химической добавки глиоксаля. Показано, что оптимальная добавка глиоксаля приводит к увеличению прочности при сжатии для системы «цемент-вода» на 30 %, для древесно-цементных композиций - до 700%.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ НА ЭТАПЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТАЛЮМИНИЕВЫХ СИСТЕМ НА ХАРАКТЕР ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА

О.А. Кунгурова, Н.В. Дорофеева
Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.В. Водянкина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: olya-sky@inbox.ru

INFLUENCE OF AMMINIUM NITRATE ADDITION AT THE STAGE OBTAINIG OF COBALT-ALUMINA SYSTEMS ON THE BEHAVIOR OF PHASE COMPOSITION FORMATION

O.A. Kungurova, N.V. Dorofeeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Vodyankina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: olya-sky@inbox.ru

In the present work we studied γ-Al_2O_3-supported Co-containing materials synthesized by different methods. The introduction of ammonium and cobalt nitrates to the phase composition and characterization of the process of the active component formation were considered. The catalysts were obtained by precipitation, incipient wetness impregnation and melt impregnation methods and were characterized using a complex of physical and chemical techniques. According to TPR, the formation of cobalt oxide and cobalt-alumina compounds on the γ-Al_2O_3 surface did not depend on metal deposition method. It was shown that addition of ammonium nitrate at the stage of cobalt precursor introduction increased the share of the formed cobalt oxide. When the melt impregnation method and thermal treatment were used, higher amounts of cobalt oxide were formed in comparison with the results obtained using other methods.

Как известно, на активность и селективность кобальтовых каталитических материалов гидрирования влияют многие факторы – удельная поверхность, кислотность носителя, дисперсность частиц активного компонента, их степень восстановления и т. д. Также для систем, представляющих собой кобальт, нанесенный на оксид алюминия, важным фактором является степень связывания активного компонента с носителем. Взаимодействие «металл-носитель» приводит к образованию шпинельных структур составов $Co_{3-x}Al_xO_4$ ($0 \le x \le 2$) [1]. Процесс формирования каталитически активных центров на стадии восстановительной обработки из $Co_{3-x}Al_xO_4$ носит сложный характер и протекает при более высоких температурах (выше 500 ^oC), чем из структуры Co_3O_4 ($T_{восст.}$=200–500 ^oC). Тем самым при температурах активации катализатора в 400-600 ^oC снижается доля получения частиц активного компонента. Таким образом, ключевым моментом при разработке новых катализаторов гидрирования является получение систем с оптимальным фазовым и структурным составом. Формирование состава происходит за все время синтеза материала – от предобработки носителя до превращения предшественников активного компонента путем термической и восстановительной обработки. Среди большого разнообразия добавок, вводимых на стадиях синтеза и влияющих на формирование фазы и структуры определенного состава

кобальт-алюминиевых систем интересным веществом является нитрат аммония. Использование его в качестве предобработки носителя оксида алюминия приводит к уменьшению поверхностной кислотности и увеличению диаметров пор, что снижает долю образования трудновосстанавливаемых алюминатов кобальта и тем самым благоприятно сказывается на каталитической активности катализатора Co/Al_2O_3 в процессе Фишера-Тропша [2]. В работах [3, 4] нитрат аммония применяли как компонент расплава нитрат аммония-нитрат d-металла, которым пропитывали носитель оксидной структуры (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2) для получении нанесенных M′-M″-носитель (M′, M″ = Cr, Mn, Co, Ni, Cu) катализаторов окисления CO и CH_4. После температурной обработки, как утверждают авторы, ими были получены образцы с высокой каталитической активностью, которую они объясняют высокой дисперсностью образованных оксидных частиц d-металлов.

В настоящей работе изучено влияние введения нитрата аммония и нитрата кобальта разными способами на поверхность оксида алюминия на фазовый состав и характер формирования частиц активного компонента при получении каталитических материалов гидрирования.

Нанесение предшественника активного компонента нитрата кобальта, а также смеси нитрата кобальта и нитрата аммония на носитель γ-Al_2O_3 осуществляли тремя способами: методом осаждения, (Co-Al-*x OC,* где $x = nNH_4^+:nCo^{2+} = 0–3$), методом пропитки по влагоемкости водными растворами солей (Co-Al-*x PP)*, методом пропитки расплавом солей (Co-Al-*x PB)*. Все образцы были подвергнуты температурной обработке на воздухе при 400 °C. Содержание кобальта во всех системах – 15 мас. %. Для установления влияний метода синтеза и добавки нитрата аммония на стадии синтеза на характер формирования фазового состава системы были исследованы физико-химическими методами.

В качестве метода исследования процессов формирования металлической частицы кобальта из поверхностных кобальтсодержащих фаз в исследуемых образцах был использован метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ-H_2). ТПВ-спектры полученных тремя разными способами систем с отношением количества нитрата аммония к нитрату кобальта равному 0 и 2, представлены на рисунке 1.

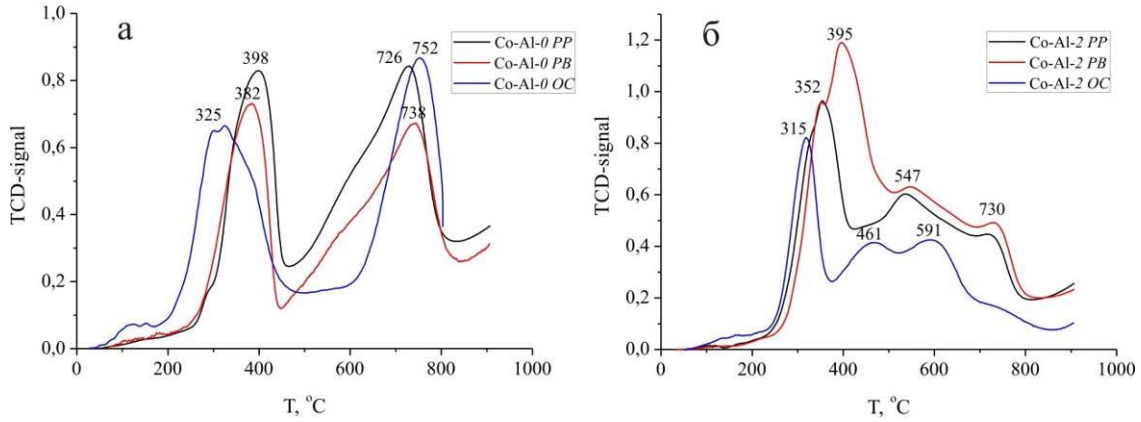


Рис. 1. ТПВ-спектры кобальталюминиевых систем, полученных методами пропиткой раствором PP, пропиткой расплавом PB, осаждением OC без добавки нитрата аммония (а) и с добавкой (б)

ТПВ-профили образцов, в которых нитрат кобальт вводился без дополнительного компонента нитрата аммония имеют схожий характер, для них наблюдается две основных температурных области восстановления (рис. 1, а). Область 200–450 °C соответствует области формирования металлических частиц кобальта из объемной фазы оксида кобальта Co_3O_4 со структурой шпинели [1]. Область выше 450

^{o}C – область восстановления до металла из поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии частиц кобальта с оксидом алюминия $Co_{3-x}Al_xO_4$ ($0 \le x \le 2$), причем максимумы в районе 750–800 ^{o}C указывают на поверхностно связанные соединения Co^{2+} с носителем с числом лигандов O-Al в окружении иона кобальта около 8-10. Такое окружение делает эти соединения структурно похожими на стехиометрическое соединение $CoAl_2O_4$ [1]. Таким образом, образование на поверхности оксида алюминия поверхностных фаз оксида кобальта и соединений типа $Co_{3-x}Al_xO_4$ не зависит от способа введения активного компонента. Различие в способе сказывается только на незначительном перераспределении степеней восстановления из этих поверхностных соединений (из Co_3O_4 12 и 14, 13 отн. % для Co-Al-*0 PP*, Co-Al-*0 PB,* Co-Al-*0 OC* соответственно). При введении нитрата кобальта совместно с нитратом аммония тремя разными методами вероятность взаимного проникновения компонентов, приводящее к формированию поверхностных кобальт-алюминиевых фаз, резко снижается (рис.1, б). Из ТПВ-спектров видно, что присутствуют области восстановления из оксида кобальта и алюминатов кобальта, однако степень восстановления из оксида значительно выше, чем из поверхностных кобальт-алюминиевых фаз. При введении солей из расплава (Co-Al-*2 PB*) степень восстановления до металла из Co_3O_4 достигает максимального значения - 33 отн. % (12 отн. % - Co-Al-*2 OC,* 19 отн. % - Co-Al-*2 PP*).

Таким образом, при температуре активации каталитических материалов гидрирования в диапазоне 400-600 ^{o}C большая вероятность получения активной металлической частицы обеспечивается при введении соединений кобальта совместно с нитратом аммония за счет формирования преимущественно фазы Co_3O_4. При использовании метода пропитки расплавом образование более доступного для восстановления оксида кобальта протекает легче при термической предобработке в 400 ^{o}C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках гос. задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arnoldy P., Moulijn J. A. Temperature-programmed reduction of CoO/Al_2O_3 catalysts // Journal of catalysis. – 1985. – V. 93. – P. 38–54.

2. Chen Li, Qiwen Sun, Fahai Cao, Weiyong Ying, Dingye Fang Pretreatment of alumina and its influence on the properties of Co/Alumina catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Journal of natural gas chemistry. – 2007. – V. 16. – P. 308–315.

3. Igor V. Morozov, Anna A. Fedorova, Alexander V. Knotko, Olga R. Valedinskaja, Erhard Kemnitz Mixed 3*d*-metal oxides prepared using molten ammonium nitrate // Mendeleev Ccommunications. – 2004. – V. 14. – № 4. – P. 138–139.

4. Пат. 2301705 РФ. МПК B01J 37/34, B01 J35/12, B01J 23/10, B01J 23/70 Способ получения оксидных катализаторов с использованием микроволнового излучения (варианты) / И.В. Морозов, А.А. Федорова, А.И. Болталин, В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная. Заявлено 21.02.2006; Опубл. 27.06.2007, Бюл. № 20. – 6 с.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНО - МЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

О.С. Лазоренко[1], А.В. Абдусалямов[1], Г.И. Волкова[1,2]
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.И. Волкова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск, проспект Академический, 4, 634021
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: pat@ipc.tsc.ru

THE INFLUENCE OF HIGH-FREQUENCY ACOUSTIC FIELD ON THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NON-AQUEOUS SOLUTIONS OF HYDROCARBONS

O.S. Lazorenko, A.V. Abdusalyamov, G.I. Volkova
Scientific Supervisor: docent, PhD. G.I. Volkova
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634021
National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia Lenin str., 36, 634050
E-mail: pat@ipc.tsc.ru

Polyhexene, polyethylene and petroleum paraffin solutions are exposed to the acoustic field at a frequency of 21.3 kHz. Ultrasonic treatment leads to a decrease in viscosity of solutions of high-molecular samples. Sonication of petroleum paraffin solutions accompanied by the increase of viscosity and phase transition temperatures.

Под действием акустических колебаний в области частот выше 15 - 20 кГц могут ускоряться химические реакции вследствие локального концентрирования относительно невысокой средней энергии акустического поля в очень малых объемах [1]. Для растворов полимеров различной природы было замечено необратимое снижение вязкости после ультразвукового облучения. При достаточно длительном воздействии на растворы молекулярная масса полимеров снижается до критического значения, составляющего около 30000. Для полимеров, склонных к образованию гелей и студней, наблюдали возникновение тиксотропного ожижения под действием ультразвука. Исследования неводных систем показали, что в ультразвуковом поле также значительно увеличиваются скорости химических реакций и повышается их селективность.

Цель данной работы - исследование влияния ультразвуковой обработки (УЗО) на структурно-механические свойства растворов полигексена (ПГ) в толуоле, полиэтилена (ПЭ) в о-ксилоле и нефтяного парафина (НП) в декане. Полиэтилен и нефтяной парафин брали промышленные. Полигексен с молекулярной массой, равной 9200000, предоставлен Институтом катализа СО РАН [2].

Растворы ПГ тестировали на турбулентном реометре [3]. Величину снижения гидродинамического сопротивления (*DR*, %) рассчитывали по формуле:

$$DR(\%) = \frac{\tau_s^2 - \tau_p^2}{\tau_s^2} \cdot 100 \ ,$$

где τ_s^2- время истечения фиксированного объема растворителя через капилляр под давлением; τ_p^2 - время истечения того же объема раствора полимера через капилляр при том же давлении.

Характеристическую вязкость растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде. Для определения динамической вязкости концентрированных растворов использовали ротационный вискозиметр Brookfield DV-III ULTRA с программным обеспечением Rheocalc. Ультразвуковую обработку образцов проводили на ультразвуковом дезинтеграторе UD-20 на частоте 22 кГц, при амплитуде колебаний на конце концентратора 16 мкм.

Акустическое воздействие на растворы высокомолекулярного ПГ приводит к снижению характеристической вязкости (*[η]*) в 1,6 раз уже после 30 с обработки, а после 30 мин – в 7,2 раз (рисунок 1, таблица).

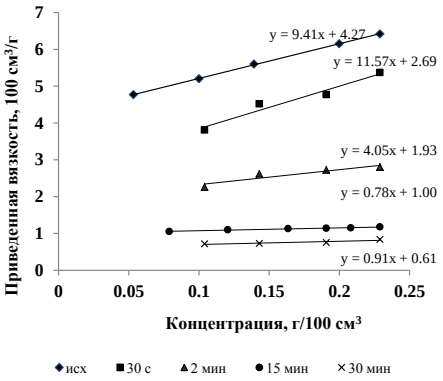


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полигексена при 25 °С

Оценка влияния обработки на молекулярную массу ПГ проведена по изменению величины снижения гидродинамического сопротивления. В работах показано [2] что растворы ПГ с молекулярной массой более $1 \cdot 10^6$ снижают *DR* растворов в турбулентном потоке (эффект Томса). Как видно из таблицы, после 30 с обработки раствора ПГ коэффициент *DR* снижается по сравнению с исходным образцом, а более длительное ультразвуковое воздействие не приводит к увеличению скорости турбулентного течения полимерного раствора по сравнению с чистым растворителем. Необратимое снижение *[η]* растворов ПГ и коэффициента *DR* свидетельствует о деструкции макромолекул.

Иное поведение после УЗО наблюдали для растворов полиэтилена, склонных к образованию гелей (рисунок 2). Для растворов этого полимера характерно тиксотропное изменение вязкости под действием ультразвука [1]. Вязкость раствора концентрацией 2 % мас., измеренная непосредственно после 15 мин УЗО, снижается в 1,2 – 1,5 раза в зависимости от скорости сдвига. Через 2 часа после снятия нагрузки динамическая вязкость снизилась более чем в 10 раз, что вызвано ожижением системы, а через 20 ч вязкость раствора, напротив, возросла, но ее величина не достигла исходных значений.

Таблица 1. Результаты вискозиметрических и турбореометрических измерений растворов ПГ

Образец	*[η]*, см³/г	*DR, %* при *Re*	
		4600	6830
Исходный	4,3	48,9	56,4
30 с	2,7	35,9	49,6
2 мин	1,9	-5,2	2,5
15 мин	1,0	-4,7	0,7
30 мин	0,6	-1,2	0,7

Концентрация растворов для турбореометрических измерений 0,0115 г/см³

Обработка растворов НП, средняя молекулярная масса которого по сравнению с ПГ и ПЭ мала, не привела к изменению структурных параметров.

Кинематическая вязкость разбавленных растворов при 25 °С оставалась постоянной, а максимум распределения н-алканов как исходного, так и обработанных образцов приходится на C_{23} (рисунок 3).

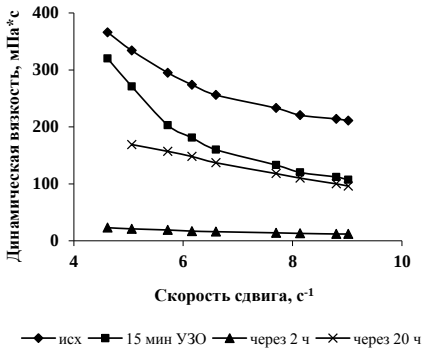


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости раствора полиэтилена от скорости сдвига после 15 мин УЗО при 25 °С

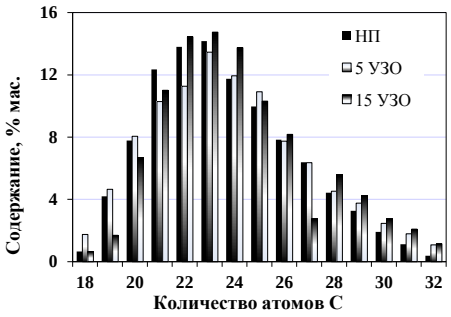


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение н-алканов исходного и обработанного НП

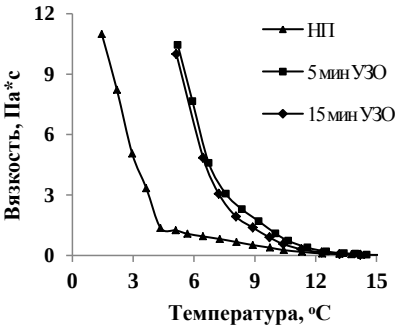


Рис. 4. Термограммы изменения вязкости 6 % мас. раствора НП в декане при скорости сдвига 1 с$^{-1}$

Однако неизменность молекулярных характеристик обработанного НП не означает, что в системе не происходят изменения на надмолекулярном уровне. Вязкость растворов НП в декане (концентрация 6 мас. %) возрастает, особенно в области низких температур (рисунок 4). В исходном образце 6 % раствора НП в декане зарождение кристаллов начинается при 15 °С, а при понижении температуры (ниже 5 °С) наблюдается спонтанное повышение вязкости, обусловленное ростом кристаллических образований [3]. При температуре около 1,5 °С наблюдается фазовый переход золь – гель и система теряет текучесть. УЗО раствора НП существенно изменяет ход вязкостно-температурных зависимостей. Вязкость обработанных растворов выше во всем исследуемом температурном интервале, а температура спонтанной кристаллизации не явно выражена. Переход золь-гель в обработанных растворах наблюдается при температурах около 5 °С.

Полученные результаты могут быть полезны для объяснения поведения углеводородных дисперсных систем, в частности нефтяных, после высокочастотного акустического воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. – 288 с.

2. Манжай В.Н. Физико-химические аспекты турбулентного течения разбавленных растворов полимеров // Автореферат диссертации на соискание степени д-ра хим. наук.- Томск, 2009. – 36 с.

3. Lopes-da-Silva J. A.,† and Coutinho João A. P. / Analysis of the Isothermal Structure Development in Waxy Crude Oils under Quiescent Conditions// Energy &Fuels. – 2007. – V. 21. – P. 3612–3617.

СВОЙСТВА Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО СПРЕЙ ПИРОЛИЗА

Д.В. Лейбо[1], Н.И. Косова[2]
Научный руководитель: доцент, к. т. н. Д.В. Кузнецов[1]
[1]Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4, 119049
[2] Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: leybodv@gmail.com

PROPERTIES OF Cu-Zn-Al CATALYSTS PRODUCED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD

D.V. Leybo[1], N.I. Kosova[2]
Scientific Supervisor: Dr. D.V. Kuznetsov[1]
[1]National University of Science and Technology “MISiS”, Russia, Moscow, Leninsky Ave, 4, 119049
[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 36, 634050
E-mail: leybodv@gmail.com

The study of physicochemical properties of Cu-Zn-Al catalysts were performed in this work. The influence of Cr addition on catalytic properties was shown. The specimens were produced by ultrasonic spray pyrolysis method. Catalysts were investigated by means of XRD, SEM, EDXS, BET and BJH methods.

В настоящее время поиск высокоактивных каталитических систем для переработки синтез-газа является актуальным. Традиционно используют для синтеза методы химического осаждения или пропитки. В ходе данной работы катализаторы состава $CuO/ZnO/Al_2O_3$ и $CuO/ZnO/Cr_2O_3/Al_2O_3$ переработки синтез-газа в метанол синтезировали методом ультразвукового спрей пиролиза. Сущность метода заключается в том, что туман, полученный ультразвуковым распылением раствора солей, затягивается в нагретую до 1000 °C печь, где происходит процесс разложения солей с образованием оксидных порошков, которые улавливаются на фильтре. Схема установки для получения порошков методом спрей пиролиза показана на **Ошибка! Источник ссылки не найден.**. В качестве исходных солей использовались $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. В качестве хромсодержащей соли был выбран сульфат $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. После проведения процесса пиролиза, образцы активировались в токе водорода. Температуры восстановления выбирались по данным термогравиметрического анализа.

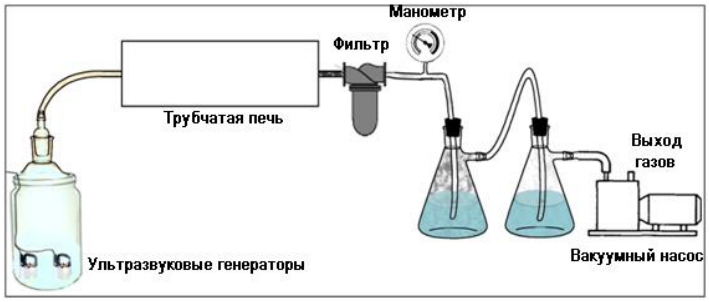


Рис. 1. Установка для получения образцов методом распылительного спрей пиролиза

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Анализ

удельной площади поверхности и мезопористости полученных порошков проводился методом низкотемпературной адсорбции азота с расчётом изотерм методами БЭТ и BJH.

В результате термогравиметрического анализа образцов, полученных пиролизом аэрозолей, в токе водорода были получены температуры восстановления образцов, которые составили 255 °C и 295 °C для образцов Cu-Zn-Al и Cu-Zn-Al-Cr соответственно.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре с использованием Cr Kα излучения в интервале углов 2θ от 20 до 140°. В результате анализа было получено, что образцы состоят из оксидов цинка и хрома, шпинельной фазы Al_2CuO_4 и металлической меди, восстановившейся в ходе активирования катализаторов.

Анализ морфологии образцов методом сканирующей электронной микроскопии показал наличие сферических наноструктурированных частиц диаметром 1 – 5 мкм полых внутри (рисунок 2). Такая микроструктура является характерной для данного метода синтеза. Следует заметить, что добавление хрома никак не влияет на морфологию получающегося порошка. На рисунках Рис. *1* в и г видны вкрапления на поверхности сферы размером 100 – 200 нм. Судя по всему, это частицы меди, выделившиеся в ходе восстановления образцов. Однако для более точного описания требуются дополнительные исследования.

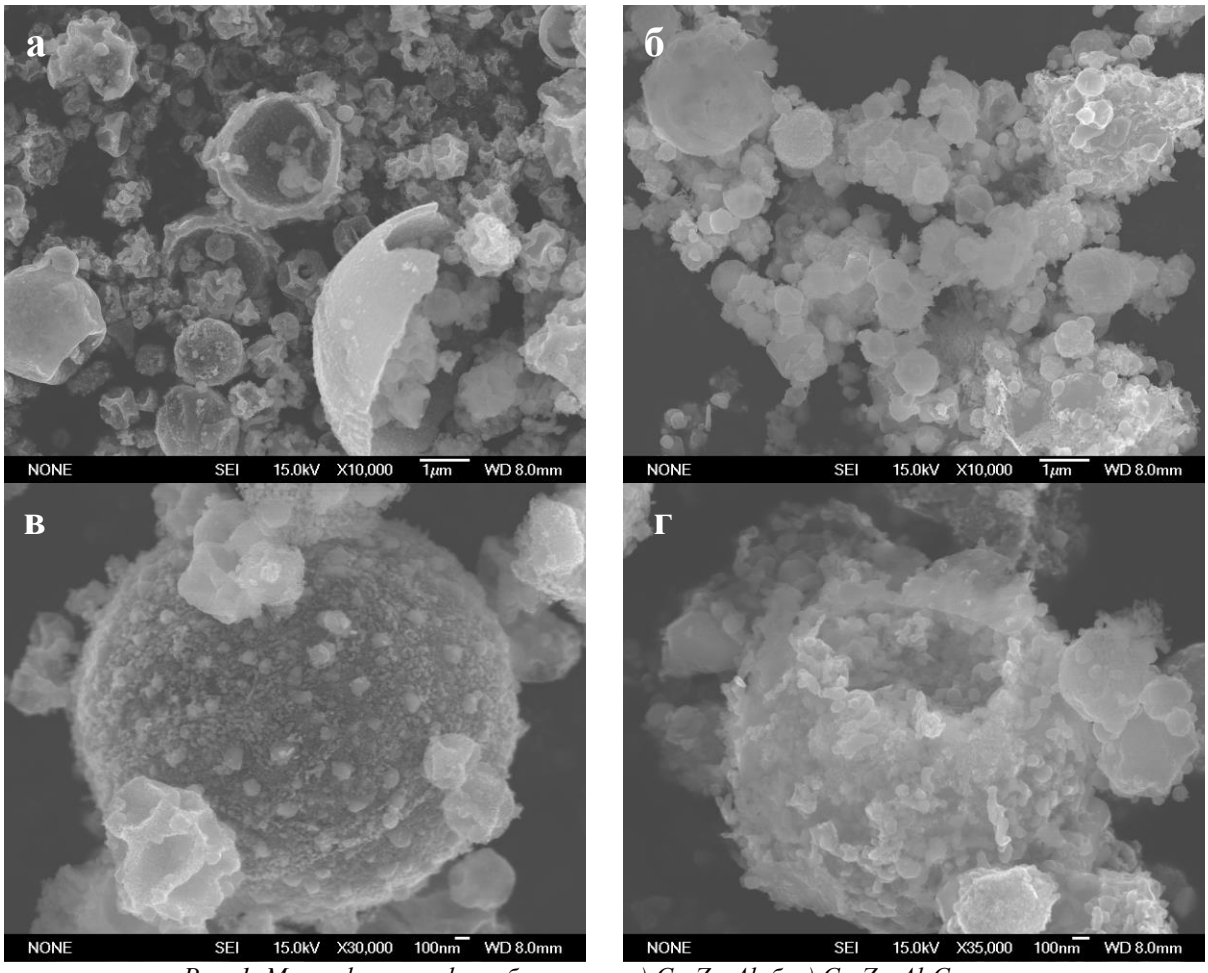


Рис. 1. Микрофотографии образцов а, в) Cu-Zn-Al, б, г) Cu-Zn-Al-Cr

Анализ элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал результаты, представленные в таблице. Также в таблице приведены теоретически рассчитанные значения

концентраций элементов. Стоит отметить, что исследование отдельных локальных участков образца показало гомогенное распределение элементов по образцу.

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образцов

Образец	Элемент	Экспериментальная концентрация, вес. %	Теоретическая концентрация, вес. %
Cu-Zn-Al	O	25.2	-
	Al	8.8	10
	Cu	32.2	45
	Zn	33.8	45
Cu-Zn-Al-Cr	O	23.82	-
	Al	4.62	5
	S	2.17	-
	Cr	2.58	5
	Cu	32.45	45
	Zn	34.36	45

В результате анализа удельной поверхности порошков методом были получены значения 32 $м^2/г$ для образца системы Cu-Zn-Al и 35 $м^2/г$ для образца Cu-Zn-Al-Cr. Анализ распределения пор по размерам методом BJH показал наличие многомодального распределения пор по размерам (рисунок 3).

а *б*

Рис.3. Распределение пор по размерам в образцах а) Cu-Zn-Al и б) Cu-Zn-Al-Cr

Из графика распределения пор по размером видно, что добавление хрома приводит к изменению характера распределения пор диаметром менее 3 нм, оставляя неизменным положение максимумов в районе 3.25 нм и 4.25 нм.

Таким образом, показано, что методом ультразвукового спрей пиролиза возможно получение Cu-Zn-Al катализаторов с уникальной морфологией в виде сферических полых наноструктурированных частиц размером от 1 до 5 мкм. Полученные образцы характеризуются равномерным распределением элементов по порошку, удельной поверхностью после активации порядка 30 $м^2/г$ и многомодальным распределением пор по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 13-08-98129 р_сибирь_а

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ И МАЛОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ

И.В. Литвинец, А.В.Максимова, А.С. Екименко

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. И.В. Прозорова

Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: iralitvinets@yandex.ru

INFLUENCE OF ADDITIVES AND CONTENT OF WATER ON THE FORMATION OF WAX DEPOSITION IN CRUDE OIL

I.V.Litvinets, A.V. Maksimova, A.S. Ekimenko

Scientific Supervisor: c.c.s, s.r. I.V.Prozorova

Institute of Petroleum Chemistry Siberian Division of the Russian Academy of Sciences

Tomsk, Academichesky Avenue, 4, 634021

E-mail: iralitvinets@yandex.ru

The wax deposition of waxy crude oil with paraffin inhibitors was investigated. Found that use of the new additive significant reduces the amount of wax deposits. The increase of content water leads to increases the inhibitory effectiveness of new additive.

В нефтяной промышленности наиболее перспективным методом борьбы с нефтяными отложениями является использование химических реагентов (ингибиторов) для предотвращения образования асфальто-смолопарафиновых отложений (АСПО), несмотря на то, что точно спрогнозировать эффективность действия таких присадок трудно из-за меняющегося состава многофазной нефтяной системы (нефть, вода, механические примеси, попутный газ и т.д.).

В качестве ингибиторов АСПО были выбраны полимерные присадки, различающиеся химическим составом: Flexoil WM 1430, Flexoil WM 1714, СИМ, С-5А, ПИБ, АИЗ и ДМН-1505 и новая Присадка. Ингибирующие присадки подразделяются на несколько групп: адгезионного (смачивающего, покрывающего) действия; модифицирующего (депрессорного) действия; моющего (комплексного, многофазного) действия [2]. Ингибиторы модифицирующего (депрессорного) действия изменяют структуру парафинов в момент возникновения твердой фазы. В результате образуются дендритные недоразвитые кристаллы твердых углеводородов, структурно не соединенные друг с другом в низкозастывающей фазе нефти, которая препятствует осаждению парафина на стенки оборудования. Действие ингибиторов моющего типа заключается в том, что нефтерастворимые ингибиторы при понижении температуры в момент формирования новой фазы сокристаллизуются с твердыми углеводородами, придавая своими полярными группами гидрофильность кристаллам парафина, тем самым снижая адгезию твердой фазы на металлических поверхностях и поддерживая твердую фазу в мелкодисперсном состоянии [1, 3]. Для исследования влияния ингибирующих присадок на процесс осадкообразования, была выбрана высокопарафинистая нефть,

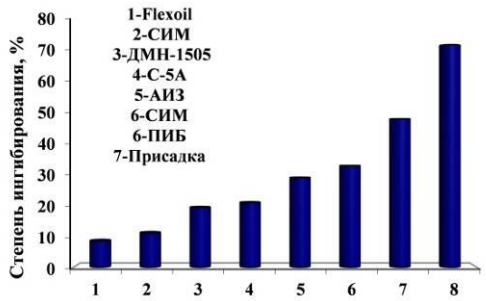


Рис. 1. Степень ингибирования присадок для высокопарафинистой и малосмолистой нефти

характеризующаяся высоким содержанием парафиновых углеводородов (ПУ) 12,6% масс. и незначительным содержанием смол 5,4% масс., а также отсутствием асфальтенов. Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, разработанной на основе метода «холодного стержня» (температура среды составляла 30 ^{o}C, температура осадкообразующей поверхности - 12 ^{o}C). Используемые присадки показывают различную способность предотвращать образование АСПО на поверхности оборудования (рис.1). Так присадки марок ПИБ, АИЗ и предлагаемая новая Присадка показывают степень ингибирования 33, 48 и 72% соответственно. Остальные присадки оказывают незначительное влияние на процесс осадкообразования высокопарафинистой нефти, и использование их на практике представляется не целесообразным.

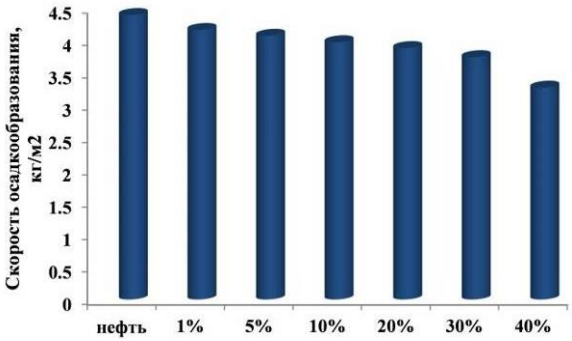


Рис. 2 Скорость осадкообразования устойчивых обратных водо-нефтяных эмульсий

В связи со вступлением многих месторождений в позднюю стадию разработки, которая характеризуется высокой обводненностью добываемой продукции и образованием стойких водонефтяных эмульсий, особую актуальность приобретает установление влияния содержания воды на эффективность действия ингибирующих присадок.

Устойчивые обратные водо-нефтяные эмульсии готовили искусственно на перемешивающем устройстве ПЭ-0118 мощностью 150 Вт со скоростью вращения лопасти 2000 об/мин в течение 10 мин. В качестве дисперсной фазы, содержание которой варьировалось от 10 до 40% об., использовали дистиллированную воду (ДВ). Практические результаты показывают, что увеличение содержания воды в нефтяной дисперсной системе незначительно снижает скорость осадкообразования в среднем на 10 - 11 % (рис. 2).

Таблица 1. Степень ингибирования присадки в присутствие воды

Образец	Количество АСПО, г/100	Степень ингибирования, %
Исх. нефть	53,5	
Нефть + композиция	14,9	72,3
1% эмульсия	50,6	
1% эмульсия + композиция	13,2	74,0
5% эмульсия	49,5	
5% эмульсия + композиция	12,0	75,7
10% эмульсия	48,3	
10% эмульсия + композиция	10,4	78,5
20% эмульсия	47,2	
20% эмульсия + композиция	8,5	82
30% эмульсия	45,6	
30% эмульсия + композиция	6,6	85,6
40% эмульсия	39,8	
40% эмульсия + композиция	3,98	90,0

Обычно наличие воды в нефтяной дисперсной системе снижает эффективность любых присадок из-за нерастворимости большинства полимеров в таком полярном растворителе, как вода. Но автор работ [4] при испытании ряда ингибиторов в обводненной среде, показал, что эффективность действия полимерных присадок в обводненной нефти сохраняется на высоком уровне. Вероятно, это связано со строением молекул мономеров в составе присадки. Ионогенная поликарбоксильная присадка имеет большое сродство к воде, соответственно концентрируясь на границе раздела фаз нефть – вода и, возможно, вытесняет ПУ из бронирующих оболочек глобул, удерживая их в объеме и не давая им осаждаться на металлической поверхности [4]. В

данной работе показано, что с ростом обводненности нефти эффективность действия новой Присадки увеличивается (таблица 1). Так, при увеличении содержания воды в обратных эмульсиях высокопарафинистой нефти степень ингибирования Присадки увеличивается на 12,5 % с 72 % (для безводной нефти) до 90 % (для 40 % эмульсии).

Таким образом, показано, что предлагаемая Присадка показывает значительную ингибирующую способность для высокопарафинистой и малосмолистой нефти даже в условиях обводнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.:Химия, 1990. – 238с.
2. Оленев Л.М. Новые отечественные ингибиторы парафиноотложений. –М.: ВНИИОЭНГ, 1990. – 51 с.
3. Агаев С.Г. Депрессорные присадки для высокозастывающих полупродуктов производства минеральных масел/С.Г. Агаев, А.Н. Халин// Химия и технология топлив и масел. – 1997. - №2. – С. 36-37.
4. Овчар Е.В. Ингибирование образования асфальто-смолопарафиновых отложений в нефтях: Автореф. дис. канд.хим.наук —Москва,2007г. —25с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ Ni-M (M=Cu, Co, Cr)

А.С. Лысакова[1], А.В. Руднев[3], Ю.В. Шубин[3], Ю.И. Бауман[2]

Научный руководитель: к.х.н., доцент кафедры ИПЭ И.В. Мишаков

[1]Новосибирский Государственный Технический университет,
Россия, г. Новосибирск, ул. Проспект Карла Маркса 20, 630073

[2]Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, ул. Проспект Академика Лаврентьева 5, 630090

[3]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, ул. Проспект Академика Лаврентьева 3, 630090

E-mail: anna.lysakova@gmail.com

STUDY ON DECOMPOSITION OF CHLORINATED HYDROCARBONS ON BULK METAL ALLOYS Ni-M (M=Cu, Co, Cr)

[1]A.S. Lysakova, [3]A. V. Rudnev, [3]Y. V. Shubin, [2]Y. I. Bauman

Scientific Supervisor: docent, Ph. D. I. V. Mishakov

[1]Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, pr. Karla Marksa 20, 630073

[2]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090

[3]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 3, 630090

E-mail: anna.lysakova@gmail.com

In present paper the new recycling method for chlorinated organic wastes is discussed. Metal Ni-based bulk alloys are synthesized. The concentration of Cu, Co and Cr in the alloys varies from 1 to 20%. The process of dichloroethane decomposition is studied. Obtained carbon material is examined by SEM and its properties are discussed.

На данный момент хлорорганические соединения широко распространены как в промышленности, так и в быту. Тем не менее, утилизация отходов производства хлорорганических соединений все еще является проблематичной ввиду их экологической опасности. В большинстве случаев утилизация такого рода отходов приводит к образованию сверхтоксичных ксенобиотиков (например, диоксинов), которые способны долгое время сохраняться в окружающей среде [1].

Существует множество методов переработки хлорорганических отходов (ХОО): термический пиролиз, получение четвертичных аммониевых солей, высокотемпературное разложение водородом, дегидрохлорирование [2-4] и др.

В данной работе представлены результаты по разработке каталитического метода переработки хлорорганических соединений, заключающегося в их разложении на массивных металлических сплавах состава Ni-M (M=Cu, Co, Cr). Процесс приводит к получению углеродного продукта, представляющего собой субмикронные нити. Образование структурированного углеродного продукта происходит согласно механизму карбидного цикла [5].

В качестве хлорорганического соединения для проведения экспериментов был взят 1,2–дихлорэтан (ДХЭ), являющийся одним из основных компонентов отходов производства винилхлорида.

Массивные модельные сплавы контролируемого состава были приготовлены в Институте неорганической химии им. Николаева СО РАН методом соосаждения. Отмеренные с помощью бюретки объёмы водных растворов нитратов соответствующих металлов смешивали в необходимых количествах и добавляли по каплям к избытку 1.5 М раствора осадителя (NaOH для системы Ni-Co, Na_2CO_3 для системы Ni-Cu). После осаждения осадок отфильтровывали. Для получения твёрдых растворов осадок нагревали со скоростью 20 °С·мин-1 в токе водорода до температуры 800 °С и выдерживали в течение получаса. В ходе разложения ДХЭ была исследована кинетика процесса накопления углеродного материала. Исследование проводилось в проточном кварцевом реакторе, оснащенном весами Мак-Бена, в условиях разложения ДХЭ в атмосфере водорода и аргона при температуре 600 °С. Состав реакционной смеси: 1,2-дихлорэтан - 7,5 об.%; аргон – 55,0 об.%; водород – 37,5 об.%. Изменение массы образца катализатора регистрировали раз в 2 минуты.

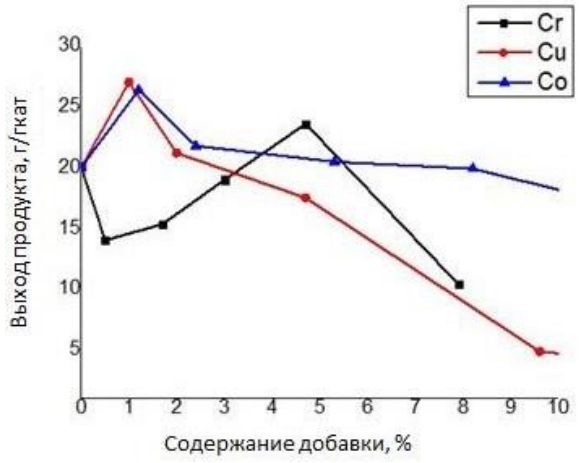


Рис. 1. Зависимость выхода углеродного продукта от концентрации и типа добавки

Активность образца сплава определялась по выходу целевого продукта (углеродного наноматериала) за 2 часа реакции на единицу навески. Наиболее эффективными оказались сплавы с 1% содержанием меди и кобальта и концентрацией хрома 5% (*Рис. 1*). Следует отметить, что увеличение концентрации меди и хрома до 10 мас.% (а кобальта – до 20 мас.%) приводило к резкому снижению производительности сплава.

Для изучения морфологии полученного углеродного материала были сделаны снимки с использованием метода СЭМ. Показано, что углеродный продукт представляет собой совокупность сегментированных углеродных субмикронных нитей (*Рис. 2*). Благодаря высокой степени дефектности

структуры и упаковки углеродных нитей, удельная поверхность полученного материала достигает 340 $м^2/г$. Средний диаметр нитей находится в пределах 0.3-0.6 мкм, объем пор ($V_{пор}$) – 0,5-0,6 $см^3/г$.

Выводы В ходе данной работы были синтезированы бинарные сплавы Ni-M (M – Cu, Co, Cr) заданного состава в интервале концентраций M – 1-20%. Показано, что полученные модельные сплавы контролируемого состава могут быть успешно использованы в качестве предшественников катализаторов для процесса каталитического разложения ДХЭ с получением углеродных субмикронных нитей. Наиболее активными образцами в реакции разложения 1,2-дихлорэтана оказались сплавы с минимальной концентрацией второго компонента (1-5%). Полученный углеродный продукт представляет собой сегментированные углеродные нити субмикронного размера с высокой степенью морфологической однородности.

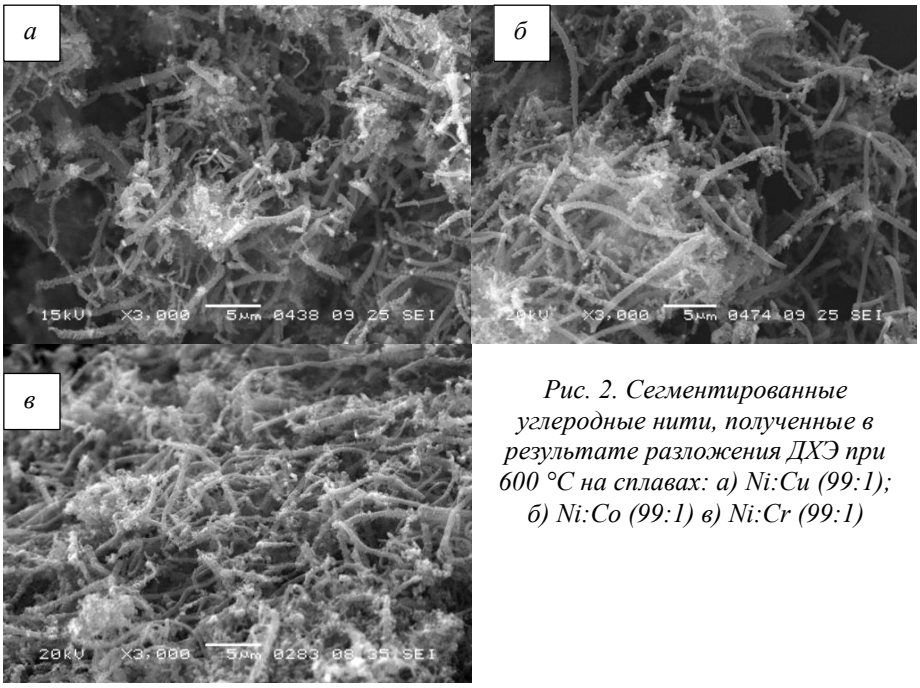


Рис. 2. Сегментированные углеродные нити, полученные в результате разложения ДХЭ при 600 °С на сплавах: а) Ni:Cu (99:1); б) Ni:Co (99:1) в) Ni:Cr (99:1)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Л. В. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспектива. – М.: Наука, 1993. – 266 с.

2. Исламутинова А. А., Н.Б. Садыков. Получение четвертичных солей из отходов хлорорганического производства // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13. – № 3.

3. Eco Logic’s Gas-Phase Chemical Reduction Process. Treatment of PCB-Contaminated Waste. Rockwood, Ontario, Canada: Eco Logic Comp., 2002, 6 p.

4. Садыков Н. Б., Исламутдинова А. А. Синтез высокоэффективных катализаторов дегидрохлорирования в несмешивающейся системе: вода – хлорорганика // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13. – № 2.

5. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. – Успехи химии. – 2000. – № 7. – С. 675.

ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $CaO–P_2O_5–SiO_2$

Е.С. Лютова, Л.Н. Спивакова
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.П. Борило
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: katyaivanovasibmail.com

STUDYING OF BIOLOGICAL PROPERTIES OF THIN-FILM MATERIALS ON THE BASIS OF SYSTEM $CaO–P_2O_5–SiO_2$

E.S. Lyutova, L.N. Spivakova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P. Borilo
Tomsk Stait University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: katyaivanovasibmail.com

The sol-gel method synthesized thin-film materials on the oxidized surface of titan. In artificial conditions biological activity of materials is studied. The received materials possess high biological activity.

Материалы на основе силикофосфатов находят широкое применение в медицине, т. к. являются аналогами по химическому и фазовому составу минеральной компоненте биологической костной ткани и наиболее перспективны для замещения дефектов кости [1]. Увеличение продолжительности жизни, которое должно стать характерной чертой нового тысячелетия, требует решения ряда медико-материаловедческих проблем, в частности создания материалов для искусственных органов и тканей. Основными требования, предъявляемыми к имплантатам, является совместимость с костью (как химическая, так и механическая), а также резорбируемость с течением времени. В литературе активно обсуждается роль кремния в процессах образования костной ткани в контакте с искусственными биоматериалами. Известно, что материалы на основе системы $CaO\text{-}SiO_2\text{-}P_2O_5$, используемые для замены поврежденной костной ткани, характеризуются высокой биоактивностью (отличным срастанием с костью). Получение силикофосфатных стекол традиционным сплавлением сырьевых материалов – чрезвычайно трудоемкий и трудно управляемый процесс, что имеет следствие неопределенность состава стекла и нестабильность свойств. Наиболее перспективным методом получения таких материалов является золь-гель технология, т.к. обеспечивает высокую степень однородности исходных компонентов, чистоту продуктов на всех стадиях синтеза и позволяет снизить энергозатраты [2].

В работе были синтезированы тонкие пленки из пленкообразующего раствора (ПОР) золь-гель методом с последующим исследованием биологической активности. Растворы готовили на основе этилового спирта, тетраэтоксисилана, хлорида кальция и фосфорной кислоты с различным содержанием компонентов в системе. Пленки получали на оксидированной поверхности титана методом вытягивания со скоростью 5 мм/сек, с последующей термообработкой при температуре 60 °С и 600 °С. Исследования биологических свойств материалов проводили с использованием моделирующей жидкости тела (SBF) при непрерывном термостатировании (температура раствора 37 °С) в течение 4 недель [3].

Как известно, пленкообразующей способностью обладают вещества, способные образовывать в растворе макромолекулы или ассоциаты, которые при нанесении на подложку сцепляются с ее поверхностью и при улетучивании растворителя с повышением температуры разлагаются до оксидов. Для получения пленок, однородных по составу и достаточно прочно сцепляющихся с поверхностью подложки, ПОР должен содержать оптимальное соотношение исходного пленкообразующего вещества, растворителя и катализатора. Это обеспечивает частичный гидролиз в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза в виде золя и окончательный гидролиз в тонком слое при нанесении ПОР на подложку. Важной в технологическом плане является стабильность пленкообразующих растворов во времени, поэтому экспериментально найдена взаимосвязь между вязкостью растворов, временем и возможностью получения из них пленок. Пленки, возможно, получать от двух до семи суток созревания раствора.

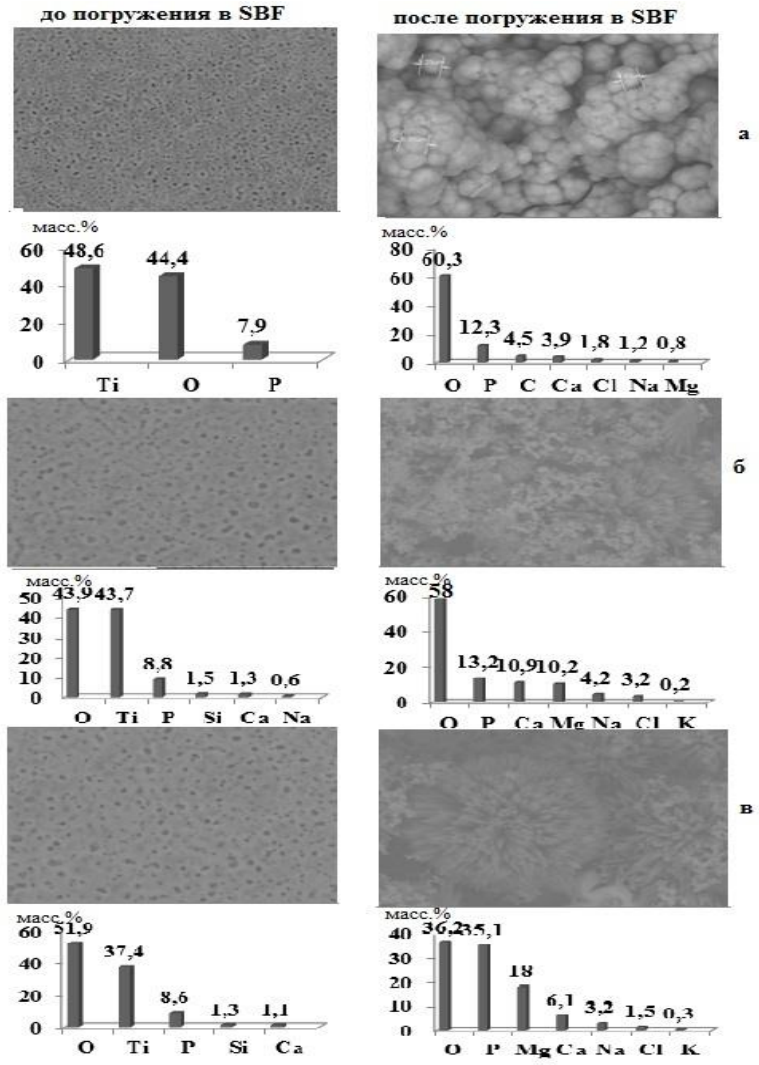


Рис.1. Микрофотографии и элементный анализ поверхности пленки на оксидированной поверхности титана, где: а – оксидированная поверхность титана (ОПТ); б – оксидированная поверхность титана с золь-гель покрытием, время созревания ПОР 2 сут. (ОПТ+ЗГ 2); в – оксидированная поверхность титана с золь-гель покрытием, время созревания ПОР 7 сут. (ОПТ+ЗГ 7)

Биологическую активность исследовали в искусственных условиях, в среде SBF (раствор, имитирующий бесклеточную жидкость тела). Исследуемые образцы были погружены в раствор на 4 недели. Когда материал реагирует с водным раствором, происходят как химические, так и структурные изменения на поверхности в зависимости от времени, что ведет к изменению pH раствор. Увеличение pH свидетельствует о высокой реакционной способности исследуемых материалов. Биологическую активность исследовали в искусственных условиях, в среде SBF (раствор, имитирующий бесклеточную жидкость тела). В течении 4 недель выдержки образцов в растворе SBF, было измерено изменение массы образцов. В первый день погружения в SBF массы образцов не меняются. По истечению суток начинается уменьшение массы на 0,8–0,6%,

это свидетельствует о растворении покрытия в среде раствора SBF. После двух суток и на протяжении 4 недель выдержки в растворе происходит непрерывный рост массы образцов.

На рис. 1 представлены микрофотографии оксидированной поверхности титана и оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием. С увеличением срока выдержки материала в SBF происходит укрупнение частиц. Из рисунка видно, что при погружении в SBF происходит увеличение содержания ионов кальция и фосфора на поверхности материала.

Для оксидированной поверхности с золь-гель покрытием (время созревания 2 суток) концентрация содержание Ca и P на поверхности материала увеличилась за 4 недели на 8,7 и 4,4 мас. % соответственно. Для оксидированной поверхности с золь-гель покрытием (время созревания 7 суток) содержание Ca и P на поверхности материала увеличилась за 4 недели на 10 и 26,4 мас. % соответственно. При нанесении золь-гель покрытия на оксидированной поверхности титана за счет связей Si–O–Si миграция Ca^{2+} и PO_4^{3-} группы на поверхность, рост и кристаллизация аморфного слоя $CaO – P_2O_5$ с включением растворимых кальция и фосфатов из раствора происходит быстрее. Введение кремния в структуру материала приводит к повышению биоактивности соответствующих имплантатов.

По результатам РФА видно, что на поверхности образцов после погружения в SBF образуется гидроксилапатит, волластонит, хлорапатит, что важно для практического применения.

Процесс образования кальций-фосфатного слоя в растворе SBF на оксидированной поверхности титана с кальций-фосфатной пленкой происходит быстрее, чем на оксидированной поверхности титана. Полученные золь-гель методом композиции титан – оксид титана – кальций-фосфатное покрытие обладают биоактивностью, которая превышает биоактивность титан – оксидированной поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. // Рос. Хим. Ж. – 2004. – Т. XLVIII. – № 4. – С. 52–64.

2. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2006. – 301с.

3. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass – ceramic. Biomaterials. 1990. – V. 24. – P. 721–734.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С 4d–ЭЛЕМЕНТАМИ

К.Е. Мархаева[1], А.В. Савельева[2]

Научный руководитель: н.с., к.б.н. А.В. Савельева, доцент, к.т.н. О.Е. Мойзес

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2] Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: ks.hitsugaya@mail.ru

MODEL OPERATION OF INTERACTION OF HUMIC ACIDS WITH 4 d– ELEMENTS

K.E. Markhayeva[1], A.V. Savelyeva [2]

Scientific Supervisor: Ph.D. in Biology A.V. Savelyeva[2], associate Professor O.E. Moises[1]

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS[1], 4, Akademichesky Ave., 634021Tomsk, Russia

E-mail: ks.hitsugaya@mail.ru

It is shown that mechanochemical modification of humic acids in the presence of heavy metals promotes solid-state reactions by increasing of phenol and carboxyl groups in combination with aliphatic mixtures. When in aromatic ring the process of decreasing of carboxyl groups is stated. At the same time the intensity of polo absorbtion of Me-O connections is increasing.

Химические превращения гуминовых кислот (ГК) каустобиолитов протекают на поверхности раздела фаз, и их скорость лимитируется диффузионными ограничениями. Применение механохимических воздействий снимает диффузионные затруднения и делает внутреннюю структуру гуминовых веществ доступной для последующей химической модификации. Решение этой задачи приобретает интерес в связи с комплексообразующими свойствами ГК. Значительное содержание в структуре ГК различных ионогенных групп определяет такое их специфическое свойство, как явление многоцентрового взаимодействия с ионами комплексообразователями. [1].

Целью данной работы является моделирование процесса комплексообразования гуминовых кислот с 4d- элементами в процессе твердофазной реакции.

В качестве объектов исследования были выбраны ГК верхового торфа месторождения Темное Томской области. Модифицирующими реагентами служили соли тяжелых металлов 1 и 3 мас. % ($NiSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$), также было показано влияние концентрации $MgSO_4$ (0.5, 1, 2, 3%) на процесс механоактивации. Механообработку ГК проводили на установке АГО-2М с частотой вращения барабанов в переносном движении 1820 об/мин, время измельчения материала 2 мин., ускорение 600 м/с^2. После проведения механохимического воздействия ГК очищали от не прореагировавших солей методом переосаждения в 0.1 н растворе NaOH.

С помощью потенциометрического титрования растворов модифицированных ГК было определено количество кислородсодержащих групп**.**

На полученных кривых титрования были выявлены три четких перегиба в области pH 10 ÷ 11 (фенольные гидроксилы), pH 6,5 ÷ 9,5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце), pH 2,5 ÷ 6,5 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках). Результаты титрования приведены на рисунке 1.

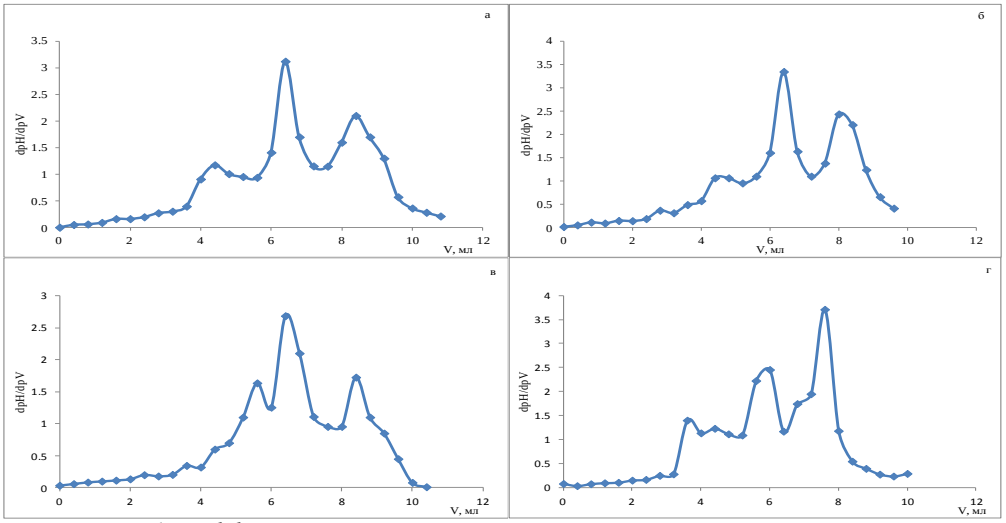


Рис. 1. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования модифицированных гуминовых кислот с сулфидом магния: а – 0.5 мас. % $MgSO_4$; б – 1 мас. % $MgSO_4$; в – 2 мас. % $MgSO_4$; г – 3 мас. % $MgSO_4$.

Дифференциальные кривые титрования имеют общий вид, однако отмечено, что увеличение концентрации солей магния способствует изменению в содержании кислородсодержащих групп. Наиболее активными группами, участвующими в процессах комплексообразования, являются фенольные и карбоксильные при алифатическом заместителе. Параллельно процессу комплексообразования идет окисление, в результате чего повышается общая кислотность ГК, которая изменяется в ряду: ГК + 3 мас. % $MgSO_4$ > ГК + 2 мас. % $MgSO_4$ > ГК + 1 мас. % $MgSO_4$ > ГК + 0.5 мас. % $MgSO_4$.

С помощью ИК – спектроскопии дана качественная и количественная оценка функциональных групп (рис.2). По набору полос судили о качественном составе ГК, структуре макромолекул [2], типах связей и атомных группировок, а по степени поглощения – о количестве вещества [3]. Относительное содержание функциональных групп оценивали с помощью расчета оптической плотности по формуле Бугера-Бера [4].В спектрах ГК были обнаружены интенсивные полосы поглощения при длинах волн 3500–3400, 2920, 2870, 1780–1720, 1625–1610, 1510, 1470–1460, 1380, 1270, 1150, 1070, 730–720 $см^{-1}$. По данным ИК-спектроскопии установлено существенное уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1710-1730 $см^{-1}$ и 1260 $см^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям карбоксильных групп, и появляются полосы поглощения при 771 и 460 $см^{-1}$, характерные для Me-O связей. (рис. 2) Количественная оценка содержания карбоксильных групп в ГК дана на основании отношений оптической плотности полосы поглощения D_{1710} к оптической плотности D_{1610}, соответствующей ароматическим полисопряженным системам. Максимальное снижение величины отношений D_{1720}/D_{1610} и увеличение количество связанных ионов Cu^{+2} с 47 до 56% отмечается для образца ГК, модифицированного в присутствии 1 мас. % $CuSO_4$. Изменение интенсивности полос поглощения при длинах волн 771 и 469 $см^{-1}$ (Me-O) свидетельствует о различном характере связывания Cu^{+2} с модифицированными гуминовыми кислотами . Такие же изменения очевидны и при взаимодействии с солями кадмия и никеля. Модификация ГК с солями магния увеличивает содержание C-O- при длине волны 1200 $см^{-1}$.Для образцов а, б, в на рис. 2 наблюдаются различия в интенсивности полос при длине волны 771 $см^{-1}$. при одинаковой интенсивности полосы поглощения при 469, что может быть связано с природой иона, встраиваемого в структуру гуминовых кислот.

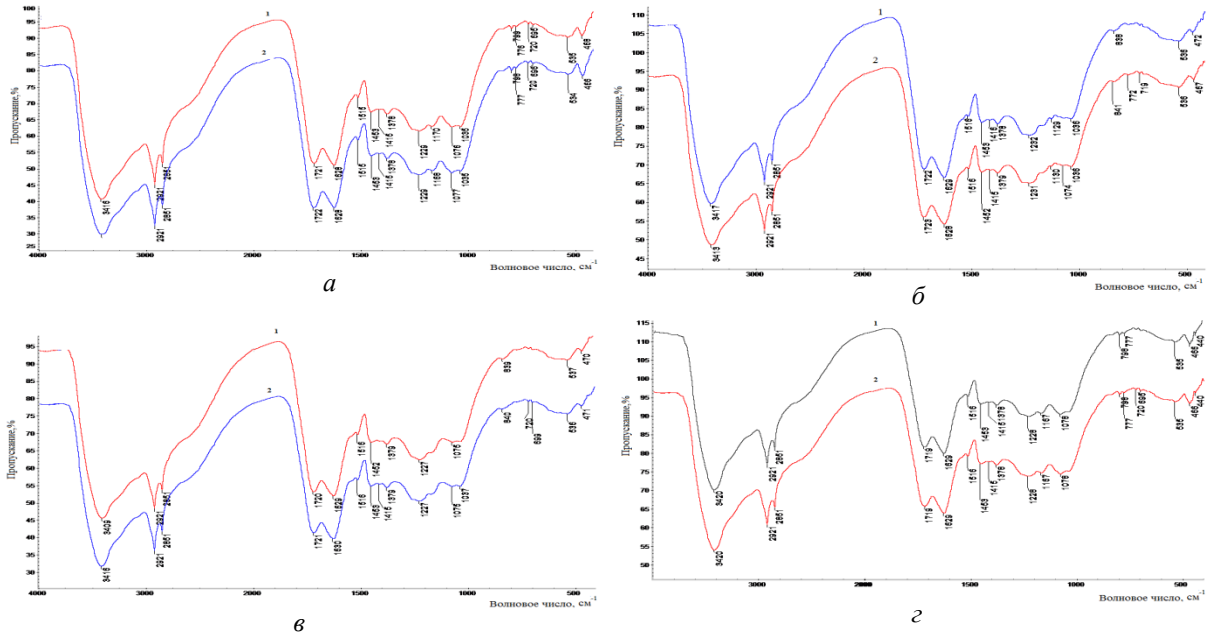


Рис. 2 ИК – спектры модифицированных гуминовых кислот а)1 – ГК + 1 мас. % $CdSO_4$, 2 – ГК +3 мас. % $CdSO_4$; б) 1 – ГК +1 мас. % $CuSO_4$, 2 – ГК +3 мас. % $CuSO_4$; в) 1 – ГК + 1 мас. % $MgSO_4$, 2 – ГК +3 мас. % $MgSO_4$; г) 1 – ГК +1 мас. % $NiSO_4$, 2 – ГК +3 мас. % $NiSO_4$.

Таким образом, следует отметить, что ГК торфов, благодаря наличию значительного количества функциональных групп связывают токсичные металлы. Для оценки структурных изменений в ГК проведено исследование механизма их взаимодействия с ионом магния в различных концентрациях. Установлены формы связи иона меди с ионогенными группами ГК, отмечено уменьшение интенсивности полос поглощения при 1710-1730 и 1260 $см^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям карбоксильных групп и появлению полос поглощения при 771 и 460 $см^{-1}$, характерных для Me-O связи. Максимальное увеличение количества связанных Cu^{+2} – до 56 % и снижение содержания карбоксильных групп и отмечается для гуминовых кислот торфа, обработанного с перкарбонатом натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schnitzer M., Khan S.U. Humic substances in the environment. N.Y., 1972.

2. Юркевич Е.А. Методы получения инфракрасных спектров некоторых компонентов торфа // Химия твердого топлива. – 1970. – № 6. – С. 36–38.

3. Камнева А.И., Бакирова Е.В., Паволоцкая З.В. О связи с гуминовыми кислотами в бурых углях Бородинского месторождения // Химия твердого топлива. – 1972. – № 3. – С. 33–36.

4. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А., Левшин Л.В., Прокофьев В.К., Стриганов А.Р. Методы спектрального анализа. – Изд-во МГУ. – 1962. – 509 с.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ В SIO_2, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.В. Масс, Д.О. Мартынова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.И. Изаак
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: dashyctrik@sibmail.com

REDUCING PROPERTIES OF SILICON IN SIO_2 PREPARED BY SOL-GEL METHOD

V.V. Mass, D.O. Martynova
Scientific Supervisor: associate professor, PhD T.I. Izaak
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: dashyctrik@sibmail.com

In this work it was investigated silicon properties in an unusual oxidation state as one of various defects in silica structure by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. It was found that at the interface with amorphous silica occurred the conversion of iron (III) into Fe (II). This process one could see by appearance of red complex with phenanthroline and peak at UV-vis spectra at 511 nm. Thus, it was showed reducing properties of silicon in oxidation state lower than +4 towards iron ions (III).

Аморфный диоксид кремния является одними из наиболее интенсивно изучаемых материалов, поскольку он является основным компонентом солнечных ячеек, оптических волокон, сенсоров, а также часто используется в качестве носителя для получения высокоэффективных композитов, используемых в гетерогенном окислительном катализе, ионном обмене и др. Свойства материалов на основе SiO_2 контролируются его структурой и количеством дефектов [1]. Различают поверхностные и объёмные дефекты, среди которых встречаются диа- и парамагнитные, собственные и примесные, вакансии, дефекты внедрения и замещения [2, 3]. К поверхностным дефектам относят группировки, в которых решёточные атомы кремния или кислорода находятся в необычной координации либо имеют необычную степень окисления. Так, например, в работах [4, 5] по данным исследований РФЭС было установлено, что средняя формальная степень окисления кремния в CAB-O-SIL равна +1 в отличие от обычной +4. В такой пониженной степени окисления кремний проявляет восстановительные свойства по отношению к ионам переходных металлов, окисляясь, в свою очередь, до больших степеней окисления. Данная способность была подтверждена методами РФЭС и УФ-видимой спектроскопии.

В данной работе было проведено исследование восстановительной способности мезапористого блочного диоксида кремния, полученного золь-гель методом путем гидролиза тетраэтоксисилана после обработки при 550 ^oC. Для этого порошкообразный SiO_2 пропитывали смесью метанола и безводной соли железа (III) в массовом соотношении $SiO_2/FeCl_3 = 28$, далее проводили вакуумирование в течение 2 часов. Исследования осуществляли методом УФ-видимой спектроскопии с использованием фенантролина в качестве комплексообразователя железа (II).

На рисунке 1 представлены ЭСДО спектры комплекса с фенантролином, полученные в образце $Fe(II)/SiO_2$, а также спектры комплекса фенантролина, полученные при взаимодействии с раствором соли железа (II). На обоих спектрах наблюдается пик около 511 нм, соответствующий комплексу фенантролина с железом (II), обнаруживаемому по красной окраске растворов. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что на поверхности диоксида кремния происходит восстановление Fe (III) до Fe (II). При изучении факторов, влияющих на процессы восстановления, оказалось, что присутствие даже небольших количеств воды в системе влияет на интенсивность пика, соответствующего комплексу Fe (II). На рисунке 2 представлены спектры, полученные на предварительно просушенном при 100 °C SiO_2 и без предварительной сушки. Из представленных данных видно, что наличие воды в исходном образце диоксида кремния тормозит процесс восстановления железа (III).

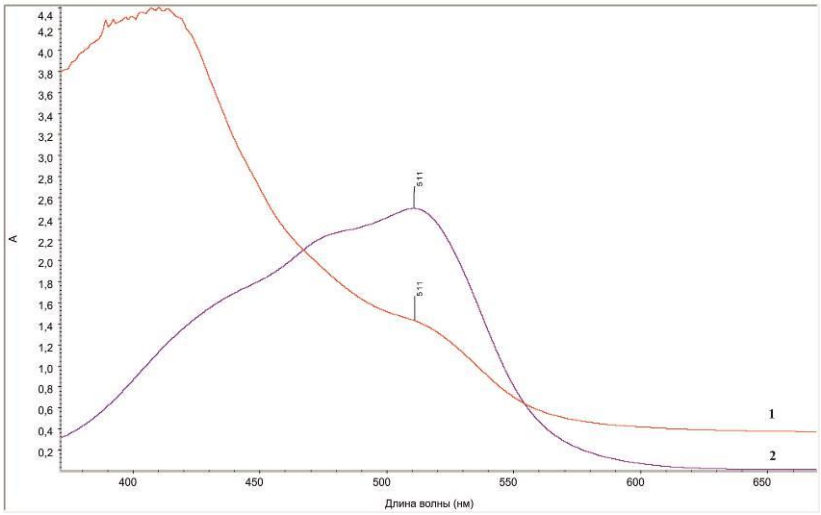


Рис. 1. ЭСДО спектр комплекса с фенантролином в образце $Fe(II)/SiO_2$ (1) и в растворе $FeSO_4$ (2)

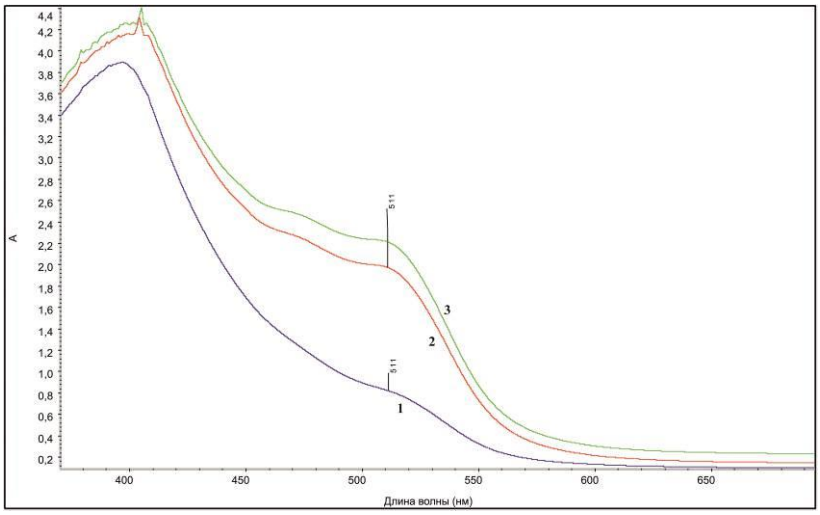


Рис. 2. ЭСДО спектр комплекса с фенантролином в образце исходного SiO_2 (1) и предварительно высушенного SiO_2 (2,3)

На форму спектра также могут оказывать влияние ионы Fe (III), не подвергшиеся восстановлению. Для их маскировки применяют различные эфиры, а также ионы F^-. В рассматриваемых системах маскирующим агентом выступали ионы F^-. Сравнение спектров образцов, содержащих F^-, со спектрами других образцов представлено на рисунке 2. Видно, что маскировка способствует увеличению интенсивности поглощения комплекса Fe (II).

Поскольку монолитный дизайн пористого SiO_2 является более привлекательным для дальнейшего практического применения, указанная методика была использована для исследования восстановительных свойств кремния в блочных образцах. На спектрах, транспонированных с помощью преобразования Кубелки-Мунка в форму, характерную для спектров поглощения (рис. 3), наблюдается пик в области 513 нм, свидетельствующий о появлении ионов Fe (II), однако, как видно из рисунка, для блочных

образцов, обработанных в аналогичных условиях, воспроизводимость данной методики достаточно мала, поэтому для её повышения необходимо провести дополнительную серию экспериментов.

Таким образом, в результате проведённых исследований было установлено, что кремний в пористом SiO_2, полученном золь-гель методом, обладает восстановительной способностью по отношению к ионам Fe (III), уменьшая степень окисления железа до +2. Полученные данные свидетельствуют о наличие дефектов в структуре диоксида кремния, управляя которыми, можно контролировать функциональные свойства материалов на его основе.

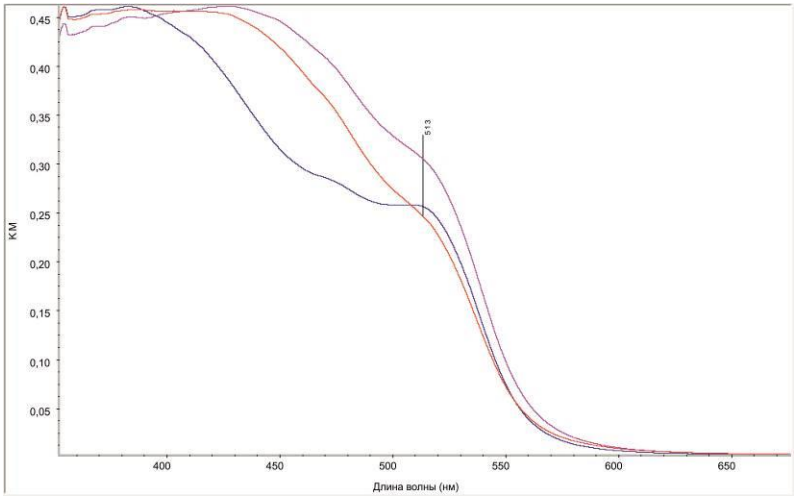


Рис. 3. Спектры поглощения комплекса с фенантролином в блоках Fe(II)/SiO_2 (параллельный эксперимент)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Izaak T.I., Martynova D.O., Stonkus O. A., Slavinskaya E.M., Boronin A.I. Deposition of silver nanoparticles into porous system of sol–gel silica monoliths and properties of silver/porous silica composites // J Sol-Gel Sci Technol. doi 10.1007/s10971-013-2977-x.

2. Cannizzo A. Optical properties of point defects in silica: role of the local dynamics of the host matrix: Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. – Italy, 2004. – 198 c.

3. Bakos T. Defects in amorphous SiO_2: reactions, dynamics and optical properties. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. – Nashville, Tennessee, 2003. – 92 c.

4. Wang J., Mao B, White M.G., Burda C., Gole J.L. Interactive metal ion–silicon oxidation/reduction processes on fumed silica // The Royal Society of Chemistry. – 2012. – V. 2. – P. 10209–10216.

5. Wang T.-H., Gole J.L., White M.G., Watkins C., Street S.C., Fang Z., Dixon D.A. The surprising oxidation state of fumed silica and the nature of water binding to silicon oxides and hydroxides// Chemical Physics Letters. – 2011. – № 501. – P. 159–165.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОРОШКОМ ЖЕЛЕЗА

Я.Ю. Мельников, А.О. Абрамов
Научные руководители: к.х.н. Е.Ю. Коваленко[1], к.х.н. Е.Б. Голушкова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[1]Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

CHANGES IN OIL COMPOSITION UNDER THE INFLUENCE OF IRON POWDER

Ya.Yu. Melnikov, A.O. Abramov
Scientific Supervisor: E.Yu. Kovalenko[1], E.B. Golushkova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[1]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky av., 4, 634021
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

It is shown that an introduction of iron powder, modified by Ni^{2+} and Co^{2+} ions, into the oil system results in an increase in the content of resins and asphaltenes, where the fraction of asphaltenes increases and that of resins decreases, an increase in the content of carbonyl functional groups in all components, and in a decrease in the number of sulfoxide groups in the resins and asphaltenes. Oily and resinous components of the oil treated with iron powder are characterized by increased aromaticity. The compositions of hydrocarbons and heteroatomic compounds of the samples under study contain the same sets of compounds. A twofold decrease in the number of dibenzothiophene derivatives is typical for the oil samples studied.

Несмотря на то, что в последние годы материалы на основе металлических порошков широко применяются в нефтехимии и в нефтепереработке [1-3], информация о их влиянии на состав нефти ограничена.

Цель представленной работы - сравнительное изучение состава исходной нефти и нефти после обработки порошком железа, модифицированным ионами Ni^{2+} и Co^{2+*}. Исследования выполнены на типичной для Западно-Сибирского нефтегазоностного региона сборной западно-сибирской нефти. Модифицирование промышленного порошка железа [4] осуществляли из насыщенных растворов хлоридов никеля и кобальта. Обработку нефти порошком проводили при температуре 35 °С и постоянном перемешивании в течении 2 часов. Полученную смесь разделяли фильтрованием. Для характеристики исходной и обработанной нефти использовали элементный анализ, криоскопическое измерение молекулярных масс, ИК-Фурье- и ПМР-спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию (ХМС) и структурно-групповой анализ (СГА) [5].

Установлено, что обработка нефти указанным порошком не приводит к существенному изменению ее элементного состава (таблица 1). Набор характеристических полос поглощения в ИК–спектрах исследованных образцов одинаков. Однако обработанная нефть отличается от исходной более высокими значениями спектральных показателей, отражающих относительное содержание ароматических (C_1) и алифатических (C_4) структурных фрагментов и карбонильных функциональных групп (C_2) (таблица 2). Неизменными остаются значения показателей, характеризующих содержание сульфоксидных функциональных групп (C_2) и разветвленность (C_3).

Таблица 1. Элементный состав нефтей и их компонентов

Образец	Содержание, мас. %			
	C	H	S	N
Исходная нефть	83,93	12,01	1,42	0,34
масла	85,24	12,14	1,30	0,64
смолы	76,95	10,28	5,34	0,57
асфальтены	83,03	7,87	3,14	0,92
Обработанная нефть	81,97	11,66	1,63	0,39
масла	84,43	12,08	1,25	0,59
смолы	80,35	10,08	4,34	0,61
асфальтены	82,36	9,17	2,91	0,60

Таблица 2.Спектральные характеристики нефтей и их компонентов

Образец	Спектральные показатели*					Содержание протонов, отн. %			
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	H_{ar}	H_α	H_β	H_γ
Исходная нефть	0,74	0,053	0,50	5,85	0,119	4,29	7,88	61,78	26,05
масла	0,58	0,030	0,49	7,11	0,061	5,19	8,83	63,03	22,95
смолы	1,53	0,251	0,52	3,25	0,706	3,48	15,36	62,88	18,28
асфальтены	2,32	0,441	0,73	1,66	0,471	9,90	20,29	56,23	13,57
Обработанная нефть	0,78	0,062	0,50	5,59	0,118	5,09	10,69	60,57	23,64
масла	0,55	0,037	0,50	7,24	0,068	5,52	9,11	62,62	22,75
смолы	2,09	0,321	0,55	2,41	0,509	3,98	16,60	60,37	19,05
асфальтены	2,25	0,467	0,71	0,184	0,369	8,97	18,74	56,87	15,42

* Спектральные показатели: $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4 = D_{720}+D_{1380}/D_{1600}$ (алифатичности); $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности)

По данным ПМР-спектроскопии изученные образцы различаются между собой параметрами, характеризующими содержание ароматических структур (H_{ar}, H_α) (таблица 2). По сравнению с исходной нефтью относительное содержание таких структур в обработанной нефти выше. Пониженное относительное содержание протонов в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул (H_γ) образцов нефти после обработки по сравнению с исходной свидетельствует в пользу уменьшения доли длинных алкильных и/или полиметиленовых цепей в их молекулах.

Введение порошка в нефтяную систему приводит к изменению количественного содержания ее компонентов. Для обработанной нефти наблюдается рост суммарного содержания смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) с 15 до 20 %. При этом в их составе возрастает относительное содержание асфальтенов (с 15 до 23 % отн.) и снижается доля смол (с 85 до 77 % отн.). Концентрации серы и азота в САВ выше, чем в соответствующих нефтях, однако в компонентах, выделенных из обработанной нефти, концентрация этих элементов несколько ниже (таблица 1).

Установлено, что в процессе обработки нефти порошком во всех ее компонентах увеличивается относительное содержание карбонильных функциональных групп (C_2). Доля сульфоксидной функциональной группы (C_5) снижается в асфальтенах и смолах, а в маслах – незначительно увеличивается (таблица 2). Смолы и масла становятся более ароматичными (C_1), но менее алифатичными (C_4). Постоянство величин показателя C_3 свидетельствует о том, что разветвленность алифатических цепей практически не меняется. В структуре асфальтенов, напротив, снижается доля ароматических фрагментов и увеличивается доля алифатических с пониженной степенью разветвленности. Увеличение доли ароматических фрагментов в маслах и смолах и наоборот их снижение в асфальтенах подтверждается данными ПМР-спектроскопии. Значение параметров H_{ar}, H_α в маслах и смолах, выделенных из обработанной нефти, несколько выше, а в асфальтенах несколько ниже, чем в соответствующих компонентах исходной нефти (таблица 2).

По данным СГА, общая цикличность ($К_о$) средней молекулы асфальтенов исходной нефти выше (11,9), чем обработанной (7,8). Это обусловлено различием в содержании насыщенных колец ($К_н$). Для исходной нефти оно составляет 8,5, для обработанной – 4,6. По количеству ароматических циклов ($К_а$) средние молекулы исходной и обработанной нефти практически не различаются (3,4 и 3,2, соответственно). Алкильные заместители в средней молекуле асфальтенов исходной нефти содержат 10,8 углеродных атомов, в средней молекуле асфальтенов обработанной нефти – 18,9. При этом средние молекулы асфальтенов обоих образцов содержат практически равное количество атомов углерода в алкильных заместителях у нафтеновых циклов ($С_\alpha$= 6,4 и 5,9). Различия наблюдаются в распределении парафиновых атомов углерода в алкильных заместителях ароматических циклов. В средней молекуле асфальтенов исходной нефти алкильные заместители представлены только метильными группами ($С_п$=Cγ=2,2). В средней молекуле асфальтенов обработанной нефти присутствуют длинные ($С_п$=10,0) и слаборазветвленные (Cγ=2,9) парафиновые цепи.

По данным ХМС-анализа в состав масляных компонентов исследованных образцов входят насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) и гетероатомные соединения (ГАС). Преобладают насыщенные УВ (2,263 и 2,229 г·10^3, соответственно), представленные н-алканами (1,856 и 1,894 г·10^3) и циклогексанами (0,407 и 0,335 г·10^3). Среди ароматических УВ достаточно высоко содержание нафталиновых (0,251 и 0,189 г·10^3) и фенантреновых структур (0,207 и 0,249 г·10^3). Количество алкилбензолов незначительно (0,058 и 0,044 г·10^3). Среди ГАС в сравнительно низких концентрациях идентифицированы дибензотиофены (0,100 и 0,053 г·10^3). Более низкое содержание этих соединений в обработанной нефти, может быть связано, как с образованием комплексных серосодержащих соединений с ионами металлов, так и с хемосорбцией на поверхности используемого порошка. В составе УВ и ГАС исследуемых образцов установлены одинаковые гомологические ряды н-алканов ($С_{12}$–$С_{29}$), алкилциклогексанов ($С_{12}$–$С_{25}$), алкилбензолов ($С_{12}$–$С_{29}$), ($С_1$–$С_4$)-алкилнафталинов, ($С_0$–$С_4$)-фенантренов и ($С_0$–$С_4$)-дибензотиофенов.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что в процессе обработки нефти порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта ее качественный состав практически не меняется. Введение порошка в нефтяную систему сопровождается ростом суммарного содержания САВ, в составе которых возрастает доля асфальтенов и снижается доля смол. Присутствие порошка приводит к увеличению содержания карбонильных функциональных групп во всех компонентах, к снижению содержания сульфоксидных групп в смолах и асфальтенах. Масляные и смолистые компоненты обработанной нефти характеризуются повышением степени ароматичности. В составе УВ и ГАС исследуемых образцов присутствует одинаковый набор соединений. Для нефти, обработанной порошком характерно двукратное снижение производных дибензотиофена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коботаева Н.С., Скороходова Т.С., Сироткина Е.Е. Наноразмерные порошки металлов – катализаторы окисления углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 5. – С. 23–27.
2. Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья // Химия

твердого топлива. – 2010. – № 6. – С. 22–30.

3. Федущак Т.А., Петренко Т.В., Восмериков А.В., Канашевич Д.А., Журавков С.П., Величкина Л.М. Физико-химические свойства и активность нанопорошковых катализаторов гидродесульфирования дизельной фракции // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 3. – С. 444–448.

4. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. – 520 с.

5. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450–459.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ IN VITRO НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЗИДОВ КОРЫ ОСИНЫ (POPULUS TREMULA)

Л.К. Мингажева, Е.В. Степанова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. М.Л. Белянин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: l.mingazheva@mail.ru

IN VITRO BIOLOGICAL ACTIVITY OF SOME POPULUS TREMULA BARK GLYCOSIDES

L.K. Mingazheva, E.V. Stepanova

Scientific Supervisor: assoc. prof. M.L. Belyanin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ivanov@tpu.ru

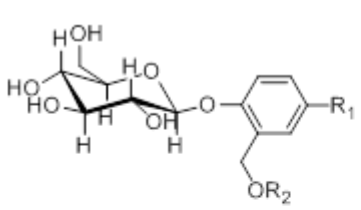
The study on inhibitory effect on human serum enzymes, namely glycine peptidase, alkaline phosphatase and esterase by phenolglycosides of the family Salicaceae: salicine, salirepin and their derivatives.

Вещества растительного происхождения представляют огромный интерес для исследования в связи с их разнообразной биологической активностью. Растения семейства Salicaceae широко используются в народной медицине для лечения описторхоза, паралича, болезни легких, оспы, экстракт коры ивы обладает противовоспалительным эффектом [1].

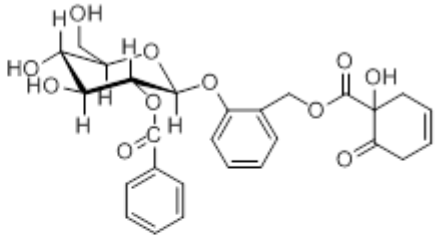
Фитохимические исследования показали наличие в растениях семейства Salicaceae следующих фенолгликозидов: салицина (1), циннамоат салицина (2), салирепина (3), салирепозида (4), 2-гидроксибензоат салирепина (5), 4-гидроксибензоат салирепина (6), 3,4-дигидроксициннамоат салирепина (7), дибензоил салирепина (8), тремулацин (9) (Рисунок 1) [2].

Данные соединения обладают широким спектром биологического действия. Салицин и его производные эффективны при лечении лихорадки и ревматических заболеваний. Салирепозид обладает противоопухолевой, противовирусной активностью и гельминтоцидным действием, также является ингибитором фосфодиэстеразы яда змеи [3]. С целью изучения фермент ингибирующей активности фенолгликозидов 1-9 было исследовано *in vitro* их влияние на активность ферментов сыворотки крови человека: глицинаминопептидазы, щелочной фосфатазы и эстеразы. Оценку ингибирующей способности

соединений проводили спектрофотометрическим методом. Изменение оптической плотности измеряли при 415 нм на микропланшетном ридере *iMark BIO-RAD.*



R_1=R_2=H, 1
R_1=H, R_2= циннамоил 2
R_1=OH, R_2=H 3
R_1=OH, R_2=бензоил 4
R_1=OH, R_2= 2-гидроксибензоил 5
R_1=OH, R_2= 4 -гидроксибензоил 6
R_1=OH, R_2= 3,4-дигидроксициннамоил 7
R_1=R_2=бензоил 8



9

Рис.1. Структуры исследованных соединений

Таблица 1. Концентрации соединений 1-9 в инкубационной смеси

№ п/п	Исследуемое соединение	Исходная концентрация, мМ	Концентрация в инкубируемом объеме (мМ)		
			Глицинамино-пептидаза	Щелочная фосфатаза	Эстераза
1	Салицин	1,75	0,21	0,073	0,092
2	Циннамоат салицина	1,20	0,144	0,051	0,063
3	Салирепин	1,66	0,199	0,070	0,087
4	Салирепозид	1,23	-	-	0,065
5	2-гидроксибензоат салирепина	1,18	0,142	0,050	0,062
6	4-гидроксибензоат салирепина	1,18	0,142	0,050	0,062
7	3,4-дигидроксициннамоат салирепина	1,08	0,137	0,048	0,057
8	Дибензоил салирепина	0,98	0,118	0,041	0,052
9	Тремулацин	0,95	0,114	0,040	0,050

Таблица 2. Значения $C_{50инг}$ гликозидов 1-9 для глицинаминопептидазы, щелочной фосфатазы и эстеразы (n=3)

№ п\п	Исследуемое соединение	$C_{50инг}$, мМ		
		Глицинамино-пептидаза	Щелочная фосфатаза	Эстераза
1	Салицин	0,312±0,011	0,532±0,063	0,735±0,044
2	Циннамоат салицина	0,289±0,014	0,191±0,009	0,092±0,004
3	Салирепин	0,252±0,014	0,274±0,018	0,296±0,009
4	Салирепозид	-	-	0,442±0,039
5	2-гидроксибензоат салирепина	0,186±0,011	0,191±0,017	0,203±0,006
6	4-гидроксибензоат салирепина	0,198±0,009	0,212±0,010	Н.о.
7	3,4-дигидроксициннамоат салирепина	Н.о.	0,065±0,001	0,242±0,066
8	Дибензоил салирепина	Н.о.	0,110±0,005	0,139±0,002
9	Тремулацин	0,150±0,009	0,395±0,043	0,078±0,001

Н.о. – не обнаружено

Исследуемые соединения 1-8 были синтетически получены по [4,5]. Тремулацин был выделен из коры осины (Populus tremula) по [6] . Измерение ферментативной активности сыворотки проводилось по известным методикам [7,8].

Для изучения ингибирующей активности гликозидов 1-9, для каждого гликозида была приготовлена инкубационная смесь, содержащая исследуемое соединение в концентрации, приведенной в таблице 1.

Пептидазная активность сыворотки составила 3,205 мкмоль/мин·л. Фосфатазная активность сыворотки 2,328 мкмоль/мин·л. Эстеразная активность сыворотки 1,083мкмоль/мл·мин.

Для оценки ингибирующей активности для каждого соединения 1-9 была определена концентрация в инкубируемой смеси, при которой активность фермента уменьшилась на 50 %. ($C_{50инг}$) по сравнению с контролем (без добавления тестируемого соединения). Результаты представлены в таблице 2.

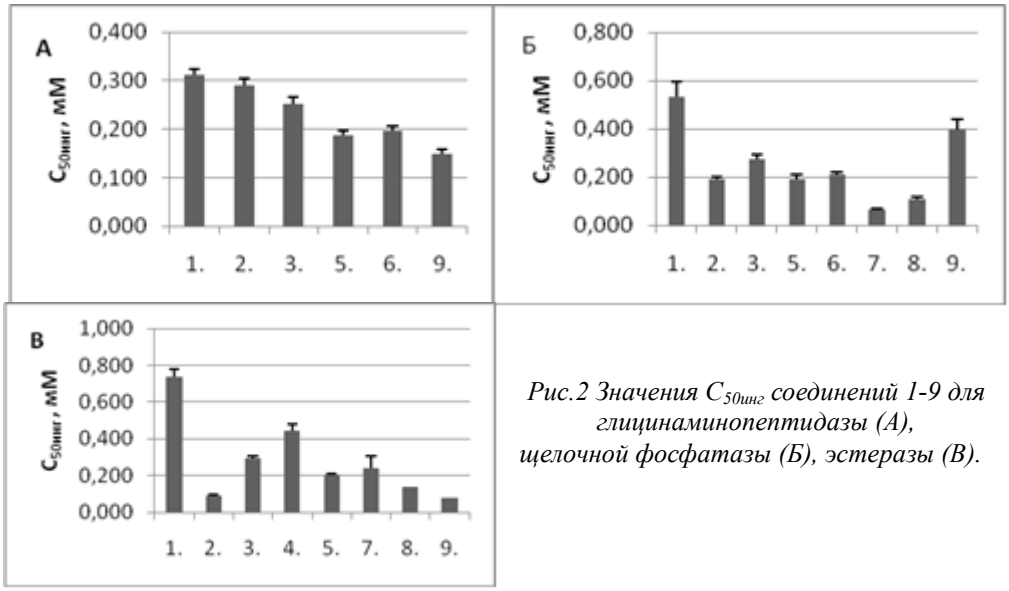


Рис.2 Значения $C_{50инг}$ соединений 1-9 для глицинаминопептидазы (А), щелочной фосфатазы (Б), эстеразы (В).

Все исследованные гликозиды обладают ингибирующим действием. Наиболее активными ингибиторами являются тремулацин (для эстеразы $C_{50инг}$=0,078 мМ, для глицинаминопептидазы $C_{50инг}$=0,150 мМ), циннамоат салицина (для эстеразы $C_{50инг}$=0,092 мМ), дибензоил салицина (для щелочной фосфатазы $C_{50инг}$=0,110 мМ, для эстеразы $C_{50инг}$=0,139 мМ) и 3,4-дигидроксициннамоат салирепина (для щелочной фосфатазы $C_{50инг}$= 0,065 мМ). Данные гликозиды имеют в своей структуре 2 или 3 бензольных кольца и гидроксильные группы в орто - или параположениях. Эффект ингибирования может быть объяснен способностью связываться гликозида с ферментом посредством образования водородных связей и π-π ароматических межплоскостных взаимодействий, вызывая изменение активности фермента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос.задания «Наука», проект № 2387.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams M. et al. Medicinal herbs for the treatment of rheumatic disorders // Journal of Ethnopharmacology. – 2009. – №121. – P.343–359

2. Boeckler G. A. et al. Phenolic glycosides of the Salicaceae // Phytochemistry. – 2011. – № 72. – P. 1497–1509

3. Ahma, V. U. et al. Phosphodiesterase-Inhibiting Glycosides from Symplocos racemosa //. Helv. Chim. Acta. – 2004. – V. 87. – P. 67 – 72.

4. Belyanin M.L. et al. First total chemical synthesis of natural acyl derivatives of some phenolglycosides of the family Salicaceae// Carbohydrate Research . – 2012. – № 363. – P. 66–72

5. Belyanin M.L. et al. Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin and arbutin //Carbohydrate Research

– 2014 (in press) doi:10.1016/carres

6. Zapesochnaya G.G. Phenolic compounds of Salix acutifolia bark //Chemistry of Natural Compounds. – 2002. – V. 38. – № 4. – P. 314 – 318.

7. Биссвангер Х. Практическая энзимология – М.: Бином Лаборатория знания, 2010. – 328с.

8. Соколовская Л.Г. Семейство биосенсорных анализаторов для оценки «эстеразного статуса» организма// Химическая и биологическая безопасность. – 2004. – № 1–2. – С. 21–31.

THE ANALYSIS OF STRUCTURAL FEATURES OF HUMIC ACIDS FRACTIONS AFTER MECHANOCHEMICAL MODIFICATIONS

[1]M.P. Mirzobekzoda, [2]E.V. Maltseva, [1]N.S. Shekhovtsova

Scientific Supervisor: Ph. D, E.V. Maltseva; associate professor N.S. Shekhovtsova

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050

[2]Institute of Petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Academichesky ave., 4, 634021

E-mail: maltseva2@gmail.com

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОСЛЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

М.П. Мирзобекзода[1], Е.В. Мальцева[2], Н.С. Шеховцова[1]

Научный руководитель: к.х.н. Е.В. Мальцева; доцент, к.х.н. Н.С. Шеховцова

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2]Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск проспект Академический, 4, 634021

E-mail: maltseva2@gmail.com

Впервые изучено влияние модифицирующего агента тиомочевины в процессе механоактивации на структурный состав и кислотно-основные свойства основных фракций гуминовых кислот – гиматомелановые и протогуминовые кислоты.

Humic substances take an essential role in environmental protection. With growing of world production, the amount of chemical substances, that are able to migrate through the atmosphere and hydrosphere, increase. Thus, protection function of the humic substances that irreversibly absorb a lot of man-induced toxicants with detoxification of soil pollutant, plants of living substances due to the variety of functional groups, becomes very important [1,2]. In the previous works was shown that mechanoactivation (MA) modifies the structure and properties of humic acids, increasing their detoxication ability [3, 4]. However, investigation of mechanoactivation influence on humic acids fractions, possessing unique physiological activity, represent huge interest.

Therefore, the main purpose of this work is an investigation of mechanoactivation influence on the acid-base properties of humic acids after their fractionation.

Humic (HA) and fulvic (FA) acids were extracted from transitional peat of the Tomsk region with decay

degree of 20%. Peat was treated at planetary activator mill AGO-2S with speed of drums 1820 revolution per minute. As modifying agents were used solid NaOH and thiourea. Investigation of modifying agents influence on composition and acid-base properties of separated humic acids (hymatomelanic HMA and proto-humic prHA) were performed by potentiometric titration, IR and ^{1}H MRS spectroscopy. Influence of modification on yield of fulvic acids and partial fractions of humic acids is presented in table 1.

Corresponding to this table, mechanoactivation in case of usual modification lead to the increase in yield of FA twice, and adding of modifying agent increases it for 3 times. The total yield of humic acids from mechanoactivated peat increases up to 4-7 times, and maximum yield was recorded for the sample, that was extracted from treated peat without reagents.

Table 1. Influence of mechanochemical modification on yield of humic acids

Sample	Content, %			
	FA	HMA	prHA	Total contain of humic acid
Initial reagent (1)	0,53	0,86	1,90	2,76
MA (2)	1,08	4,20	13,84	18,04
MA+NaOH (3)	1,41	4,60	10,35	14,95
MA+CS$(NH_2)_2$ (4)	1,46	3,52	7,95	11,47

Correspondingly to the published data, alcoholic fraction of HA and HMA characterized by saturation of carbon bonds and aliphatic fragments prevails over the aromatic components [5]. From Table 1 it is seen that hymatomelanic contains increases up to 4−5 times. Part of hymatomelanic acids is 30% from total HA contain, and it does not depend on the peat modification conditions. The most important affect modification has on yield of proto humic acids, whose structure has aromatic bounds. Especially, yield of proto-humic acids fraction increased up to 7 times in case of modification without reagents. This fraction has the most of interest for investigation of interaction with poly-aromatic substances.

Table 2. Differential coefficients of humic acids fractions by results of IR spectroscopy

Sample	D_{3400}/D_{1610}	D_{2920}/D_{1610}	D_{2860}/D_{1610}	D_{1720}/D_{1610}	D_{1270}/D_{1610}	D_{1040}/D_{1610}
HMA1	0,93	**0,79**	0,65	-	1,10	0,86
HMA2	1,10	0,79	-	-	1,02	0,79
HMA3	1,06	0,83	0,83	-	1,09	0,95
HMA4	0,93	0,76	0,61	-	0,96	0,80
prHA1	1,2	0,97	-	0,87	0,63	0,76
prHA2	1,18	0,94	-	0,87	0,7	0,72
prHA3	1,21	1	-	0,9	0,72	0,76
prHA4	1,19	1	-	0,9	0,67	0,63

Differential coefficients were calculated according to the IR spectroscopy results. This coefficient let us estimate structural changes in fractions of humic acids (Table 2).

Obtained data let us conclude that in structure of HMA part of functional groups (COOH, OH) is more than quantity of multiple bonds. However, relation of methyl groups and multiple bounds is lower than for proto-humic acids. Influence of modification is more appreciable for samples HMA3, prHA3 and for prHA4 only decreasing part of carbohydrate contain.

Table 3. Contain of functional groups in fractions of humic acids after modification

Sample	HA	HMA	prHA
Initial (1)	26,6	16,2	25,0
MA (2)	10,0	9,0	8,0
MA+NaOH (3)	10,2	11,8	11,4
MA+CS$(NH_2)_2$ (4)	13,4	14,2	15,0

Samples of humic acids and their fractions were titrated in order to estimate the amount of oxygen-containing poly-functional groups (Table 3).

For initial substance, oxygen-containing groups are concentrates at proto-humic acids. However, after modification we can see decrease of functional groups contain for all fractions and total sample of HA up to 2−3 times. This increase has an extremum (MA2), then contains of functional groups increase up to 30% from the initial one for all substances, that were obtained within the modifications with thiourea.

Thus, it was shown that modification let us to increase the yield of humic acid up to 4−7 times and their fraction – up to 4−5 times. Contain of HMA is 30% from total HA contain, and in result of modification part of HMA is almost constant. IR spectroscopy was performed to characterization of humic acids fractions bonds saturation.

Also, it was shown that modification decrease the amount of acid groups in HA, thus the tendency remains separately for fractions of HMA and prHA.

BIBLIOGRAPHY

1. Piccolo A., G Celano, C. De Simone. Interaction of atrazine with humic substances of different organic and their hydrolyzed products // Sci. total Environ. – 1992. – 117/118/ – P. 403–412.
2. Zalov E.A. Environmental chemistry: tutorial. – Irkutsk, Irkutsk State University, 2006. – 176 p.
3. Maltseva E.V., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. et al. Association constant of modified humic acids with triazoles-cyproconazole and tebuconazole series of biocides // Journal of Physical Chemistry. – 2011. – T. 85. – № 9. – P. 1676–1679.
4. Maltseva E.V., Filatov D.A., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. Role of humic acids of peat in detoxication of tebuconazole// Solid fuel chemistry. – 2011. – № 1. – P. 65–69
5. Orlov D.S. Humic acids of soil and common humification theory, – Moscow, Moscow State University, 1990. – 325 p.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ КАК ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

М.А. Морозов[1], А.С. Акимов[2]

Научный руководитель: ст.науч.сотр., канд.хим.наук Т.А. Федущак[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2]Институт химии нефти СО РАН, Россия, г.Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: fr0stm4n@mail.ru

NANOSIZED METAL POWDERS AS DEMULSIFIERS OF OIL-WATER EMULSIONS

M.A .Morozov[1], A.S. Akimov[2],

Supervisor: Senior Researcher, Ph.D. T.A. Feduschak

[1]National research Tomsk state university, Russia, Tomsk, Lenin str. 36, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Academic av. 4, 634021

E-mail: fr0stm4n@mail.ru

The ability of electroexplosive metal nanopowders and their derivatives to affect at the stability of hydrophobic emulsions was discovered for first time . Nanoreagent was revealed and its efficiency is not only exceeds foreign nonionic demulsifiers, but also have the unique ability to be easily separated and maintains its effectiveness with repeating use. The mechanisms of the process were discussed.

Традиционные подходы, связанные с регулированием агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем, предполагают преимущественным образом использование ионогенных и

неионогенных поверхностно-активных веществ «ПАВ», которые, благодаря дифильной структуре, распределяются на межфазных границах и вызывают, в зависимости от значения критерия гидрофильно-липофильного баланса, либо их упрочнение, либо дестабилизацию. Известно, что высокой стабилизирующей способностью обладают и тонко измельченные порошки микронных размеров, не обладающие поверхностной активностью, например, мел, глина, сажа, гипс и др. В результате адгезионного взаимодействия частицы порошка собираются на межфазной поверхности, образуя прочную пространственную коагуляционную структуру, препятствующую коалесценции капель дисперсной фазы. Не менее значим для теории и практики процесс дестабилизация эмульсий. Особенно крупномасштабной задачей является разрушение нефтяных эмульсий. Высокая устойчивость такого рода дисперсных систем обусловлена присутствием в нефти малорастворимых в воде высокомолекулярных ПАВ – асфальтенов, порфиринов и др., которые образуют развитый адсорбционный слой и создают структурно-механический барьер на поверхности капель воды. Для их разрушения преимущественным образом применяют неионогенные вещества, синтезированные на основе окисей этилена и пропилена как отечественного «Дипроксамин 157-65, Проксанол 305-65, СНПХ-44 и др.», так и импортного производства – Дисолван 4411, Сепарол WF-41 «ФРГ», Оксайд-А «США» и др. Использование в этой области твердофазных нанореагентов размерного диапазона 10 – 100 нм в литературе не отражено.

Целью данной работы являлось исследование влияния нанопорошков металлов и их производных, полученных методом электрического взрыва проводника и газофазного синтеза, на деэмульсацию водонефтяных дисперсных систем.

В работе были использованы газофазные «ГФ» нанопорошки «НП» Cu, Fe в пироуглеродной оболочке, электровзрывные «ЭВ» НП Ni, Al, AlN «получен электрическим взрывом Al-проволоки в атмосфере азота»; наноразмерный псевдобемит «получен гидролизом нанодисперсии ЭВ AlN водой и термообработкой конечных оксидно-гидроксидных фаз»; газообразный и водный аммиак «как реагенты сравнения». Водонефтяные эмульсии «ВНЭ; 30:70» готовили механическим диспергированием «12000 об/мин» нефти Герасимовского месторождения «скважины №19-18; плотность 864 кг/м^3; интервал перфорации 2878-2893 м; содержание, %: смолы 5.1; асфальтены 2,2; парафины 5,1» и дистиллированной воды. Смачиваемость НП оценивали методом капиллярного впитывания. Дестабилизирующую способность нанореагентов оценивали по степени полноты выделения водной фазы. На «рис. 1» приведен снимок ВНЭ, полученной механическим смешиванием двух фаз. Размер глобул воды лежит в диапазоне 10-70 мкм и согласуется с размером дисперсной фазы, образующейся в процессе смешивания с нефтяным флюидом в реальных условиях.

Как следует из рис.2, НП Fe(C) агломерирован, но размер его отдельных частиц не превышает 10 нм. Сплошность внешней пироуглеродной оболочки обуславливает сродство к нефтяной фазе. Размер частиц электровзрывного НП нитрида Al не превышает 70 нм «рис.3». Согласно данным табл.1, НП Fe(C), а также НП Cu, Al, Ni не оказывают влияния на устойчивость нефтяной дисперсной системы для условий ее выдерживании при температуре 60 °C в течение 6 часов. При прочих равных условиях лишь нанопорошок AlN демонстрирует высокую дестабилизирующую способность относительно ВНЭ, по эффективности превышающую уровень одного из лучших импортных деэмульгаторов – Диссолван-4411. В его присутствии полнота отделения водной фазы «как критерия нарушения агрегативной устойчивости системы» уже через 1 час при температуре 60 ^{o}C составила 100 % «остаточное содержание воды в нефти менее 0,1 %» и 96 % соответственно «табл.1». Хорошо известно, что для органических неионогенных и

ионогенных ПАВ возможен вариант только однократного их использования. Тем более значим результат, полученный в данной работе для НП- деэмульгатора. Было обнаружено, что, после первого цикла расслаивания эмульсии на нефтяную и водную фазы, на дне реакционного сосуда обнаруживается в виде осадка НП AlN.

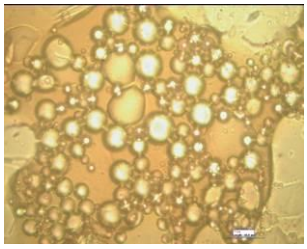


Рис.1. Водонефтяная эмульсия

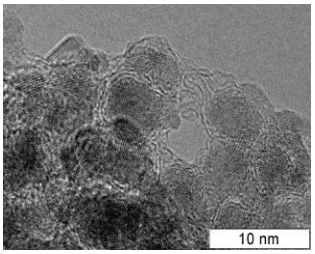


Рис.2. Электронная микрофотография НП Fe(C)

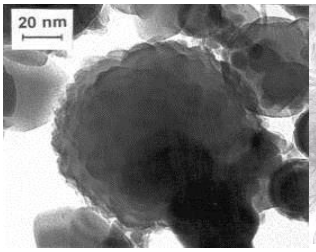


Рис.3. НП ЭВ AlN

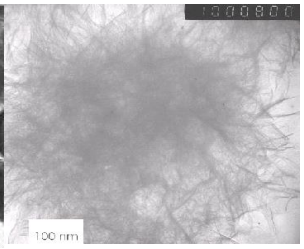


Рис.4. Микрофотография γ-AlOOH

Последующее его отделение и ультразвуковое диспергирование, обеспечивает возможность последующего многократного использования при сохранении уровня активности НП. Причина деэмульгирующей способности НП может заключаться в специфичности свойств поверхности НП AlN. На основании полученных результатов нами был предложен гипотетический механизм разрушения водонефтяной эмульсии в присутствии электровзрывного НП AlN «рис.5», который учитывает свойство самоорганизации AlN, в результате чего наноразмерные частицы AlN «которые характеризуются мозаичной смачиваемостью», образуют трехмерные цепочки в дисперсионной среде; цепочки встраиваются как «гидрофильные мостики» между глобулами воды; нарушается сплошность бронирующего слоя глобул воды, и как следствие – флокуляция, а в дальнейшем – коалесценция, приводящая к выделению воды в отдельную фазу и вытеснению нефти из эмульсии.

Таблица 1. Смачиваемость нанопорошков и их деэмульгирующая способность

Нанопорошок	Площадь удельной поверхности, $м^2/г$	Капиллярное впитывание		Объем выделившейся воды, %
		Высота поднятия воды, *h*, см	Высота поднятия гексана, *h*, см	
AlN	20	6,0	5,4	100
AlOOH	360,8	7,8	1,5	85
Fe(C)	23,0	0,3	9,0	0
ЭВ Al	17,5	3,5	0,3	3
ГФ Ni	25,6	2,3	0,5	0
ГФ Al_2O_3	150,6	6,4	1,1	7
ЭВ Al_2O_3	210,3	4,3	1,0	5
Углерод «Сибунит»	510,9	0,8	10,0	0
Диссолван-4411	–	–	–	96

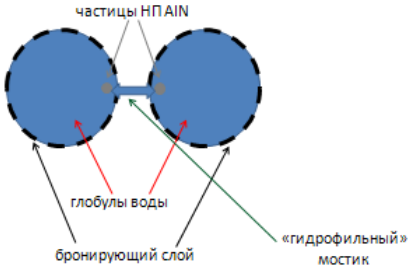


Рис.5. Схема дестабилизации ВНЭ в присутствии ЭВ НП AlN

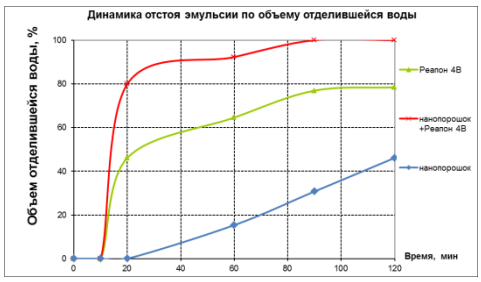


Рис.6. Деэмульсация природной нефтяной эмульсии

Эксперименты, выполненные на природных ВНЭ «Уфа, НИПИнефть; t=60^{o}C, концентрация деэмульгатора Реапона-4В 60 г/т, концентрация нанопорошка 0,2% или 50 мг; обводненность ВНЭ 26%» выявили следующие тенденции. Собственно НП AlN без добавления деэмульгатора за 2 часа приводит к частичному отделению воды из эмульсии. Остаточная обводненность составляет 16%. Для сравнения – штатный деэмульгатор Реапон 4В приводит к отделению 79% воды, с максимальной скоростью в первые 20 минут. Совместное использование нанопорошка и деэмульгатора позволяет достичь полного отделения воды из ВНЭ через 90 минут после их добавления. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о целесообразности продолжения экспериментального научного поиска в новой области теоретических и прикладных исследований – разрушение нефтяных эмульсий с использованием нанореагентов многократного использования, с последующей ориентацией на доступные природные нанодисперсные системы, которые обладают мозаичной смачиваемостью.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ As^{3+}

А.Ю. Мосолков, Е.В. Плотников, Д.В. Мартемьянов

Научный руководитель: доцент каф. ОХТ ИПР, к.т.н. И.В. Фролова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ornitolog99@gmail.com

USE OF NATURAL MINERALS FOR THE PURIFICATION OF WATER MEDIUMS FROM AS^{3+}

A.Yu. Mosolkov, E.V. Plotnikov, D.V. Martemyanov

Scientific Supervisor: associate Professor of Chemical Engineering

Department of Institute of Natural Resources, Ph.D, I.V. Frolova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ornitolog99@gmail.com

In this work we present comparative characteristics of different natural minerals and technique of its definition. The aim of the work is definition of physical and chemical properties, including sorption properties of natural minerals extraction As3+ of water, with further analysis of these results.

Введение Во многих регионах мира существует проблема загрязнения природных вод мышьяком [1-3]. Для решения данной проблемы, создаются различные виды сорбционных материалов, обладающих разными сорбционными свойствами [4-7]. Недостатком создаваемых сорбентов, как правило, является их высокая стоимость. Поэтому актуальной является задача исследования свойств и применение более дешёвых природных минералов, обладающих способностью к извлечению As^{3+} из водных сред [8]. Но на сегодня, данное направление остаётся недостаточно исследованным. Среди известных природных минералов, обладающих сорбционными свойствами, были взяты на исследования: гематит, глауконит, ильменит, перлит, бентонит и пирит. В многотоннажных технологических процессах, где применение

дорогостоящих синтетических сорбентов не выгодно, большое значение приобретает использование этих природных минералов в связи с их дешевизной.

Настоящая работа посвящена определению сравнительных структурных и сорбционных характеристик, при извлечении из водных сред ионов мышьяка As^{3+}, представленными природными минералами.

В данной работе были исследованы образцы природных минералов: гематит, глауконит, ильменит, бентонит, перлит и пирит. В экспериментах применялись образцы минералов с фракциями менее 0,1 мм. Для оценки структурных характеристик сорбционных материалов использовали метод тепловой десорбции азота. По данным измерения оценивали площадь удельной поверхности (Syд) и значения удельного объема пор (Р) образцов с использованием анализатора «СОРБТОМЕТР М».

С использованием данных образцов были проведены процессы осадительной сорбции из растворов содержащих ионы мышьяка As^{3+}. Модельный раствор готовился из государственного стандартного образца (ГСО) мышьяка As (III), на дистиллированной воде, с концентрацией С = 5 мг/дм^3. Навеску каждого минерала брали 0,2 г и помещали в 20 см^3 модельного раствора. Процесс осадительной сорбции проводился на магнитной мешалке в течении 150 минут, с дальнейшим отделением фильтрата на бумажном фильтре «синяя лента». Данная методика эксперимента описана в [9].

В табл. 1 представлены некоторые физико-химические параметры природных минералов: химический состав, удельная поверхность и удельный объём пор.

Таблица 1. Химический состав и структурные характеристики минералов

Минерал	$S_{уд}$, м^2/г	Р, см^3/г	Химический состав
Гематит	10,6	0,005	Fe_2O_3
Глауконит	30,7	0,013	$(K, H_2O)\ (Fe^{3+},Al, Fe^{2+},Mg)_2\ [Si_3AlO_{10}](OH)_2 \times nH_2O$
Ильменит	1	0	$FeTiO_3$
Перлит	1,6	0,001	SiO2, H2O
Бентонит	65,09	0,028	Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, CaO, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, P_2O_5 MgO, S
Пирит	0,62	0	FeS_2

Как видно из таблицы, практически все представленные сорбционные материалы, кроме бентонита, имеют малый объем пор и относительно невысокую удельную поверхность. Исходя из этого, можно предположить, что при очистке воды с использованием природных минералов не будут сказываться внутридиффузионные процессы, что может положительно влиять на скорости достижения сорбционного равновесия. В тоже время низкое значение удельной поверхности, может сказаться на величине максимальной сорбционной емкости.

Таблица 2. Сравнение сорбционных характеристик различных природных минералов при извлечении ионов мышьяка As^{3+} из водных растворов

Наименование сорбента	Время сорбции, мин.	Концентрация Fe (III) в растворе до сорбции, мг/дм^3	Концентрация Fe (III) в растворе после сорбции, мг/дм^3	Степень сорбции, %
Гематит	150	5	1,19	76,2
Глауконит	150	5	3,52	29,6
Ильменит	150	5	0,235	95,3
Пирит	150	5	3,2	36
Перлит	150	5	4,54	9,2
Бентонит	150	5	4,02	19,06

В работе определена эффективность сорбции различных природных минералов, при извлечении ионов As^{3+} из водных растворов. В табл. 2. представлены сорбционные свойства рассматриваемых минералов.

Как видно из табл. 2 наилучшими сорбционными свойствами при извлечении As^{3+} из водных растворов обладает минерал ильменит. Также хорошую сорбционную способность показал минерал гематит.

Выводы По итогам проведённых исследований, получены сравнительные сорбционные характеристики природных минералов: гематит, глауконит, ильменит, перлит, бентонит и пирит, при извлечении ионов As^{3+} из водных растворов. Определены структурные характеристики исследуемых минералов: удельная поверхность и удельный объём пор. Из представленных минералов, наиболее хорошими сорбционными свойствами обладают образцы ильменита и гематита.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых № МК-4042.2014.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экология: учебник / под редакцией Г. В. Тягунова, Ю.Г. Ярошенко. - М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – С. 300.
2. Родионов А. И. Техника защиты окружающей среды: учебник для вузов / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, Н. С. Торочешников. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1989. – С. 512.
3. Путилина В. С. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и подземных водах // Трансформация, адсорбция / десорбция, миграция: Аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2011. – С. 249.
4. Ропот В. М., Кердиваренко М.А., Тарасевич Ю.И., Юрасова В.А. Природные сорбенты и их роль в решении проблемы охраны окружающей среды // Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблемы охраны природы: Труды межд. конф. – Кишинев: Штиинца, 1986. – С. 17–24.
5. Серова В.А. Коган В.И. Способы очистки сточных вод и технологических растворов от мышьяка // М. Цветинформация, 1977. – С. 32.
6. Марченко Л. А. Синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов металлов и их систем. [Текст] / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковикова, О.В. Новоселецкая, Н.Н. Полуляхова // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Ростов-на Дону, 2005. – Приложение к № 1. С. 54–63.
7. Мосолков А. Ю., Мартемьянов Д. В., Мухортов Д. Н. Модифицирование пористого перлита гидроксидом железа, с целью придания ему сорбционных свойств, для извлечения ионов мышьяка из водных сред // Современные техника и технологии: Тезисы докладов XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных (СТТ-2013), (г. Томск). – 2013. В 3 т. Т. 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 104–105.
8. Мартемьянов Д. В., Галанов А. И., Юрмазова Т. А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{2+} из водных сред // Фундаментальные исследования № 8 (часть 3), 2013. – С. 666–670.
9. Жантуаров С. Р., Умирзаков А. Г., Мартемьянов Д. В. Определение сорбционных характеристик природных цеолитов различных месторождений, по извлечению ионов железа из водных сред // Перспективы развития фундаментальных наук: Тезисы докладов X Международной конференции студентов и молодых учёных. - Россия, Томск, 23–26 апреля 2013. – С. 312–314.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИАМИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ

Д.Е. Мурашкин, Р.А. Терентьев
Научные руководители: профессор, д.х.н. В.К. Чеботарёв, к.х.н. А.Е. Пасека
Алтайский государственный университет,
Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, 656049
E-mail: den_murashkin@mail.ru

THEORETICAL BASIS OF POSSIBILITIES AND USING OF POTASSIUM DIAMILDITHIOPHOSPHATE IN POTENTIOMETRIC TITRATION OF PALLADIUM IONS

D.E. Murashkin, R.A. Terentjev
Scientific Supervisors: Prof., Dr. C. S. V.K. Chebotarev, PhD in chemistry A.E. Paseka
Altai State University, Russia, Barnaul, pr Lenina, 61, 656049
E-mail: den_murashkin@mail.ru

Using proceeding degrees of individual reactions and two component mixtures theoretically proved the possibility of the using of potassium diamildithiophosphate in potentiometric titrantion of palladium ions. The choice of indicator electrodes have been predicted and confirmed. Optimal conditions of palladium ions titration have been determined.

Диамилдитиофосфат калия (ДАМДТФК) – реагент, одновременно содержащий электронно-донорные атомы серы в тионной и тиольной формах и используемый в аналитической химии для определения некоторых ионов металлов. По гипотезе аналогий Кузнецова реагенты этого класса образуют достаточно прочные, малорастворимые, внутрикомплексные соединения с сульфидобразующими ионами металлов, подобно неорганическим сульфидам [1].

Теоретическое обоснование и прогноз возможности использования ДАМДТФК в титровании сульфидобразующих ионов металлов основывается на значениях степеней протекания реакций определяемых ионов с исследуемым реагентом, которые рассчитывают по уравнениям, предложенным В.К. Чеботарёвым [2]. Значение степени протекания индивидуальной реакции ионов палладия (II) с ДАМДТФК составило 100 %, что теоретически обосновывает возможность их количественного определения исследуемым реагентом, так как полученное значение больше порогового, составляющего 99,80 %.

Теоретическое обоснование возможности использования ДАМДТФК в титриметрии двух- и многокомпонентных смесей веществ проводят по значению степени протекания реакции определяемого сульфидобразующего иона в двухкомпонентной смеси (СП´) с реагентом. Если значения СП´ больше 99,40 %, то титрования таких двухкомпонентных систем сульфидобразующих ионов диамилдитиофосфатом калия возможны. Так по прогнозу возможно титрование девяти двухкомпонентных систем, содержащих ионы Pd^{2+}: Hg^{2+} - Pd^{2+}, Ag^{+} - Pd^{2+}, Hg_2^{2+} - Pd^{2+}, Pd^{2+} - Bi^{3+}, Pd^{2+} - Pb^{2+}, Pd^{2+} - Se(IV), Pd^{2+} - Te(IV), Pd^{2+} - Sb^{3+}, Pd^{2+} - In^{3+} с двумя скачками потенциала. Для определения возможности титрования смесей из трёх- и более ионов надо, чтобы степени протекания аналитической

реакции второго компонента в двухкомпонентной смеси с третьим, третьего с четвёртым и далее были более 99,40 %. Так возможны титрования трёхкомпонентных смесей: Hg^{2+} - Pd^{2+} - Pb^{2+}, Hg^{2+} - Pd^{2+} - Bi^{3+} с тремя скачками потенциала.

В потенциометрических титрованиях важно правильно выбрать индикаторные электроды. Исходя из типа протекающей аналитической реакции и природы ионов, присутствующих в растворе и принимающих участие в реакции, можно спрогнозировать выбор индикаторного электрода. При использовании в потенциометрических титрованиях реакций осаждения - комплексообразования индикаторными электродами могут быть электроды из металлов, например Hg, Ag, Pd, ионоселективные на соответствующие ионы металлов и анионы реагента – титранта, платиновый окислительно-восстановительный электрод. Наилучшими индикаторными электродами должны быть электроды, ионы материала которых образуют наиболее прочные соединения с используемыми реагентами. Такие ионы и электроды образуют различные электрохимические системы. На электродах протекают индикаторные электрохимические реакции, и их потенциалы определяются соответствующими уравнениями.

Так при титровании ионов Pd^{2+} реагентом (A^-) с индикаторным электродом из Pd до начала титрования и до точки эквивалентности (т.э.) возникает электрохимическая система электрода I рода – Pd^{2+}/Pd. В процессе титрования образуются наиболее прочные соединения с ионами материала электрода PdA_2. На электроде протекает реакция: $Pd^{2+} + 2\,e \leftrightarrow Pd$. Потенциал электрода для ионов, одноимённых с материалом электрода рассчитывают по уравнению: $E_{Pd^{2+}/Pd} = E^\circ_{Pd^{2+}/Pd} + \lg a_{Pd^{2+}}$ [2, 3]. За т.э. в растворе избыток ионов титранта (A^-) и возникает электрохимическая система электрода II рода: A^-, PdA_2, Pd^{2+}/Pd [4]. На электроде протекает следующая электрохимическая реакция: $PdA_2 + 2\,e \leftrightarrow Pd\downarrow + 2\,A$. Потенциал рассчитывают по уравнению: $E_{A^-,PdA_2,Pd^{2+}/Pd} = E^\circ_{Pd^{2+}/Pd} + {}^{0,059}\!/_{2} \cdot \lg ИП_{PdA_2} - {}^{0,059}\!/_{2} \lg a_{A^-}$ [2–4]. Скачок потенциала происходит вследствие смены электродных электрохимических реакций. Величина скачка потенциала зависит от ионного произведения (ИП) малорастворимого внутрикомплексного соединения реагента с ионами материала электрода. Чем меньше ИП малорастворимого внутрикомплексного соединения реагента с ионами материала электрода, тем больше величина скачка потенциала. При смене систем электродов происходят наибольшие скачки потенциалов.

При титровании «чужих» ионов относительно материала электрода до начала титрования электрод из Ag действует как электрод I рода − Ag^+/Ag. С момента начала титрования и до т.э. как электрод III рода − Me^{n+}, MeA_n, AgA, Ag^+/Ag, на нём протекает электродная реакция, обеспечивающая переход менее растворимого (более прочного) соединения в более растворимое (менее прочное): $Me^{n+} + ne + nAgA \leftrightarrow MeA_n + nAg$, потенциал рассчитывают по уравнению: $E_{Me^{n+},MeA_n,AgA,Ag^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg ИП_{AgA} - \frac{0{,}059}{n} \lg ИП_{MeA_n} + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$ [2, 4]. За т.э. возникает электрохимическая система A^-, AgA, Ag^+/Ag – электрод II рода. Скачок потенциала так же происходит вследствие смены систем электродов. Величина скачка потенциала зависит от ИП малорастворимого внутрикомплексного соединения реагента с определяемыми ионами − MeA_n. Чем меньше $ИП_{MeA_n}$, тем больше величина скачка потенциала. Смена электродных электрохимических реакций при титровании «чужих» ионов относительно материала электрода происходит только при определении наиболее реакционноспособных ионов ряда

последовательности. Определение ионов Pd^{2+} на индикаторном электроде из Ag проводить нельзя, так как, являясь более сильным окислителем, палладий будет восстанавливаться на поверхности этого электрода.

Производные дитиофосфорной кислоты являются восстановителями, поэтому при титровании ионов элементов с переменной степенью окисления, проявляющих в процессе титрования свойства окислителя, возможно, использовать платиновый окислительно-восстановительный электрод. Так как между ионами таких элементов и реагентом протекает окислительно-восстановительная реакция. До т.э. потенциал системы определяется соотношением окисленной и восстановленной форм титруемого иона элемента. После т.э. потенциал системы определяется соотношением окисленной и восстановленной форм регента – титранта. Т.е. в процессе титрования происходит смена потенциалопределяющих систем, что и вызывает скачок потенциала. При титровании ионов элементов с постоянной степенью окисления производными дитиофосфорной кислоты можно также использовать платиновый окислительно-восстановительный электрод. Так как производные дитиофосфорной кислоты, являющиеся восстановителями, всегда содержат окисленную форму, концентрация которой в процессе титрования увеличивается, и в конечной точке титрования возникает окислительно-восстановительная система: $(RO)_2PSS$ – $SSP(OR)_2$ / $2(RO)_2PSS^-$ (дисульфид – окисленная форма реагента, анион реагента – восстановленная форма), т.е. редокс-система. Вследствие этого происходит скачок потенциалов, поэтому платиновый электрод можно использовать при титровании любых ионов [4, 5].

Для проверки правильности прогноза проведены потенциометрические титрования ионов Pd^{2+} ДАМДТФК в ячейке с индикаторными электродами из Pd, Pt, Au, W, Mo, стеклографита. Наибольшая величина скачка потенциала (231 мВ) наблюдалась на электроде из Pd, поэтому его выбрали в качестве индикаторного электрода. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный элктрод. Определены оптимальные условия потенциометрического определения ионов Pd^{2+} с относительной погрешностью до 1,00 %. Оптимальный интервал pH составляет 1,0–4,4, оптимальный интервал определяемых концентраций ионов Pd^{2+} составляет 18,0–355 мкг/мл. Титрования двухкомпонентных систем: Pd^{2+} - Bi^{3+}, Pd^{2+} - Pb^{2+}, Pd^{2+} - Cd^{2+} с двумя скачками потенциала подтверждены на практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.И. Основы действия органических реагентов, применяемых в неорганическом анализе // Журнал аналитической химии. - 1947. - Т. 2. - № 2. - С. 67–84.

2. Чеботарёв В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: Монография. - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 1999. - 114 с.

Основы аналитической химии. Кн.2. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высшая школа, 1999. - 494 с.

3. Чеботарев В.К., Пасека А.Е., Терентьев Р.А. Прогнозирование выбора индикаторных электродов в потенциометрических титрованиях// Известия АлтГУ. - 2010. - № 3/2. - С. 178-183.

4. Использование дидецилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов Fe^{3+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}/ А.Е.Пасека, В.К.Чеботарёв, Е.Г.Ильина и др.// Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2010. - №12. - С. 24–27.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ВОЛОКНИСТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Нгуен Ван Тхань, Д.А. Русаков

Научный руководитель: доцент, к.х. н. А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nguyenvanthanh2503@gmail.com

POLYMER COMPOSITE WITH FIBROUS FILLER BASIC ON DICYCLOPENTADIENE

Nguyen Van Thanh, D.A. Rusakov

Scientific Supervisor: Docent, Dr. A.A. Lyapkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nguyenvanthanh2503@gmail.com

Polymer composites has become a current trend for research new material. Polydicyclopentadiene (pDCPD) is a cross-linked polymer of high physical toughness, formed by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of dicyclopentadiene with Grubb's catalyst. Fiber-reinforced polymer basic on pDCPD give composite with high mechanical properties. In experiment was used composite manufacturing method–vacuum infusion resin.

Высокой уровень научно-технического прогресса требует новых материалов, которые должны обладать высокой механической прочностью, стойкостью к химическому и термическому воздействию и совмещать в себе все эти свойства. Одна из основных тенденций в разработке новых полимерных материалов заключается в создание композиционных материалов.

Композиционные материалы, имеющие полимерную непрерывную фазу, являющуюся матрицей или связующим, и одну или несколько дисперсных фаз (наполнители), называются полимерными композитами [1]. В полимерных композициях с волокнистыми наполнителями используются разные виды волокон с разными прочностными характеристиками – стеклянных, углеродных, полиэфирных и ряд других. В настоящее время, на рынке существуют различные армированные пластики, созданные на основе эпоксидных, полиэфирных, фенолформальдегидных связующих.

Обшей и важной почти для всех видов волокнистых материалов характеристикой является дисперсии прочности и длины волокон в пучке, обусловленная технологией их формирования и получения. Основным методом оценки их физико-механических свойств может служить определенные модуля упругости на растяжение так называемого микропластика, т.е. пучка волокон, пропитанных полимерной матрицей, отвержденной по заданному режиму. Этот метод получил сегодня широкое распространение и у нас, и за рубежом [2].

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – термореактивный полимер с высокими физико-механическими показателями, химической и термической стойкостью, полученный метатезисной полимеризациией с раскрытием цикла (ROMP-полимеризация) дициклопентадиена (ДЦПД) на основе катализатора Ховейды-Граббса второго поколения. Полимеризация ДЦПД проходит в два этапа – на первом этапе образуется линейный полимер с раскрытием двойной связи одного из колец; на втором этапе происходят поперечные сшивки за счет раскрытия второго кольца, с образованием сетчатого полимера (Рис. 1) [3].

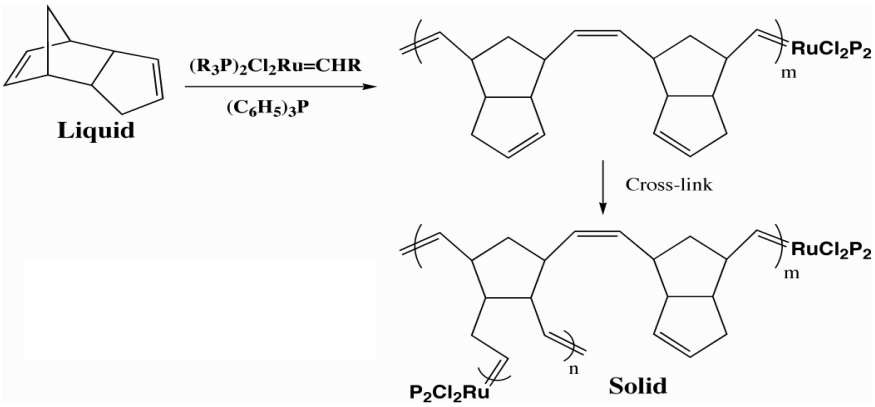


Рис. 1. Метатезисная полимеризация ДЦПД на основе катализатора Граббса

В качестве катализатора Ховейды-Граббса второго поколения использовался катализатор метатезисной полимеризации, представляющий собой (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(о-N,N-диметиламино-метилфенилметилен)- рутений, который разработан компанией НИОСТ в городе Томске. Этот катализатор способен контролировать процессом полимеризации и также стабилен при хранении, устойчив при контакте с кислородом и влагой воздуха. Используемый катализатор позволяет получать полидициклопентадиен при мольном соотношение мономер: катализатор от 75000:1 до 100000:1 [4].



Рис. 2. Стеклопластик на основе полидициклопентадиена

Данная работа посвящена получению армированных материалов на основе ПДЦПД методом вакуумной инфузии. Сущность метода вакуумной инфузии заключается в том, что за счёт разницы давления мономер, смешанный с катализатором, подаётся в форму, где он пропитывает армирующий материал. После чего форма нагревается до температуры начала полимеризации (+90◦С) и выдерживается некоторое время (около полутора часа), для полной полимеризации мономера.

В данной работе, в качестве армирующего материала использовалась стеклоткань – которая является наиболее распространенными материалами для получения композитов, обладающий уникальным сочетанием характеристик: высокая прочность на изгиб, растяжение и сжатие, термостойкость, негорючесть, низкой гигроскопичность, стойкость к химическому воздействию и высокие диэлектрические свойства [5]. Выпускаемая на рынка основная часть стеклянных волокон изготавливается из без щелочного алюмоборосиликатного стекла состава «Е» и из магний-алюмосиликатного стекла «S», отличающегося более высоким модулем упругости и прочностью [2].

Ниже (Таблица 1) представлены механические свойства армированных материалов на основе ПДЦПД, а так же основные представители композитный материалов на основе стекловолокна с различными полимериными матрицами. [6].

Таблица 1. Модуль упругости на растяжение стеклопластиков на основе различных смол

Свойство	Образцы ПДЦД армированные стеклотканью	Значение показателя для стеклопластиков на основе различных смол		
		Полиэфирная	Эпоксидная	Фенолформальдегидная
Модуль упругости на растяжение, МПа	14000÷15000	11000÷25000	22000÷32000	18000÷25000

В результате работы можно сделать вывод о возможности использования мономера ДЦПД в качестве полимерной основы для получения армированных пластиков. ДЦПД в качестве основы дает термическую и химическую устойчивость композиту, а армирование стеклотканью значительно повышают его физико-механические характеристики. Относительно невысокий модуль упругости может быть связан с неполной пропиткой мономером стеклоткани или не полностью прошедшей полимеризацией. Однако, использование ДЦПД в качестве основы для композитных материалов открывает новые перспективы для этого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебной пособие –М.Л. Кербер, В.М. Виноградов; под ред. А.А. Берлина, СПБ: Профессия, 2008. –560 с.

2. Э. С. Зеленский, А. М. Куперман, Ю. А. Горбатина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.А. Берлин, Армированные пластики – современные конструкционные материалы. УДК 620.1: 691.175.3, 2001.

3. Robert H. Grubbs, Olefin metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials, Nobel lecture, 8-2005.

4. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения: пат. 2409420 Рос. Федерация. №2009131789/04; заявл. 21.08.2009; опубл.20.01.2011.

5. Производство стеклянных волокон и тканей, Ходаковского М.Д. Под ред. М.:«Химия», 1973. –312 с.

6. Fiber-reinforced composite, Third edition, P.K. Mallick, 2007 – 616 page.

ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Н.М. Хиеу, Д.Н. Тхонг
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Коробочкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kqhak@yandex.ru

CHARACTERISTICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF ORGANIC MATERIAL IN THE PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM RICE HUSK

N.M. Hieu, D.N. Thong
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Korobochkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kqhak@yandex.ru

In this work investigated process of thermal decomposition organic substances in production of activated carbon from rice husk in VietNam to determine the optimum temperature combustion of rice husk to get active carbon with high activity.

Во Вьетнаме рис является главной культурой из всех сельхозпродуктов, его посевы занимают огромные площади по всей стране. В 2011 году по данным [1] продуктивность риса во Вьетнаме составила 42 миллиона тонн и продолжается увеличиваться в ближайшее время. При переработке риса для экспорта и для внутреннего использования выбрасывают огромное количество шелухи, обычно эти отходы выбрасывают в канализацию и проводит к загрязнению окружающей среды, поэтому поиск пути утилизации этих выбросов является актуальной проблемой.

В настоящее время существует несколько способов переработки рисовой шелухи: использование рисовой шелухи в производстве топливных брикетов, в шинной и в цементной промышленности и др. Но эти способы переработки не дают большую экономическую эффективность, так как в производстве топливных элементов не утилизируют значительное количество диоксида кремня, который входит в составе риса а наоборот, в шинной и цементной промышленности используют в основном только кремнёвую часть шелухи, поэтому поиск нового пути переработки рисовой шелухи, которая позволяет одновременно утилизировать и кремнёвую и углеводородную часть рисовой шелухи является важной задачей [2-3]. Предполагается новый метод переработки рисовой шелухи, который позволяет получить и активированный уголь, и диоксид кремня. Сущность метода заключается в следующих этапах: сжигание исходного сырья в оптимальном режиме, обработка полученной золы щелочей, отделение угля от жидкого стекла, активация полученного угля, переработка жидкого стекла в диоксид кремния. Технологическая схема процесса иллюстрируется на рисунке 1.

Температура сжигания шелухи является важным фактором, виляющим на скорость карбонизации и качество полученного активного угля. В данной работе был исследован процесс термического разложения рисовой шелухи, чтобы определить оптимальный температурный режим сжигания, для исследования взяли шелухи в равнине красной реке Вьетнама. Ниже приведена кривая термогравиметрического анализа (ТГА) рисовой шелухи.

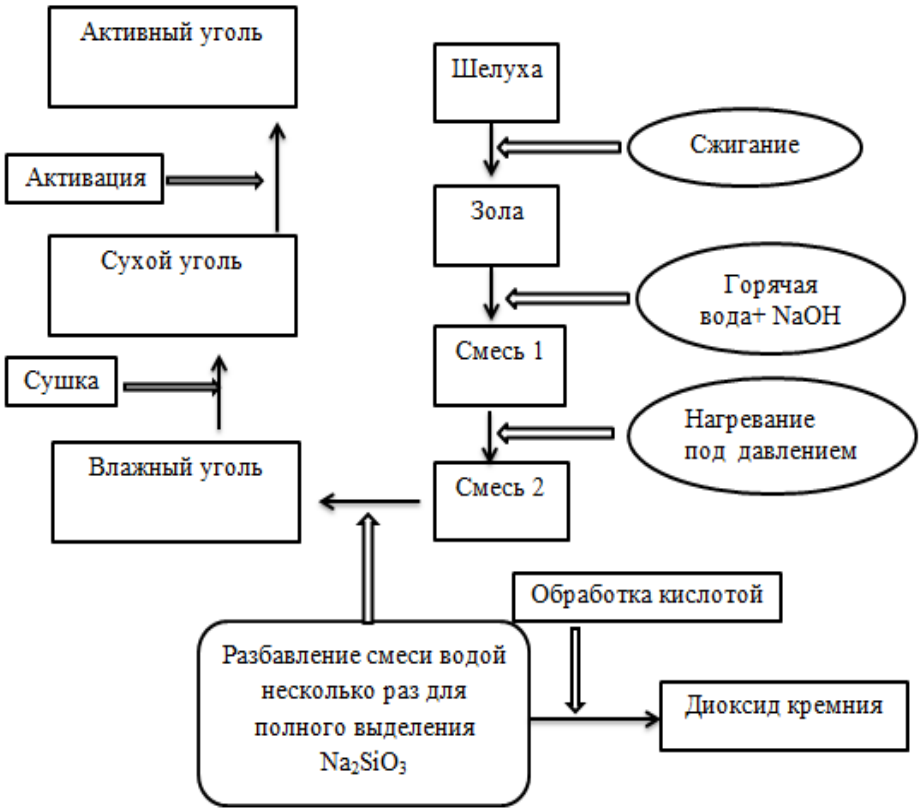


Рис. 1. Технологическая схема процесса переработки рисовой шелухи с получением активного угля и диоксида кремния

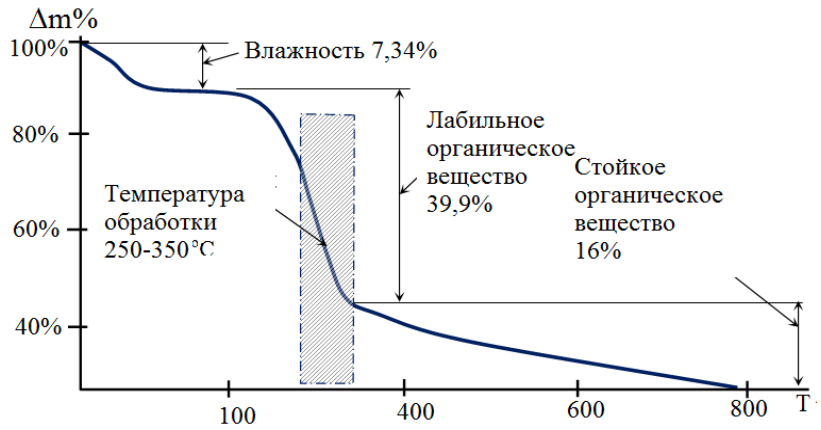


Рис. 2. Термогравиметрический анализ рисовой шелухи

Из рисунка видно что, при температуре ниже 150 °С происходит процесс испарения воды в шелухе, при температуре 250-350 °С резко происходит процесс разложения лабильных органических веществ, и большинство органических веществ разлагается в этом интервале. При дальнейшем увеличением температуры до 600 °С происходит разложение остальных органических соединений.

Чтобы определить количество угля в полученной золе использовали метод абсолютного сжигания, т.е. несколько граммов золы сжигали длительное время и снижение массы показывает количество угля в золе, результаты анализа показали, что в золе уголь занимает 54-56 % и сумма диоксида кремня и других оксидов занимает 44-46 %.

При температуре сжигания выше 850 °С шелуха была перегрета и поверхность золы имеет белый цвет, что говорит о наличии диоксида кремня, отлипавший после сжигания. Вместе с этим, поры полученного угля сузились, поэтому его активность уменьшилась. Структура золы после сжигания при температуре 850 °С показана на рисунке 3.

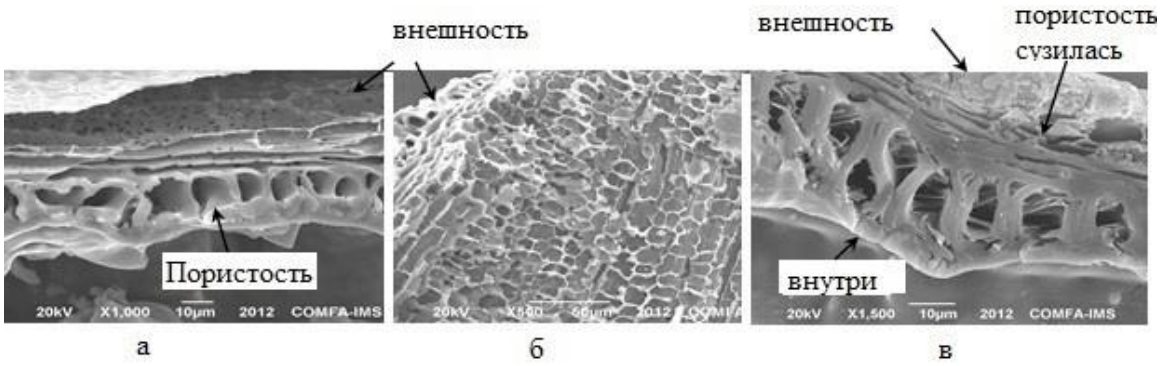


Рис. 3. Структура золы после сжигания при температуре 850 °С (а - поверхность золы огрубела из-за перегрева; б - головка диоксида кремня отлипала; в - поры полученного угля сузились)

Из вышесказанных исследований можно сделать вывод о том, что из рисовой шелухи можно получить и активированный уголь, и диоксид кремня. Режим сжигание играет важную роль в производстве активированного угля из рисовой шелухи, чтобы получить активированный уголь с хорошей активностью температура сжигания должна меньшее 850 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taik Nam Kim, Nguyen Van Tu, Nguyen Ngoc Minh. Исследование и производство активированного угля из рисовой шелухи во Вьетнаме // Журнал наука &Техника металлов. -2011. -№ 38. – С. 21–24.
2. Сапрыкина Л.В., Киселева Н.В. Состояние и перспективы термической переработки рисовой шелухи // Журнал химия древесины. - 1990. - № 6. – С. 3–7.
3. Земнухова Л.А. Отходы производства риса – рисовая солома и шелуха – прибыльное, но невостребованное сырьё для промышленности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://trud-ost.ru/?p=114491. – 28.12.2011.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗА ЛИТИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко

Научный руководитель: зам. директора по научной работе ИНК, д.ф-м.н. А.П. Суржиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

KINETIC ANALYSIS OF THE SYNTHESIS OF LITHIUM-ZINC FERRITE

E.V. Nikolaev, E.N. Lysenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. P. Surzhikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

The main goal of our research is to find a kinetic model with minimal adjustable parameters quantitatively describe the kinetics of the synthesis reaction of lithium- zinc ferrite. This formal kinetic model can be used to predict the course of the reaction in either of heating profiles. The obtained data are very valuable for the

control and optimization of processes, which is an important issue for further use in the synthesis of the results of radiation-thermal experiments. As a result of mathematical processing of the TG curves for the lithium-zinc ferrite was selected kinetic model of synthesis and calculated kinetic parameters investigated ferrite.

Исследование кинетических закономерностей синтеза преследует решение двух основных задач: первая – экспериментальное определение степени или скорости превращения в зависимости от условий осуществления реакций и математическое описание найденной зависимости;

Вторая – оценка кинетических параметров реакции и их интерпретация в связи с природой происходящих процессов [1].

Математическая обработка кинетических данных может выполняться двумя способами:

Нахождением уравнения, наилучшим образом описывающего эксперимент, параметры которого не имеют конкретного физического смысла;

Использованием кинетических уравнений, основанных на определенных моделях взаимодействия твердых тел. Параметры этих уравнений связаны с природой происходящих процессов.

Основной кинетического анализа реакции синтеза является уравнение (1):

$$de/dt = -U(t, T, e, p), \quad (1)$$

где t – время; T – температура; e – концентрация исходного вещества; p – концентрация продукта.

В техническом аспекте, кинетический анализ является средством сокращения данных. Из результатов измерений с большим количеством экспериментальных точек будет извлечена информация в виде одной модели с несколькими параметрами. В данной работе путем кинетического анализа синтеза литий-цинкового феррита была получена кинетическая модель описывающая кинетику процесса синтеза данного феррита. Также были получены кинетические параметры, количественно описывающие кинетику процесса синтеза. Для моделирования процессов синтеза литий-цинкового феррита использовали программное обеспечение для расчета кинетических параметров «NETZSCH Thermokinetics».

В нашей работе образцы с массой ~ 30 мг помещали в тигли из оксида алюминия, затем нагревали до 800 °C с запрограммированной скоростью нагрева 2,5; 5; 10 и 40 °C/мин. Термогравиметрические и калориметрические ТГ/ДСК измерения реагентов осуществлялись с помощью термического анализатора STA 449C Jupiter фирмы Netzsch (Германия). Все эксперименты по неизотермическому синтезу проводили при атмосферном давлении. Скорость потока газа поддерживали на уровне 20 мл/мин.

Для анализа ТГ данных были использованы пакеты лицензионного программного обеспечения «The Netzsch Proteus» и «Thermokinetics». Результаты эксперимента получены с помощью моделирования аппроксимацией нелинейной регрессии [2].

ТГ/ДСК кривые для скорости нагрева 40 °C/мин представлены на рисунке 1. Для всех остальных скоростей нагрева в качественном исполнении кривые имели аналогичный вид. Образцы показывают уменьшение по массе, соответствующее теоретическому значению выхода CO_2 по формуле:

$$Li_2CO_3 + 6Fe_2O_3 + ZnO \rightarrow 5Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4 + CO_2 \uparrow$$

В общем, на ТГ кривых можно четко различить три основных стадии, температурные диапазоны которых зависят от скорости нагрева. Первая стадия протекает до температуры 400 °C, второй стадии соответствует температурный диапазон примерно 400-550 °C, после которого протекает третья стадия химической реакции неизотермического синтеза.

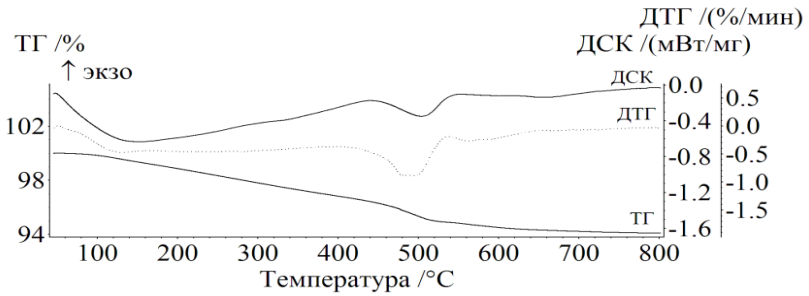


Рис.1. ТГ/ДСК кривые при синтезе литиевого феррита

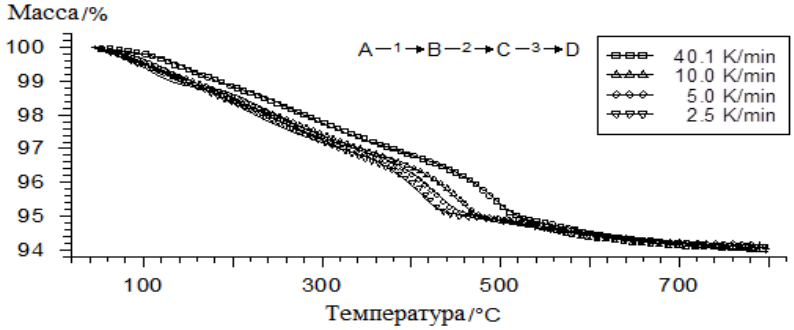


Рис. 2. Результаты моделирования. Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Очевидно, что механизм реакции синтеза литиевого феррита является сложным и изменяется в ходе реакции [2]. Следовательно, многоступенчатая модель используется для описания кинетики реакции [3]. Математическую обработку полученных в работе ТГ кривых производили по нескольким кинетическим моделям: модель Яндера, Авраама-Ерофеева, Гинстлинга-Бронштейна и др. Наилучшее моделирование показали результаты при использовании на первом этапе диффузионной модели по Яндеру, на втором и третьем этапе реакции *n* порядка. Результаты анализа нелинейной регрессии приведены на рисунке 2 и суммируются в таблице 1.

Результаты показали, что значение энергии активации на первом этапе имеет низкое значение, что хорошо согласуется литературными источниками для диффузионно-контролируемых реакций. Затем энергия активации возрастает и достигает значений 131,5 кДж/моль. Данное значение близко к ранее полученным результатам по энергиям активации синтеза для литиевого феррита $LiFeO_2$ со значением 111 кДж/моль и для цинкового феррита $ZnFe_2O_4$ со значением 138 кДж/моль [4]. Несмотря на то, что физика процессов на второй и третьей стадии остается невыясненной (использование модели *n* порядка), значения кинетических параметров с успехом можно использовать для дальнейшего прогнозирования синтеза ферритов в изотермических условиях.

Таблица 1. Значения основных параметров результата моделирования

№	Параметр	Оптимальные значения	Отклонение
1	$lgA1/s^{-1}$	5,5	0,28
2	E1/(кДж/моль)	66,6	2
3	$lgA2/s^{-1}$	6,5	0,26
4	E2/(кДж/моль)	87,2	2.4
5	n2	11,3	0,33
6	$lgA3/s^{-1}$	7,2	0,21
7	E3/(кДж/моль)	131,5	2,9
8	n3	0,67	0,08

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

2. Surzhikov A., Lysenko E.N., Vlasov V.A., Vasendina E.A. Influence of solid-phase ferritization method on phase composition of lithium-zinc ferrites with various concentration of zinc // Journal of Thermal Analysis

and Calorimetry. – 2012. – V. 109. – № 1. – C. 63–67.

3. Opffermann J. // J. Therm. Anal Calorim. – 2000. – V. 60. – P. 641.

4. Поваров В.Г., Бляндур Э.П. Кинетика процесса образования феррита в системе Li_2CO_3-Fe_2O_3 // Кинетика и катализ. 1999. – Т. 40. – № 4. – С. 520–524.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ

А.Е. Никулина, Л.Е. Одышева, В.С. Мальков

Научный руководитель: ст.н.с, к.х.н. В.С. Мальков

Лаборатория каталитических исследований ТГУ, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 49, 634028

E-mail: Anya_5N@mail.ru

DEVELOPMENT OF NEW STEEL ACID CORROSION INHIBITOR BASED ON CYCLIC THIOUREA DERIVATIVES

A.E. Nikulina, L.E. Odysheva V.S. Malkov

Scientific supervisor: Ph. D., as. pr. V.S. Malkov

Laboratory of catalytic research TSU, 49, Arkadiy Ivanov street, 634028 Tomsk, Russia

E-mail: Anya_5N@mail.ru

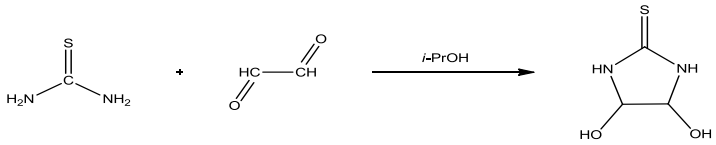
The paper considers the problem of acid corrosion inhibition of industrial steel equipment. To solve the problem cyclic derivative glyoxal and thiourea, namely, 4,5-digidroksyimidazolidine-2-thione (DGIT), was used as acid corrosion inhibitor. The optimized synthesis of the compound, resulting in 70% yield and 98% purity, was developed. The extent of steel protection was 93% at a DGIT concentration of 0.5%wt. in solution. Using volumetric method for corrosion studies it was found that the ability of DGIT to inhibit steel does not decrease over time.

Кислотная коррозия металлов и сплавов наносит серьезный ущерб промышленному оборудованию, на ремонт которого ежегодно расходуются миллионы рублей [1]. По этой причине необходима разработка эффективных методов защиты металлов и сплавов. Экономичным и эффективным средством уменьшения коррозии является применение ингибиторов. Недостатком современных ингибиторов является их сравнительная дороговизна, узкий спектр применения и недостаточная степень защиты металлов от кислотной коррозии в нефтяной и машиностроительной отраслях промышленности, при очистки металлического оборудования и в других сферах производства. Наиболее эффективные ингибиторы представляют собой многокомпонентную смесь, что осложняет технологию их получения и увеличивает стоимость, а соединения, входящие в состав, могут представлять опасность для окружающей среды. В связи с этим необходим поиск и разработка новых экологически безопасных и экономически доступных веществ в качестве ингибиторов кислотной коррозии металлов [2].

Особую группу таких соединений составляют полифункциональные ингибиторы, содержащие в своем составе несколько различных гетероатомов, среди которых наиболее известна тиомочевина. При малых концентрациях (менее 0,5% мас.) степень её защиты составляет 92%, однако, тиомочевина в кислых

средах частично распадается с выделением сероводорода, который, в свою очередь, стимулирует кислотную коррозии стали, а степень защиты соединения начинает постепенно снижаться, таким образом, ускоряя коррозионный процесс [3,4].

Для решения данной проблемы было предложено использовать устойчивое в кислой среде циклическое производное тиомочевины и глиоксаля – 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тион (ДГИТ). Стабильность вещества обеспечивается за счет связывание исходных соединений в прочный гетероцикл:



Реакцию взаимодействия мочевины и глиоксаля вели в среде изопропилового спирта, при температуре процесса 50-55 °С, в течении 5 часов [5] с выходом 70 %. Идентификацию полученного соединения проводили по точке плавления, $t_{пл.}$ = 145 °С [6], и методом ИК – спектроскопии НПВО по характеристическим полосам:(C = S) 1480 $см^{-1}$, (C – H) 2850 $см^{-1}$, (N – H) 3300 $см^{-1}$, (C – O – H) 1400 $см^{-1}$, (C – N) 1360 $см^{-1}$ [7]. Чистота продукта составляет 98 % по данным элементного анализа [8].

Для оценки ингибирующих свойств ДГИТ применяли гравиметрический метод для различных концентраций его в растворе, на образцах из стали Ст3 в течение суток. В качестве исследуемой среды был использован раствор соляной кислоты с концентрацией 5 моль/л. Испытания проводились в статическом режиме. Методика эксперимента и расчета скорости коррозии, коэффициента торможения и защитного эффекта исследуемых ингибиторов проведена согласно ГОСТ 9.505-86. Результаты эксперимента показали (рис. 1), что максимальная степень защиты Ст3 при данных условиях, наблюдается при концентрации ингибитора в растворе 0,5% масс. и составляет 93%.

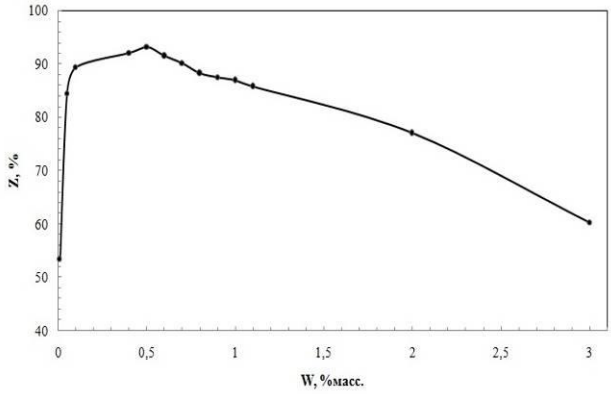


Рис. 1. Зависимость ингибирующей активности ДГИТ от массовой концентрации его в растворе (Z, % – защитный коэффициент ингибитора)

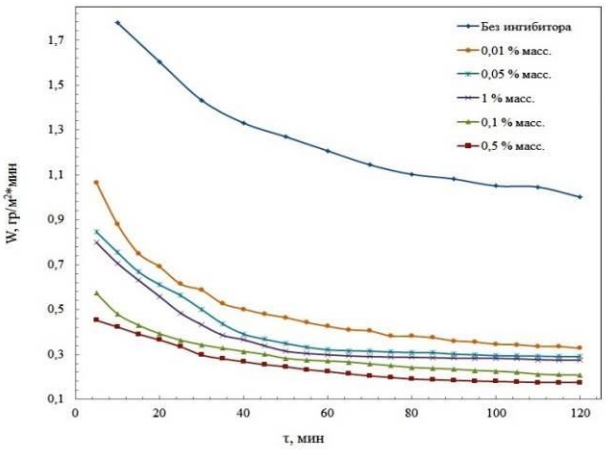


Рис. 2. Изменение во времени скорости растворения Ст3 в 5 %-ом растворе соляной кислоты с добавками ДГИТ и без него

Ингибирующие свойства ДГИТ также определяли объемным методом по количеству выделившегося за время эксперимента водорода. Данная методика характеризует кинетику коррозионного процесса в чистой кислоте и с добавкой ингибитора [9, 10].

Для испытаний использовались пластины из стали Ст3 20×30×3 мм, которые зачищали наждачной бумагой с разной зернистостью, обезжиривали в ацетоне и выдерживали в эксикаторе в течение суток. Опыт проводили в эвдиометре, где пластинку подвешивали на стеклянном

крючке и опускали в кислоту, после чего в течение двух часов через определенные промежутки времени записывали объем выделившегося водорода. По полученным данным строили кинетические зависимости (рис. 2).

Из кинетических зависимостей на рисунке 2, видно, что при концентрации ингибитора в растворе в количестве 0,5% масс. скорость растворения стали минимальна, и со временем продолжает уменьшается до постоянного значения, что может быть обусловлено действием не только ингибитора, но и продуктов коррозии на поверхности металла. Этот вид кривой говорит об устойчивости ДГИТ, при данных условиях в кислой среде, без образования сероводорода, стимулирующего скорость коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивановский В. Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С. 4–14.

2. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник / Е.С. Иванов. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.

3. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С. М Решетников. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.

4. Филько А. И. Влияние тиомочевины на растворение стали в серной кислоте // Чен. Зап. НГПИ им. В. И. Ленина. – 1960. – № 146. – С. 62–91.

5. Pt. 58 – 207377 JP, C23F 11/16, C23F 11/04, C23F 11/06. Anticorrosive / Kageyama Kunio; applicants Nippon synthetic chem. ind co ltd. – pub. 02-Dec-1983 / P. 1–2.

6. Нелюбина Ю. В., Газиева Г. А., Баранов В. В., Беляков П. А., Чижов А. О., Лысенко К. А., Кравченко А. Н. Синтез, строение и распределение электронной плотности в кристалле 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тионов // ИАН. Серия химическая. – 2009. – № 7. – С. 1315–1322.

7. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Казицина Л. А., Куплетская Н. Б.– М.: «Высш. школа», 1971. – 23–87 с.

8. Revelskii I. A., Kapinus E. N., Fedoseeva M. V., Gildeeva G. N., Kosenko V. V. and Revelskii A. I. Determination of the main component in high – purity organic substances: currents status and prospects // Journal of analytical chemistry. – 2009. – V. 64. – № 9. – P. 926–929.

9. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов / Розенфельд И. Л.– М.: Металлургия, 1966. – 346 с.

10.Мохов А. Г. Определение скорости коррозии металлов и сплавов по объему выделившегося водорода: методические указания к лаб. работе №23. – Екатеринбург: РИО УрГУПС, 200. – 12 с.

RESEARCH OF RELAXATION TIME CHANGING OF WATER PERMITTIVITY FROM FLOW RATE THROUGH MAGNETIC SYSTEM MADT

A.A. Pavlova
Scientific Supervisor: PhD V.I. Suslyaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Sandy.surname@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ ОТ СКОРОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЧЕРЕЗ МАГНИТНУЮ СИСТЕМУ МАУТ

А.А. Павлова
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.И. Сусляев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: Sandy.surname@gmail.com

Представлены результаты исследования диэлектрической проницаемости водопроводной воды. Приведена зависимость изменения времени релаксации воды, прошедшей через магнитное активирующее устройство томское (МАУТ). Измерения диэлектрической проницаемости воды были проведены на векторном анализаторе цепей Agilent Technologies E8363B.

It is known, that some treatments: magnetic, charge, electrochemical, electromagnetic, electric, mechanical, thermal, acoustic, plasmatic etc. activate physically water, that change physicochemical and consumer properties of water. It is established by physical investigations, that magnetic field treatment decrease water hardness, water scale, change viscosity, resistivity, surface tension, permittivity value [1–2]. There is low reproducibility of scientific results, it is still unknown the relations consumer properties with parameters of influence: с параметрами воздействия: exposure time, field intensity, rate of liquid flow, chemical composition etc.

Probably, influence of magnetic field at water treatment can be observed only in thermodynamic nonequilibrium systems that means systems are not in stable state. This kind of system can appear in diamagnetic water even in presence of some impurities. Water properties changes can be relate with creation of some superunderstructure formations that have long lifetime. It was registered the appearance of these formations experimentally by laser radiance investigation that interact with water solutions of electrolytes and nonelectrolyte [3]. It is supposed that these formations are clustered nature. Appearance of new formations even relatively stable show us structure changes of water generally.

Structure parameters, that indicates by radiophysics methods: correlated number (number of nearest neighbors) and entropy of activation. Correlated number can be estimate by measured value of static permittivity, entropy changing connect with relaxation time:

$$\Delta S = R\left(\frac{T}{\tau}\cdot\frac{d\tau}{dT}+1+\ln\frac{\tau kT}{h}\right)$$

where ΔS – changing entropy of activation, R – gas constant; τ – relaxation time of permittivity; h – Planck's constant; k – Boltzmann constant; T – Kelvin temperature [4]. Relaxation time determinates by permittivity spectra at microwave range of electromagnetic radiation: $2\cdot\pi\cdot f_R\cdot\tau = 1$, где f_R – frequency of maximum imaginary part of complex permittivity.

Previous formula shows that investigation of time relaxation changing allows to get quantity estimation of structure changing of polar liquid at different treatments. Time relaxation changing can be determinate by new measuring methods sufficiently fast after treatment, also it is possible to research process of return to initial state. In other words investigation of relaxation time can disclose relates of treatment parameters with consumer properties of water and its physical structure, that can be used for controlled change of polar liquids characteristics. Radiophysics method of relaxation time determination is based on anomalous dispersion investigation of permittivity. This kind of dispersion characterized by abrupt changes of real and imaginary part and has some preferences to other methods. So, we've made investigation of relaxation time dependence of water, that contacts with magnetic system Magnetic Activate Device Tomsk (MADT), in microwave range of electromagnetic radiation.

Frequency dependencies of permittivity have been measured on microwave radio spectroscope. Main part of equipment is Agilent Technologies E8363B, frequency range 500 MHz – 40 GHz. Sensor (slim form) is put into liquid that coat of liquid around sensor was least 5 mm. Liquid is fill in the vessel, that installed on foundation of holder 85070E–001 [3].

Magnetic Activate Device Tomsk has been made for primary purifying water from iron of natural water. In Magnetic Activate Device Tomsk there are high-energy tested constant NdFeB (neodymium–iron–boron), putted into stainless steel casing [3].

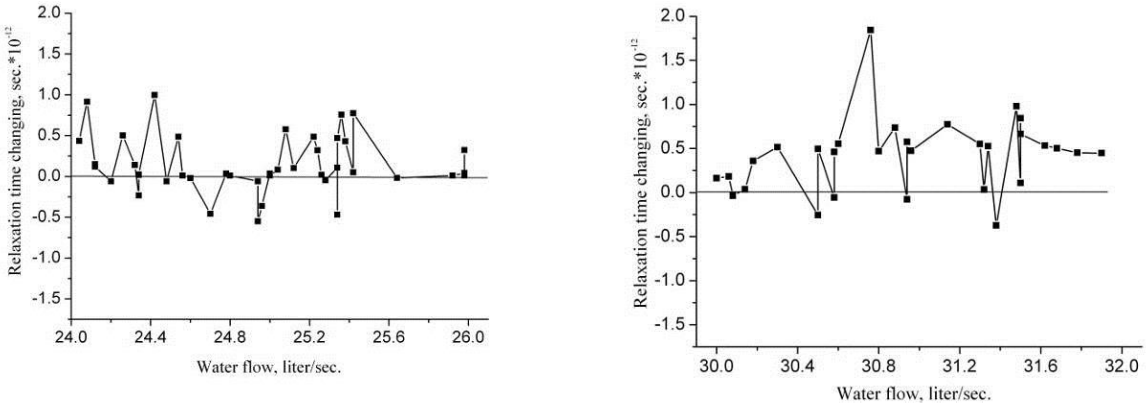


Fig. 1. Dependence of relaxation time changing from flow rate

The object of our investigation is tap water. In Tomsk region water is from underground water sources, that is accessible and enough mineralized. Experiments have been made as follows. Magnetic Activate Device Tomsk (MADT) has been connected with plumbing, then the water under different head was flowed though it. The polyethylene bottle was used for sampling. Time of filling by water was registered by stopwatch Then measures of permittivity spectra and temperature of samples. After, processing of obtained results was made: the maximum of dielectric loss is corresponding to the frequency maximum of imaginary part. Also characteristics of water, that hasn't been treated by Magnetic Activate Device Tomsk, were measured. Relaxation time was calculated for each measure, then τ of nontreated water was compared with water treated by Magnetic

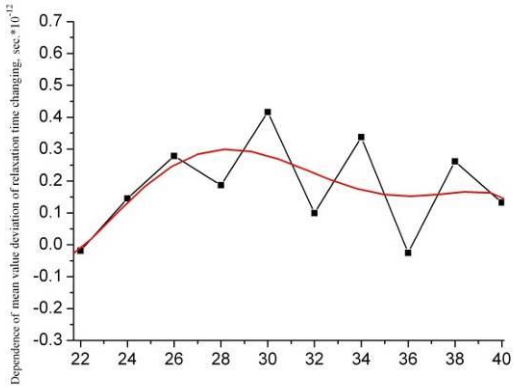


Fig. 2. Dependence of mean value deviation of relaxation time changing

Activate Device Tomsk. Thus, dependences of relaxation time changing from flow rate were drawn.

Some results of experiments for different rates of water flow through Magnetic Activate Device Tomsk are presented at Fig. 1. These data are experimental summary of few days, that is selection of same time spilling from different experiment series. Dependence of mean value deviation of relaxation time changing is present at Fig 2.

Research is show increase of relaxation time at water flow 30 liter/sec. that can be explained by appearance of heavy clusters in the water.

Author would like to thank center of Tomsk Regional Common Use Center: Center of radiophysics measurements, diagnostic and researching of parameters of natural and artificial materials, particularly the Director Suslyaev Valentin Ivanovich.

REFERENCES

1. Suslayev V.I., Mongolina N.A., Pavlova A.A. Izmenenie ydelnoi provodimosti distillirovannoi void pri vozdeistvii postoyannim magnitnim polem // Izvestya vyzov. Fizika. – 2006. – № 9. Prilojenie. – S.127–128.
2. Sankin G.N., Teslenko V.S. Inercionnost izmenenia electroprovodnosti void v slabih postoyannih magnitnih polyah // Zhurnal tehnicheskoi fiziki. – 2000. – T. 70. – V. 3. – S. 64–65.
3. Pavlova A.A., Suslyaev V.I. Issledovanie vremeni relaksacii void, omagnichennoi ystroistvom MAYT // Sovremennie problemi radioelectroniki: Sb. naych. tr.– Krasnoyarsk: IPK SFY, 2010.– S.401 –405.
4. Shahparonov M.I. Mehanizmi bistrih processov v jidkostyah.–M.: Visshaya shkola, 1980. 351 s.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

Л.В. Пахместеров[1], М.В. Яковлева[1], Е.А. Новиков[2]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.З. Сафиева[1],

[1]Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
Россия, Москва, Ленинский пр-кт, д.65, 119991

[2]ООО "СокТрейд Ко", Москва, ул.Орджоникидзе, д.11, стр.3, 119071

E-mail: leonid.pakhmesterov@mail.ru

APPLICATION OF THE NIR SPECTROSCOPY TO ANALIZE OF SOME PARAMETRS OIL SYSTEMS

L.V. Pahmesterov[1], M.V. Yakovleva[1]

Scientific Supervisor: Prof. Dr. RZ Safieva[1], Ph.D. E.A. Novikov[2]

[1]Gubkin Russian State university Oil and Gas, Russia, Moscow, Leninsky Prospect, 65, 119991

[2]LLC "SocTrade Co.", Moscow, Ordzhonikidze str, 11, bld.3, 119071

E-mail: leonid.pakhmesterov@mail.ru

The possibility of using NIR spectroscopy is shown for control of octane numbers of individual hydrocarbons and Wax Appearance Temperature on the example paraffin wax containing model systems.

Для контроля качества продукции нефтеперерабатывающей промышленности в основном используются стандартные методы анализа, которые в ряде случаев являются длительными, дорогостоящими и трудоемкими. В этой связи создание быстрых и точных методов анализа и контроля качества дистиллятных и остаточных топлив, масел, на основе методов колебательной спектроскопии является актуальным направлением исследований. Преимущества метода спектроскопии ближнего инфракрасного диапазона (БИК) обусловлены возможностью передачи оптического сигнала в БИК-области через систему оптоволоконных датчиков без затухания на значительные расстояния, а следовательно, возможностью организации контроля важных показателей нефтяных систем в режиме on-line. В настоящее время производится контроль показателей качества технологических потоков нефтяных фракций по ряду показателей с использованием метода БИК в режиме реального времени.

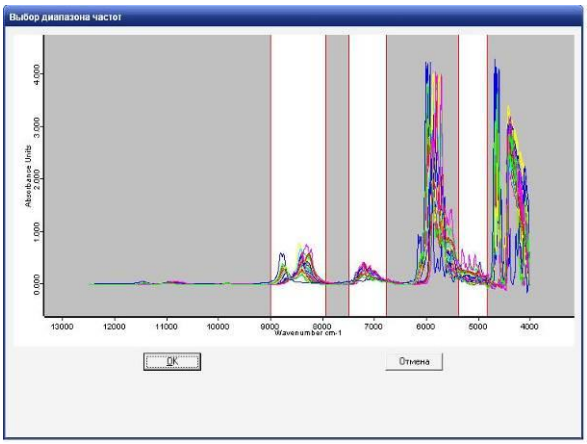


Рис.1. Выбор информативный областей частот

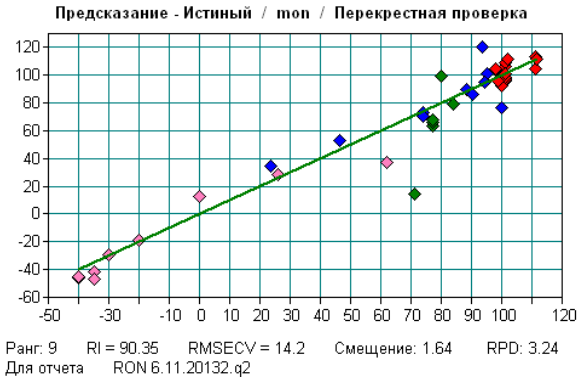


Рис.2. Результаты калибровки градуировочной модели предсказания октановых чисел индивидуальных углеводородов.

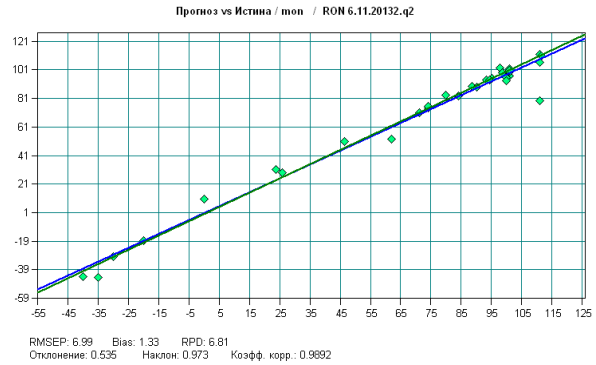


Рис.3. Результаты проверки градуировочной модели предсказания октановых чисел индивидуальных углеводородов.

Однако существует проблема разработки более эффективных градуировочных моделей для повышения точности анализа октановых чисел (ОЧ) для бензинов смешения, а также проблема возможности организации оптического контроля за началом выпадения парафинов из парафиносодержащих дисперсий. БИК-измерения проводили с помощью спектрометра Bruker Optik MPA FT-NIR в кюветном отделении с длиной оптического пути 8мм и с оптоволоконным датчиком с длиной оптического пути в 2 мм с диапазоном 4000–12000 $см^{-1}$.

Градуировочные модели с использованием БИК-спектроскопии для определения ОЧ исследователи обычно получают для различных видов реальных бензинов. В данной работе в качестве объектов исследования взяты индивидуальные углеводороды C_5 –C_{12}, потенциально входящие в состав бензинов: нормальных алканов, изоалканов, нафтеновых углеводородов (циклопентан, метилциклопента, циклогексан и метилциклогексан), а также ароматических углеводородов (бензол и его замещенные гомологи), всего - 36 наименований. Истинные значения ОЧ индивидуальных

углеводородов были выбраны на основе имеющихся литературных данных. Иллюстрация выбора информативных областей частот для анализа полученных спектров измеренных на кювете 8мм представлена на рис.1.

В результате методом проекций на латентные структуры (ПЛС) была получена градуировочная модель по предсказанию ОЧ для испытуемых углеводородов. Результаты калибровки и проверки градуировочной модели предсталены на рис. 2 и 3.

В результате исследования были построены математические модели предсказания октановых чисел индивидуальных углеводородов методом проекций на латентные структуры (ПЛС) посредством кросс - валидации. Анализ математической модели, позволил сделать выводы об оптимальных областях спектра, обеспечивающих построение модели, обладающей наилучшей предсказательной способностью.

Оптический контроль за температурой начала выпадения парафинов (ТНКП) из парафиносодержащих дисперсий необходим при кристаллизации масляных рафинатов и транспортировке высокозастывающих нефтей. Исследования проводили на примере модельных систем с растворенными парафинами в *н*-додекане и асфальтенами в *о*-ксилоле, смешанными между собой. Парафиновые модельные системы — смеси, содержащие 65% мас. додекана, 5% мас. парафина и 30% мас. смеси *о*-ксилол/асфальтены. Были приготовлены смеси с содержанием асфальтенов 0; 0,01; 0,03; 0,05% мас. Образцы исследуемых асфальтенов были извлечены из нефтей Самотлорского (С) и французского Vic Bilh (V) месторождений по стандартной методике, в качестве осадителя применялся *н*-гептан. Использовались образцы твёрдых парафинов: макрокристаллический Sasolwax 5405 (Парафин А) и микрокристаллический Sasolwax 3971 (Парафин В).

Определение ТНКП было выполнено по методике [1]. В табл. 2 представлены значения ТНКП модельных смесей парафинов А и В в зависимости от содержания асфальтенов.

Таблица 1. Значения ТНКП модельных смесей парафинов А и В в зависимости от содержания асфальтенов

Содержание асфальтенов, % мас.	ТНКП для парафина А, °С		ТНКП для парафина В, °С	
	асфальтен С	асфальтен V	асфальтен С	асфальтен V
0	17,8	17,8	47,5	47,5
0,01	18,6	18,2	47,8	45,5
0,03	18,6	17,4	45,8	43,7
0,05	19,8	19,8	44,9	43,9

Показано, что метод БИК-спектроскопии является точным инструментальным методом, чувствительным к первой осажденной твердой фракции парафинов по сравнению с известными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paso K., Kallevik H., Sjöblom J. Measurement of wax appearance temperature using near-infrared (NIR) scattering // Energy&Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 4988–4994.

СИНТЕЗ КАРКАСНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ SiO_2 –TiO_2, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛЕЙКОКСЕНА

И.А. Перовский

Научный руководитель: академик РАН, А.М. Асхабов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Россия, г.Сыктывкар, ул.Первомайская, 54, 167982

E-mail: igor-perovskij@yandex.ru

TITANOSILICATE SYNTHESIS USING A SYSTEM OF DOUBLE OXIDES SiO_2 –TiO_2, DERIVED FROM PROCESSING OF LEUCOXENE

I.A. Perovskiy

Scientific Supervisor: Academician of RAS, A.M.Askhabov

Insitute of Geology Komi SC UB RAS, Russia, Syktyvkar, Pervomaiskaya st., 54, 167982

E-mail: igor-perovskij@yandex.ru

The results of hydrothermal synthesis of titanosilicates using a titanium waste of processing of leucoxene ores (Yarega deposit, Komi Republic) are represented. The products of ammonium fluoride processing of the leucoxene were used as precursors. Composition and sorption properties of precursors were studied. Experimental results have demonstrated that duration of hydrothermal reaction influences significantly on the structure of formed titanosilicates.

Россия обладает внушительными запасами титана, но до настоящего времени крупные месторождения не разрабатываются. В этой связи актуальными остаются исследования, направленные на разработку новых технологий переработки титановых руд, в том числе труднообогатимых и нетрадиционных типов, а также на получение новых многофункциональных материалов на основе соединений титана и кремния.

В распределенном фонде недр крупнейшие месторождения находятся в Республике Коми – Ярегское нефтетитановое месторождение и Пижемское проявление (месторождение) лейкоксеновых руд. Лейкоксен представляет собой агрегаты микрокристаллов титановых минералов (рутил, анатаз, брукит) и кварца [1]. Обилие в рудном материале кремнезема, трудноотделимого от диоксида титана, затрудняет переработку лейкоксеновых руд методами, освоенными промышленностью, обзор которых можно найти в работах [1, 2].

Сравнительная оценка предложенных технологических решений позволяет утверждать о большом потенциале в реализации иных способов переработки лейкоксеновых руд Ярегского месторождения. Вторым важным обстоятельством является целесообразность наиболее эффективной утилизации кремнисто-титановых отходов обогащения и переработки лейкоксеновых руд, а также извлечение редких металлов и редких земель из концентратов.

В Институте геологии Коми НЦ УрО РАН разрабатывается новая технология обескремнивания лейкоксена с использованием фторидных компонентов. В результате применения такой технологии из товарных флотационных лейкоксеновых концентратов, содержащих 55–65 % TiO_2 и 30–35 % SiO_2, получают высокотитановые продукты с содержанием 88–95 % TiO_2 и 0,5–1,0 % SiO_2 [3]. Комбинация этой технологии с хорошо отработанными процессами золь-гель синтеза позволяет получать новые композиционные (бинарные) материалы на основе оксидов титана и кремния. Такие сложные композиты

приобретают все большее распространение, что связано с универсальным характером их физико-химических и технических характеристик. Они находят широкое применение в специальных красках, композитных материалах, сплавах, а также могут выступать в роли темплат (матриц) для получения микро- и нанопористых каркасных титаносиликатов.

Природные титаносиликаты с каркасными структурами привлекают повышенное внимание исследователей как соединения с ионообменными свойствами, селективными в отношении Cs^{137} и Sr^{90}. Уникальные свойства титаносиликатов обусловлены наличием ионообменных функциональных групп и специфическими геометрическими параметрами кристаллической решетки. Это определяет интерес к поиску способов синтеза материалов данного класса.

В качестве основного метода синтеза титаносиликатов был выбран гидротермальный автоклавный синтез с применением в качестве темплата, кремнисто-титанового концентрата, полученного по оригинальному фтораммонийному способу переработки лейкоксенового концентрата, описанному нами в работе [3]. В данной работе в качестве исходного материала был использован флотационный лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения, предоставленный ОАО «Ярега Руда».

В результате фтораммонийного способа обескремнивания лейкоксенового концентрата получаются высокотитановые концентраты, содержащие 88–95 % TiO_2 и 0,5–1,0 % SiO_2, пригодные для переработки в пигментный диоксид титана по хлорному способу. Важным моментом является устойчивое накопление в титановых концентратах оксидов редких металлов и редких земель.

Одной из стадией фторидной технологии переработки лейкоксена является водное выщелачивание, позволяющее перевести неразложившихся фторидные комплексов кремния и титана в раствор. Получение гидратированных осадков (кремнисто-титановых концентратов) из фильтрата осуществлялось путем постепенного дозирования водного раствора аммиака (≈17 %) в фильтрат, с контролем значения pH. Для изучения влияния гидролизующего агента на состав, адсорбционно-структурные свойства гидратированного осадка использовали два разных способа его получения. В частности, изменяли полноту отмывки от аммиачного раствора. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание в продуктах SiO_2 составляет 65–70 %, TiO_2 25–30 %. Осадки, высушенные при 100 °С, по данным РФА представлены рентгеноаморфной фазой. Методом БЭТ по изотермам адсорбции–десорбции азота определена удельная поверхность частиц твердой фазы (дегазация при 100 °С).

Процесс формирования титаносиликатов приводили в автоклаве с тефлоновой ячейкой при повышенной температуре. Навеску порошка гидратированного осадка выделенного в процессе фтораммонийной переработки лейкоксенового концентрата с Sуд = 35 $м^2/г$ и мольным соотношением $xTiO_2$:$ySiO_2$ (1:1), смешивали с 1,5 М раствором NaOH. Степень заполнения ячейки составляла 80 %. Для изучения степени формирования кристаллической структуры от условий синтеза изменяли продолжительность пребывания прекурсора в автоклаве от 6 до 12 часов. Синтезированные образцы исследовали методами рентгеновского анализа на дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega 3 LMH, химический состав был определен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (в пересчете на основные оксиды).

Проведенный гидротермальный синтез в 1,5 М растворе NaOH при температуре 250 °С позволил получить искусственный аналог природного натисита (Na_2TiSiO_5) в виде отдельных кристаллов и их сростков. По полученным данным (рис. 1) видно, что формирование структуры натисита начинается при

выдержке в течение 6 часов, дальнейшее увеличение времени до 12 часов приводит к формировании полноценной кристаллической структуры. Основные пики полученных титаносиликатов согласуются с эталонными кристаллографическими данными. По данным сканирующей электронной микроскопии натисит формируется в виде кристаллических сростков, а средний размер частиц, составляет 35-50 мкм. По химическому составу полученные продукты также соответствуют фазе натисита.

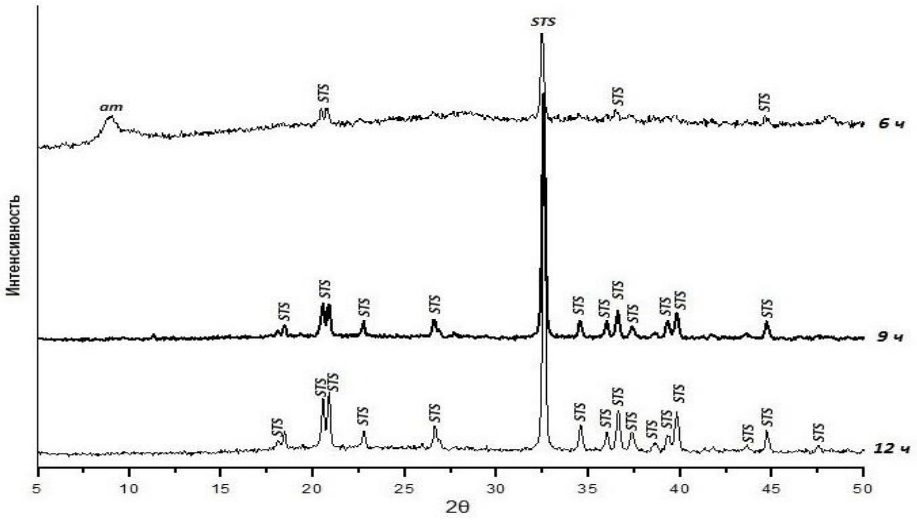


Рис.1. Динамика формирования кристаллической структуры натисита в гидротермальных условиях, T=250 ℃, 1,5 M NaOH (STS-натисит, am-аморфный диоксид кремния)

Таким образом, в лабораторных условиях на основе кремнисто-титановых отходов переработки лейкоксеновых концентратов Ярегского месторождения синтезированы гетерокаркасные титаносиликаты. Это значительно расширяет перечень потенциально получаемых из лейкоксеновых руд новых функциональных материалов, обеспечивая более глубокую и безотходную переработку минерального сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта фундаментальных исследований УрО РАН № 12-5-027-КНЦ., молодых ученых УрО РАН №14-5-НП-152.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатьев В.Д., Бурцев И.Н. Лейкоксен Тимана: минералоги и проблемы технологии. – СПб: Наука, 1997. – 213 с.

2. Рябков Ю.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Назарова Л.Ю. и др. Разработка научных основ технологий комплексной переработки кварц-рутилового сырья для функциональных наноматериалов на основе соединений титана и кремния // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2013. – Т.13 № 1. – С.19–24.

3. Перовский И. А., Игнатьев Г.В. Фтораммонийный способ обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения // Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии: Сборник статей по материалам докладов VII Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. – 2013. – С. 110–116.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ОКСИДА ОЛОВА(II)

А.А. Пичугина, С.А. Кузнецова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.А. Кузнецова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alina.com9@mail.ru

EFFECT OF HYDROTERMAL-MICROWAVE CONDITIONS ON THE PROPERTIES SYNTHESIS OF TIN OXIDE (II)

A.A. Pichugina, S.A. Kuznetsova
Scientific Supervisor: Dr. S.A. Kuznetsova
Tomsk State University, Russia, Lenin str., 36, 634050
E-mail: alina.com9@mail.ru

Powder tin oxide(II) obtained by the microwave-assisted hydrothermal (HTMW)synthesis. The influence of time HTMW processing and increase pressure on the surface morphology and photocatalytic activity tin oxide(II). It is established that the size and volume of oxide materials affect their sorption activity and speed of photocatalytic degradation of methyl orange.

В последнее время материалы на основе оксидов металлов находят широкое применение во многих областях. Среди таких оксидов большое внимание уделяют оксиду олова(II), который является полупроводником p-типа с оптической шириной запрещенной зоны 2,5–3,4 эВ [1]. Благодаря вышеуказанным свойствам он нашел применение в качестве лазерных датчиков и литиевых аккумуляторов [2, 3]. Известно много физических и химических методов получения SnO, таких как термическое разложение солей [4], золь-гель метод [5], сольвотермический синтез [6]. Однако их реализация требует сложного оборудования, длительного времени и является энергозатратной. Избежать перечисленных недостатков позволяет гидротермально-микроволновой (ГТМВ) метод. Значительная экономия энергии при его использовании достигается за счет увеличения скорости нагрева системы и скорости протекания процессов [7, 8]. Анализ литературных данных по получению SnO гидротермально-микроволновым методом указывает на отсутствие установленных зависимостей между условиями синтеза оксида и его свойствами.

В связи с этим цель данной работы заключалась в установлении взаимосвязи между временем ГТМВ синтеза, скоростью роста давления, морфологией поверхности и фотокаталитической активностью SnO.

Предложенная нами методика приготовления оксида олова(II) в ГТМВ условиях включала в себя два этапа. Первый этап состоял в подготовке предшественника, который представлял собой аммиачный раствор гидратированного оксида олова(II) (суспензия). Последний готовили, растворяя металлическое олово в концентрированной соляной кислоте и добавляя 25 %-ный раствор аммиака до pH = 11–12. На втором этапе полученную суспензию помещали в тефлоновый автоклав (автоклав заполняли не более чем на 50%) и подвергали гидротермально-микроволновой обработке в установке МС-6 Вольта при

мощности 539 Вт в течение 5, 7 и 15 минут с различной скоростью роста давления в автоклаве. После проведения синтеза, осадки отделяли центрифугированием с многократным промыванием дистиллированной водой. Сушили в сушильном шкафу при температуре 90 °С. Состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Rigaku Miniflex 600 с использованием $Cu_{K\alpha}$–излучения, в интервале 10°–90° (2θ) с шагом 0,02° при скорости съемки 5 град/мин. Площадь удельной поверхности – при помощи автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStarII, по низкотемпературной адсорбции паров азота (метод БЭТ). Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 3000 с приставкой QUANTAX 70 для элементного анализа. Фотокаталитическую активность порошков определяли по модельной реакции фотодеградации метилового оранжевого (МО) под действием УФ-излучения λ_{max} = 342 нм.

Согласно результатам количественного микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов образцы, полученные в течение 5 (№ 1) и 7 минут (№ 2) ГТМВ обработкой суспензии, при скорости роста давления в автоклаве 25 мм.рт.ст./с, представляют собой однофазный продукт SnO тетрагональной структуры, с параметрами решетки a = b = 3,804506 нм; c = 4,837698 нм и a = b = 3,807660 нм; c = 4,842025 нм соответственно. При этом наблюдается возрастание размера ОКР кристаллита от 56,6 до 58,4 нм по направлению роста кристаллита SnO [002] и от 49,0 до 51,3 нм и по направлению – [101]. Как видно из рис.1 а, б, укрупняются и агломераты образцов. В образце № 1 преобладают частицы с размером 5–6 мкм, а в образце № 2 – 10–20 мкм. Значения величины площади удельной поверхности для обоих образцов составляют 2 $м^2/г$, со средним размером пор 23 нм.

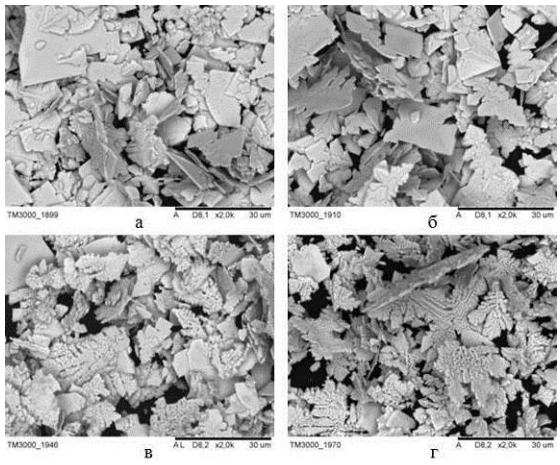


Рис. 1. микрофотографии образцов: а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4

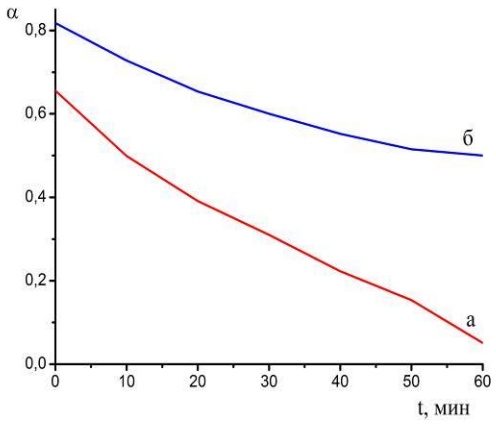


Рис. 2. степень превращения метилоранжа при каталитическом разложении: а – № 1; б – № 2

В работе установлено, что увеличение давления в автоклаве при одинаковом времени ГТМВ обработки суспензии приводит к уменьшению значения площади удельной поверхности и к возрастанию объема пор оксида олова(II). Образец № 3, полученный в ГТМВ условиях за 15 минут, со скоростью роста давления в автоклаве 15 мм.рт.ст./с, характеризуется значением площади удельной поверхности 14 $м^2/г$ и объемом пор 8 нм, а образец № 4, полученный в ГТМВ условиях за 15 минут, со скоростью роста давления в автоклаве 21 мм.рт.ст./с, характеризуется значением площади удельной поверхности 5 $м^2/г$ и объемом пор 14 нм. Оба образца представляют собой пластинчатые кристаллы нерегулярной формы, с размером частиц от 3

до 15 мкм (рис.1, в, г). Однако образец № 4 характеризуется более шероховатой поверхностью по сравнению с образцом № 3.

Исследование сорбционных, фотокаталитических свойств вышеуказанных порошков SnO в реакции разложения МО указывает на то, что несмотря на низкое значение площади удельной поверхности, более высокой сорбционной и фотокаталитической способностью характеризуется образец № 1 (рис. 2, кривая а). После часовой выдержки в темноте этого образца SnO в растворе МО, на поверхности оксида сорбируется 50 % красителя. УФ-обработка в течение 1 часа приводит к деструкции МО на 95 %.

Таким образом, по результатам проведенных исследований, можно сделать следующие выводы: увеличение времени ГТМВ обработки суспензии приводит к росту размера кристаллитов и соответственно агломератов порошкообразного SnO; повышение давления в автоклаве снижает значение площади удельной поверхности образцов; сорбционная и фотокаталитическая активность SnO зависит от размера и объема пор.

Работа выполнена в рамках гос. задания № 1432 Минобрнауки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zubair Iqbal M., Wang F., Zhao H., Yasir Rafique M., Wang J., Li Q. Structural and electrochemical properties of SnO nanoflowers as an anode material for lithium ion batteries // Scripta Materialia. – 2012. – V. 67. – P. 665–668.

2. Wu D., Han C. Y., Wang S.Y., Wu N.L., Rusakova I.A. Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites // Materials Letters. – 2002. – V. 53. – P. 155–159.

3. Uchiyama H., Hosono E., Honma I., Zhou H.S., Imai H. A nanoscale meshed electrode of single-crystalline SnO for lithium-ion rechargeable batteries // Electrochem. Commun. – 2008. – V. 10. – P. 52–55.

4. Dai Z.R., Pan Z.W., Wang Z.L. Growth and structure evolution of novel tin oxide diskettes // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. – 124. – P. 8673–8680.

5. Chen M.H., Huang Z.C., Wu G.T., Zhu G.M., You J.K., Lin Z.G. Synthesis and characterization of SnO-carbon nanotube composite as anode material forlithium-ion batteries// Material Research Bulletin. – 2003. – V.38. – P. 831–836.

6. Han Z., Guo N., Zhang W., Zha H., Qian Y. Solvotermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders. – 2001. – V. 48. – P. 99–103.

7. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. - №. 5. – С. 1–18.

5. Балахонов С.В., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р. Сравнительный анализ физико-химических свойств наноматериалов на основе оксидов ванадия, получаемых гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3. – № 4. – С. 66–74.

STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF NEW FILTER MATERIALS AS THE BASIS FOR DEVELOPMENT A COMPACT WATER PURIFICATION SYSTEM

E. V. Plotnikov, I. V. Martemyanova, D. V. Martemyanov
Scientific Supervisor: Professor of Department FAC INR, D. Sc, Korotkova E. I.
National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: plotnikov.e@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, КАК ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МОБИЛЬНОЙ ВОДООЧИСТНОЙ УСТАНОВКИ

Е.В. Плотников, И.В. Мартемьянова, Д.В. Мартемьянов
Научный руководитель: профессор каф. ФАХ ИПР, д.х.н. Е.И. Короткова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: plotnikov.e@mail.ru

В работе исследованы сорбционные свойства новых модифицированных сорбентов в отношении ряда химических и микробиологических загрязнителей, в том числе ионов марганца, железа и бактерий E.coli. В качестве носителя использовалась водопроводная вода. Установлена высокая эффективность фильтровального модуля на основе сорбентов, позволяющего элиминировать основные поллютанты до уровней ПДК, даже после 1000 литров фильтрации тестового раствора. Для сравнения, бытовые автономные фильтровальные системы редко имеют ресурс более 200 литров. Полученные результаты создают основу для разработки новой установки, для очистки воды в походных и экстремальных условиях. Основной эффективной составляющей водоочистной системы станет новый разработанный наносорбционный фильтровальный материал на основе природных минералов.

Introduction Lack of clean drinking water is a widespread problem worldwide. Nearly 1 billion people worldwide do not have access to safe drinking water. This problem become more acute at various natural disasters: floods, earthquakes, etc. Therefore, the design of new effective sorbents and mobile water treatment device is an important task [1]. Nowadays, many of available filters can not effectively clean water from both chemical and microbiological contaminants.

Perspective water purification system will operate without electricity consumption and application of mechanical forces for water flow through the filter layer. Effectiveness of water treatment will be achieved through the use of the newest types of filter material, effectively clearing the water from chemical and microbiological contaminants. These sorbents is developed in on the basis of cheap mineral basis, but having good absorption properties. Surface modification greatly enhances the adsorption activity. Perspective water treatment plant on the basis of these sorbents will be able to purify water from heavy metals, pesticides, petroleum products, dyes, bacteria and viruses, etc. The aim of this work is to study the sorption activity of water purification module in relation to heavy metal ions and bacterium Escherichia Coli.

Materials and methods Filtering module, used for experiment, is a cylindrical shell, filled with several layers of different sorption filter materials. Filter module was replaced after passing every 1000 liters of water.

Performance of the filtering module was 8 l/h. Two different sorbents were used simultaneously in this module. First sorption material designed to purify water from a variety of chemical contaminants. Its operating principle is to combine mechanical filtration, chemisorption, ion exchange and involving van der Waals forces and electrokinetic adsorption. The result of all five types of forces, the sorbent provides a very efficient purification of water from various types of pollution, with high initial concentrations. The second filter material is very effective microbiological adsorbent. Its operating principle is based on electrokinetic adsorption. The material is a micro-porous base with surface immobilized nanoparticles of aluminum oxyhydroxide [2, 3]. Determination of sorption capacity was carried out under dynamic conditions by passing the solution through a filter module. Model solution was prepared from the state standard samples manganese Mn^{2+}, iron Fe^{3+} and chromium Cr^{6+} and tap water (allowed to stand for a day, before experiment).

Microbial suspension for testing was prepared on piped drinking water corresponding to GOST 51232. The concentration of the bacterial suspension (Escherichia Coli, strain ATCC 25922) - 10^4 CFU/ml, at water temperature - 23 (±2) ^{0}C. After filtration, inoculation was carried out in Petri dishes. Inoculated cups placed in an incubator for 24 hours at 37 ° C, then, counted the colonies and calculated bacterial titer according to [4].

Results Table 1 shows the sorption characteristics of the filtering module, by passing the test solution containing heavy metal ions with the following concentrations: C (Mn) = 0,5 mg/dm^3, C (Fe) = 3 mg/dm^3, C (Cr) = 0,5 mg/dm^3. The equilibrium concentrations of ions Mn^{2+}, Fe^{3+} and Cr^{6+} was determined by photocolorimetry.

Table 1. The degree of extraction Mn^{2+}, Fe^{3+} and Cr^{6+} from a model solution at different stage of filtration cycle (within -1-1000 l).

Volume (passed through module), liter	Mn^{2+}		Fe^{3+}		Cr^{6+}	
	Final concentration, mg/dm^3	Extraction degree,%	Final concentration, mg/dm^3	Extraction degree,%	Final concentration, mg/dm^3	Extraction degree,%
1	0,0015	99,7	0,0004	99,98	0,0044	99,12
200	0,0049	99,02	0,0007	99,97	0,0072	98,56
400	0,0088	98,24	0,0016	99,94	0,0091	98,18
600	0,0263	94,74	0,0059	98,8	0,0183	96,34
800	0,0515	87,7	0,0461	98,46	0,0341	93,18
1000	0,0827	83,46	0,1716	94,28	0,0426	91,48

As can be seen in Table 1, it was revealed a good sorption capacity of the module for all ions: Mn^{2+}, Fe^{3+} and Cr^{6+}. The final concentrations of all indicators do not exceed the MPC (maximum permissible concentration). It should be noted that extraction degree of iron Fe^{3+} ions was more than 94% even after whole filtration cycle of 1000 l. It is especially important for regions, where drinking water contains a high concentration of iron. It is a very common situation for plenty places, including Tomsk region, northern Siberia and many other. Prolonged a drinking of water with a high content of iron may cause liver disease, significantly increase the risk of heart attacks, and may also provoke allergic reactions.

In the next stage of work the efficiency of module for microbial contamination was determined. Bacteria E. coli is the main criterion for assessing the quality of drinking water and in determining the effectiveness of cleaning and disinfection of wastewater. Table 2 shows the data of water clearing, bacterized Escherichia Coli (strain ATCC 25922) with the initial concentration of microorganisms CFU/l - 4.0 * 10^7. The results are shown in different stages of filtering, taking into account changes of sorption capacity during the passage of a large quantity of test solution.

Table 2. Results of investigation of water samples before and after filtration of test solution containing Escherichia Coli strain.

Initial concentration of E. coli, CFU/l	Volume (passed through module), liter	Final concentration of E. coli, CFU/l
$4{,}0*10^7$	1	0
	200	0
	400	0
	600	0
	800	$2*10^3$
	1000	$4*10^3$

As seen from Table 2, first six hundred liters of filtered water revealed complete cleaning of the test solution. Next two hundred liter of water showed the presence of bacteria Escherichia Coli within the MPC (MPC in RF is not higher than 3 coliforms in 1 mL water). 30% exceed of MPC (Escherichia Coli strain) was detected in tested water only after thousand liter of filtration through module. That reason for necessity of further module modification and more wide microbiological research.

Conclusion In result of the research, comparative sorption characteristics of the filter module were obtained. It was shown a good sorption activity for heavy metal ions, throughout the life of the filter module (1000 liters). The values of the final concentrations for all elements do not exceed the MPC. Filtration of test solution, containing E. coli at initial concentration of 4*107 CFU/l, showed complete removal of microorganisms from test solution within the first 800 liters of filtering. Based on the investigated sorbents, it is possible to create very effective portable water purification system with good activity against a broad spectrum of chemical and microbiological contaminants.

This work was supported by a grant of the President of the Russian Federation for support of young Russian scientists № MK-4042.2014.8

REFERENCES

Klyachko V.A., Apeltsin I.E. Purification of natural waters. - M.: Stroyizdat, 1971. – 579 p.

Martem'yanov D.V., Galanov A.I., Yurmazova T.A. Determination of sorption characteristics of various minerals when removing ions As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{2+} from aqueous media // Fundamental study. – 2013. -№ 8. – P. 666–670.

Kondratuk E.V., Komarov L.F. Prospects for creating fibrous ion exchange materials based on natural minerals // Izvestiya Vuzov. – 2009. – T. 52. – № 2. – P. 134–137.

Methodical instructions MUK 4.2.1018-01. Russian Ministry of Health. – Moscow, 2001.

СИНТЕЗ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГЛИОКСАЛЯ, ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, Е.Г. Шаповалова
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: mks123@yandex.ru

SYNTHESIS, EXTRACTION AND IDENTIFICATION OF GLYOXYLIC ACID OBTAINED FROM GLYOXAL

M.A.Pozdniakov, K.V.Rubtsov, E.G.Shapovalova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: mks123@yandex.ru

Glyoxylic acid is monohydrate of monobasic oxoacid, colorless, deliquescent crystals (м.р. 50-52 °C). Unlimited soluble in water. In aqueous solution pK_a is 3.38 at 25 °C. Some 45 % of all glyoxylic acid produced is consumed by the synthetic vanillin production. Oxidation of 40 % solution of glyoxal by nitric acid in the presence of hydrochloric acid was carried out for the synthesis of glyoxylic acid. Freshly prepared calcium hydroxide was added to the reaction mixture when the oxidation reaction was over. The formed precipitate was filtered, dried and its composition was analyzed. Sodium carbonate was added to convert the calcium salt in sodium one. The solution was filtered and the liquid was evaporated. The IR-spectrum of the sodium salt has been registered and compared with the database IR-spectrum. The sodium salt of glyoxylic acid which is obtained in this work will be used in the synthesis of vanillin. Preliminary experiments turned out to be successful.

Глиоксалевая кислота (ГК) – предельная одноосновная оксокислота, образующая бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы монокристаллогидрата с $T_{пл}$ = 50–52 °C. Неограниченно растворяется в воде. Её pK_a в водном растворе при 25 °C равен 3,38 [1]. Около 45 % всей производимой ГК идёт для получения синтетического ванилина. Фармацевтическая, агрохимическая и военная промышленности потребляют остальные 55 % ГК. Объем мирового производства ГК составляет более 80 тысяч тонн в год, при этом Китай и Франция контролируют почти 80 % рынка [2]. Для синтеза ГК во Франции используется метод озонолиза малеиновой кислоты, а в Китае применяют способ регенерации продуктов кислотного гидролиза целлюлозы. На основе модификации подходов к синтезу ГК, описанных в самых разных литературных источниках, мы разработали подходы к выделению ГК в форме её кальциевой соли после кислотного окисления водного раствора глиоксаля [3,4]. Продукты реакции всегда содержат как целевую ГК, так и побочную щавелевую кислоту, которая вместе с тем является товарным продуктом. Следует заметить, что щавелевую кислоту очень трудно отделить от ГК из реакционной смеси.

Целью работы является разработка простого технологичного способа [1)]выделения ГК в форме её

кальциевой соли из смеси продуктов окисления глиоксаля и [2)]превращения этой кальциевой соли в растворимую натриевую.

Результаты и их обсуждение Ниже приведена модификация известного способа окисления глиоксаля с целью получения технологических смесей для выделения ГК как целевого продукта.

1. Окисление водного раствора глиоксаля. В качестве исходного вещества используют 40 % водный раствор глиоксаля. Окисление проводят с использованием концентрированной азотной кислоты в присутствии соляной кислоты. По завершению реакции в реакционной смеси содержится смесь щавелевой и глиоксалевой кислот, а также остатки соляной и азотной кислот.

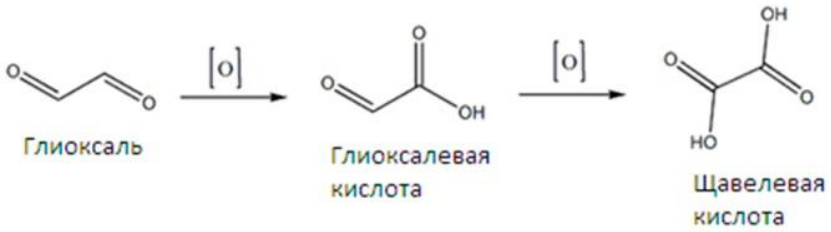


Рис. 1. Схема процесса окисления глиоксаля

2. Выделение кислот из технологической смеси. Известно, что кальциевые соли органических кислот выпадают в осадок в определённых диапазонах pH, которые перекрываются на своих границах. В наших технологических смесях, к тому же, мы имеем примесь непрореагировавших сильных минеральных кислот, присутствие которых не позволяет простыми приёмами контролировать pH системы в заданных диапазонах.

Осаждение кальциевых солей проводили по следующей методике: по завершении реакции к смеси продуктов окисления глиоксаля медленно при перемешивании добавляют свежеприготовленный гидроксид кальция с постоянным контролем pH. Образующийся осадок кальциевых солей в диапазоне pH от 0 до 5 отфильтровывают под вакуумом и сушат в вакуумном эксикаторе над P_2O_5.

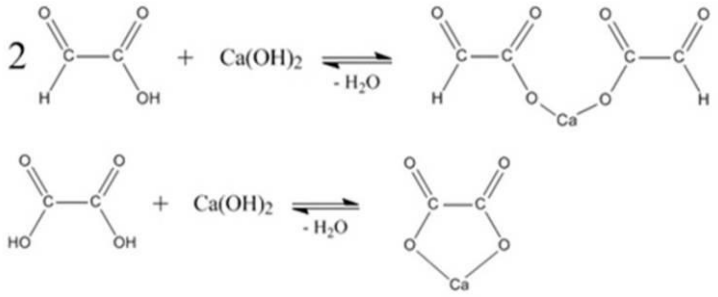


Рис. 2. Схема процесса образования кальциевых солей органических кислот

3. Определение состава смеси кальциевых солей. После тщательного высушивания осадка над P_2O_5 устанавливают его состав: для этого 0,25 г осадка взмучивают при перемешивании в 50 мл дистиллированной воды в течение 10 минут и раствор фильтруют. Растворимости глиоксалата и оксалата кальция составляют 7 г/литр и 0,007 г/литр соответственно. В раствор преимущественно переходит глиоксалат кальция, тогда как оксалат кальция полностью остаётся на фильтре. Фильтрат упаривают досуха, кристаллы глиоксалата кальция сушат в вакуумном эксикаторе над P_2O_5, взвешивают и оценивают состав навески.

4. Получение глиоксалата натрия из глиоксалата кальция. Осадок солей с известным соотношением кальциевых солей органических кислот взмучивают в объёме дистиллированной воды и добавляют рассчитанное количество концентрированного водного раствора карбоната натрия. Из-за существенной

разницы в растворимости двух кальциевых солей с введённым карбонатом натрия преимущественно реагирует соль глиоксалевой кислоты. Образующийся в результате обменной реакции карбонат кальция фильтруют, фильтрат упаривают досуха.

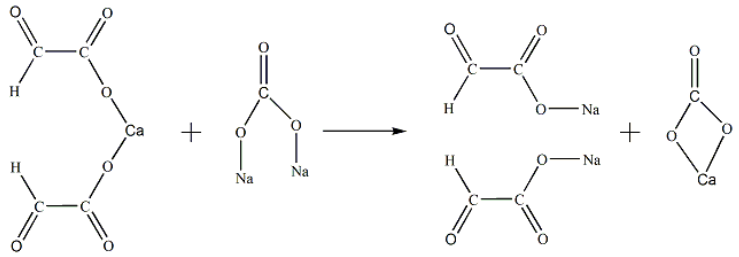


Рис. 3. Схема процесса образования натриевой соли глиоксалевой кислоты

ИК-спектр осадка натриевой соли приведен на рис. 4 (спектрофотометр Nikolet 5700). Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр модельного соединения из базы данных.

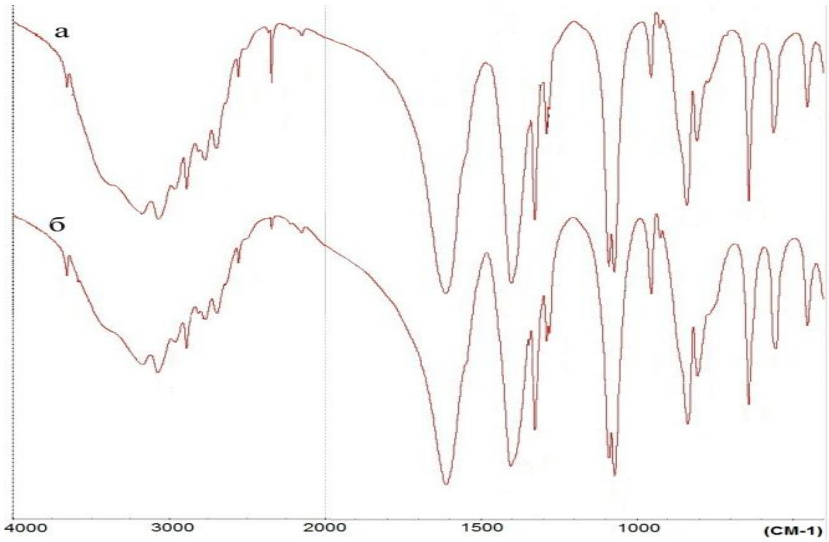


Рис. 4. ИК-спектры натриевых солей глиоксалевой кислоты: а – модельного, б – синтезированного нами.

ИК-спектры совпадают во всем интервале волновых чисел от 400 до 4000 см-1, что говорит о совпадении составов продуктов. Таким образом, нами синтезирована натриевая соль глиоксалевой кислоты, которая использована для синтеза ванилина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров А.А. Органическая Химия. – М.: «Высшая Школа», 1965. – 504 с.

2. Hoefnagel A.J. Glyoxylic acid a key chemical. – Proefschrift, 1993. – 192 с.

3. Hearon W.M. Selectively separating oxalic, tartaric, glyoxylic and erythronic acids from aqueous solutions containing the same [Электронный ресурс]. – режим доступа: https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US3998878.pdf – 10.03.14.

4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: «Химия», 1972. – 602 с.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИЗ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

С.И. Решетников
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия, 630090, пр. Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: reshet@mail.ru

UNSTEADY STATE CATALYSIS: NOVEL APPROACHES TO IMPROVE EFFICIENCY OF REACTIONS

S.I. Reshetnikov
Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia,
E-mail: reshet@mail.ru

Experimental and theoretical studies in heterogeneous catalysis during the last decades have given evidence that reactor performance under unsteady state conditions can lead to improved process efficiency compared to steady state operation. The physical basis for it lays in an ability to regulate the ratio between adsorbed species to maintain the catalyst surface in an optimal state increasing the mean reaction rate and selectivity.

The lecture presents the results of modeling of the number of reactions runs under unsteady state conditions - as in a fluidized bed reactor and in the dual reactor system consisting of two reactors and catalyst circulation between them. Main attention focuses on the analysis of the kinetic factors and technological parameters controlling catalyst unsteady state.

Активность и селективность реакции является следствием состояния катализатора, которое формируется под воздействием реакционной среды. Увеличение активности/селективности реакций может быть направлено по пути (i) улучшения свойств катализатора или (ii) разработки принципиально новых подходов их осуществления. Значительные усилия исследователей были направлены на улучшение свойств катализатора. Селективность некоторых реакций увеличивалась до тех пор, пока не достигала определенного предела. Например, селективность реакции окисления о-ксилола во фталевый ангидрид в течение 1970-1980 г. удавалось увеличить на 1 % ежегодно, пока она не достигла величины составляющей 82 %.

Экспериментальные и теоретические исследования, выполненные, в последние десятилетия, показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических процессов. Физической основой нестационарного катализа является возможность регулирования реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора, что позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Нестационарное состояние катализатора может поддерживаться (i) периодическим изменением концентраций реагентов и/или газового потока на входе в неподвижный слой катализатора (временное регулирование). Этот способ лежит в основе реверс-процесса и процессов с колебанием концентрации реакционной смеси на входе в реактор (forced oscillations) или (ii) перемещением катализатора в поле

изменяющейся концентрации реагентов или температуры (пространственное регулирование). К данному способу относится проведение процессов в двухзонном циркулирующем псевдоожиженном слое или в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора между реакторами. В этом случае сам процесс протекает стационарно, т.е. входные и выходные характеристики реактора не меняются во времени, но катализатор находится в нестационарном состоянии. Пространственное регулирование позволяет разделить протекание каталитической реакции на отдельные стадии, например, стадию окисления и стадию восстановления. Это представляет особый интерес для катализаторов на основе оксидов металлов, которые в своем большинстве имеют нестехиометрический состав. Отношение металла к кислороду у них зависит от температуры и состава окружающей среды. Поэтому существует зависимость между реакциоными условиями и степенью окисления катализатора и, как следствие, состоянием катализатора, влияющим на его активность и селективность.

Таким образом, управление скоростью и селективностью реакции заключается в пространственном или временном регулировании нестационарного состояния катализатора с целью его поддержания в более активном/селективном состоянии.

Экспериментальные работы, посвященные проведению реакций в условиях нестационарного катализа активно ведутся в последнее время. В литературе имеется упоминание более чем о трех десятках различных реакций, в которых экспериментально обнаружено увеличение выхода целевого продукта при их осуществлении в нестационарных условиях. Среди них - реакции парциального окисления некоторых углеводородов, синтез метанола, синтез аммиака, процесс Клауса, восстановление NO_x аммиаком, процесс Фишера-Тропша и др. Однако, работы посвященные анализу кинетических моделей и направленные на выявление факторов влияющих на формирование высокоселективного /активного состояния катализатора крайне немногочисленны, что связано, по-видимому, с отсутствием нестационарных кинетических моделей реакций.

В лекции рассмотрены результаты моделирования ряда реакций протекающих в нестационарных условиях - как в реакторе с кипящем слоем, так и в системе, состоящей из двух реакторов и циркуляцией катализатора между ними (двухреакторной системе). В основу расчетов положены нестационарные кинетические модели. Основное внимание уделено анализу кинетических факторов и технологических параметров, позволяющих управлять нестационарным состоянием катализатора, выделены основные типы кинетических моделей, в которых можно ожидать улучшение характеристик процесса при его проведении в нестационарных условиях.

Таким образом, целенаправленное регулирование нестационарного состояния катализатора позволяет интенсифицировать процесс и может рассматриваться в качестве перспективного пути при разработке новых технологий

DETERMINATION OF PRODUCTS OF CHEMICAL REACTION BETWEEN ALKALI METALS AND ALKALINE EARTH METALS TETRAFLUOROBROMATES AND METALLIC IRIDIUM

A.V. Rybakov
Scientific Supervisor: S.I. Ivlev, assistent
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Rybakov91@tpu.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРОРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ИРИДИЕМ

А.В. Рыбаков
Научный руководитель: ассистент С.И. Ивлев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Rybakov91@tpu.ru

В данном исследовании была показана принципиальная возможность проведения первого этапа выделения благородных металлов из городских отходов, а именно, их гомогенизации и перевода в растворимые формы на примере металлического иридия с использованием тетрафторобромата щелочных и щелочноземельных металлов. Определён состав получаемых продуктов, предложена схема протекания реакций и уточнены условия начала реагирования. Предложенный метод может лечь в основу способа перевода благородных металлов в растворимые формы и последующего выделения из вторичного сырья.

Nowadays there is a rising interest for noble, rare and rare-earth metals extraction and separation from the urban wastes [1, 2]. Despite the noticeable number of the research works devoted to this problem, the universal solution has not been found yet.

One of the directions of modern methods is the conversion of the compounds of precious metals into simple or complex fluorides and their further separation.

In the present research work the possibility of using relatively poorly studied class of fluorine compounds - alkali and alkaline earth metal tetrafluorobromates - was investigated. The purpose of this paper is to show how this class of compounds react with one of the noble metals - metallic iridium and what products can be obtained.

All experiments were carried out in the dry box under argon atmosphere. The interaction between iridium and tetrafluorobromates was carried out in vacuum-sealed fluorine-passivated nickel ampoules. The samples were pelleted in advance. The ampoules were heated in a muffle furnace up to 400 °C for 120 minutes, then maintained at this temperature for 150 minutes, next 240 minutes they were cooled slowly.

The diffraction study was done on Stadi-P diffractometer (Stoe, Germany) using CuKα radiation with a germanium monochromator and a Mythen1K detector. Further powder pattern processing was carried out in Jana2006 software [3].

The first sample represents the products obtained after the reaction with a large excess of tetrafluorobromate Ir:$KBrF_4$=1:12 (mass.). The diffraction study was done by means of X-ray powder diffraction. The corresponding X-ray powder pattern is shown in the Figure 1. The pattern peaks of the obtained substance were compared with the corresponding peaks from diffraction database PDF-2 [4]. The sample mainly consisted of

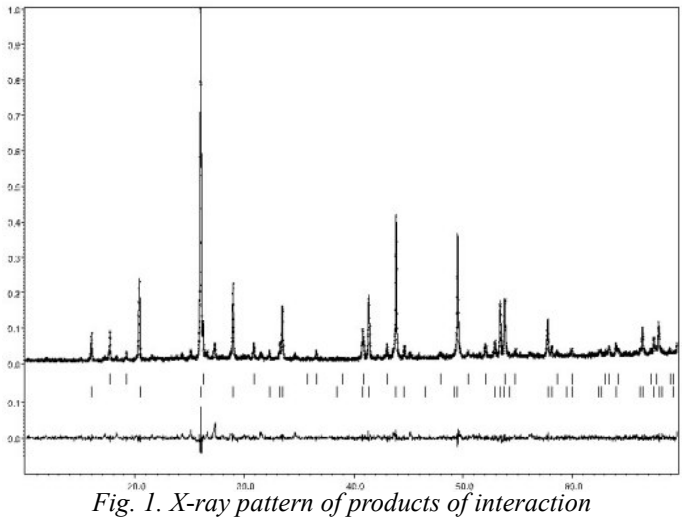


Fig. 1. X-ray pattern of products of interaction Ir:$KBrF_4$ = 1:12 (mass.)R_n = 0,1047, R_{wn} = 0,1487

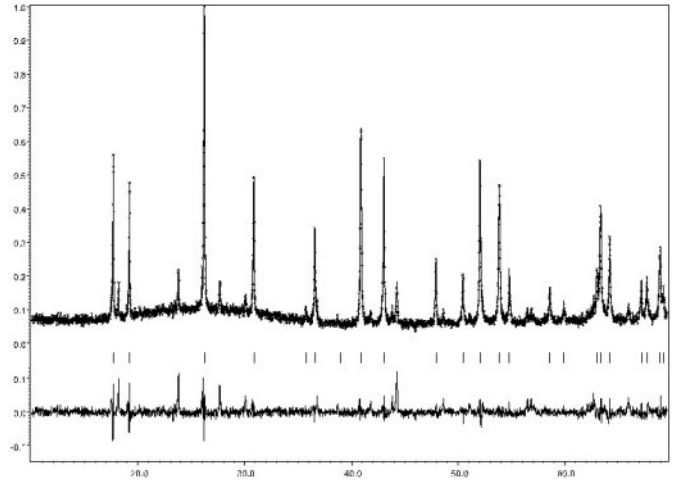


Fig. 2. X-ray pattern of products of interaction Ir:$KBrF_4$ = 1:2 (mol.)Rp = 0.0884, Rwp = 0.1230

two products: potassium hexafluoroiridate K_2IrF_6 and the unreacted excess of potassium tetrafluorobromate $KBrF_4$. Based on these data, it was suggested that the reaction proceeds according to the following scheme:

$$Ir + 2KBrF_4 \rightarrow K_2IrF_6 + 2BrF\uparrow$$

The stoichiometric interaction of iridium and potassium tetrafluorobromate (Ir:$KBrF_4$ = 1:2 mol.) was also investigated. However, the results of powder X-ray diffraction showed the presence of potassium tetrafluorobromate (Figure 2). This is probably due to the establishment of thermodynamic equilibrium between starting materials and products after the reaction is completed in a confined space.

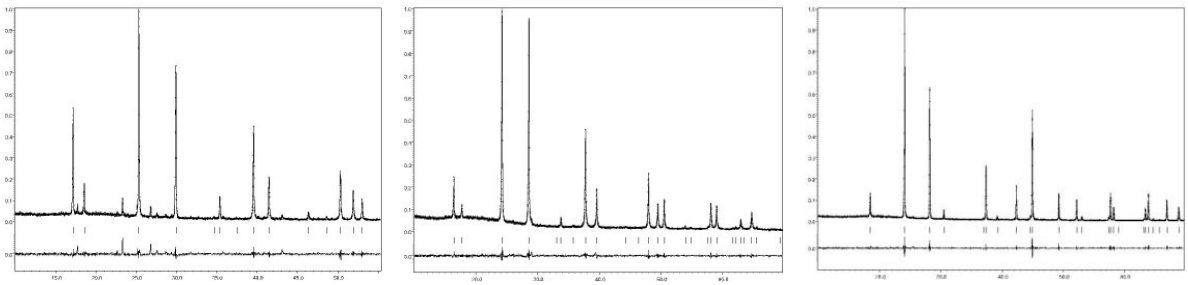
In case of lack of the fluorinating agent, for instance Ir:$KBrF_4$=1:1 (mass.) ratio, there are hexafluoroiridate and metallic iridium in the mixture after the reaction. In addition, the pattern has some peaks that belong to some unidentified substances.

For investigation of the fundamental possibility of interaction between metallic iridium and other tetrafluorobromates such as $RbBrF_4$, $CsBrF_4$ и $Ba(BrF_4)_2$ the series of experiments were carried out. The stoichiometric amounts of the reactants were calculated using the following equations:

$$Ir + 2RbBrF_4 \rightarrow Rb_2IrF_6 + 2BrF\uparrow$$

$$Ir + 2CsBrF_4 \rightarrow Cs_2IrF_6 + 2BrF\uparrow$$

$$Ir + 2Ba(BrF_4)_2 \rightarrow BaIrF_6 + 2BrF\uparrow$$



а) Rb_2IrF_6 *б) Cs_2IrF_6* *в) $BaIrF_6$*

R_p = 0.0945, R_{wp} = 0.1422 *R_p = 0.0516, R_{wp} = 0.0696* *R_p = 0.0641, R_{wp} = 0.0837*

Fig. 3. X-ray patterns of the products of the stoichiometric interaction of metallic iridium with cesium, rubidium and barium tetraflurobromates.

In all samples the formation of the corresponding metal hexafluoroiridate was observed. In case of rubidium

tetrafluorobromate there are also peaks which belong to rubidium fluoride, because some amount of fluoride was present in the initial tetrafluorobromate as am impitiry. As for cesium and barium tetrafluorobromates, the admixtures were not found. The obtained X-ray powder patterns are shown in the Figure 3.

This investigation shows the fundamental possibility of carrying out the first stage of extraction of noble metals from the urban wastes with alkali and alkaline earth tetrafluorobromates, namely, their homogenization and dissolution by the example of metallic iridium. The composition of the products was obtained, a scheme of reactions was proposed. The initial conditions of the reaction were clarified.

The proposed method can form the basis for transferring the precious metals to soluble forms and the subsequent extraction from the wastes. Future research works will be dedicated to the separation of metals from their mixtures and composites.

REFERENCES

1. N. Johansson, J. Krook, M. Eklund, B. Berglund. Journal of Cleaner Production. In press, available online 18 April 2012: http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.04.007.
2. K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T.V. Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert. Journal of Cleaner Production. In press, available online 5 January 2013: http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
3. Petricek,V., Dusek,M. & Palatinus,L.(2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
4. ICDD (2010). PDF-2 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

FLUORORAMMONIUM COMPLEX COMPOUNDS OF RARE EARTH METALS OF TYPE (NH_4LnF_4)

O.B. Sambueva, R.A. Nefedov, V.I. Sachkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.D. Malinovskaya
Siberian Physico-technical Institute Named of the academician V.D. Kuznetsov of Tomsk State University,
Russia, Tomsk, Novosobornaya sq.1, 634050
E-mail: oyuna12@ya.ru

ФТОРАММОНИЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ТИПА (NH_4LnF_4)

О.Б. Самбуева, Р.А. Нефедов, В.И. Сачков
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Т.Д. Малиновская
Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета
Россия, г. Томск, пл. Новособорная, 1, 634050
E-mail: oyuna12@ya.ru

Рассмотрены термохимические процессы синтеза и разложения фтораммонийных комплексов редкоземельных металлов. Методом дифференциальной термической калориметрии определены температурных максимумов скорости образования и разложения комплексных соединений и определены величины кажущейся энергии активации процессов.

Introduction At the end of the last century REM mainly were used for the production of oil cracking catalysts, glass, of ceramics and alloying additives [1]. Currently, however, the trend of consumption has shifted to the side of high energy permanent magnets and luminophores. Areas of application of REM considerably extend in industrial and scientific activity [2-4]. In this connection the study of the physicochemical properties of fluororammonium complexes of REM and the development of bases of fluororammonium technology of their separation and purification are an actual scientific and technical problem.

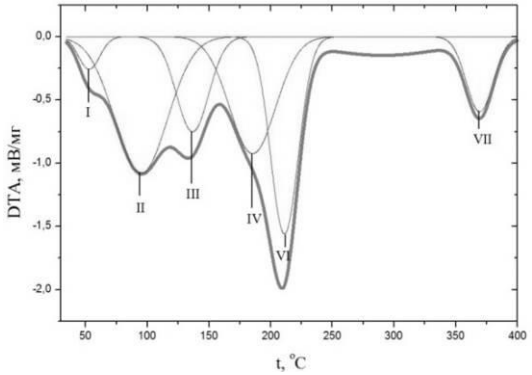


Fig. 1. DSC of the system of $LuF_3 – NH_4F$

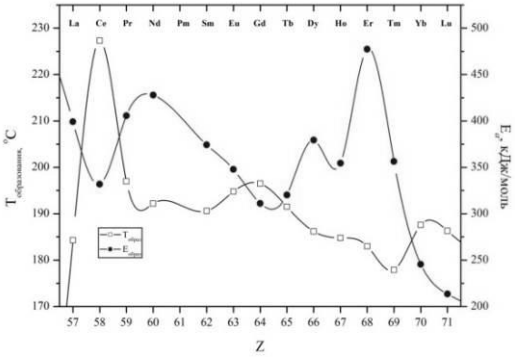


Fig.2. Dependence of the temperature and the activation energy of the formation process of fluororammonium complexes of REM on the atomic number of the element.

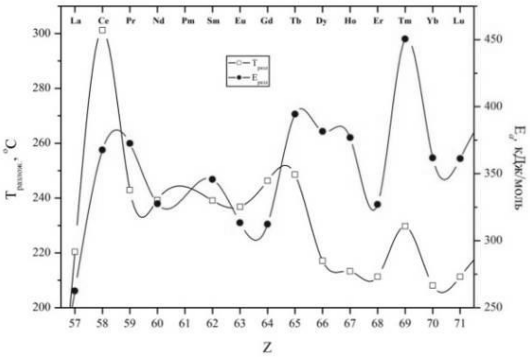


Fig.3. Dependence of the temperature and the activation energy of the decomposition process of fluororammonium complexes of REM on the atomic number of the element.

Experimental part In the present work the thermochemical processes in the system of ammonium fluoride - fluoride of REM were studied. Investigations were carried out by differential scanning calorimetry (DSC) on the instrument NETZSCH STA 409 PC Luxx. The standard procedure of shooting included the production of a stoichiometric mixture of ammonium fluoride - fluoride of REM, while homogenization of the system was achieved by means of a careful co-grinding in an agate mortar for 15 minutes. Researches were conducted in a platinum crucible with a hermetic lid, so that the mixture composition didn't change during the analysis. Temperature was varied in the range from the room to 400 °C with a rate of 5 deg./min. The typical DSC curve observed in such systems is shown in the example of system LuF_3 - NH_4F.

According to the data of DSC 6 endothermic processes is observed in the system of LuF_3 - NH_4F (Figure 1).

The treatment of DSC curves was carried out by the method of Erofeev - Kolmogorov, the temperatures of occurring processes and the apparent activation energy were determined.

Analysis of results Figure 2 shows the dependence of the temperature of maximum of the formation rate of complex compounds in the systems of REM fluorides and ammonium fluoride. As seen from the figure, the temperatures and the activation energies of formation process of complex compounds are weakly dependent on the type of REM.

Figure 3 shows the dependence of temperatures of the decomposition reaction rate maximums of fluoride complexes and the activation energy of this process in systems like NH_4F - REM fluoride according to the data of DSC and the values obtained from the results of thermodynamic estimates.

Analysis of the obtained thermodynamic data suggests differences between the critical temperatures of

stability of fluororammonium complex compounds of REM. The dependence of this parameter on the nuclear charge of the atom of REM (Figure 3) indicates a nonmonotonic character of change in the magnitude characteristic for REM and due to the specialties of the structure of the electron shell of atoms of these elements.

In Table 1 the complex of the obtained experimental information about temperatures and the activation energies recorded processes is presented.

Table 1. Results of differential scanning calorimetry

System	Formation of complex		Decomposition of complex	
	T_{max}, °C	$E_{act.}$, kJ/mol	T_{max}, °C	$E_{act.}$, kJ/mol
NH_4F-YF_3	183,0	150,7	214,2	269,0
NH_4F-LaF_3	184,3	399,2	220,4	262,5
NH_4F-CeF_3	227,3	331,8	301,2	367,7
NH_4F-PrF_3	197,0	405,7	242,9	372,6
NH_4F-NdF_3	192,2	427,8	239,3	327,6
NH_4F-SmF_3	190,6	374,3	239,1	345,8
NH_4F-EuF_3	194,8	347,8	236,8	313,4
NH_4F-GdF_3	196,5	311,2	246,3	312,3
NH_4F-TbF_3	191,5	320,3	248,6	394,4
NH_4F-DyF_3	186,2	379,3	217,1	381,6
NH_4F-HoF_3	184,8	354,4	213,3	376,9
NH_4F-ErF_3	183,0	477,4	211,3	327,0
NH_4F-TmF_3	177,9	356,4	229,7	450,6
NH_4F-YbF_3	187,6	245,5	208,1	361,8
NH_4F-LuF_3	186,3	213,5	211,3	361,3
NH_4F-ThF_4	204,9	469,4	285,6	473,9

Conclusion On the basis of complex of conducted thermogravimetric investigations the main regularities of thermal processes of formation and decomposition of complex compounds were found in systems of the lanthanide fluoride - ammonium fluoride.

REFERENCES

1. Chemistry and technology of rare and trace elements. In 2 books. // Ed. K.A.Bolshakova. – M.: «Высшая школа», T. 1. – 1969.

2. Rare Earth Metals: Mine to Market, 11th September, 2009.

3. US Geological Survey, 2010.

4. The market of rare earth metals 2010, METALResearch, International metallurgical research group, Ekaterinburg, august 2010, 42 p.

ДВИГАТЕЛЬ ВНЕШНЕГО СГОРАНИЯ С ЖИДКИМ РАБОЧИМ ТЕЛОМ

А.В. Самойлов, Н.А. Кузин, В.А. Кириллов
Научный руководитель: профессор д.т.н., В.А. Кириллов,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: samoilov@catalysis.ru

EXTERNAL COMBUSTION ENGINE WITH LIQUID WORKING FLUID

A.V. Samoilov, N.A. Kuzin, V.A. Kirillov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Kirillov
Boreskov Institute of Catalysis Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090
E-mail: samoilov@catalysis.ru

Stirling engines have been identified as a promising technology for energy conversion due to their high efficiency levels, low pollutant emissions, low noise levels and due to their flexibility in terms of fuel sources. Micro-CHP systems based on Stirling engines could be suitable for applications where multi-fuelled characteristics and high thermal efficiencies are needed. Stirling engines are flexible and consistent with the requirements for a sustainable development. For more efficiency Stirling engines could be equipped by catalytic burner. A two-stage catalytic burner on the synthesis gas allows an equal amount of heat to a Stirling engine which results in stable operation and high efficiency.

На сегодняшний день одна из наиболее важных проблем стоящих в энергетике – это проблема эффективного использования ресурсов топлива. Так, например, при стандартной схеме раздельной генерации тепла и электроэнергии представленной на этом слайде потери достигают 50%. При этом сегодня в России только при передаче потребителю теряется 14% от общего объема электроэнергии, что составляет около 133 500 ГВт за год.

Одним из вариантов решения данной проблемы – создание децентрализованной сети маломощных энергетических установок, что позволяет оптимизировать энергозатраты и перераспределять электроэнергию в зависимости от поставленных задач. При этом важную роль начинают играть установки способные совместно генерировать тепло и электричество – когенерационные установки. В этом случае потери на генерацию энергии составляют около 13%. К тому же использование установок такого рода позволит избежать потерь на передачу энергии за счет использования полученной энергии на месте [1].

Эти децентрализованные энергосистемы признаны эффективными для решения следующих проблем: повышение эффективности преобразования энергии, снижение выбросов загрязняющих веществ и влияния на изменение климата. Наиболее распространенные технологии: поршневые двигатели, системы на базе органического цикла Ренкина, топливные элементы и двигатели Стирлинга [2].

Двигатели на базе цикла Стирлинга обладают большим потенциалом для комбинированного производства тепла и электроэнергии. Это связано с тем, что они обладают высокий потенциальный КПД (КПД Карно). Однако на практике лучшие двигатели Стирлинга могут иметь КПД 40% и более.

Возможность работать на любом или нескольких видах топлива. Это выгодно по нескольким направлениям – это означает, что двигатели, используемые например, в солнечной энергетике могут производить электричество даже тогда, когда солнце не светит.

Чистые выбросы, даже при сжигании ископаемого топлива для выработки тепла. Это связано с тем, что горение внешнее по отношению к двигателю и непрерывно, то есть происходит при оптимальных условиях, в то время как двигатель внутреннего сгорания сжигает топливо периодически, что является менее эффективным.

Бесшумная работа, так как горение происходит снаружи двигателя, также как и расширение газа в атмосферу. Низкая вибрация, что вызвано сбалансированным дизайном и низкими эксплуатационными скоростями. Низкие эксплуатационные расходы. Двигатели Стирлинга имеют меньше движущихся частей, чем двигатель внутреннего сгорания и могут работать в течение многих часов до обслуживания или капитального ремонта. Кроме того, они, как правило, медленнее вращаются и имеют меньше вибраций, чем двигатели внутреннего сгорания, что также способствует меньшему износу. Как правило, необходима замена только поршневых колец, подшипников и любых других уплотнений, присущих данному дизайну.

Однако вместе с тем двигатели Стирлинга обладают рядом недостатков, таких как: высокая стоимость – двигатели Стирлинга не производятся в больших масштабах, так что преимущества в уменьшении стоимости для массового производства не реализуются. Большая часть стоимости любого двигателя Стирлинга - теплообменники, для изготовления которых используются, как правило, дорогие материалы с целью передачи необходимого тепла без коррозии и деформации под воздействием тепла и давления; длительное время запуска на холоде. Нужно время, для достижения рабочих температур и двигатель не будет производить пиковой мощности в течение некоторого времени после запуска и дорогостоящие нагревательные элементы, не обеспечивающие прямого подвода теплоты к двигателю Стирлинга. Введение каталитического нагрева позволит снизить скорость пуска двигателей на холоде уменьшить стоимость двигателя Стирлинга.

Известно, что двигатели Стирлинга осуществляют превращение разницы температур в механическую энергию, которая может быть использована или переведена в электричество и теплоту. Цикл двигателя Стирлинга был разработан для двигателя внешнего сгорания с регенерацией. Это замкнутый цикл, без изменения массы рабочего тела. При нагреве рабочее тело расширяется, что приводит к росту давления и движению рабочего поршня. При охлаждении рабочее тело сжимается, что приводит к уменьшению давления и возврату рабочего поршня в исходное состояние.

Двигатель Стирлинга нуждается во внешнем источнике тепла для работы. В качестве такого источника может выступать сжигание органического топлива, а также иные источники нагрева. Увеличение степени передачи тепла от нагревателя к рабочему телу – один из основных механизмов повышения КПД двигателя Стирлинга. В связи с этим возникает задача сопряжения зоны нагрева непосредственно с рабочим цилиндром. Для решения этой задачи наиболее перспективным представляется использование каталитического нагревателя. Первый прототип нагревателя был представлен в 1995 году [3]. Он представлял собой одноступенчатую горелку с конвективным механизмом передачи тепла. Топливо представляло собой воздушно-топливную смесь, образованную путем смешивания воздуха и топлива, поставляемую впускными каналами в систему впрыска топлива.

Процесс сжигания заключался в сжигании воздушно-топливной смеси в камере сгорания. Нагревательная труба собирала тепло полученное в процессе сжигания и передавала его рабочему телу двигателя Стирлинга. Продукты сгорания отводились с использованием специальных каналов. Однако при использовании такого нагревателя возникали проблемы неоднородной подачи тепла и возникновения локальных перегревов. Было установлено, что двигатель Стирлинга обладает большей эффективностью при равномерном нагреве рабочего тела. Как следствие было установлено, что необходимо использование более эффективного нагревательного элемента. Прототипом такого элемента стал представленный в 1996 году [4] нагреватель матричного типа который нагревал полость расширения, осуществляя передачу тепла за счет термической радиации, что позволяло осуществить равномерный нагрев полости расширения а, следовательно, и рабочего тела.

Использование двухступенчатой схемы сжигания природного газа, состоящего в основном из метана (86 – 98 % объемных), позволяет более широко регулировать температуру нагрева посредством изменения соотношение воздух-топливо. На первой ступени в генераторе синтез-газа, при недостатке воздуха, происходит парциальное окисление метана на катализаторе с образованием синтез-газа. Вторая стадия процесса окисления природного газа состоит в сжигании полученного синтез-газа на газогорелочном устройстве согласно уравнению:

$$CO + 2H_2 + 3/2\, O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Полученный горячий газ с регулируемой температурой подается в систему нагрева двигателя Стирлинга, что приводит к расширению рабочего тела и выполнению работы. Отработанный газ после системы нагрева, имеющий еще приличный потенциал тепла, подается в когенерационную установку для утилизации тепла и последующей подачи уже охлажденного газа в систему охлаждения двигателя Стирлинга. Таким образом, замыкается цикл по теплу. Использование катализаторов на стадии получения горячего газа позволяет значительно снизить тепловые сопротивления и интенсифицировать процессы переносы тепла в двигателе Стирлинга. При использовании каталитического нагрева общий КПД системы возрастет до 75-80%, что делает возможным применение данного решения в микрокогенерационных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuhn V., Klemeš J., Bulatov I. MicroCHP: Overview of selected technologies, products and field test results// Applied Thermal Engineering. – 2006. – № 28. – С. 2039–2048.

2. Wu D.W., Wang R.Z. Combined cooling, heating and power: A review// Progress in Energy and Combustion Science. – 2006. – № 32. – С. 459–495.

3. Пат. 5,590,526 US F02G 1/04 Burner for Stirling Engines / Kwan Shik Cho Заявлено 07.01.1995 Опубл. 06.07.1997 – 5с.

4. Пат. 5,918,463 US F02G 1/04 Burner assembly for heater head of a Stirling cycle machine / L.B. Penswick Заявлено 07.01.1997 Опубл. 06.07.1999 – 15с.

ГОРНЫЙ ВОСК. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВОСКА

С.Т. Санакулова
Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.И. Федорченко
Карагандинский Государственный Технический Университет,
Казахстан, г. Караганда, ул. Бульвар мира, 56, 100027
E – mail: love_life27@mail.ru

MONTAN – WAX. METHOD OF GETTING WAX

S.T. Sanakulova
Scientific Supervisor: docent, k.t.s. V.I. Fedorchenko
Karaganda State Technical University, Kazakhstan, Karaganda, Mira blvd., 56, 100027
E – mail: love_life27@mail.ru

This article examines the scientific research and the study method of extracting montan wax. Currently, coal is not only cheap energy fuel , but also as a source of valuable chemical feedstock . One of the most promising products of coal processing is montan wax. Wax – fat-like solids group of natural or synthetic origin. The most advanced method is the extraction . Through a series of valuable properties and wax -products used in more than 200 industries. Cost 1t. wax quite high and is about 3,000 euros. As the processing of the price increases. Qualitatively, the wax has zapaha.na currently the main producer is Germany (80 % of world production). On the market for about 50 years. Since the needs of various industries in the Republic of Kazakhstan that is material, to avoid dependence on imports , there is a need for research on the extraction of wax from coals Central Казахстана. Experimental studies in the implementation of this works showed that Montana - the wax can be recovered from coal extraction method.

В данный момент топливо – энергетический кризис нуждается в различных методах рационального использования традиционных источников энергии. В процессах получения тепла и электроэнергии уголь выступает как альтернативное нефти и природному газу сырье.

Уголь – сложнейшее органоминеральное образование, обладающее разнообразными свойствами.

Издавна его используют как ископаемое топливо и как сырье дальнейшей химической обработки, которые практически не могут быть получены из нефтегазового сырья или для их производства требуются огромные затраты. К таким продуктам относится горный воск, получаемый экстракцией бурых углей. Данный метод является относительно новым и эффективным для переработки углей. Экстракция – извлечение растворимых компонентов в порах угольного вещества органическими растворителями, позволяющее избирательно получать интересуемое вещество (горный воск).

Воск – название, применяемое для обозначения группы жироподобных твердых веществ природного или синтетического происхождения. По химической природе это, как правило, сложные эфиры высших одноосновных жирных кислот и высших одноатомных жирных спиртов, а ископаемые воски – насыщенные углеводороды. Горный воск занимает промежуточное положение между растительными и минеральными восками, получают его из лигнитов (бурых углей).

Горный воск получают путем экстракции растворителем бурого угля. Самые ранние производства

горного воска в промышленных масштабах было в Германии во второй половине XIX века. На данный период Германия продолжает лидировать в мире по производству (составляет 80% мирового производства – до 50 тыс. тонн в год). Воск и продукты его модификации, а также воскоподобные материалы в последнее время приобретают все большее значение: они применяются более чем в 200 отраслях промышленности. Воск и воскоподобные материалы успешно используются в литейной промышленности, в текстильной промышленности, в состав полирующих и защитных композиций, применяются в производстве цветных и черных карандашей, резины, а также в косметике, медицине и бытовой химии. Стоимость 1 т горного воска-сырца достаточно высока и составляет около 3000 евро.

По мере переработки сырого воска в более квалифицированные продукты – обессмоленные, рафинированные, этерифицированные воски – его стоимость значительно увеличивается. Горный воск, извлекаемый в промышленном масштабе, благодаря высокой влагоустойчивой, химической стойкости по отношению к кислотам и щелочам, механической прочности и способности давать твердые блестящие покрытия находит широкое применение. Цвет и запах воска обусловливаются содержанием в нем незначительных количеств красящих и ароматических веществ.

Горный воск имеет высокую температуру плавления, образует при плавлении прозрачную маслянистую жидкость. Химический состав тождествен с составом парафина – C_nH_{2n} (85,7% С и 24,3% Н). Физико-химические свойства не позволяют воску растворяться в воде и спирте, но горный – воск обладает хорошей растворимостью в органических растворителях, способен давать стойкие композиции с парафином, стеарином и озокеритом. Не канцерогенен. Качество и признаки фальсификации воска определяют температурой плавления, застывания, удельным весом, вязкостью и коэффициентом твердости. Вещества, составляющие воск, имеют разную температуру плавления, поэтому воск не имеет общей и четкой температуры плавления. Качество горного – воска реальнее характеризовать температурой застывания.

Установлено, что упругость и пластичность находятся в прямой и обратной пропорциональной зависимости от твердости воска, то есть от величины, обратной мягкости. Поэтому для характеристики механических свойств воска можно ограничиться определением его коэффициента твердости на аппарате, называемом иглой Вика. Для различных восков этот коэффициент, определенный при 20 С°, будет различен:

– горный воск 8 – 13

– экстракционный воск 1 – 8;

Отсюда видно, что коэффициент твердости более четко характеризует качественные различия разных сортов воска, чем какие – либо другие показатели.

В Казахстане исследования по извлечению горного – воска из углей не проводились, хотя потребность в нем достаточно высока: машиностроение, химическая промышленность и другие отрасли.

Наиболее перспективным способом получения горного – воска из углей является его экстракционное извлечение с помощью различных растворителей. Данный процесс экстракции можно представить, как растворение низкомолекулярных компонентов, расположенных в порах угольного вещества, и как наблюдаемое частичное разрушение донорно-акцепторных связей, существующих между макромолекулами органической массы угля, внедрение на их место молекул растворителя. Существует докритическая (давление ниже 70 атм.) и сверхкритическая экстракция (давление выше 70 атм.).

Докритическая экстракция применяется для переработки растительного сырья. Сверхкритическая экстракция с параметрами более эффективна, представляет собой технологический процесс, основанный на уникальной способности растворителей, в сверхкритическом состоянии экстрагировать из различных пористых и твердых структур растворимые компоненты.

Цель работы: повышение эффективности процесса экстракционной переработки углей для получения восков.

Для опытов были выбраны угли Центрального Казахстана: Кумыс – Кудукского и Шубаркульского месторождений. На первом этапе экспериментальных исследований по экстракционному извлечению монтан – воска из углей решались следующие задачи:

1) определение марки угля, извлечение монтан – воска из которого наибольшее;

2) подбор наиболее эффективного растворителя – экстрагента.

Проведенные исследования показали, что Кумыс – Кудукский уголь хорошо подвергается процессу экстракции, в перспективе при правильном выборе растворителя под действием температуры и давлении можно получить ценные компоненты (горный воск).

Таким образом, развитие научно – технического прогресса требует все больше топливо энергетических ресурсов. В связи с этим предлагается использовать твердое горючее топливо (уголь). Переработка угля с помощью процесса экстракции дает возможность получить ценный продукт – горный воск.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белькевич П. И., Голованов Н. И. Воск и его технические аналоги – Мн. // Наука и техника. 1980. – С. 125 –176

2. Тишкович А. В., Наумова Г. В., Вирясов Г. П. и др. Использование продуктов химической переработки бурых углей и торфа в сельском хозяйстве // Химия и переработка угля — Киев: Наукова думка. – 1987. – С. 26–36.

3. Праксина С. М., Думбай И. Н., Дуленко В. И. Гуматы бурых углей различных месторождений, их получение и свойства // Пути переработки углей Украины. Киев // Наукова думка. – 1988. – С. 98–106.

4. Лозбин В. И., Липович В. Г., Жеребцов С. И., Ткаченко П. В. Способ получения буроугольного воска / А. с. 1675321 СССР // Б. И. – 1991. – № 33. – С. 95.

5. Жеребцов С. И., Лозбин В. И., Полубенцева М. Ф. Взаимодействие бурого угля Александрийского месторождения с метанолом // Химия твердого топлива. – 2003. – № 2. – С. 8–13.

6. Жеребцов С. И. Взаимодействие углей низких стадий метаморфизма с метанолом // Химия твердого топлива. – 2007. – № 3. – С. 60–70.

АКТИВАЦИЯ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (II) ДЛЯ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПАРУТРНОГО ОКИСЛЕНИЯ CO

Д.А. Свинцицкий[1,2], А.И. Стадниченко[1,2], Е.М. Славинская[2]
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.И. Боронин[1,2]
[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, г.Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г.Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: sad@catalysis.ru

THE ACTIVATION OF COPPER (II) OXIDE PARTICLES FOR LOW-TEMPERATURE CO OXIDATION REACTION

D.A. Svintsitskiy[1,2], A.I. Stadnichenko[1,2], E.M. Slavinskaya[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Boronin[1,2]
[1]National Research University Novosibirsk State University,
Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090
[2]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Pr. Lavrentieva, 5, 630090
E-mail: sad@catalysis.ru

The influence of activation procedure on the reaction probability of oxygen towards CO was studied for copper (II) oxide particles. Sputtered small CuO clusters, highly dispersed nanopowder and bulk sample of CuO were chosen to investigate the activation effect. For activation the particles of copper (II) oxide were reduced up to metallic state followed by oxidation in O_2 atmosphere. It was observed nonmonotonic behavior of reaction and catalytic properties, when the size of CuO particles was changed. The activation redox procedure resulted in the growth of deficiency at the surface of CuO particles. The high surface deficiency induced the stabilization of weakly bounded and reactive oxygen species with binding energy more than for the lattice oxygen of copper (II) oxide. Such oxygen species were found as responsible for low-temperature CO oxidation.

В гетерогенном катализе надежно установлено, что структура и состав поверхности катализатора в свежеприготовленном состоянии и в реакционных условиях могут значительно различаться. Воздействие реакционной среды приводит к формированию на поверхности активных центров, которые принимают непосредственное участие в каталитической реакции. Однако условия каталитических испытаний часто являются относительно мягкими и недостаточными для того, чтобы результативно активировать поверхность. Для этого проводят процедуру активации, заключающуюся в обработке катализатора различными окислительно-восстановительными средами. Такая процедура позволяет не только сформировать активные центры, но и очищать поверхность катализатора от примесей, модифицировать дефектную структуру, усиливать взаимодействие активного компонента с носителем, что в целом способствует улучшению каталитических свойств. В данной работе изучено влияние процесса активации на реакционную способность (РС) кислорода в составе частиц оксида меди (II) по отношению к CO.

В работе были изучены напылённые кластеры CuO с размерами 2-5 нм, высокодисперсный порошок

CuO, состоящий из частиц пластинчатой формы с длиной от 30 до 150 нм и шириной от 20 до 50 нм, а также спечённый порошок CuO с частицами крупнее 250 нм. Для активации частицы CuO первоначально восстанавливали в атмосфере CO до металлического состояния, после чего проводили реокисление в кислороде. Реакционную способность кислорода в составе частиц CuO по отношению к CO изучали с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии как отношение количества восстановленных атомов меди по отношению к общему количеству ударов молекул CO о поверхность.

Изначально напылённые на подложку кластеры оксида меди (II) характеризовались кислородом ($E_{св}$(O1s) = 529.5 эВ) с низкой реакционной способностью (РС~$3\cdot10^{-7}$, Т=80 °С), в то время как после активации значение РС выросло на два порядка вплоть до ~$4\cdot10^{-5}$ [1]. В ходе активации восстановленные кластеры подвергались реокислению в кислороде при 450 °С, что приводило к укрупнению напылённых частиц. Анализ спектров O1s кластеров CuO показал, что увеличение размеров частиц CuO после процедуры активации сопровождалось стабилизацией на их поверхности дополнительных кислородных форм с $E_{св}$(O1s)>530 эВ.

На поверхности высокодисперсного порошка CuO, состоящего из более крупных наночастиц, чем напылённые кластеры, изначально было обнаружено дополнительное к решеточному состояние кислорода с $E_{св}$(O1s) ~ 531 эВ. Стехиометрия O/Cu на очищенной от примесей поверхности нанопорошка CuO отклонялась от единицы и была близкой к ~0.9. Реакционная способность такого образца при 80 °С составила величину ~$5\cdot10^{-5}$, что хорошо согласуется со значением РС для активированных кластеров. Таким образом, именно присутствие на поверхности наночастиц CuO слабосвязанного кислорода с энергией связи ~531 эВ обуславливает высокую реакционную способность по отношению к CO при низких температурах. Однако в ходе активации после восстановления в CO и реокисления в O_2 при 150 °С значение РС для дисперсного порошка дополнительно выросло на два порядка до ~10^{-3}. При анализе стехиометрии O/Cu поверхности высокодисперсного порошка CuO после активации было получено значение ~0.85, то есть ещё ниже, чем для исходной поверхности. Таким образом, процесс активации, по-видимому, способствует росту дефицита кислорода в наночастицах CuO, при этом реакционная способность слабосвязанного кислорода повышается. В случае с активацией кластеров, вероятно, происходит их спекание в более крупные наночастицы и стабилизация реакционно-способных форм кислорода также за счет повышения количества дефектов на поверхности.

На поверхности массивного порошка CuO, прокаленного на воздухе при 700 °С, было обнаружено только решеточное состояние кислорода, так же как и в исходных кластерах CuO. Реакционная способность такого образца при 80 °С оказалась ниже, чем $4\cdot10^{-8}$, что также соответствовало значению РС для напылённых кластеров. Более того, массивные частицы CuO не проявляли каталитическую активность в реакции низкотемпературного (≤150 °С) окисления CO. Полученные данные свидетельствуют о немонотонности изменения реакционных свойств и каталитической активности частиц CuO и существовании диапазона их размеров с повышенной реакционной способностью.

Важно было проверить, как повлияет активационная окислительно-восстановительная обработка на реакционные свойства массивных частиц CuO. Реакционная способность массивного порошка CuO была изучена с помощью температурно-программируемого восстановления моноксидом углерода (ТПР-CO, *Рис.1.*). Восстановление исходных массивных частиц наблюдалось только при температурах выше 250 °С. После восстановления массивный образец был реокислен в реакционной среде $CO:O_2$=1:5 при 450 °С

и повторное восстановление такого образца наблюдалось уже при значительно более низких температурах 130–150 °C, что указывает на существенное повышение подвижности и реакционной способность кислорода. Следует отметить, что воздействие только реакционной средой $CO:O_2$=1:5 приводило к частичной активации массивного образца, сдвигая пики восстановления кривой ТПР-CO только до 180–200 °C.

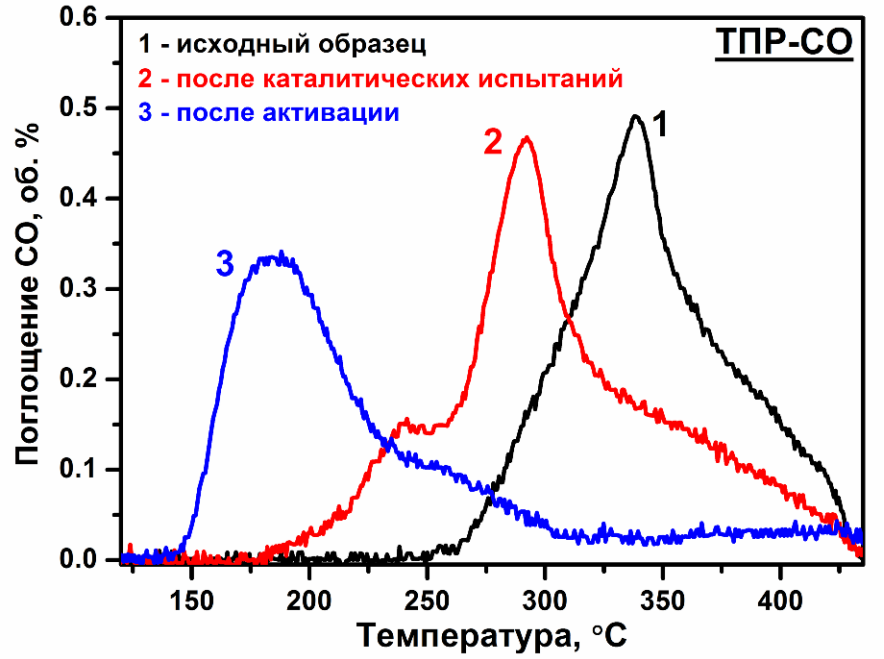


Рис. 1. Кривые ТПР-CO для массивного порошка CuO в исходном состоянии (1), после воздействия каталитической средой $CO:O_2$=1:5 (2) и после активации (3)

Таким образом, реакционная способность кислорода частиц CuO может быть значительно увеличена в результате их восстановления до металлической меди с последующим реокислением в кислороде. Процедура активации редокс обработками приводит к росту дефектности на поверхности частиц оксида меди, что способствует стабилизации слабосвязанных и, следовательно, высоко реакционно-способных форм кислорода. Принимая во внимание описанный выше размерный эффект, формирование определенной дефектной структуры в случае с малыми кластерами CuO может быть связано с их спеканием в более крупные частицы, в то время как активация массивных частиц CuO, вероятно, обусловлена процессом их диспергирования.

Работа выполнена в рамках Приоритетного направления V.44. СО РАН (проект V.44.1.16) и частично поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом МИП #124.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свинцицкий Д.А., Кибис Л.С., Стадниченко А.И., Зайковский В.И., Кощеев С.В., Боронин А.И. Реакционная способность и термическая стабильность кластеров окисленной меди на поверхности оксида тантала (V) // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 4. – С. 524–532.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Н. Святенко
Научный руководитель: С.И. Ивлев, ассистент
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: svyatenko@tpu.ru

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF ENTHALPY OF FORMATION OF ALKALI METAL TETRAFLUOROBROMATES

A.N. Svyatenko
Scientific Supervisor: S.I. Ivlev, assistant
Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina av., 30
E-mail: svyatenko@tpu.ru

In this work the experimental determination of the enthalpy of formation of rubidium and cesium tetrafluorobromates is carried out. The investigation of the thermodynamic parameters is based on the need to replenish the missing literature data. The synthesis of alkali metal tetrafluorobromates was done by the so-called liquid phase method. The experimental determination of the values of the thermal effects of the reactions of rubidium and cesium chlorides with bromine trifluoride was conducted by thermal calorimetry. In conclusion, the sets of the enthalpies of alkali metal tetrafluorobromates were analyzed and the analysis showed that the values of the enthalpies are gradually increasing from Na to Cs compounds.

В современной технологии одним из наиболее широко применяющихся методов вскрытия благородных металлов является применение окислительного фторирования. В настоящее время известно большое количество различных фторирующих агентов, таких как F_2, BrF_3, ClF_3, XeF_4 и др. Особое место среди них занимает трифторид брома как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей активностью по сравнению с другими традиционными фторокислителями, а также тем, что при нормальных условиях BrF_3 находится в виде жидкости. Тем не менее, несмотря на широкое применение трифторида брома как фторирующего агента, существует ряд причин, которые затрудняют его использование. Основной недостаток BrF_3 заключается в том, что оба галогена оказываются настолько реакционноспособными, что продукты реакций обычно представляют собой сложную смесь, требующую длительного разделения.

Для аналитических целей было предложено использование комплексных соединений трифторида брома с фторидами щелочных металлов – веществами класса тетрафторобромата. Тетрафторобромата щелочных металлов – белые кристаллические вещества, устойчивы при комнатной температуре, однако разлагаются при нагревании с выделением трифторида брома и фторида металла, в результате чего проявляются их окислительные свойства [1].

В литературе на сегодняшний день уже представлены данные об энтальпии образования тетрафторобромата натрия и калия, опубликованные в работах [2, 3]. Из-за отсутствия литературных данных об энтальпиях $RbBrF_4$ и $CsBrF_4$ невозможно достоверно рассчитать термодинамические параметры процесса их синтеза и других процессов с их участием.

Таким образом, целью данной работы является экспериментальное определение энтальпий образования тетрафторобромата цезия и рубидия, а также установления общих закономерностей изменения этих свойств внутри группы.

Синтез $MeBrF_4$ (Me = Rb, Cs) проводился по так называемому жидкофазному методу с использованием хлоридов (вследствие гигроскопичности фторидов соответствующих металлов) согласно следующей схеме:

$$6MeCl + 8BrF_3 \rightarrow 6MeBrF_4 + Br_2 + 3Cl_2$$

Поскольку реакция синтеза тетрафторобромата является сильно экзотермичной, то для предотвращения бурного выделения тепла и расплавления продукта, а также для предотвращения вскипания трифторида брома и его уноса из зоны реакции, синтез $MeBrF_4$ проводили в трехкомпонентной системе [2]. Смесь в начальный момент времени представляла собой трехфазную систему, состоящую из твердого хлорида металла и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и фреона–113 с температурой кипения 47,5 ºС.

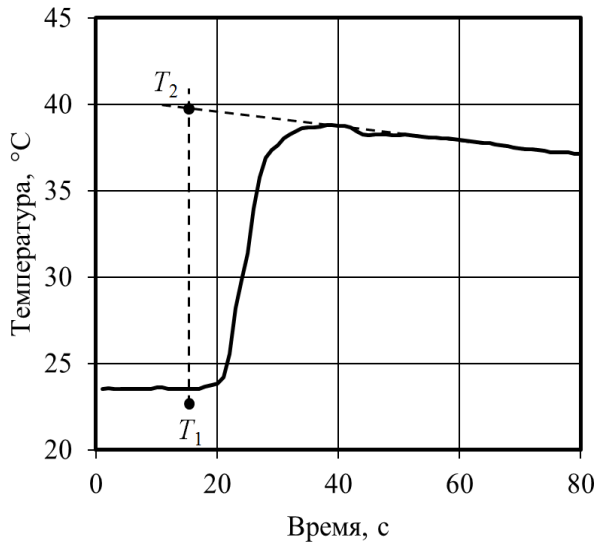


Рис. 1. Зависимость температуры реакционной смеси от времени при определении теплового эффекта реакции.

Определение энтальпии образования проводилось калориметрическим методом исходя из теплового эффекта реакции, который определялся экспериментально, а также из известных энтальпий остальных реагентов [4]. Для измерения теплового эффекта была использована установка, представляющая собой термостатированный тефлоновый реактор, который заполнялся заданным количеством трифторида брома. При добавлении MeCl к BrF_3 снималась зависимость температуры от времени. При выходе температурной кривой на линейный характер уменьшения (вследствие тепловых потерь) измерение прекращали. По разности температур в начале и после окончания реакции определялся тепловой эффект. Пример полученной зависимости и графического построения для случая тетрафторобромата цезия представлен на рисунке 1.

После проведения серии экспериментов, состоящей из 5 опытов, различающихся массами навесок хлорида металла и трифторида брома, проводился расчёт теплового эффекта реакции по следующей формуле:

$$Q = -(n_{BrF_3} \cdot C_{BrF_3} \cdot \Delta T + K \cdot \Delta T),$$

где K – постоянная калориметра.

Энтальпии образования тетрафторобромата были рассчитаны по следующей формуле:

$$\Delta H_{MeBrF_4} = Q_{реакции} + \Delta H_{MeCl} + 8/6 \cdot \Delta H_{BrF_3},$$

Для учёта собственной теплоёмкости калориметра была введена величина константы калориметра K, для определения которой применялся модельный эксперимент с гетерогенной системой, для которой известны энтальпии всех соединений, входящих в её состав:

$$6KCl + 8BrF_3 \rightarrow 6KBrF_4 + Br_2 + 3Cl_2$$

Таблица 1. Энтальпии образования тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль
$NaBrF_4$	–933,9 [3]
$KBrF_4$	–967,5 [2]
$RbBrF_4$	–974,2
$CsBrF_4$	–1018,7

В таблице 1 представлены рассчитанные энтальпии образования тетрафтороброматов рубидия и цезия, а также приведены для сравнения присутствующие в литературе энтальпии образования тетрафтороброматов калия и натрия.

Таким образом, можно отметить, что в ряду тетрафтороброматов щелочных металлов просматривается закономерность последовательного увеличения по модулю значений энтальпий образования от $NaBrF_4$ к $CsBrF_4$. Следует отметить, что подобная зависимость наблюдается для большинства соединений щелочных металлов, что указывает на правильность определения значений энтальпий в настоящем исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опаловский А.А. Фторогалогенаты щелочных металлов // Успехи химии. – 1967. – Т. 36. – № 10. – С. 1673–1700.
2. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафтороброматa калия: дис. … канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
3. Richards G.W., Woolf A.A. Thermochemistry of flourine compounds. Part III. Heats of solution and neutralization in bromine trifluoride // J. Fluor. Chem. – 1971. – V. 1. – № 2. – P. 129–139.
4. Горбачёв С.В. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА

Н.Ю. Селихова[1], А.Г. Макаров[2], В.С.Мальков[1]
Научный руководитель: к.х.н, доцент Ю.Г. Слижов[1]
[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, 630090
E-mail: selikhova.n@mail.ru

SYNTHESIS OF NEW FLUORINATED DERIVATIVES OF QUINOXALINE

N.Yu. Selikhova[1], A.G. Makarov[2], V.S. Malkov[1]
Scientific Supervisor: Ph. D. Yu.G. Slizhov[1]
[1] Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2] N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of Russian Academy of Science,
Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 9, 630090
E-mail: selikhova.n@mail.ru

Quinoxalines are important class of nitrogen-containing heterocycles, they are present in the composition of many biologically active substances, complexing agents, luminophores and other practically significant

substances. In this context, preparation of new low-fluorinated quinoxalines attracted considerable attention. 5,6,7,8-Tetrafluoroquinoxaline and its previously unknown derivatives were one-step synthesized from glyoxal and polyfluorinated 1,2-diaminoarenes. Reaction products were characterized by multinuclear NMR (^{1}H, ^{19}F), single-crystal X-ray diffraction, high resolution mass spectroscopy and elemental analysis.

Хиноксалин и его производные - это важные азотсодержащие гетероциклические соединения, которые находят применение в различных областях науки. Они являются фрагментами многих биологически активных и фармакологически важных соединений, в том числе рибофлавина (витамина B_2), агонистов и антагонистов различных рецепторов, препаратов с высокой антибактериальной или противовирусной активностью [1]. Представляют интерес исследования фотофизических характеристик фторсодержащих стирилхиноксалинов [0]. Наличие в структуре люминофора π-дефицитного гетероциклического фрагмента хиноксалина открывает перспективы создания на их основе ETL (*electron-transporting layer*) материалов, которые представляют собой органические соединения, обладающие хорошей электронной проводимостью. Также обнаружено, что хиноксалин-олиготиофеновые сополимеры [3] не изменяют длину волны поглощения УФ-излучения при изменении количества тиофеновых звеньев, в отличие от других сополимеров. Такие полимеры, имеющие электронодонорные звенья хиноксалина и электроноакцепторные звенья тиофена, обладают электронно-дырочной (экситонной) проводимостью при облучении, что позволяет рассматривать их возможное применение в качестве органических полупроводников действия.

Помимо этого известно применение фторхиноксалинов в качестве красителей, эффективных электролюминесцентных материалов, «строительных блоков» в синтезе анионных рецепторов, кавитандов и ДНК-связывающих агентов. Заслуживают внимания работы, посвященные исследованию применения хиноксалинов для лечения раковых заболеваний, анемии, туберкулеза [4].

Целью нашей работы на данном этапе было синтез полифторпроизводных хиноксалина по реакции Кернера-Хинсбера. Этот метод является наиболее распространенным способом конструирования хиноксалиновой системы [5] и реализуется путем взаимодействия различных дикарбонильных соединений с полифторированными диаминами, полученными восстановлением соответствующих 2,1,3-бензотиадиазолов (Рис.1). В качестве поставщика двухуглеродного фрагмента мы использовали 40%-ный раствор глиоксаля.

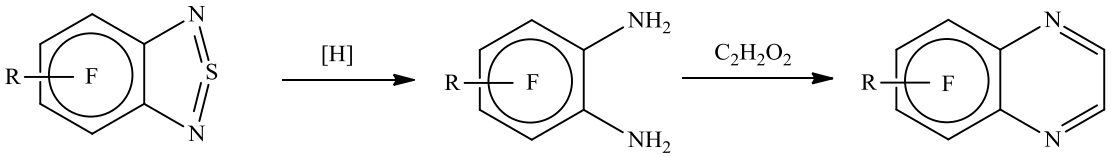
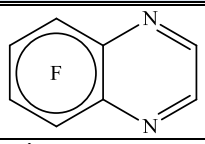
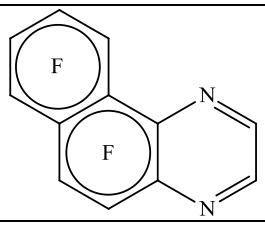
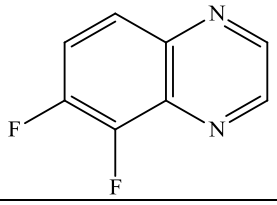
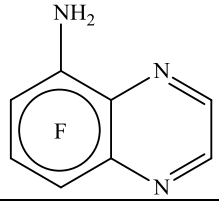
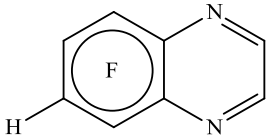
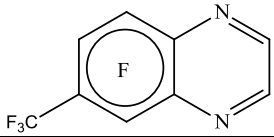


Рис.1 Общая схема синтеза

Нами был осуществлен синтез 5,6,7,8-тетрафторхиноксалина **1**, а также некоторых неизвестных ранее полифторхиноксалинов **2-6.** Выход продуктов реакции, а также некоторые их свойства приведены в таблице 1.

Строение полученных соединений подтверждено данными РСА, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Таблица 1. Полученные фторпроизводные хиноксалина

№	Вещество	Молекулярная масса, г/моль		Температура плавления, °С	Выход, %
		Эксп.	Теор.		
1		202,0145	202,0154	90-91	63,8
2		288,0115	288,0124	162-163	36,2
3		166,0335	166,0134	85-86	74,4
4		199,0355	199,0352	158-159	42,1
5		184,0239	184,0243	115-117	89
6		252,0114	252,0117	81-82	88

Аналитические и спектральные исследования образцов были выполнены в ЦКП «Химический сервисный центр СО РАН» на базе Новосибирского института органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 1037644 SU. МПК7 C07D241/44. Ди-N-окись 6-(7)-фтор-2-оксиметил-3-карбоксамидохиноксалина, обладающая антибактериальной активностью/ А.С.Елина, И.С. Мусатова и др. Заявлено 15.10.1981; Опубл. 30.10.1993. – 6с.

2. Трашахова Т.В., Чарушин В.Н. Стирилбензазины и их фторсодержащие производные: синтез и люминесцентные свойства// Достижения в химии и химической технологии: Материалы научной конференции. – Екатеринбург, 2011. – 118 с.

3. Tsami A., Bunnagel T.W., Farrel T., Scharber M., Choulis S.A., Brabec C.J., Scherf U. Alternating quinoxaline/oligothiophene copolymers—synthesis and unexpected absorption properties // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – Т. 17. – С. 1353–1355.

4. Пат. 2209067 РФ, МКК7 A61K31/498, A61K45/00, A61P31/06. Комбинированные

противотуберкулезные лекарственные средства, представляющие собой композицию производных хиноксалин-1,4- диоксида с известными противотуберкулезными препаратами/ Р.Г. Глушков, М.И. Перельман, Г.Б. Соколова, и др. Заявлено 28.12.01; Опубл. 27.07.03. – 20с.

5. Сайфина Д.Ф., Мамедов В.А. Новые и модифицированные классические методы синтеза хиноксалинов // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. - №5. – С. 395–415.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Г.Ю. Силко, Н.С. Белинская, С.В. Киселева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: silkogalina@sibmail.com

INVESTIGATION OF RELATIONSHIPS OF CATALITIC DEWAXING PROCESS USING MATHEMATICAL MODELLING METHOD

G.Y. Silko, N.S. Belinskaya, S.V. Kiseleva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.N. Ivashkina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: silkogalina@sibmail.com

In this work investigation of kinetic relationships of catalytic dewaxing reactions were carried out. The kinetic model of dewaxing process and its computer realizations was developed. Estimation of rate constants was made by solving the inverse kinetic problem using experimental data from existing hydrodewaxing unit. Obtained kinetic parameters of the model provide of the adequacy of industrial process.

В настоящее время во всех странах мира прослеживается тенденция к увеличению потребления дизельного топлива, что напрямую связано с увеличением парка автомобилей, оснащенных дизельными силовыми установками, существенно повышаются требования к качеству дизельных топлив по содержанию полиароматических углеводородов, серы, цетановому числу.

Кроме того, важнейшими характеристиками дизельного топлива, обеспечивающими нормальную работу двигателя при низких температурах, являются низкотемпературные свойства, зависящие от химического состава топлива: температура помутнения, предельная температура фильтруемости, температура застывания. Температура помутнения дизельного топлива зависит от распределения нормальных парафиновых углеводородов по молекулярным массам и соотношений их с углеводородами изостроения, низкокипящими н-парафинами C_{10}–C_{15} и ароматическими углеводородами, которые являются растворителями высококипящих н-парафинов [1]. Температура помутнения дизельного топлива резко повышается даже при небольшом содержании н-парафинов C_{20}–C_{26}.

Для улучшения низкотемпературных свойств топлива в промышленности применяют несколько

вариантов: облегчение фракционного состава путем снижения температуры конца кипения топлива или смешение с керосиновой фракцией, введение в топливо депрессорных присадок или в процессе каталитической депарафинизации, который находит все большее применение на отечественных предприятиях. Существуют различные технологии осуществления данного процесса (технологическая схема в автономном режиме, совмещенный процесс гидроочистки и депарафинизации в одном реакторе, последовательно соединенные реакторы гидроочистки и депарафинизации в разной последовательности, используют различные комбинации катализаторных смесей и др.)[2].

Решение проблемы оптимизации технологических параметров возможно при создании компьютерной моделирующей системы процесса производства дизельного топлива в основе, которой будут заложены физико-химические закономерности протекания реакций процесса гидродепарафинизации.

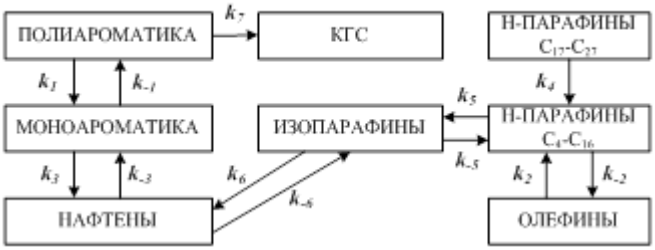


Рис. 1. Формализованная схема превращений углеводородов по группам в процессе депарафинизации

С применением квантово-химических методов расчета были определены термодинамические параметры реакций и построена формализованная схема превращений по группам углеводородов (рис.1), участвующих в данном процессе, на основании которой была составлена кинетическая модель процесса депарафинизации [3].

На основании литературного поиска, выбраны значения энергии активации реакций, участвующих в данном процессе. Кинетические параметры реакций определены решением обратной кинетической задачи с использованием экспериментальных данных с промышленной установки (табл.1).

Таблица 1. Кинетические параметры реакций процесса депарафинизации

Реакция	$E_{акт}$, кДж/моль	k_0	k	Размерность константы скорости
Гидрирование полиароматических углеводородов	50	20	$1{,}3\cdot10^{-3}$	л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$
Гидрирование олефинов	48	3	$3{,}0\cdot10^{-4}$	л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$
Гидрирование моноароматических углеводородов	50	20	$1{,}3\cdot10^{-3}$	л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$
Гидрокрекинг н-парафинов C_{10}–C_{27}	83	$1\cdot10^{7}$	1,19	л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$
Изомеризация н-парафинов C_5–C_9	40	$2{,}2\cdot10^{3}$	1,02	с$^{-1}$
Циклизация и-парафинов	67	60	$1{,}5\cdot10^{-4}$	с$^{-1}$

В ходе процесса депарафинизации основными реакциями являются гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов с длинной цепи C_{10}–C_{27} нормального и частично слаборазветвлённого строения и изомеризация продуктов гидрокрекинга на катализаторе в среде водородсодержащего газа. За счет осуществления указанных реакций достигается снижение температуры застывания дизельного топлива. Определенные константы скорости химических реакций подтверждают направленность процесса каталитической гидродепарафинизации. Для реакции гидрокрекинга н-парафиновых углеводородов константа скорости химической реакции составляет 1,19 л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$, для реакции изомеризации 1,02 с$^{-1}$. Также в реакторе происходит гидрирование ароматических, полиароматических, олефиновых углеводородов и циклизация и-парафиновых углеводородов, константы скоростей этих реакций существенно ниже значений определенных для гидрокрекинга н-парафиновых углеводородов и реакции изомеризации (табл.1).

Проведена оценка влияния температуры процесса (618 – 678 К) на константу скорости химических реакций (рис.2, 3). При увеличении температуры процесса наблюдается увеличение константы скорости всех реакций, участвующих в данном процессе в разной интенсивности. Константы скорости реакций гидрокрекинга и изомеризации парафиновых углеводородов возрастают значительно. Для реакции гидрокрекинга при увеличении температуры процесса на 30 °С наблюдается увеличение константы скорости химической реакции на 1,12 л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$, для реакции изомеризации на 0,405 с$^{-1}$.

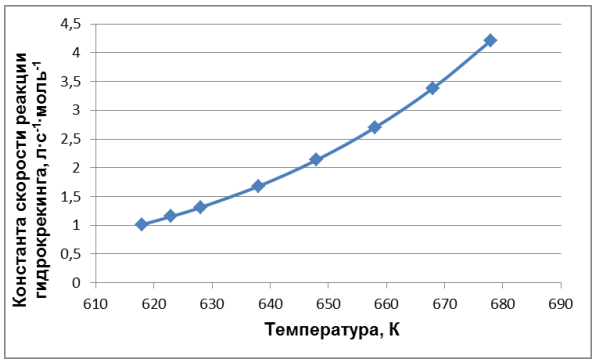


Рис. 2 Зависимость константы скорости реакции гидрокрекинга н-парафинов от температуры

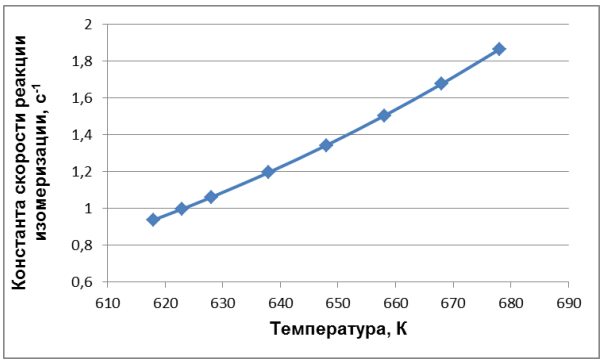


Рис. 3 Зависимость константы скорости реакции изомеризации н-парафинов от температуры

На реакции гидрирования ароматических, полиароматических, олефиновых углеводородов и циклизацию и-парафиновых углеводородов в нафтены, изменение температуры процесса не оказывает существенного влияния, константа скорости возрастает не значительно относительно реакций гидрокрекинга и изомеризации. Так для реакции гидрирования олефинов при увеличении температуры процесса на 30 °С наблюдается увеличение константы скорости химической реакции на 0,000146 л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$, для гидрирования полиароматических углеводородов увеличение константы скорости наблюдается на 0,000694 л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Таким образом, повышение температуры процесса способствует увеличению констант скорости целевых реакций гидрокрекинга и изомеризации н-парафиновых углеводородов, следовательно, к снижению содержания н-парафиновых углеводородов C_{20} – C_{26} в продуктовой смеси, что обеспечивает снижение температуры застывания и улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинникова А. В. Влияние н-парафинов на низкотемпературные свойства летнего дизельного топлива [Текст]/ А. В. Овчинникова, В. А. Болдинов, Е. А. Есипко, И. С. Прозорова // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 6. – С. 28–31.

2. Митусова Т.Н., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Калинима М.В., Виноградова Н.Я. Современное состояние производства низкозастывающих дизельных топлив на заводах России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 2. – С. 6–8.

3. Белинская Н. С., Силко Г.Ю., Франция Е.В. и др. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 129–133.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В БРОМБУТИЛКАУЧУКЕ МЕТОДОМ ^{1}H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

И.И. Смоленцева, И.В. Мастушкина, В.И. Машуков
Научный руководитель: проф, д.х.н. Е.И. Короткова
ООО «НИОСТ», 634067, г.Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270
E-mail: sii@niost.ru

DETERMINATION AND CALCULATION OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF BROMINATED BUTYL RUBBERS BY ^{1}H NMR SPECTROSCOPY

I.I. Smolentseva, I.V. Mastushkina, V.I. Mashukov.
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.I. Korotkova
NIOST LLC, 634067, Tomsk, Kuzovlevski trakt 2, build. 270
E-mail: sii@niost.ru

Brominated butyl rubbers (BIIR) are the most commercially important derivatives of butyl rubber. Variations in the type and level of unsaturated functionality can have profound effects on the vulcanization process and the properties of resultant crosslinked polymer networks. Several methods have been developed to quantitate these functionalities, but most of these procedures are too lengthy and complex. Besides, these techniques measure total unsaturation, and are not capable of distinguishing between the several types of unsaturation present in halobutyls. We propose a rapid procedure for simultaneous determination of all types of unsaturation in one ^{1}H NMR experiment and formulas which allow calculation of main structural characteristics of BIIR samples. Solid-phase brominated butyl rubbers were chosen as targets of research, as an addition to standard bromobutyl rubbers, previously investigated by the other researchers in detail.

Галобутилкаучуки (ГБК) являются химическими производными бутилкаучука, полученными методом ионного галогенирования двойных связей изопренильных фрагментов, в качестве агентов галогенирования, как правило, используются молекулярный хлор или бром [1, 2]. В результате галогенирования звенья связанного изопрена превращаются в соответствующие галозамещенные формы [3]. Количественное содержание данных форм в ГБК менее 3%, однако, оно определяет скорость вулканизации каучука и конечные физико-механические свойства получаемых продуктов. В этой связи качественное и количественное содержания галогенированных форм в ГБК представляется особенно важным, так как позволяет установить возможные характеристики продуктов еще на стадии синтеза. На большинстве производственных площадок в России общее содержание галогена в ГБК определяется сжиганием образца в колбе Шонигера, абсорбцией выделяющихся газов с последующим химическим титрованием раствора, а также рядом физико-химических методов: термогравиметрией, пиролитической ГХ, ИК-спектроскопией, рентгено-флуоресцентным анализом. В данной работе использовалась ^{1}H-ЯМР-спектроскопия как наиболее информативный метод, позволяющий всесторонне исследовать образец, раскрыть его структурные особенности [4, 5].

В представленной работе ЯМР спектры регистрировали на приборе Bruker AVANCE III 400 при комнатной температуре, число сканирований 200. Образцы растворялись в дейтерированном хлороформе.

Определение структурных характеристик образцов проводилось с использованием интегральных интенсивностей сигналов в зонах, отвечающих протонам олефиновых (3,6–6,0 ppm) и алифатических звеньев каучуков (0,5–2 ppm) [4, 5] (Рис. 1, табл. 1).

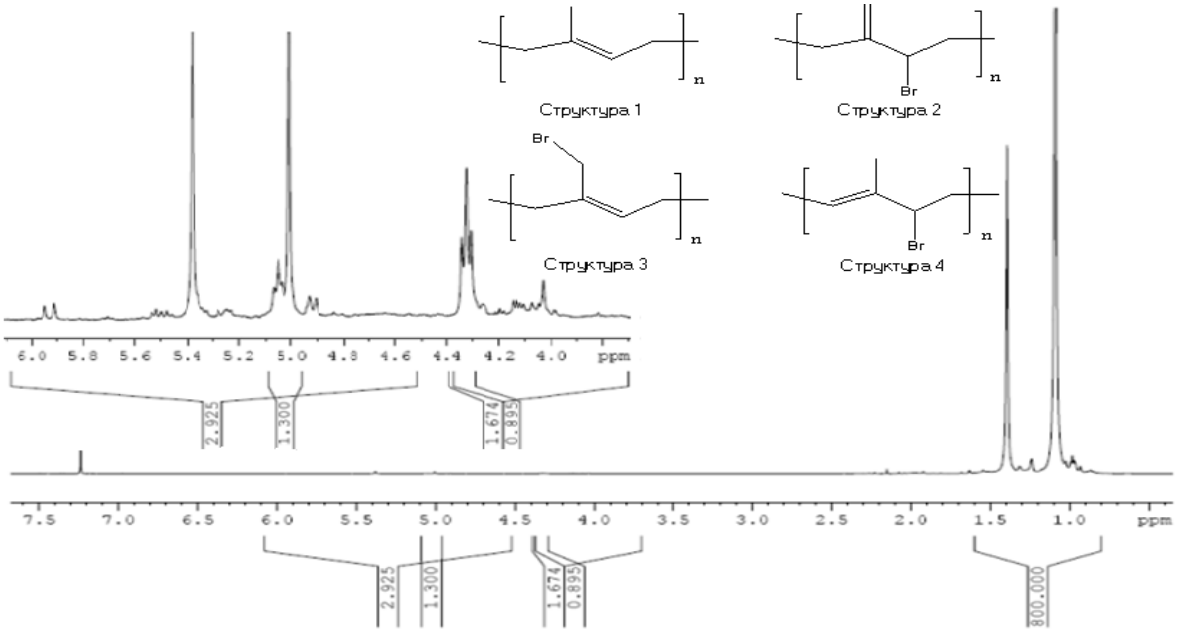


Рис. 1. Основные формы изопренильных фрагментов и ^{1}H-ЯМР спектр бромбутилкаучука

Таблица 1. Участки спектра, используемые для расчета.

Интервал хим. сдвигов, м.д.	Описание	Обозначение
4,50–6,10	В данный интервал попадают сигналы от форм 1 (5,05 м.д.) и 2 (5,0 м.д.). Предполагается, что в эту область попадают сигналы олефиновых протонов форм 3 и 4 и другие протоны такого типа.	*A*
4,29–4,36	Соответствует четкому и довольно интенсивному триплету от групп -*CHBr*-.	*B*
3,80–4,40	Интервал включает в себя пик от группы -*CHBr*-, а также ряд гораздо менее интенсивных сигналов подобных групп в структурах 3 и 4.	*C*
4,97–5,09	Интервал включает триплет (метиновый протон изопренильного фрагмента) и синглет (концевая метиленовая группа экзо-формы 2), которые перекрываются и не могут быть проинтегрированы отдельно с достаточной точностью.	*D*
0,80–1,70	Область содержит наиболее интенсивные сигналы, соответствующие протонам основных изобутиленовых звеньев.	*Z*

На основании отнесения сигналов в ЯМР-спектре и выбранных зон интегрирования для расчета состава ГБК предложены следующие формулы:

$$галоген,\ мол.\% = \frac{C}{C + \frac{Z}{8}} \cdot 100\% \qquad (1)$$

$$общая\ непредельность,\ мол.\% = \frac{(A - B)}{(A - B) + \frac{Z}{8}} \cdot 100\%$$

$$экзо\text{-}форма,\ мол.\% = \frac{B}{B + \frac{Z}{8}} \cdot 100\%$$

$$остаточная\ непредельность,\ мол.\% = \frac{D - B}{D - B + \frac{Z}{8}} \cdot 100\%$$

Также была показана применимость данного метода для определения структурных характеристик ББК в присутствии значительного количества наполнителя – технического углерода (Рис. 2)

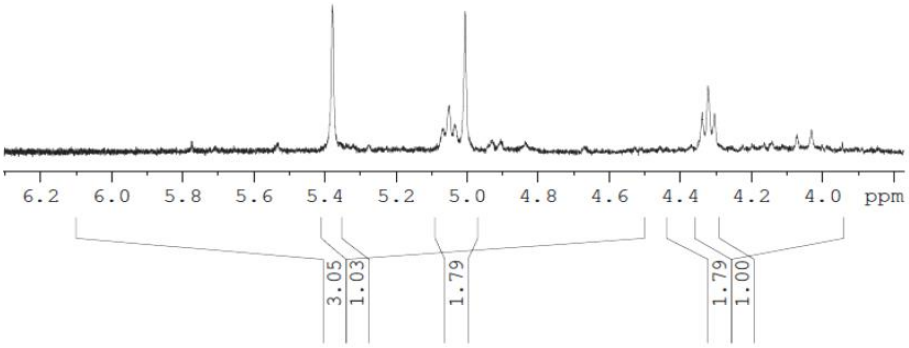


Рис. 2. Фрагмент ^{1}H ЯМР-спектра твердофазного ББК с содержанием техуглерода около 17 %

Содержание бромированных звеньев в данном образце, рассчитанное по вышеприведенной формуле (1), соответствует заявленному содержанию в образце до наполнения техническим углеродом.

Таким образом, в представленной работе проведено исследование ББК методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии и предложен способ расчёта количественного содержания присутствующих форм и особенностей микроструктуры ББК: общая и остаточная непредельность, содержание галогена. Также в результате исследования показана возможность определения микроструктуры бромзамещенного бутилкаучука в присутствии наполнителей (технический углерод).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.N. Kresge, R.H. Schatz, H.C. Wang. Isobutylene Polymers. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. – John Wiley and Sons, Inc., 1987. – V. 8. 2nd edition – P. 423–448.

2. Химическая энциклопедия, – М: Издательство "Советская энциклопедия", 1988 – Т. 1. – С. 335.

3. W.H. Waddell, A.H. Tsou. Butyl rubber. // Rubber Compounding. Chemistry and Applications. – New York: Ed. M.B. Rodgers. Marcel Dekker, Inc., 2004.

4. D.M. Cheng, I.J. Gardner, H.C. Wang, C.B. Frederick, A.H. Dekmezian. Spectroscopic Studies of the Structure of Butyl and Bromobutyl Rubbers. // Rubber Chemistry and Technology. – 1990. – V. 63 (2). – P. 265–275.

5. Chia Yeh Chu, R. Vukov. Determination of the structure of butyl rubber by NMR spectroscopy. // Macromolecules. – 1985. – V. 18 – P. 1423–1430.

DIE HERSTELLUNG EINES KOMPOSITWERKSTOFFES AUF GRUNDLAGE VON POLYTETRAFLUOTETHYLEN UND TITANDIOXID

A.A. Smorokov, E.A. Sysa
Wissenschaftlicher Betreuer: E.A. Sysa, R.I. Kraydenko
Polytechnische Universität Tomsk, Russland, Tomsk, Lenin st., 30, 634050
E-mail: wolfraum@yandex.ru

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДИОКСИДА ТИТАНА

А.А. Смороков, Е.А. Сыса
Научный руководитель: Е.А. Сыса, Р.И. Крайденко
Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: wolfraum@yandex.ru

В данной статье рассматриваются свойства политетрафторэтилена, различные методы переработки его отходов в производстве. Также рассматривается создание технологии производства композиционного материала на основе отходов политетрафторэтилена и диоксида титана, исследование его состава и структуры.

Polytetrafluorethylen (PTFE)ist ein unverzweigtes, linear aufgebautes, teilkristallines Polymer aus Fluor und Kohlenstoff. Umgangssprachlich wird dieser Kunststoff oft unter dem Handelsnamen Teflon der Firma DuPont bezeichnet. Im Folgenden seien die Basis-Eigenschaften des PTFEs zusammengefasst, aufgrund derer sich dieser Werkstoff seit vielen Jahren erfolgreich für den Einsatz in anspruchsvollen Anwendungen bei kritischen und extremen Umgebungsbedingungen empfiehlt [1, S. 6]: hohes Molekulargewicht und hoher Schmelzpunkt; sehr großer Temperatureinsatzbereich von -250 bis +260 °C; nahezu universelle Chemikalienbeständigkeit, sowie chemische Unlöslichkeit; antiadhäsive Oberfläche und extrem niedriger Reibungskoeffizient; exzellente (di)elektrische Eigenschaften; keine Wasseraufnahme; hohe UV- und Witterungsbeständigkeit (keine Versprödung oder Alterung); sehr hohe Reinheit; frei von Additiven; hohe Flammbeständigkeit; physiologische Unbedenklichkeit.

Das Ziel der Arbeit ist den Prozess der Herstellung des Verbundwerkstoffes aus Polytetrafluorethylen und Titandioxid und den Struktur dieses Kompositwerkstoffes zu behandeln.

PTFE ist sehr reaktionsträge. Selbst aggressive Säuren wie Königwasser können PTFE nicht angreifen. Der Grund liegt in der besonders starken Bindung zwischen den Kohlenstoff- und den Fluoratomen, da Fluor das Element mit der stärksten Elektronegativität ist. So gelingt es vielen Substanzen nicht, die Bindungen aufzubrechen und mit PTFE chemisch zu reagieren.

PTFE hat einen sehr geringen Reibungskoeffizienten. PTFE rutscht auf PTFE ähnlich gut wie nasses Eis auf nassem Eis. Außerdem ist die Haftreibung genauso groß wie die Gleitreibung, so dass der Übergang vom Stillstand zur Bewegung ohne Ruck stattfindet. Es existieren nahezu keine Materialien, die an PTFE haften bleiben, da die Oberflächenspannung extrem niedrig ist. PTFE ist schwierig zu benetzen und kaum zu verkleben. Der Kontaktwinkel mit Wasser beträgt 126°.

Das Problem der Abfallverwertung ist heute weltweit aktuell. Viele Wissenschaftler arbeiten an diesem

Problem. Einem Forschungsteam an der Universität Bayreuth ist es in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner gelungen ein Verfahren für das Recycling von Fluorpolymeren zu entwickeln. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die großen PTFE-Moleküle zu einem sehr hohen Prozentsatz in kleinere Moleküle, in sog. Monomere, zerlegt werden. Bei diesen Bausteinen handelt es sich um Moleküle von Gasen, insbesondere von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropen. Bis zu 93% dieser Gase, aus denen sich das PTFE zusammensetzt, lassen sich durch das erprobte Verfahren zurückgewinnen – und zwar so, dass von diesem Prozess keine gesundheitsschädigenden Wirkungen für die daran beteiligten Mitarbeiter ausgehen.

Die Gase können nun unter umweltsicheren Bedingungen an den PTFE-Produzenten zurückgegeben und hier erneut für die industrielle Produktion von PTFE eingesetzt werden. Dadurch werden die Fluorpolymere nahezu vollständig in den Stoffkreislauf zurückgeführt [2]. Diese Methode hat einen Nachteil. Zuerst ist es notwendig, die großen PTFE-Moleküle zu zerlegen um weiter diese Stoffe wideraufzubauen.

An der Polytechnischen Universität Tomsk im Lehrstuhl für Chemische Technologie den seltenen Erdelementen wird von A. Kantaev eine neue Technologie des Recyclings des Abfalls bei der Herstellung der Einzelheiten aus PTFE entwickelt.

Bei der Produktion der Einzelheiten aus PTFE entstehen Hackschnitzel. Wegen außergewöhnlichen Eigenschaften von PTFE, können diese Hackschnitzel für die Herstellung nicht benutzt werden. Die Idee der Wissenschaftler besteht darin, diesen Verlust für die Herstellung dem Kompositwerkstoff zu verwerten. Die Verbundwerkstoffe können weiter für die Herstellung von den Einzelheiten benutzt werden. Der Kompositwerkstoff soll in der Form eines homogenen Gemisches sein, um verbesserte Eigenschaften als die Edukte zu haben. Es ist möglich Polytetrafluorethylen in bestimmten Stoffen zu lösen. PTFE zeichnet sich durch mehrere Besonderheiten aus. Zum einen ist es äußerst Beständigkeit gegen alle Basen, Alkohole, Ketone, Öle und andere. Es ist nur gegen sehr starke Reduktionsmittel wie Lösungen von Alkalimetallen (z. B. Natrium) in flüssigem Ammoniak oder gegen sehr starke Oxidationsmittel wie elementares Fluor bei höheren Temperaturen unbeständig; die Einsatztemperatur liegt bei 260 °C (bei Temperaturen über 400 °C werden hochtoxische Pyrolyseprodukte wie z. B. Fluorphosgen (COF_2) freigesetzt, die zu Teflonfieber führen können); es ist frostbeständig bis −270 °C) [3]. Wegen dieser Beständigkeit wurde Ammoniumhexafluorotitanat und PTFE im Gasgemisch vermischt.

Die Analyse der physikalischen und chemischen Eigenschaften von PTFE und Verbindung von Titan zeigt, dass Ammoniumhexafluorotitanat und PTFE bei einer Temperatur höher als 300°C verdampfen und bei einer Abkühlung wieder kondensieren. Es wurde bestimmt, dass die Anzahl von Ammonium hexafluorotitanat, das für das Einlegen des Gemenges notwendig ist, 30% der Gesamtmasse bildet.

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie und Röntgenfluoreszenz wurde bestimmt, dass der Kompositwerkstoff aus Polytetrafluorethylen und Titandioxid zusammengesetzt ist. Es wurde desweiteren bestimmt, dass der Verbundwerkstoff in kleinen Mengen Ammoniumfluorid und Wasser enthält.

Mikrofotographie von dem Pulver des Verbundwerkstoffes hat gezeigt, dass dieses Pulver aus einem breiten Spektrum der Teilchen besteht. Die sphärischen Teilchen haben eine Dimension von 0,01 μm bis 2 μm und bilden Kristallaggregate mit einer Dimension bis zu 20 μm.

Mit Hilfe von Datenmapping wurde aufgeklärt, dass die Klassifikation den Teilchen homogen ist.

Diese Verbundwerkstoffe können in verschiedenen Bereichen angewendet werden. Zum Beispiel im Bereich

der Chemie – Geräte (z.B. Rektifikationskolonnen, Autoklaven, Pumpen, Rohre); auf dem Bereich der Elektrotechnik – Elektroinstallationen, Kabel, Kondensatoren usw. Die Benutzung von Polytetrafluorethylen ermöglicht es den Preis zu niedrigen und die Zahl der Produktionsabfälle zu mindern.

Zum Abschluss kann man folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- für die Synthese der Kompositwerkstoffen ist es notwendig, Ammoniumhexafluortitanat zu 30% von der Gesamtmasse zu verwenden;
- der Kompositwerkstoff besteht aus PTFE und Titandioxid;
- die Teilchendimension ist.von 0.01 μm bis 2 μm;
- das homogene Gemisch ermöglicht Qualität des Verbunwerkstoffes zu verbessern.

QUELLEN

1. Einführung in die Verarbeitung von PTFE-Kunststoffen [электронный ресурс], – Режим доступа: http://www.pro-kunststoff.de/wp-content/uploads/2010/07/tm-02-einfuhrung-in-die-verarbeitung-von-ptfe-kunststoffen-finale-fassung-juli-2010.pdf – 27. 01.2013.
2. Recycling von Teflon [электронный ресурс], – Режим доступа: http://www.internetchemie.info/news/2010/aug10/fluorpolymere-recycling.html – 11.02.2013.
3. PTFE-Materialkennwerte [электронный ресурс] http://www.elringklinger-kunststoff.de/deutsch/werkstoffe/ptfe/materialkennwerte –11.02.2014.

ГИДРООЧИСТКА СМЕСЕЙ ДИЗЕЛЬНЫХ И ВАКУУМНЫХ ФРАКЦИЙ С БЕНЗИНОМ И ЛЕГКИМ ГАЗОЙЛЕМ КОКСОВАНИЯ

П.С. Солманов, Н.М. Максимов
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.Н. Томина
Самарский Государственный Технический Университет,
Россия, г.Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100
E-mail: spase07@yandex.ru

HYDROTREATING OF STRAIGHT-RUN DIESEL AND VACUUM GAS OIL BLENDS WITH COKER NAPHTHA AND LIGHT GAS OIL

P.S. Solmanov, N.M. Maximov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.N. Tomina
Samara State Technical University, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244, 443100
E-mail: spase07@yandex.ru

In the present paper, we investigate methods co-hydrotreating straight-run gas oil blended with coker light gas oil and coker naphtha. This paper also shows a comparison of options straight-run gas oil hydrotreating with and without the use of recycle with the use of light naphtha recycle (the ratio of light naphtha/ vacuum gas oil in the reaction zone - 1:1). Laboratory test run was perfomed under pressure of 50 bar at a temperature of 360 °C, a feed space velocity of 1 h^{-1} and a hydrogen to feedstock ratio of 1000:1 in the catalytic reactor with a layer Ni-Mo/W catalysts. Co-hydrotreating straight-run gas oil blended with coker naphtha and straight-run diesel fraction blended with coker gas oil recommended for industrial tests.

Основным назначением процесса замедленного коксования является максимальная выработка дистиллятов для получения из них моторных топлив, при этом получаемый топливный кокс рассматривается как побочный продукт, и все современные технологии замедленного коксования направлены на снижение его выхода [1]. Все получаемые в процессе замедленного коксования дистилляты служат компонентами сырья установки каталитического крекинга, в ряде случаев и без их разделения на бензин, легкий и тяжелый газойли замедленного коксования [2], что значительно усложняет предварительное гидрооблагораживание вакуумного газойля в составе данного смесевого сырья. В данном варианте предложена совместная гидроочистка вакуумного газойля с бензином замедленного коксования. Совместная переработка прямогонного дизельного топлива и газойля коксования рассмотрена нами ранее [3], а также подробно исследована в промышленных условиях в работе [4]. Возможность успешной совместной гидропереработки вакуумного газойля и бензина замедленного коксования экспериментально подтверждена в данной работе.

Состав сырья для лабораторных исследований – смесь вакуумного газойля (60-100% об.) и бензина УЗК (0-40 % об.) и смесь вакуумного газойля (60-100% об.) и легкого газойля коксования (0- 40% об.). Гидроочистка смесей прямогонной дизельной фракции с продуктами коксования проведена на лабораторной проточной установке под давлением водорода при температуре 360 °С, давлении 5 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 $ч^{-1}$, отношении водорода к сырью 1000:1. Температура в реакторе поддерживается с точностью ±1 ^{o}С; давление ±0.1 МПа; расход сырья ±0.2 мл/час; расход водорода ±0.2 л/час. Полученные гидрогенизаты подвергали разгонке. Для нефтяных фракций, их смесей и гидрогенизатов определены плотность по ГОСТ 3900-85 и фракционный состав согласно ГОСТ 2177-99. Определение содержания общей серы проведено с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS.

Одним из наиболее низкокачественных нефтепродуктов вторичного происхождения является бензин процесса замедленного коксования (БЗК). Бензиновые фракции коксования характеризуются низкими октановыми числами (60 пунктов по м.м.), низкой химической стабильностью (> 100г I_2/100г сырья) и требуют глубокой очистки. В данной работе рассмотрен вариант совместной гидроочистки бензина замедленного коксования и вакуумного газойля. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты гидроочистки смеси вакуумного газойля и бензина коксования

Смесь фракций	Содержание ароматических углеводородов в вакуумном газойле, % масс.			Степень гидродесульфуризации вакуумного газойля, %
	бициклических	трициклических	$\Sigma_{АУВ}$	
1. 100% ВГ	3,27	2,78	6,05	96,2
2. 95% ВГ + 5% БЗК	3,36	2,78	6,14	96,0
3. 90% ВГ + 10% БЗК	2,93	2,68	5,61	96,4
4. 80% ВГ + 20% БЗК	2,65	2,13	4,78	96,9
5. 60% ВГ + 40% БЗК	2,53	1,55	4,08	97,4

Разбавление вакуумного газойля бензином коксования положительно сказывается на протекании реакций гидрообессеривания сернистых соединений, входящих в состав вакуумного газойля. При введении бензиновых фракций в состав сырья процесса гидроочистки происходит увеличение испаряемости сырья. Известно [5], что лимитирующей стадией процесса гидроочистки является диффузия водорода к поверхности катализатора через пленку жидкой фазы, соответственно увеличение

испаряемости сырья приводит к снижению диффузионных ограничений процесса. Степень гидродесульфурации гидроочищенного вакуумного газойля с увеличением доли бензина коксования возрастает от 96,2 до 97,4% масс. Содержание полиароматических углеводородов также значительно снижается (для суммы би– и трициклических ароматических углеводородов с 6,05 до 4,08%), что будет благоприятно для последующего проведения каталитического крекинга вакуумного газойля.

Легкий газойль замедленного коксования подвергается гидрогенизационной переработке труднее прямогонных фракций из-за наличия в нем большого количества непредельных углеводородов (ароматических, олефиновых, диолефиновых и т.д.), азоторганических соединений, являющихся сильнейшими ингибиторами реакций гидродесульфуризации, асфальто-смолистых веществ [6]. Результаты гидроочистки смеси вакуумного газойля и легкого газойля коксования приведены в таблице 2. В случае добавления легкого газойля коксования содержание серы в гидроочищенном вакуумном газойле наиболее возрастает (с 0,084 до 0,096% масс.) при добавлении 5% легкого газойля коксования. Увеличение доли продукта коксования в вакуумном газойле не приводит к снижению глубины удаления сернистых соединений для вакуумного газойля, для дизельной фракции в то же время остаточное содержание серы снижается с 0,063 до 0,038% масс.

Таблица 2. Результаты гидроочистки смеси вакуумного газойля и легкого газойля коксования

Смесь фракций	Содержание серы в смеси фракций, % масс.	Содержание серы в гидрогенизате, % масс	Содержание серы в uидроочищенном вакуумном газойле, % масс	Содержание серы в дизельной фракции, % масс	Йодное число дизельной фракции, г I_2/100 г
100% ВГ	2,07	0,078	0,084	0,063	1,07
95% ВГ/5% ЛГК	2,01	0,081	0,096	0,060	1,82
90% ВГ/10% ЛГК	1,96	0,074	0,095	0,049	2,34
80% ВГ/20% ЛГК	1,85	0,064	0,088	0,043	2,64
60% ВГ/40% ЛГК	1,63	0,062	0,100	0,038	2,91

Сравнение переработки легкого газойля коксования совместно с вакуумным газойлем или прямогонным дизельным топливом показывает целесообразность именно второго варианта. Прежде всего такое решение обусловлено тем, что, во-первых, несмотря на снижение содержания серы в дизельной фракции при увеличении доли легкого газойля коксования, для достижения соответствия данного продукта требованиям по содержанию серы даже при жестких условиях совместной с вакуумным газойлем переработки потребуется его дополнительное дальнейшее гидрооблагораживание, а во-вторых, несмотря на облегчение общего фракционного состава смеси в присутствии легкого газойля коксования содержание серы в стабильном вакуумном газойле не только не снижается, а наоборот возрастает, что вероятно обусловлено ингибированием реакций гидросульфуризации из-за повышения содержания непредельных и азоторганических соединений.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (задание № 2014/199).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валявин Г.Г., Запорин В.П., Габбасов Р.Г., Калимуллин Т.И. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению // Территория Нефтегаз. – 2011. – № 8. – С. 44–47.

2. Mohamed A. Fahim, Taher A. Al_Sahhaf, Elkilani A. Fundamentals of Petroleum Refining – Oxford: Elsevier, 2010 – 485 p.

3. Солманов П.С., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Дряглин Ю.Ю., Томина Н.Н. Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином и легким газойлем коксования // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 3. – С. 199–202.

4. Zoran Đukanović, Sandra B. Glišić, Vesna Jančić Čobanin, Miroslav Nićiforović, Constantinos A. Georgiou, Aleksandar M. Orlović. Hydrotreating of straight-run gas oil blended with FCC naphtha and light cycle oil // Fuel Processing Technology. – 2013. – V. 106. – P. 160–165.

5. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. - М.: Химия, 1987. – 224 с.

6. Rana M. S., Navarro R., Leglise J. Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating $CoMo/Al_2O_3$ catalysts: a batch reactor study // Catalysis Today. – 2004. – V. 98. – P. 67–74.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОБУТИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СИСТЕМЕ ВОДА / ДОДЕКАН

Н.А. Солянникова[1], Н.Н. Томчук[2]

Научный руководитель: к.т.н. В.В. Мазаев[2]

[1]Тюменский государственный университет, [2]ЗАО «Технология-99»,

Россия, г. Тюмень, ул. Семакова 10, 625003

E-mail: nata_1_2004@front.ru

THE DISTRIBUTION OF ETHYLENGLYCOL MONOBUTYL ETHER IN SYSTEM «WATER / DODECANE»

N.A. Solyannikova[1], N.N. Tomchuk[2]

Scientific Supervisor: Ph.D. V.V. Mazaev[2]

[1]Tyumen State University, [2]CJSC «Technology-99», Russia, Tyumen, Semakova str., 10, 625003

E-mail: nata_1_2004@front.ru

According to the gas chromatographic research the phase diagrams are constructed and the distribution coefficients of ethylenglycol monobutyl ether are calculated for the system «water / dodecane» at the different temperatures. It has been found that the distribution coefficient of ethylenglycol monobutyl ether shows the value of the mutual solubility of water and hydrocarbon. The distribution coefficient may be determined by different ways.

Значительный практический и теоретический интерес для процессов вытеснения нефти представляет использование реагентов, способных увеличивать эффективность вторичных методов нефтеотдачи. На основании результатов лабораторных исследований сформулированы основные положения научного подхода к подбору эффективных растворителей (агентов): они должны обладать свойствами так называемого «взаимного» растворителя [1]: неограниченная растворимость в углеводородах и высокая растворимость в воде; смесь «вода / растворитель / углеводород» должна иметь максимальную область гомогенности при заданной температуре [2]. К таким растворителям относят моноалкиловые эфиры этиленгликоля (целлозольвы), показывающие высокую эффективность в качестве модельных реагентов для процессов извлечения нефти.

Исследования состояния системы «вода / углеводород» (построение тройных фазовых диаграмм, определение коэффициентов распределения) проводили на примере модельных систем, содержащих воду, монобутиловый эфир этиленгликоля (МБЭЭГ) и додекан. Эксперименты проводили при температурах 25, 50 и 75 ºС в термостатируемой ячейке, в которую вносили равные объемы воды, углеводорода и расчетное количество эфира ($V_{смеси}$ = 10,0 мл).

Для построения фазовых диаграмм состояния ограниченно растворимых жидкостей исследовали системы с содержанием МБЭЭГ 0,0 - 75,0 масс. %. Расчет коэффициентов распределения эфира между водной и углеводородной (додекан) фазами проводили для системы с содержанием МБЭЭГ 0,05 - 10,0 масс. % [3]. Определение концентрации компонентов водной и органической фаз смеси «вода / МБЭЭГ / додекан» проводили методом газовой хроматографии на хроматографе «Цвет – 500», состав системы определяли с помощью проявительных хроматограмм. Для построения трехфазных диаграмм с областью расслаивания использовали специальную программу edstate 3D, которая основана на графическом методе построения диаграмм Гиббса и Розебума.

По результатам хроматографического анализа построены тройные фазовые диаграммы [4] для системы «вода / МБЭЭГ / додекан» при температурах 25, 50 и 75 °С (рис. 1).

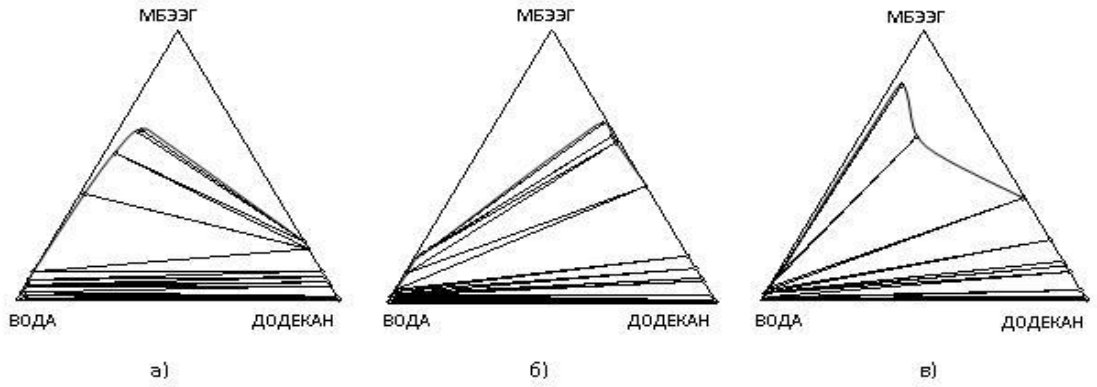


Рис. 1. Тройные фазовые диаграммы системы «вода / МБЭЭГ / додекан»: а) 25 °С, б) 50 °С, в) 75 °С

Вид диаграмм для МБЭЭГ указывает на то, что при всех исследованных температурах для данных систем существует как двухфазная, так и однофазная область, которые графически разделены бинодальной кривой. Установлено, что в области концентраций МБЭЭГ от 0,1 до 25,0 масс. % наблюдается частичный переход додекана в водную фазу, при этом воды в органической фазе не было обнаружено. Этот факт может быть объяснен увеличением растворимости МБЭЭГ в додекане при повышении температуры, что способствует более активному переносу воды в органическую фазу, концентрация которой в смеси тем выше, чем ниже концентрация монобутилового эфира этиленгликоля. Следует отметить различное направление коннод гетерогенной области: при 25 °С и содержании МБЭЭГ ниже 50,0 масс. % конноды направлены из углеводородного угла, при более высоких концентрациях направление меняется на противоположное (из водного угла к вершине бинодальной кривой). Этот факт может быть объяснен переходом свойств монобутилового эфира этиленгликоля от преимущественной растворимости в воде к растворимости в углеводороде при данной температуре. На диаграммах, соответствующих температурам 50 и 75 °С, конноды выходят из водного угла.

При увеличении температуры также изменяется форма бинодальной кривой и ширина обоих клиньев области гомогенности: со стороны водного угла уменьшается, а со стороны углеводородного –

увеличивается, что согласуется с литературными данными о растворимости МБЭЭГ в воде и органических растворителях (с повышением температуры растворимость в воде уменьшается, а в органических растворителях – увеличивается) [5].

Исследования показали, что коэффициент распределения монобутилового эфира этиленгликоля в водной и органической фазах зависит от температуры и концентрации реагента. Влияние концентрации эфиров этиленгликоля на коэффициент распределения в системе «вода / углеводород» показано на рис. 2.

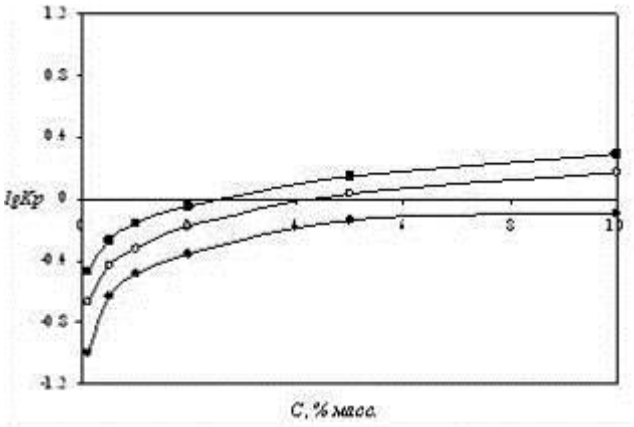


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения (lg K_p) монобутилового эфира этиленгликоля от концентрации в системе «вода / МБЭЭГ / додекан» при температуре (●) - 25, (○) - 50 и (■) - 75 ºС.

Установлено, что монобутиловый эфир этиленгликоля при температуре 25 ºС в широком диапазоне концентраций растворим преимущественно в воде, при содержании реагента 1,0 масс. % значение K_p составляет 0,32, что согласуется с литературными данными, полученными другим методом [6]. В дальнейшем по мере увеличения концентрации эфира в системе значение K_p монотонно приближается к единице. В области низких концентраций и при температуре 25 и 50 °С монобутиловый эфир этиленгликоля преимущественно распределяется в водной фазе ($K_р < 1$). При температуре 50 и 75 ºС и концентрациях более 4,0 и 2,5 масс. %, соответственно, МБЭЭГ преимущественно растворим в углеводороде, т.е. $K_р > 1$.

Таким образом, коэффициент распределения МБЭЭГ в системе «вода / додекан» зависит от температуры системы и концентрации эфира, его определение можно проводить различными способами. Монобутиловый эфир этиленгликоля может быть рекомендован в качестве эффективного «взаимного» растворителя для процессов извлечения нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кристиан М. Увеличение продуктивности и приемистости скважин / Пер. с румынск. – М.: Недра, 1985. – 184 с.

2. Солянникова Н.А., Томчук Н.Н. , Мазаев В.В. Влияние моноалкиловых эфиров этиленгликоля на физико-химические свойства системы «вода - додекан» // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – № 3. – С. 55–59.

3. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. - М.: Химия, 1977. – 200 с.

4. Эткинс П. Физическая химия, Т. 1. – М.: Мир, 1980. – 580 с.

5. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. - Воронеж: Изд-во Воронежского гос. Университета, 1992. – 336 с.

6. Влияние физико-химических свойств взаимных растворителей на процесс вытеснения нефти / Н.А. Лавренова, В.В. Мазаев, Н.Н. Томчук, М.С. Захаров // Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения». – Тюмень, 2005. – С. 254–255.

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА

А.В. Станкевич, Ю.В.Матвеенко, А.А.Пап
Научные руководители: профессор, д.х.н. В.Е. Агабеков и к.ф-м.н. А.А Муравский
ГНУ Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
Республика Беларусь, г.Минск, ул. Франциска Скорины, 36, 220141
E-mail: andr.stankevich@gmail.com

POLARIZED LUMINESCENCE FROM THIN SOLID FILMS OF BIPHENYL DERIVATIVES

A.V. Stankevich, Y.V. Matveienko, A.A.Pap
Scientific Supervisor's: Academ. Prof. Dr. V.E. Agabekov and Ph. D. A.A. Muravsky,
Institute of Chemistry of New Materials, NAS of Belarus, Belarus, Minsk, Fr. Skoryny str., 36, 220141
E-mail: andr.stankevich@gmail.com

We obtained thin films with polarized luminescence and investigated energetic properties of novel materials M409 and PAP205, which are linear 2,7-bis(phenyl-(E)-ethenyl)-N-phenyl carbazole derivatives. Thin organics films have been simply aligned by wet deposition on substrate with rubbed polymer. Films shows stable polarized luminescence in green for M409 and blue-white for PAP205 spectral range with high anisotropy 4,5 and 17 respectively. HOMO LUMO levels of these molecules have been found using cyclic voltammetry and UV-VIS spectroscopy.

Современное материаловедение с каждым годом предъявляет новые требования к свойствам создаваемых материалов. Одним из перспективных направлений является формирование упорядоченных молекулярных структур. Параметр порядка, которых влияет на оптические [1] и электрические свойства [2] тонкопленочного материала. С момента создания первого электролюминесцентного диода [3] предпринимались различные шаги для внедрения этой технологии в производстве дисплеев, в течении последних лет были созданы AMOLED дисплеи, однако стоимость и срок службы таких устройств до сих пор не может конкурировать с ЖК технологиями. Одним из путей применения OLED устройств в дисплеях является поляризованная электролюминесцентная подсветка ЖК матриц [4].

Цель настоящей работы получению тонких слоёв органических люминофоров 30-100 нм на основе производных N-фенил карбазола с поляризованной люминесценцией, и изучить их энергетические характеристики: уровни ВЗМО, НСМО и ширину запрещённой зоны исследуемых материалов.

Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата ПИ-50 (ГЗИП Гомель, Беларусь). В качестве генератора сигналов использовали ЦАП/АЦП (УНПРУП «УНИТЕХПРОМ БГУ», Минск, Беларусь) с полосой пропускания ЦАП 100МГц АЦП 50 кГц. В стандартной трёхэлектродной ячейке с серебряным квазиэлектродом сравнения [5] и рабочим электродом из ИОО (индий-олово оксид 10 Ωсм-2) или платиновой фольги. Скорость развертки потенциала составляла 200 мВ·с$^{-1}$.Перед каждым экспериментом раствор продувался сухим аргоном не менее 30 минут. Все электроды перед экспериментом очищали по следующей схеме: обработка в ультразвуковой ванне (УЗ) 10 мин в бидистиллированной воде, 10 мин в ацетоне, 10 мин в изопропиловом спирте, затем 15 минут ультрафиолетовая очистка. Электрохимическая ячейка перед экспериментом обрабатывалась смесью серной кислоты и пероксида водорода в течение одного часа при температуре 80 °С.

Для калибровки электрохимической шкалы относительно уровня вакуума использовался ферроцен, работа выхода электрона составляет -4,8 eV [5, 6]. Уровень ВЗМО находился из циклической вольтамперограммы по потенциалу начала окисления красителя относительно работы выхода электрона для ферроцена. Эксперимент проводили в перегнанном хлористом метилене (ХЧ), предварительно очищенном концентрированной серной кислотой и осушенном оксидом фосфора(V) . В качестве поддерживающего электролита использовался 0.1 М тетрабутиламмония гексафторофосфат (Aldrich 99,9% for electrochemistry).

Оптические свойства соединений изучались в растворе хлористого метилена и плёнках. Спектры люминесценции растворов регистрировались на спектрофлуориметре SOLAR с полосой возбуждения люминесценции в максимуме поглощения красителя. Спектры поглощения и люминесценции пленок регистрировали на спектрометре Ocean Optics HR4000CG- UV-NIR в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм. Измерения проводились в кварцевой кювете (толщина слоя раствора 1 см, растворение красителя до достижения оптической плотности D=1).

В качестве объектов исследования выбраны два люминесцентных красителя PAP205 и M409 – 2,7-бис (фенил-(E)-этенильные) производные N-фенил карбазола. Для получения поляризованной люминесценции использовался метод нанесения красителей из растворов на подложки с натёртым тонким слоем полимера-ориентанта – полиамида (найлон-6). Предполагаемым путем ориентации молекул является наличие лиотропный фазы в системе краситель-хлорбензол.

Краситель M409 показал возможность формирования анизотропных люминесцентных плёнок из растворов хлорбензола (Рис. 1) дихроизм поглощения и анизотропия люминесценции составили 5,1 и 4,5 соответственно.

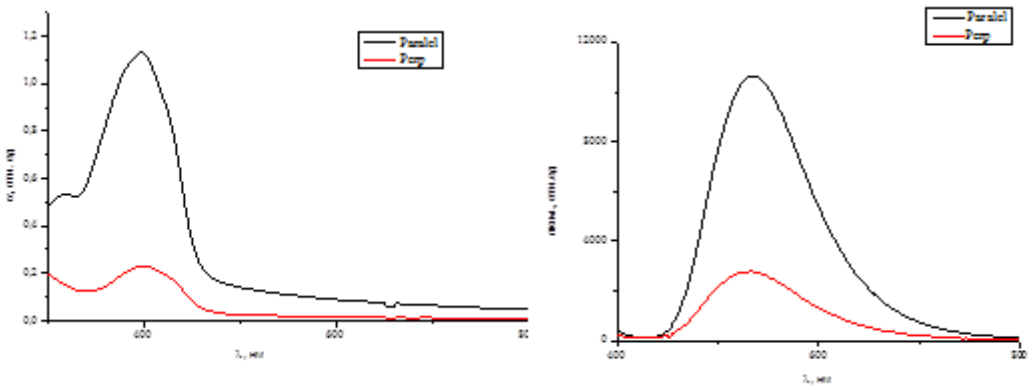


Рис. 1. Дихроичный спектр поглощения и люминесценции пленок M409

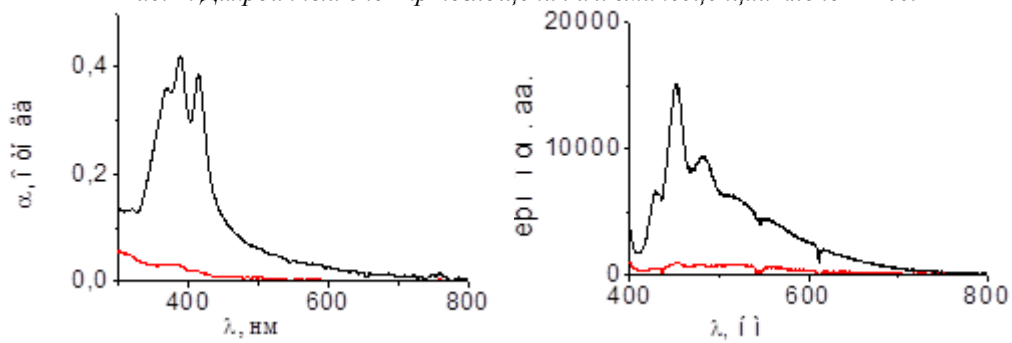


Рис. 2. Дихроичный спектр поглощения и люминесценции PAP205

Высокую поляризацию люминесценции показал образец, полученный из раствора PAP205 в хлорбензоле (Рис 2). Величины дихроизма поглощения и анизотропии люминесценции составили 13 и

17, соответственно. Особенностью данного красителя является то, что излучаемый свет имеет более высокое контрастное отношение поляризации, чем дихроизм поглощения. Не исключено, что такой эффект обусловлен различной упорядоченностью групп ответственных за люминесценцию и поглощение.

Поглощение красителя PAP 205 сдвинуто в УФ область с максимумами 375 нм и 400 нм. При возбуждении красителя в максимум поглощения он люминесцирует в жёлтой части спектра с тремя максимумами поглощения при 423, 440, 480 нм, соответственно. Краситель M409 имеет один пик с поглощением в УФ области спектра с максимумом 395. При возбуждении красителя в максимум поглощения он люминесцирует в сине-зелёной части спектра с пиком люминесценции 495 нм. В таблице 1 представлены обобщённые характеристики полученных данных.

Циклическая вольтамперограмма соединения PAP205 в растворе хлористого метилена, показала что краситель полуобратимо окисляется в области анодных потенциалов. Потенциал начала окисления начинается при 0,99 В при этом в области потенциалов 1.20 В наблюдается предельный ток окисления 100 нА. Стоит отметить, что окисление красителей соответствует отрыву электрона из ВЗМО. Полу обратимый пик восстановления соответствует потенциалу 0,99 В. Процесс считается полуобратимым, так как ток затраченный на окисления на прямом ходе развёртки потенциала больше тока восстановления на обратном. Таким образом, можно судить, что вещество обладает относительной стабильностью при окислении. Циклическая вольтамперограмма M409 показывает необратимое окисление красителя в области анодных потенциалов. Потенциал начала окисления соответствует 1 В.

Таблица 1. Оптические и энергетические характеристики красителей

Материал	Eg 0-0 trans eV	Eg abs edge eV	ВЗМО	НСМО 0-0 trans	НСМО abs edge	DR
PAP205	3,01	2,97	-5,23	-2,22	-2,26	17
M409	2,61	2,62	-5,25	-2,64	-2,63	3,5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muravsky A. et al. New properties and applications of rewritable azo-dye photoalignment //Journal of the Society for Information Display. – 2008. – Т. 16. – №. 9. – С. 927–931.

2. O'Neill M., Kelly S. M. Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics //Advanced Materials. – 2003. – Т. 15. – №. 14. – С. 1135–1146.

3. Tang C. W., VanSlyke S. A. Organic electroluminescent diodes //Applied Physics Letters. – 1987. – Т. 51. – №. 12. – С. 913–915.

4. Grell M., Bradley D. D. C. Polarized luminescence from oriented molecular materials //Advanced Materials. – 1999. – Т. 11. – №. 11. – С. 895–905.

5. Gagne R. R., Koval C. A., Lisensky G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements //Inorganic Chemistry. – 1980. – Т. 19. – №. 9. – С. 2854–2855.

6. D'Andrade B. W. et al. Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors //Organic Electronics. – 2005. – Т. 6. – №. 1. – С. 11–20.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ MO/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

А.А. Степанов[1], Л.Л. Коробицына[2], С.А. Перевезенцев[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Л.Коробицына[2]

[1]Национальный исследовательский Томский Государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: kll@ipc.tsc.ru

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF Mo/ZSM-5 CATALYSTS PREPARATION CONDITIONS ON THEIR ACTIVITY IN THE REACTION OF NON-OXIDATIVE METHANE CONVERSION

A.A. Stepanov[1], L.L. Korobitsyna[2], S.A. Perevezentsev[2]

Scientific supervisor: L.L. Korobitsyna[2]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RUS, Russia, Tomsk, Akademichesky str.4, 634021

E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Non-oxidative methane conversion into aromatic hydrocarbons on a zeolite modified with nanosized molybdenum (4.0 wt %) powder has been studied. This paper presents the results of investigation of the effect of conditions for thermal treatment of Mo/ZSM-5 catalyst on its composition, reactivity and stability during a non-oxidative methane conversion. A phase composition of Mo nanopowder calcinated at different temperatures was determined by X-ray analysis. Mo nanopowder calcinated at 250 °C contained up to 2 % of MoO_3 phase. With increasing calcination temperature an increase in the amount of MoO_3 phase was observed and Mo has been completely oxidized to MoO_3 at 550 °C. It is found that the amount of MoO_3 active phase (26 %) formed during the calcination of Mo nanopowder at 350 °C C was sufficient for activation of methane molecules and its further aromatization involving the acid sites of the zeolite. Thus, the Mo nanopowder used to obtain an efficient zeolite-containing catalyst for methane dehydroaromatization allows reducing the temperature of its pre-activation.

Процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов, представляет значительный интерес, как эффективный способ утилизации природного газа, содержащего более 90 % метана. Известно, что наиболее эффективными катализаторами процесса неокислительной конверсии метана являются высококремнеземные цеолиты ZSM-5, модифицированные молибденом. Обычно Mo-содержащие катализаторы готовят методом пропитки цеолита раствором парамолибдата аммония. Пропитанный раствором молибдена цеолит прокаливают на воздухе при температурах 500–720 °C, в течение 4–30 часов [1–3].

В настоящей работе приведены результаты исследования режима температурной обработки механической смеси цеолита ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3=40) и НРП Mo на каталитическую активность и стабильность катализаторов в процессе конверсии метана. Содержание Mo в цеолите составляло 4.0 мас.%. Катализатор Mo/ZSM-5 прокаливали при 250–650 °C в течение 1 часа. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов 10-90 градусов. Неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99,9 %) проводили в установке проточного типа

при температуре 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000 $ч^{-1}$ и атмосферном давлении. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

На рис. 1 приведены результаты исследования влияния температуры прокаливания Mo/ZSM катализатора, полученного механическим смешением цеолита и НРП Mo, на его каталитическую активность и стабильность в реакции неокислительной конверсии метана.

Показано, что активность катализатора возрастает по мере увеличения температуры его прокаливания. Так для катализатора, прокаленного при температуре 250 °С, степень конверсии метана составляет 7,8 % в первые 20 мин реакции, а затем, по мере протекания процесса, происходит ее постепенное снижение. Максимальная степень конверсии метана достигается на катализаторе, прокаленном при 350 °С, в течение первого часа протекания процесса. Она составляет 17,2 % и 15,9 % в первые 20 и 60 мин реакции соответственно, после чего наблюдается снижение степени конверсии с увеличением продолжительности реакции. Катализаторы, прокаленные при более высоких температурах, были менее активны в начале реакции, однако по мере протекания процесса они проявляли более высокую активность по сравнению с катализаторами, прокаленными при низких температурах. Наиболее высокую степень конверсии метана и стабильность проявил катализатор, прокаленный при 650 °С, что указывает на его повышенную устойчивость к зауглероживанию.

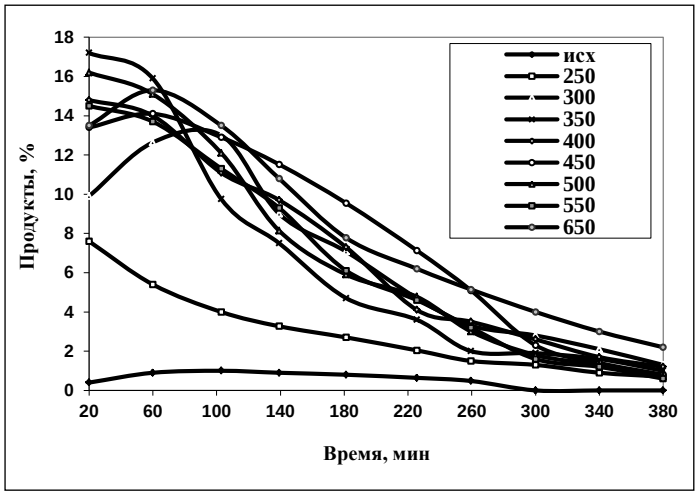


Рис. 1. Влияние температуры прокаливания Mo/ZSM-5 катализатора на его активность в процессе конверсии метана.

Анализ газообразных продуктов превращения метана на Mo/ZSM-5 катализаторах показал, что они состоят из этана и этилена, концентрация которых увеличивается в ходе реакции, достигая максимума при температуре 200-300 °С, после чего начинает уменьшаться. Анализ состава жидких продуктов реакции конверсии метана показал, что в их составе содержатся, преимущественно, бензол и нафталин. Наиболее высокий выход бензола (6,14-8,38 %) наблюдается на катализаторах, прокаленных при повышенных температурах в первые 20 мин реакции. По мере протекания процесса выход бензола постепенно снижается на всех исследуемых катализаторах, наиболее высокую селективность по бензолу проявил катализатор, прокаленный при температуре 650 °С.

Поведение НРП Mo в процессе его окисления на воздухе в интервале температур 250-650 °С было изучено методом рентгеноструктурного анализа. Результаты исследования представлены на рис. 2.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2 при температуре прокаливания 250 ^{o}С окисление НРП Mo не происходит, при повышении температуры до 300 ^{o}С появляются пики при 22,514; 25,784; 27,435; 33,383 градусов, соответствующие MoO_3. Дальнейшее увеличение температуры ведет к увеличению содержания MoO_3 и уменьшению содержания Mo. Интенсивность основных пиков соответствующих Mo при 40,750; 58,774; 73,780 градусов уменьшается, интенсивность пиков соответствующих MoO_3 растет.

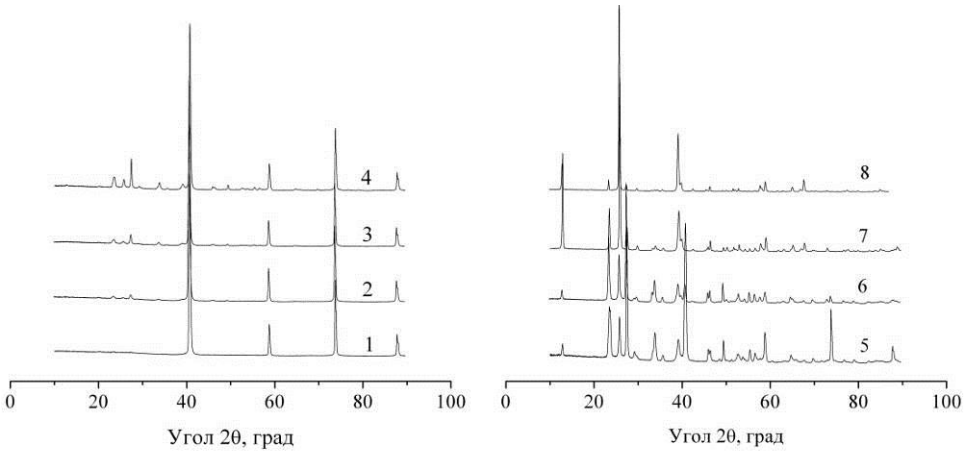


Рис. 2. Рентгенограмма НРП Mo, прокаленного при различных температурах. 1-250 °C, 2-300 °C, 3-350 °C, 4-400 °C, 5-450 °C, 6-500 °C, 7-550 °C, 8-650 °C.

Таким образом, показано, что условия термической обработки Mo-содержащих катализаторов, полученных с использованием НРП Mo, влияют на содержание активной фазы MoO_3 в катализаторе и на каталитическую активность этих катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана.

Установлено, что для получения Mo/ZSM-5 катализатора, активного в процессе ароматизации метана, достаточно его прокаливание при 350 °C. Это указывает на то, что количество активной фазы MoO_3, образовавшейся при прокаливании при этой температуре, достаточно для активации метана и дальнейшего процесса ароматизации на кислотных центрах цеолита. Повышение температуры прокаливания до 650 °C приводит к незначительному увеличению активности и стабильности катализатора, несмотря на значительный рост MoO_3 в катализаторе.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что температура и время прокаливания Mo/ZSM-5 катализаторов, полученных с использованием НРП Mo, существенно ниже по сравнению с условиями, необходимыми для приготовленными Mo-содержащих катализаторов, полученных методом пропитки цеолита раствором парамолибдата аммония.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 24.44).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu Y., Shu Y., Liu S.,Huang J., Guo X. Interaction between ammonium heptamolybdate and NH_4ZSM-5 zeolite: the location of Mo species and the acidity of Mo/ZSM-5.// Catal.Lett. – 1995. – V. 35. – № 3–4. –P. 233–234.

2. Solymosi F., Cserenyi A., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts. // J. Catal. – 1997. – V. 165. – № 2. – P. 150–161.

3. Liu H., Shen W., Bao X., Xu Y. Methane dehydroaromatization over Mo/ZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x species formed from MoO_x associated and non-associated with Bronsted acid sites.// Appl. Catal. A: General. – 2005. – № 1. – P. 79–88.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ Ni-P-TiO_2 ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

И.Р. Субакова, Н.А. Медведева, И.В. Петухов
Научный руководитель: доцент, к.х.н. И.В. Петухов
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Россия, г.Пермь, ул. Букирева, 15, 614990
E-mail: subakova.ilzira@gmail.com

METHOD OF SYNTHESIS OF Ni-P-TiO_2 COATINGS WITH ADVANCED MECHANICAL AND CATALYTIC PROPERTIES

I.R. Subakova, N.A. Medvedeva, I.V. Petukhov
Scientific Supervisor: assistant professor, Cand. Sc. I.V. Petukhov,
Perm State University, Russia, Perm, Bukireva str., 15, 614990
E-mail: subakova.ilzira@gmail.com

Ni-P-TiO_2 composite coatings, obtained by chemical deposition method with using of TiO_2 sol and addition of different surfactants, are characterized by enhanced microhardness and uniform TiO_2 distribution. Addition of SDS in plating solution increases catalytic activity of Ni-P-TiO_2 coatings in hydrogen evolution reaction both in acid and alkaline media.

Для увеличения каталитической активности Ni-P покрытий в реакции выделения водорода (РВВ) предложено использовать частицы TiO_2 [1]. Свойства покрытий, в значительной степени, зависят от размеров частиц TiO_2 и равномерности их распределения в Ni-P матрице. Для равномерного распределения частиц в покрытии предложено в раствор химического никелирования вводить золь TiO_2 [2]. Включаемые частицы имеют размеры порядка 15 нм и не образуют агрегатов из частиц, в отличие от традиционного способа введения TiO_2 в раствор никелирования. В последнем случае образуются конгломераты размером до 500 нм. Таким образом, достигается увеличение микротвердости покрытий с 5,9 (Ni-P покрытия) до 10 ГПа.

Ранее нами были получены Ni-P-TiO_2 покрытия методом химического осаждения с использованием порошка TiO_2 производства компании Evonic-Degussa с размерами частиц 200-300 нм (75% анатаза и 25% рутила) [3]. Исследования данных композиционных покрытий показали, что увеличение содержания диспергированных частиц TiO_2 в растворе приводит к увеличению их содержания в Ni-P-TiO_2. При этом включение частиц TiO_2 в Ni-P–матрицу приводит к повышению микротвердости покрытий с 5,4±0,2 до 6,0±0,4 ГПа, вызывает ускорение РВВ на Ni-P-TiO_2 покрытиях в кислой среде. Проведенные нами исследования по коррозионной стойкости Ni-P-TiO_2 покрытий, полученных из раствора химического никелирования, содержащего аминоуксусную кислоту и рекомендуемого ГОСТ 9.305-84 в качестве стабильного электролита с длительным сроком эксплуатации, показали, что добавка частиц TiO_2 приводит к ускорению как катодной, так и анодной реакции коррозионного процесса. При этом композиционные Ni-P-TiO_2 покрытия имеют более высокую коррозионную стойкость в 0,5 М растворе H_2SO_4 по сравнению с Ni-P покрытиями, поскольку в присутствии дисперсных частиц затрудняется растрескивание покрытий и ускоренное коррозионное разрушение.

В настоящей работе отработана методика получения Ni-P-TiO_2 композиционных покрытий с использованием в качестве источника TiO_2 золя, стабилизированного в растворе никелирования различными поверхностно активными веществами (ПАВ). Кроме того, согласно литературным данным, добавление в раствор никелирования ПАВ влияет на шероховатость поверхности, микротвердость и микроструктуру химически осажденных Ni-P покрытий, может повышать коррозионную стойкость покрытий [4].

Осаждение Ni-P покрытий проводили из раствора следующего состава, г/л: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 25; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 20; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ – 15, NH_2CH_2COOH – 20. Данный раствор дополнительно стабилизировали тиомочевиной (ТМ) – 1 мг/л. Для установления рабочего значения pH ~ 5,8 использовали 25%-й раствор аммиака. Содержание фосфора в покрытиях составляло ~5,8-6,5 мас. %. Для получения композиционных Ni-P-TiO_2 покрытий применялся золь TiO_2, полученный по методике [5]. Для приготовления золя использовались изопропоксид титана, диэтаноламин (ДЭА) и этанол в соотношении 3:1:20 по объему. Полученный золь TiO_2 добавляли по каплям в раствор никелирования при интенсивном перемешивании в пересчете на содержание частиц TiO_2 в растворе 0,5 г/л. С целью изучения влияния ПАВ на размер и заряд частиц TiO_2, образующихся в ходе гидролиза золя, в раствор никелирования добавляли следующие ПАВ: додецилсульфат натрия (*SDS*), додецилбензолсульфонат натрия (*SDBS*), гидроксипропилметилцеллюлозу (*HPMC*). Их содержание в растворе никелирования составляло 0,025, 0,050 и 0,030 г/л, соответственно. Получаемые из исходного раствора химического никелирования Ni-P покрытия характеризуются высокими внутренними напряжениями растяжения, что вызывает образование микротрещин в покрытии (рис. 1).

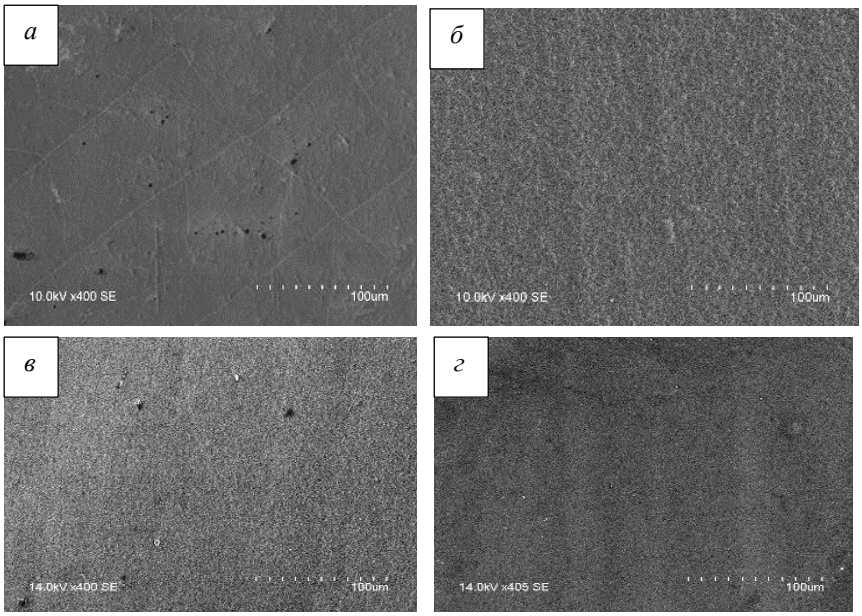


Рис. 1. Микрофотографии Ni-P покрытий с добавками ПАВ: а - без добавки, б - SDS, в - SDBS, г – HPMC

Известно, что для покрытий Ni-P с содержанием фосфора ≤9 мас.% характерны внутренние напряжениями растяжения, причем, чем меньше содержание фосфора в покрытиях, тем выше внутренние напряжения [6]. В случае Ni-P покрытий, полученных с добавлением в раствор никелирования исследуемых ПАВ, микротрещины не наблюдаются, при этом содержание фосфора в покрытиях повышается вплоть до 7,8 мас. %. Добавление в раствор никелирования *SDS* приводит к

более выраженной «сфероидной» структуре, в то же время добавки *SDBS* и *HPMC* вызывают сглаживание поверхности. Данные добавки не оказывают существенного влияния на скорость осаждения покрытий, средняя толщина осаждаемого слоя составляла ~24 мкм. Добавление анионоактивных ПАВ (*SDS* и *SDBS*) сказывается на знаке, в отличие от *HPMC*, и величине заряда частиц TiO_2 в растворе никелирования, препятствуя их агрегации. Добавка *HPMC* также стабилизирует частицы, повышая заряд по абсолютной величине (табл. 1).

Таблица 1. Влияние ПАВ на заряд частиц TiO_2, образующихся в ходе гидролиза золя в растворе никелирования

ПАВ	—	*SDS*	*SDBS*	*HPMC*
Содержание ПАВ, г/л	—	0,025	0,050	0,030
Заряд частиц TiO_2, мВ	–24,95	+69,25	+46,88	–56,97

Добавление в раствор никелирования ПАВ различной природы несущественно сказывается на включении частиц TiO_2 в Ni-P матрицу: содержание TiO_2 в покрытиях составляет 2,70-2,8 мас. %, в сравнении с 2,5 мас. % без добавок ПАВ. При этом микротвердость Ni-P-TiO_2 композиционных покрытий, полученных без добавления ПАВ, составляет 6,14±0,17 ГПа, в сравнении с 5,72±0,09 ГПа для исходных Ni-P покрытий. Отжиг данных покрытий при 400°C на воздухе приводит к увеличению микротвердости до 10,63±0,43 ГПа и 9,55±0,11 ГПа, соответственно. При этом добавки ПАВ снижают микротвердость и исходных Ni-P, и композиционных Ni-P-TiO_2 покрытий, поскольку приводят к повышению содержания фосфора. Добавка *SDS* заметно повышает активность Ni-P-TiO_2 композиционных покрытий в катодной реакции выделения водорода (РВВ) по сравнению с исходными Ni-P-TiO_2 покрытиями как в кислой, так и в щелочной средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibli S.M.A., Dilimon V.S. Effect of phosphorous content and TiO_2-reinforcement on Ni–P electroless plates for hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32. – № 12. – P. 1694–1700.

2. Chen W., Gao W., He Y. A novel electroless plating of Ni-P-TiO_2 nano-composite coatings // Surf. Coat. Technol. – 2010. – V. 204. – № 15. – P. 2493–2498.

3. Петухов И. В., Медведева Н. А., Субакова И. Р. Получение, свойства Ni-P-TiO_2 покрытий и их электрохимическая активность в реакции выделения водорода. // Гальванотехника. – 2012. – Т. 20. – № 2. – С. 53–59.

4. Elansezhian R., Ramamoorthy B., Kesavan Nair P. Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni–P) coating // Surface & Coatings Technology. – 2008. – V. 203. – № 5. – P. 709–712.

5. Verma A., Agnihotry S.A. Thermal treatment effect on nanostructured TiO_2 films deposited using diethanolamine stabilized precursor sol // Electrochim. Acta. – 2007. – V. 52. – № 7. – P. 2701–2709.

6. Кузнецов В.В., Петухов И.В., Кузнецова Е.В. Морфология и структура электроосажденных пленок Ni-P. // Металлы. – 1987. – № 5. – С. 186–188.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННГО ПРОИЗВОДСТВА СОЕДИНЕЙЙ ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

В.В. Суховей
Научные руководители: д.х.н. В.И. Салдин, д.х.н. В.Я. Кавун
Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Россия, г.Владивосток , пр. 100 лет Владивостоку, 159, 690022
E-mail: sukhov-1@mail.ru

THE PERSPECTIVES OF AN INDUSTRIAL PRODUCE OF THE DODECAHYDRO-CLOSO-DODECABORATE ANION COMPOUNDS

V.V. Sukhovey
Scientific Supervisors: Dr. V.I. Saldin, Dr. V.Ya. Kavun
Institute of Chemistry of Far Easter-Branch of Russian Academy of Sciences,
Russia, Vladivostok, 100 let Vladivostok str. 159, 690022
E-mail: sukhov-1@mail.ru

In the work the perspectives of an industrial produce of the dodecahydro-closo-dodecaborate anion compounds are discussed. It was shown that a formation of $B_{12}H_{12}^{2-}$-anion by pyrolysis of the $NaBH_4$-KBF_4 mixtures was carried out with a part not only of the tetrahydroborate but also of the tetrafluoroborate component. It decreases notably the prime cost of the target dodecahydro-closo-dodecaborate. The obtaining of $B_{12}H_{12}^{2-}$-anion is carried out in a steel reactor without of solvents on the atmosphere pressure. That allows to recommend it for a realization in the vast scale. The methods that is known currently, provide for an using of the toxic decaborane $B_{10}H_{14}$ a carrying out a process in the glass apparatus in the boiling diglyme environment. That limits to it using in the scale of laboratory synthesis.

Соединения полиэдрических боргидридных анионов, таких как $B_nH_n^{2-}$ (n = 6–12), в первую очередь $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [1−4] представляют интерес не только как объект фундаментального исследования, но и перспективны в практическом плане в различных областях жизнедеятельности человека (медицина, ядерная энергетика, химические источники тока (ХИТ), экология и др.). Исходными соединениями для всей фундаментальной и прикладной химии додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ являются $[(C_2H_5)_3NH)]_2B_{12}H_{12}$ и, прежде всего, $Na_2B_{12}H_{12}$. В настоящее время его получают реакцией между декабораном $B_{10}H_{14}$ и тетрагидроборатом натрия $NaBH_4$ в кипящем диглиме [1]. Из-за высокой токсичности $B_{10}H_{14}$, пожароопасности реагентов и растворителя способ нашел применение только в масштабах лабораторного синтеза. Это, естественно, сдерживает как фундаментальные, так и прикладные исследования этих соединений.

Более приемлемыми для крупномасштабного производства являются способы, основанные на пиролизе тетрагидроборатов щелочных металлов MBH_4 [2], в частности смесей KBH_4−MBF_4 (M=Na, K) [5] и $NaBH_4$-KBF_4 [6]. Как показали исследования, разложение смесей KBH_4−$NaBF_4$ с выделением летучих продуктов, в основном водорода, начинается при температуре выше 280 ^oC, смесей $NaBH_4$−KBF_4 – выше 310^oC и KBH_4−KBF_4 – выше 430^oC. Было высказано предположение, что тетрафтороборaты в

таких смесях играют важную роль, существенно понижающие термическую устойчивость MBH_4 и предложен механизм образования $B_{12}H_{12}^{2-}$.

В смесях KBH_4-MBF_4 (M=Na, K) [5] процесс пиролиза начинается с плавления смесей, которое сопровождается разрушением кристаллической структуры обоих компонентов, что дестабилизирует тетрагидробората калия и вызывает его разложение согласно уравнению:

$$KBH_4 \rightarrow KH + BH_3\uparrow \quad (1)$$

Этот процесс усиливается за счет взаимодействия компонентов этого распада:

1) гидрида калия с MBF_4 согласно уравнению:

$$MBF_4 + 3KH \rightarrow B + 3KF + MF + 1{,}5H_2\uparrow \quad (2)$$

2) и борана с исходным KBH_4 согласно уравнению:

$$2KBH_4 + 5B_2H_6 \rightarrow K_2B_{12}H_{12} + 13H_2\uparrow \quad (3)$$

После суммирования уравнений 1−3 с приведенными коэффициентами было и выведено конечное уравнение, описывающее процесс разложения в данной смеси:

$$36KBH_4 + 10MBF_4 \rightarrow 3K_2B_{12}H_{12} + 10MF + 30KF + 10B + 54H_2\uparrow \quad (4)$$

В смесях $NaBH_4$−KBF_4 [6] потеря веса, также с плавлением, наблюдается при температуре выше 290°C. Взаимодействие гидрида натрия, выделяющегося при разложении тетрагидробората натрия по уравнению, аналогичному реакции 1, с тетрафтороборатом калия может приводить не только к образованию бора (аналогично реакции 2), но и к образованию KBH_4 согласно уравнению:

$$4NaH + KBF_4 \rightarrow KBH_4 + 4NaF \quad (5)$$

Ранее проведенные исследования этой реакции, показали, что она проходит с высоким выходом при температуре выше 250°C и на ней основан способ получения KBH_4 [7]. Далее, образующийся KBH_4 принимает участие в формировании $B_{12}H_{12}^{2-}$-аниона, взаимодействуя с бораном (уравнение 3), поставщиком которого является тетрагидроборат натрия. После суммирования соответствующих уравнений с приведенными коэффициентами, получаем конечное уравнение, описывающее процесс пиролиза смесей $NaBH_4$−KBF_4:

$$19NaBH_4 + 5KBF_4 \rightarrow 2K_2B_{12}H_{12} + KF + 19NaF + 26H_2\uparrow \quad (6).$$

Видно, что при таком механизме разложения смесей формирование $B_{12}H_{12}^{2-}$-аниона происходит с участием атомов бора KBF_4 (посредством его перехода в KBH_4). Поскольку KBF_4 в 20 раз дешевле $NaBH_4$, это приводит к заметному снижению себестоимости конечного додекагидро-*клозо*-додекабората. В недавней работе на примере пиролиза смесей $NaBH_4$−$NaBF_4$ [8] также допускается возможность образование $B_{12}H_{12}^{2-}$-аниона за счет обоих компонентов.

Нельзя исключать, что в реальных условиях образование $B_{12}H_{12}^{2-}$-аниона в смесях $NaBH_4$−KBF_4 может идти как по схеме $12BH_4^- \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-}$, т.е. только за счет тетрагидроборатного компонента (уравнение 4), так и по схеме $19BH_4^- \rightarrow 2B_{12}H_{12}^{2-}$ с участием обоих компонентов смеси (уравнение 6). Это подтверждают результаты пиролиза смесей $NaBH_4$−KBF_4 в крупно-лабораторной установке. Загружено 1180 г $NaBH_4$ 94,7% чистоты (29,53 г-моль) и 2820 г KBF_4 99,2% чистоты г (22,22 г-моль), что в мольном соотношении составляет 1:0,75. Это более чем 3 кратный избыток тетрафторобората по сравнению со стехиометрией реакции 6. Такой избыток необходим, чтобы повысить степень использования более дорогого компонента. Это обычный прием, используемый в гетерофазных процессах. Время выхода на начало процесса пиролиз 5 ч, время пиролиза 18 ч, максимальная температура в реакторе 320°C.

Получено 3970 г реакционного продукта (РП). По результатам анализа в нем содержится 2,47% остаточного $NaBH_4$, что соответствует 91,2%-ной степени разложения $NaBH_4$. Содержание $K_2B_{12}H_{12}$ в РП составляет 14,0 масс.% или 555,8 г. Выход по схеме $19BH_4^- \rightarrow 2B_{12}H_{12}^{2-}$ составляет 81,3%. Выход по схеме $12BH_4^- \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-}$ составляет 102,6%. Если рассчитать выходы $K_2B_{12}H_{12}$ по степени разложения $NaBH_4$ в 91,2%, то они составляют 89,1 и 112,5%, соответственно. Можно заключить, что повышенный выход додекагидро-*клозо*-додекаборатного $B_{12}H_{12}^{2-}$-аниона при пиролизе смесей $NaBH_4$–KBF_4 объясняется участием тетрафтороборатного аниона в построении $B_{12}H_{12}^{2-}$. Следует отметить, что РП представляют собой спеки грязно-белого цвета. При их растворении в воде, образующийся раствор имеет светло-коричневую окраску, что свидетельствует о наличии в нем нанодисперсного бора. А это свидетельствует, что параллельно процесс может развиваться и по реакции 4. Но при этом вклад реакции 6, судя по выходу целевого додекагидро-*клозо*-додекабората, превосходит вклад реакции 4.

Таким образом, преимуществами способа получения, основанного на пиролизе смесей $NaBH_4$–KBF_4 по сравнению с известными, являются: высокая селективность по $B_{12}H_{12}^{2-}$, отказ от использования высокотоксичного, огнеопасного $B_{10}H_{14}$, проведение пиролиза при атмосферном давлении в отсутствии органических растворителей в стальном герметичном реакторе. Это открывает возможность масштабного производства додекагидро-*клозо*-додекаборатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muetterties E.L., Balthis J.H., Chida V.T., Knoth W.H., Miller H.C. Salts and Acids of B10H102- and B12H122- // Inorg. Chem. − 1964.− V. 3. − N 3. − P. 444–451.

2. Кузнецов Н.Т. Химия полиэдрических боргидридных анионов // Исследования по неорганической химии и химической технологиии: Сб. науч. тр. ИОНХ / под ред. А.Ю. Цивадзе. − М.: Наука, 1988. − 153 с.

3. Sivaev I. B., Semioshkin A.A., Brellochs B., Sjöberg S., Bregadze V.I. Synthesis of oxonium derivatives of the dodecahydro-*closo*-dodecaborate $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Tetramethylene oxonium derivatives of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ as a convenient precursor for the synthesis functional compounds for boron neutron capture therapy // Polyhedron. −2000. − V. 19. − P. 627–632.

4. Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т. Производные *клозо*-додекаборатного аниона и их использование в медицине // Изв. АН. Сер. хим. − 2002. − № 8. − С. 1256–1267.

5. Пат. 2378196 РФ. МПК (2006.01) C 01 B 35/18. Способ получения химических соединений с додекагидро-*клозо*-додекаборатным анионом / В.И. Салдин, В.В. Суховей, В.М. Бузник, Ю.М. Михайлов, А.А. Меркин, П.И.Федотов. Заявл. 25.06.2008; Опубл. 10.01.10, Бюл. №1. – 6 с.

6. Заявка 2013121608 РФ. МПК (2006.01) C 01 B 35/18. Способ получения додекагидро-*клозо*-додекабората калия / В.И. Салдин, В.В. Суховей, В.М. Бузник, В.М. Михайлов, А.А. Меркин, В.Е. Рыбин, А.А. Комаров. Заявл. 07.05.2013.

7. Пат. 2344071 РФ. Способ получения тетрагидробората калия / В.И. Салдин, А.И. Вовна. Заявл. 25.06.2007; Опубл. 20.01.2009, Бюл. № 2. – 8 с.

8. Rudle L.N., Filso U., Anna V.D, at al. Hydrogen-fluorine exchange in $NaBH_4$–$NaBF_4$ // Phys. Chem. Chem. Phys. −2013. − V. 41. – N 41. – P. – 18185−18194.

СИНТЕЗ И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЛАНТОИНА

О.В. Татаренко, В.П. Тугульдурова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.С. Мальков
Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: tatarenkoo94@mail.ru

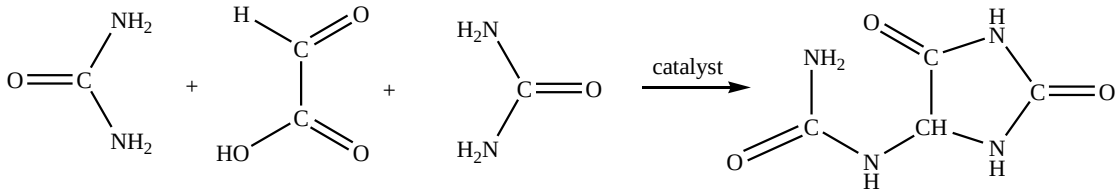
SYNTHESIS AND CONFIRMATION OF STRUCTURE OF ALLANTOIN

O.V. Tatarenko, V.P. Tuguldurova
Scientific Supervisor: Senior Researcher, Ph.D. V.S. Malkov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: tatarenkoo94@mail.ru

Allantoin was synthesized by glyoxylic acid and urea condensation in the presence of acidic catalysts. Catalysts were the medium strength mineral and organic acids. Identification of the product was carried out by the physical-chemical methods: IR spectroscopy, NMR spectroscopy, TLC and melting point determination.

Аллантоин – гетероциклическое соединение, применяемое в составе современных косметических продуктов и фармацевтических препаратов для лечения кожных заболеваний. Аллантоин и некоторые его производные являются активными компонентами ингибитора антигена плоскоклеточной карциномы [1] и в перспективе могут использоваться для профилактики и лечения рака. Также данное соединение используется в сельском хозяйстве, в качестве регулятора роста растений, входит в состав удобрений и ветеринарных дезинфицирующих средств [2,3]. Но, несмотря на широкий спектр и большое количество положительных эффектов применения аллантоина, его производство в России отсутствует. Поэтому разработка отечественного способа получения аллантоина, отвечающего фармацевтическим стандартам, является одной из актуальных проблем.

Сейчас во всем мире производство аллантоина осуществляется путем конденсации глиоксалевой кислоты и ее производных и мочевины, которая происходит в присутствии катализаторов – сильных кислот.



Опубликованные Японией [4] и США [5] патенты открыли способ получения аллантоина с выходом выше 70 %. Однако, исходным реагентом данного способа является не глиоксалевая кислота, а ее эфир, что приводит к увеличению количеств технологических операций и увеличению стоимости конечного продукта. Также, температура плавления полученного продукта составляет лишь 220 °С, что не соответствует промышленным требованиям к продукции. На данный момент основные исследования проводятся в области катализаторов, применяющихся для реакции конденсации, в результате проведенных работ такими катализаторами стали: минеральные кислоты [6], катионообменные смолы [7], твердые кислоты [8], ионные жидкости [9], нанесенные катализаторы и цеолиты [10, 11].

В настоящей работе предложен способ получения аллантоина путем конденсацией глиоксалевой кислоты и мочевины в присутствии минеральных и органических кислот средней силы. Данный способ отвечает экологическим стандартам за счет возможности дальнейшего использования образующихся в результате синтеза отходов.

Синтез состоит из следующих этапов: приготовление реакционной смеси, выдержка реакционной массы, выделение и очистка продукта. Процесс протекает в двух температурных режимах: последовательное смешение реагентов при охлаждении до 5–15 °С и выдержка реакционной массы при температуре 96–100 °С.

К охлажденному 50 %-ному раствору карбамида прибавляют 50 %-ный раствор ортофосфорной кислоты и твердой сульфаминовой кислоты, включают перемешивание. Затем осторожно по каплям добавляют 50 %-ный раствор глиоксалевой кислоты, избегая нагрева смеси выше 15 °С. По окончанию добавления полученную смесь выдерживают при этой температуре в течении 1 часа, после реакционную массу нагревают до 96–100 °С и продолжают перемешивание в течении 2-х часов. После завершения реакции выделяется белый осадок аллантоина. Осадок отфильтровывают, промывают и высушивают в вакуумном сушильном шкафу. Очистку полученного осадка проводят методом перекристаллизации из воды. Конечный продукт представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Выход аллантоина 45 % при мольном соотношении исходных реагентов Глиоксалевая кислота: Карбамид 1:3.

Температуру плавления определяли на приборе BUCHI Melting Point M-560. Температура плавления конечного продукта составила 225 °С (с разложением), что согласуется с литературными данными [12].

С помощью ТСХ проводили сравнительный анализ полученного продукта и коммерческого аллантоина, для этого готовили испытуемый раствор – 0,1 г продукта в 20 мл воды и раствор сравнения – 0,1 г аллантоина «Sigma Aldrich» в 20 мл воды. Элюирующая система: ледяная уксусная кислота – вода – бутанол (15:25:60). Для выполнения анализа использовали ТСХ пластинку со слоем подходящей целлюлозы для хроматографии. После элюирования пластинку высушивали на воздухе и проявляли путем опрыскивания реактивом Эрлиха. R_f испытуемого раствора и R_f раствора сравнения находятся на одном уровне и равны 0,66, что указывает на их идентичность.

Для подтверждения структуры полученного продукта проводили исследования на ЯМР Фурье-спектрометре Bruker AVANCE AV300. Получены следующие результаты:

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 8,05 (1H, s), 6, 94 (1H, d), 5,83 (2H, s), 5,24(1H,d).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173,79, 157,70, 157,06, 62,61.

Также идентификацию проводили методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-спектрометре Nicolet 6700. На рис. 1 приведен ИК-спектр полученного продукта в сравнении с ИК-спектром коммерческого образца. В обоих случаях обнаружены полосы поглощения валентных (3436 см$^{-1}$ (NH_2), 3068 см$^{-1}$ (NH_2), 3192 см$^{-1}$ (NH), 2947 см$^{-1}$ (CH), 1780 см$^{-1}$ (C=O), 1719 см$^{-1}$ (C=O), 1667 см$^{-1}$ (C=O)) и деформационных (1602 см$^{-1}$ (NH_2), 1430 см$^{-1}$ (NH)) колебаний указанных группировок, что свидетельствует о соответствии структур конечного продукта и коммерческого образца.

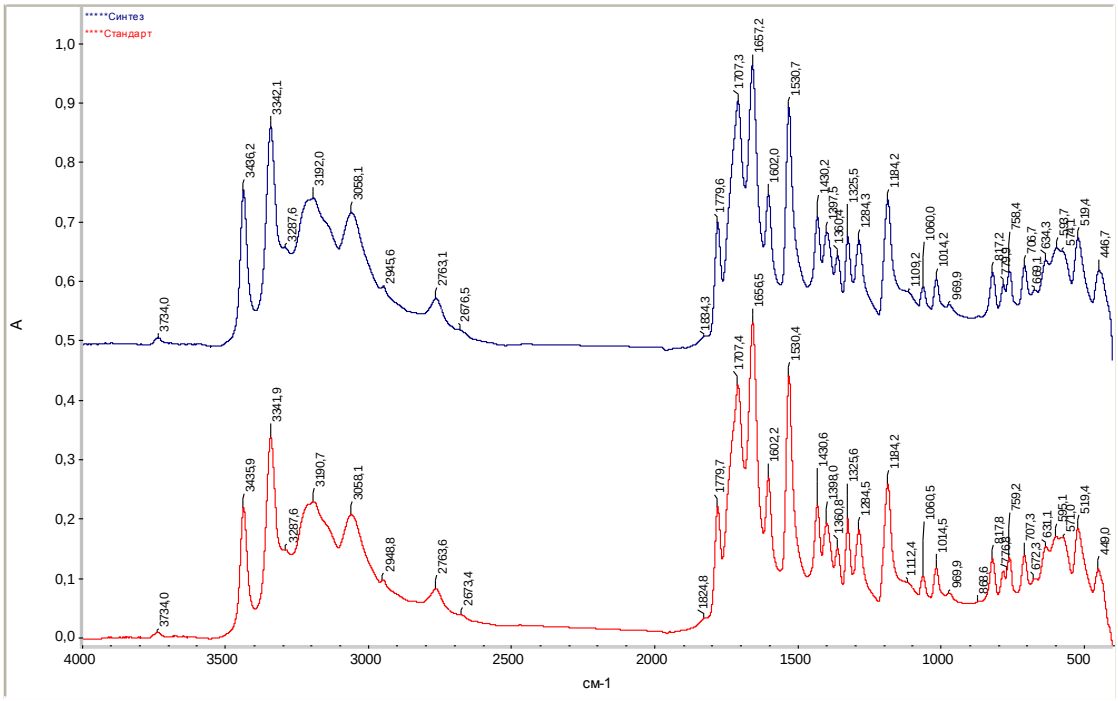


Рис. 1. ИК-спектр коммерческого аллантоина «Sigma-Aldrich»(нижний) и ИК-спектр полученного продукта (верхний)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaneko M., Hiruma T., Suetsugu M., Katagiri C., Iida T., Onodera T. SCCA-1 production inhibitor having a carboxamide derivative and/or a salt thereof as an active ingredient. Patent EP 2425831, issued 07.03.2012

2. Kramer A. Antimicrobial composition for antiseptic and disinfectant for skin – comprises compounds yielding oxygen and chlorine, ammonium compound, surfactant, aluminum chloride carbamide, urea, allantoin, panthenol and lactic acid. Patent DE 4137544, issued 13.05.1993.

3. Fox LK., Gradle C., Dee A. Short communication: disinfectant containing a complex of skin conditioners // Journal of Dairy Science – 2006. – V. 89. – Issue 7. – P. 2539–2541.

4. Kiyonobu O., Ichiro M., Komori S. Production of allantoin. Patent JP 5059014, issued 09.03.1993.

5. Fitzinger K., Schermanz K. Process for the preparation of allantoin. Patent US 5196545, issued 23.03.1992.

6. Mesch W., Grosskinsky O., Loesh N. Production of allantoin of high purity in aqueous medium. Patent DE 1939924, issued 18.02.1971.

7. Sufang W., Limin J. Allantoin synthesis process. Patent CN 1765888, issued 03.05.2006.

8. Ling S., Qi L., Sheng C., Haijun L. Solid acid catalyst and reaction technique for synthesis of allantoin. Patent CN 101347739, issued 21.01.2009.

9. Yongmei P., Wenjing H. Method for synthesizing allantoin. Patent CN 102617476, issued 01.08.2012.

10. Carlos C., Fraile J.M., Garcia J.I., Lazaro B., Mayoral J.A., Pallares A. Heterogeneous catalysis in the synthesis and reactivity of allantoin // Green Chemistry – 2003. – Issue 2. – P. 275–277.

11. Lixiu Liu, Aijiang He, Xiangbiao Li. Synthesis of Allantoin Catalyzed by SO42-/La2O3-SiO2-ZrO2 // Asian Journal of Chemistry – 2012 – V. 24. – Issue 5. – P. 2298.

12. British Pharmacopoeia (BP), 2013.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 3-КАРЕНА

Д.Б. Утенкова, Г.М. Сеньков, А.Ю. Сидоренко
Научный руководитель: профессор, д.х.н., академик В.Е. Агабеков
Институт химии новых материалов Национальной Академии Наук Беларуси,
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ф. Скорины,36, 220141
E-mail: dashautenkova@mail.ru

THE ENFLUENCE OF STIRRING RATE OF REACTION MIXTURE ON THE PROCESS OF 3-CARENE CATALYTIC ISOMERIZATION

D.B. Utenkova, G.M. Sen'kov, A.Ju. Sidorenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr., academician V.E. Agabekov
The Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus,
Belarus, Minsk, Scorina str., 36, 220141
E-mail: dashautenkova@mail.ru

It was established that the process of 3-carene catalytic isomerization occurs in diffusion region at the rate of stirring of the reaction mixture is 100-300 rpm and it runs in kinetic region at that is 400 rpm and more. In last case the 3-carene conversion reaches the maximum value (88,7 %).

Введение. В гетерогенном катализе увеличения скорости реакции, проходящей в диффузионной области, можно достигнуть путем интенсивного перемешивания, т. е. осуществлением таких операций, которые способствуют переходу реакции из диффузионной области в кинетическую [1]. Влияние скорости перемешивания реакционной смеси на процесс каталитической изомеризации α-пинена было изучено в работах [2, 3]. В то же время в литературе отсутствуют сведения об аналогичных исследованиях для реакции изомеризации 3-карена.

Ранее нами было исследовано влияние температуры активации глауконита 10 % HCl на его каталитическую активность в реакции изомеризации 3-карена [4]. Было установлено, что при температуре реакции 140 °С и концентрации катализатора 1,0 мас. % наиболее эффективно процесс изомеризации 3-карена (конверсия 88,7 % за 6 ч реакции) происходит на глауконитовом катализаторе, модифицированном 50 мл/г 10 % HCl при 90 °С.

Цель работы – установить влияние скорости перемешивания реакционной смеси на протекание процесса изомеризации 3-карена в присутствии модифицированного глауконита.

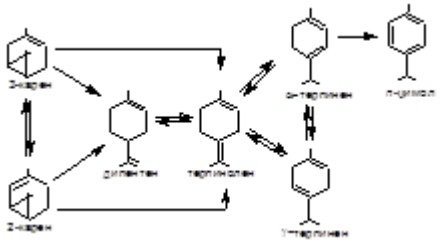


Рис. 1. Схема изомеризации 3-карена

Известно [5], что в присутствии кислотных катализаторов 3-карен изомеризуется в 2-карен. В то же время в условиях реакции происходит раскрытие циклопропанового кольца 3-карена и 2-карена с образованием смеси ментадиенов. Последние в свою очередь диспропорционируют с получением в качестве конечного продукта ароматического углеводорода – *п*-цимола (рис. 1).

Экспериментальная часть. В качестве катализатора изомеризации 3-карена (производство Acrors Organics, Бельгия, 96 мас. %) был использован глауконит [4]. Модифицированный 50 мл/г 10 % HCl при 90°С в течение 3 ч катализатор имел следующий химический состав, мас. %: SiO_2 – 72,7, FeO – 13,7, Al_2O_3 – 7,95, K_2O – 2,84, MgO – 2,06, TiO_2 – 0,41, CaO – 0,34, – и удельную поверхность 162 $м^2/г$.

Изомеризацию 3-карена проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой с гидравлическим затвором, термометром и обратным холодильником, в токе инертного газа (азота). Количество 3-карена составляло 80 мл, концентрация катализатора – 1,0 мас. %, температура процесса – 140 °С, скорость вращения мешалки – 100–600 об/мин. В нагретый 3-карен порциями вносили навеску катализатора. Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси (изомеризата) для анализа.

Состав изомеризата определяли методом газовой хроматографии (хроматограф Хромос ГХ-1000, капиллярная колонка 50 м х 0,65 мм с неподвижной фазой Carbowax 20M). Температура в испарителе и детекторе составляла 180 °С, нагрев колонки осуществляли от 60 до 100 °С со скоростью 5 °С/мин.

Обсуждение результатов. При увеличении частоты вращения мешалки от 100 до 400 об/мин конверсия 3-карена за 6 ч опыта возрастает от 56,1 до 88,7 %, а количество в изомеризате *п*-цимола – от 19,2 до 36,4 мас. % (рис. 2). При дальнейшем повышении скорости перемешивания реакционной смеси конверсия 3-карена и концентрация в изомеризате *п*-цимола не изменяются.

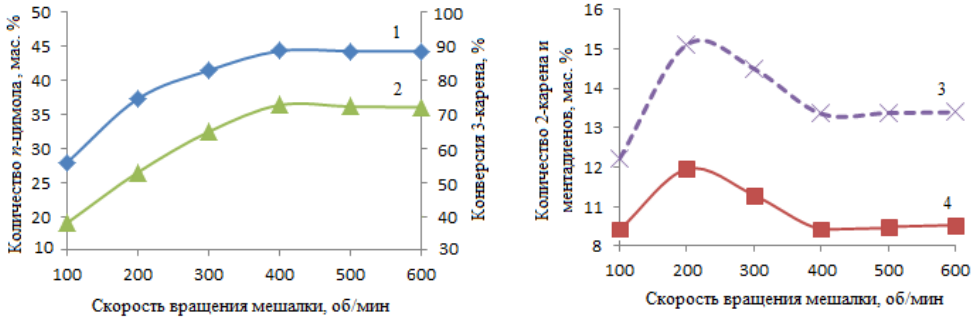


Рис. 2. Зависимость конверсии 3-карена (1) и количества образующихся п-цимола (2), ментадиенов (3) и 2-карена (4) за 6 ч опыта в присутствии модифицированного глауконита (1 мас. %,) от скорости перемешивания реакционной смеси

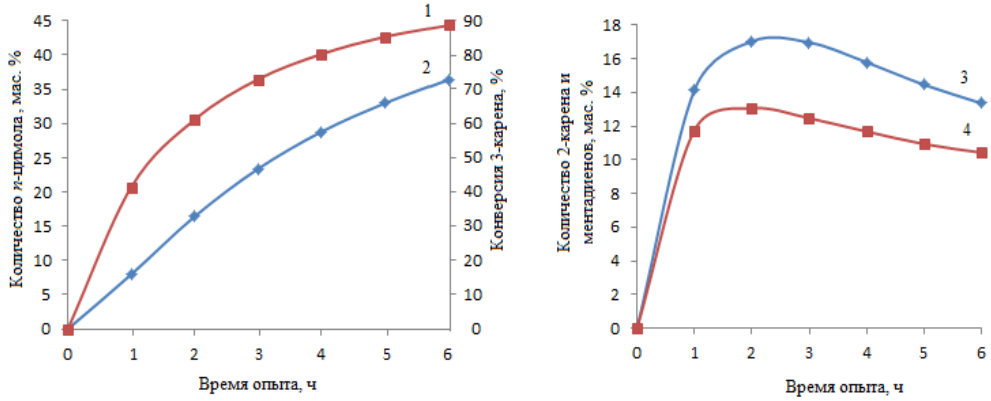


Рис. 3. Зависимость конверсии 3-карена (1) и количества образующихся п-цимола (2), ментадиенов (3) и 2-карена (4) от времени опыта при частоте вращения мешалки 400 об/мин

Количества 2-карена и ментадиенов в смеси достигают максимального значения (12,0 и 15,1 мас. %) при скорости перемешивания 200 об/мин. При увеличении частоты вращения мешалки до 400 об/мин их

концентрации снижаются до 10,4 и 13,4 мас. % и при последующем повышении числа оборотов – не изменяются. Снижение концентраций 2-карена и ментадиенов в изомеризате объясняется тем, что в отличие от *п*-цимола, который является конечным продуктом реакции, образующиеся в смеси 2-карен и ментадиены, подвергаются дальнейшим превращениям (рис. 1). Следовательно, в результате увеличения скорости перемешивания возрастает конверсия как исходного 3-карена, так и его производных, способных подвергаться реакциям изомеризации и диспропорционирования.

Таким образом, при частоте вращения мешалки 400 об/мин и более процесс изомеризации 3-карена протекает в кинетической области. В этих условиях конверсия 3-карена достигает 88,7 % за 6 ч реакции (рис. 3). При этом концентрация *п*-цимола в смеси на протяжении всего процесса возрастает и за 6 ч реакции составляет 36,4 мас. %, а количества ментадиенов и 2-карена достигают максимума за 2 ч (17,0 и 13,0 мас. % соответственно) и снижаются за 6 ч реакции до 13,4 и 10,4 мас. % соответственно (рис. 3). Это обусловлено тем, что в начале реакции, когда концентрация 3-карена в изомеризате высока, 2-карен и ментадиены образуются в таком количестве, что могут накапливаться в реакционной смеси, несмотря на то, что какое-то их количество подвергается дальнейшим превращениям. Однако за 2 ч реакции концентрация 3-карена падает настолько, что 2-карен и ментадиены начинают образовываться в меньших количествах, чем расходоваться, поэтому наблюдается снижение концентраций этих продуктов в изомеризате.

Вывод. При скорости перемешивания реакционной смеси 100–300 об/мин процесс каталитической изомеризации 3-карена в присутствии модифицированного глауконита протекает в диффузионной области, при частоте вращения мешалки 400 об/мин и более – в кинетической. В последнем случае за 6 ч реакции достигается максимальная конверсия 3-карена (88,7 %), количества в изомеризате *п*-цимола, 2-карена и ментадиенов составляют 36,4, 10,4 и 13,4 мас. % соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф. Стренк. Перемешивание и аппараты с мешалками. – Л.: Химия, 1975. –384 с.

2. M. Dul, M. Bukala Badania nad izomeryzacją węnglowodorów monoterpenowych// Chemia Stosowana. – 1971. – V. XV. – № 3. – S. 325–340.

3. А.Ю. Сидоренко, Г.М. Сеньков, В.Е. Агабеков. Влияние кислотной обработки на состав, структуру и каталитические свойства природного алюмосиликата в реакции изомеризации α-пинена // Катализ в промышленности. – 2014. – № 1. – С. 15–24.

4. Утенкова Д.Б., Сидоренко А.Ю. Изомеризация 3-карена на глауконите// Тезисы докладов V молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2013» – Москва, 2013. – С. 32.

5. Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical Routes for the Transfarmation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev. – 2007. – № 107. – С. 2411–2502.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ МЕТАНОЛА В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5

А.С. Фадеева[1], П.Г. Мусич[1], А.В. Восмериков[2]
Научный руководитель: д.х.н., профессор Л.Н. Курина
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2] Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021
E-mail: fadeeva.anastasiya.1989@mail.ru

CATALYTIC DEHYDRATION OF METHANOL TO DIMETHYL ETHER OVER ZSM-5 ZEOLITES

A.S. Fadeeva[1], P.G. Musich[1], A.V. Vosmerikov[2]
Scientific Supervisor: Professor of Chemistry L.N. Kurina
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050
[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634021
E-mail: fadeeva.anastasiya.1989@mail.ru

In the present work physic-chemical properties and catalytic activity has been studied over different ZSM—5 zeolite catalysts, which obtained in commercial and laboratory conditions. It was found that ZSM—5 supplied by Institute of Petroleum Chemistry (Tomsk, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch), is the most effective catalyst for methanol dehydration reaction. Process conditions, for good performance in dimethyl ether synthesis from syngas, were also determined.

Диметиловый эфир (ДМЭ) позволяет частично решить проблемы, приобретающие всё большую остроту, загрязнения окружающей атмосферы и истощения нефтяных ресурсов. Использование в качестве дизельного топлива позволяет значительно улучшить качество выхлопа двигателей за счет уменьшения выброса вредных веществ. ДМЭ легко преобразуется в высокооктановый бензин, характеризующийся улучшенными экологическими характеристиками (преобладание разветвленных углеводородов) и минимальным содержанием нежелательных примесей [1]. В настоящее время существует два подхода к организации производства диметилового эфира, одним из которых является использование двух последовательно работающих реакторов с получением метанола в первом реакторе и его дегидратацией во втором. Другой подход основан на использовании бифункционального катализатора, когда в реакторе идёт образование метанола с его одновременной дегидратацией в ДМЭ. Производство прямым синтезом, минуя стадию получения метанола, экономически более выгодно, т.к. характеризуется меньшими эксплуатационными и капитальными затратами даже в сравнении с производством метанола[2].

Научные коллективы ряда ведущих стран занимаются поиском активных и стабильных катализаторов для прямого получения ДМЭ из синтез-газа. В данной статье приведена сравнительная характеристика промышленных цеолитных катализаторов отечественного и зарубежного производства, а также синтезированного в лабораторных условиях цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 30 в реакции дегидратации метанола до диметилового эфира.

Активность катализаторов изучена на установке высокого давления с реактором проточного типа

при условиях, описанных в работе [3]. В реактор катализатор загружали послойно: 1-й слой - 2 $см^3$ метанольного катализатора (Katalco-58 «Johnson Matthey Catalysts» состава 13%CuO/27%ZnO/60%Al_2O_3 - обозначен R-1), 2-й слой - 1 $см^3$ физической смеси R-1 и катализатора дегидратации, 3-й слой - 2 $см^3$ катализатор дегидратации (цеолиты производства Института Химии Нефти СО РАН (ИХН СО РАН), компании «Zeolyst International» и ОАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ОАО «НЗХК»). Восстановление катализаторов перед началом работы проводили при давлении 3,0 МПа в потоке H_2 и температуре 300 ^oC в течение 3-5 ч. Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2». ИК-спектры цеолитов получали на ИК-фурье спектрометре «Nicolet 5700» в таблетках с KBr (1.2 мг ВКЦ на 300 мг KBr) в области 2000-400 $см^{-1}$. Фазовый состав цеолитов определяли методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3М на Cu_α-излучении с Ni-фильтром. Дифрактограммы обрабатывали путем определения межплоскостных расстояний и интенсивностей линий исследуемых образцов. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.4 и PDF 4+.

Температурная зависимость конверсии CO и выхода ДМЭ для цеолита, полученного в ИХН СО РАН, представлена на рисунке 1: максимальное количество диметилового эфира образуется при температуре 220 ^oC и составляет 39% при конверсии CO 83%. Для промышленных цеолитных катализаторов наблюдаются аналогичные зависимости конверсии CO и выхода ДМЭ от температуры процесса.

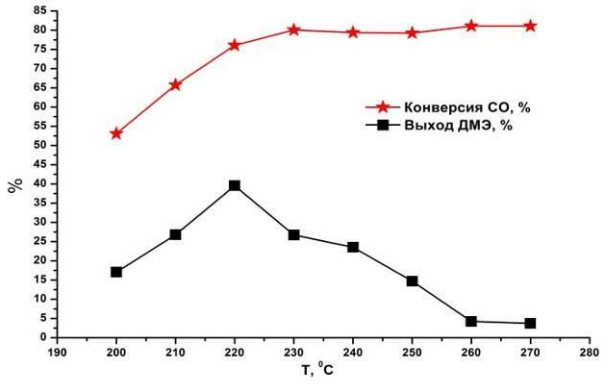


Рис. 1. Температурная зависимость конверсии CO и выхода ДМЭ для HZSM—5 (ИХН СО РАН).

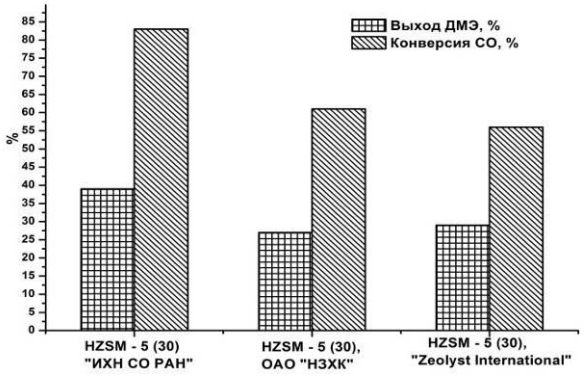


Рис. 2. Сравнительные показатели активности HZSM—5 различных производителей (T = 220 ^oC).

На рисунке 2 приведены данные по каталитической активности цеолитов, полученных различными производителями. Максимальные количества ДМЭ, образующегося в присутствии промышленных катализаторов отечественного и зарубежного производства, составляют соответственно 27 и 29% при конверсии CO - 61 и 56%.

На рисунке 3 представлены ИК-спектры исследуемых цеолитных катализаторов дегидратации метанола. Видно, что все цеолиты имеют полосу поглощения в области 550-560 $см^{-1}$, относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров [SiO_4] и [AlO_4] каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита. Отсутствие полосы поглощения при 960 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что в составе исследуемых цеолитов нет примеси аморфной фазы, и подтверждает их высокую степень кристалличности.

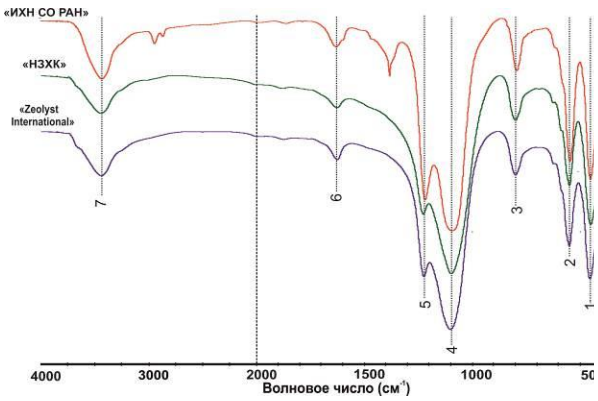


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых цеолитов.

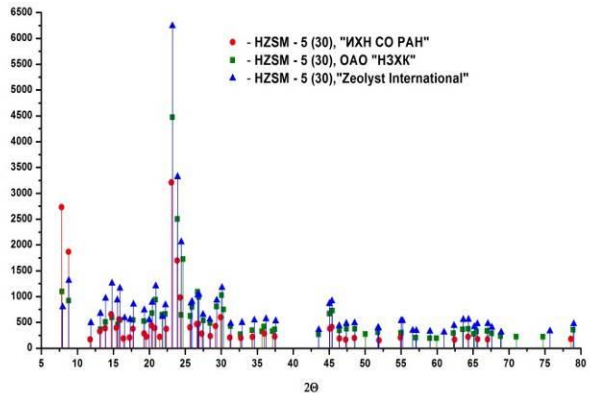


Рис. 4. Рентгенограммы исследуемых цеолитов.

В таблице 1 указаны характеристические полосы поглощения (п.п.) в спектрах исследуемых образцов. Дифрактограммы изученных образцов представлены на рис. 4, из которых видно, что межплоскостные расстояния и интенсивности пиков исследуемых цеолитов соответствуют цеолиту структурного типа ZSM-5. Значения углов 2ϑ практически совпадают для всех образов, а небольшие отличия в интенсивности рефлексов связаны с присутствием в них некоторого количества примесей (преимущественно, кварца и кристобалита), которые влияют на параметры решетки.

Таблица 1. Характеристические пики (см-1) в ИК-спектрах цеолитов

№ п.п. / Образец	HZSM-5 (ИХН СО РАН)	HZSM-5 (ОАО «НЗХК»)	HZSM-5 («Zeolyst International»)
1 - связанные водородной связью ОН - группы	3436	3437	3435
2 - деформационные колебания молекул воды	1631	1633	1629
3 - антисимметричные валентные колебания по внешним связям тетраэдров Si и Al	1221	1223	1223
4 - антисимметричные валентные колебания тетраэдров Si и Al	1075	1090	1100
5 - валентные колебания тетраэдров Si и Al	788	793	796
6 - колебания сдвоенных шестичленных колец	541	545	547
7 - деформационные колебания внутри тетраэдров Si и Al	444	449	453

Таким образом, проведенные исследования показали, что исследуемые цеолиты с силикатным модулем 30 характеризуются высокими качественными показателями, а наибольшую активность в процессе дегидратации метанола в ДМЭ проявляет цеолит, полученный в Институте химии нефти СО РАН, что связано с более высокой степенью его кристалличностью и повышенной кислотностью по сравнению с другими образцами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 13-08-98129 р_сибирь_а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов, Л. Н., Ляхин, Д. В., Буров, А. В. Получение диметилового эфира на медьсодержащих катализаторах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45. – № 6. – С. 111–113.

2. T. Ogawa. Direct Dimethyl Ether Synthesis // Journal of Natural gas Chemistry. – 2003. – V. 12. – P. 219.

Фадеева А.С., П.Г. Мусич, О.Ю. Водорезова. Прямой метод получения ДМЭ из синтез—газа на смешанных катализаторах // Сборник научных трудов IX Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2012. – С.496–498.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ СУКЦИНИМИДНОЙ ПРИСАДКИ

Фам Тиен Тханг[1], Е.В. Мальцева[2]
Научный руководитель: к.х.н, Е.В. Мальцева,
зав. лаб. физико-химических процессов в нефтегазодобыче Л.В. Чеканцева[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]Институт химии нефти СЩ РАН, Россия, г.Томск, Пр. Академический, 4, 634021
E-mail: thanghuongduong1@yahoo.com.vn

PHASE TRANSITIONS OF COMPONENTS OIL IN PRESENCE OF SUCCINIMIDE ADDITIVES

Pham Tien Thang[1], E.V. Maltseva[2]
Scientific Supervisor: PhD E.V. Maltseva,
Head of Lab. of phys.-chem. processes in the oil and gas L.V. Chekantseva[1]
[1]Tomsk Polytechnic University, Institute natural resources, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Institute of Petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Av., 4, 634021
E-mail: thanghuongduong1@yahoo.com.vn

Oil recovery, development and transportation of hydrocarbons complicated high content of paraffin and asphaltene compositions, which cause an increase in viscosity of oil disperse systems, as well as the loss of fluidity at low ambient temperatures. As a result of research work shows that the succinimide dispersant additive in model solutions under cooling in a series of paraffin with additives prevents nucleation in the case of low paraffin concentrations.

Добыча, подготовка и транспорт углеводородного сырья осложняется высоким содержанием парафиновых и асфальтеновых компонентов, которые обуславливают повышение вязкости нефтяных дисперсных систем, а также потерю текучести при пониженных температурах окружающей среды [1, 2]. Поэтому необходимы прогнозные данные поведения нефтяных систем в процессе их перекачки и транспорта для различных климатических условий.

Одним из способов снижения температуры застывания и улучшения реологических характеристик нефти является применение депрессорных присадок, которые препятствуют зародышеобразованию парафиновых компонентов нефти и снижают количество нефтяного осадка. Однако важной исследовательской задачей является также изучение влияния присадок на асфальтеновые компоненты, которые также формируют нефтяные отложения и осложняют добычу и транспортировку нефти [3, 4].

Поэтому целью данной работы является изучение влияния присадки на парафиновые и асфальтеновые компоненты нефтяных дисперсных систем.

В работе изучалось действие сукцинимидной присадки диспергирующего действия. Для оценки влияния действия сукцинимидной присадки исследования проводили на модельных системах асфальтенов в концентрации 0,1–0,2 г/л и парафинов в диапазоне концентраций 1–10 %.

На первом этапе работы с целью регулирования фазовых переходов асфальтенов проводились исследования диспергирующей сукцинимидной присадки на процесс стабилизации роста асфальтеновых

частиц в модельной системе методом фотонной корреляционной спектроскопии (PhotoCor Complex System). На рисунке 1. представлены результаты действия присадки на агрегацию асфальтенов.

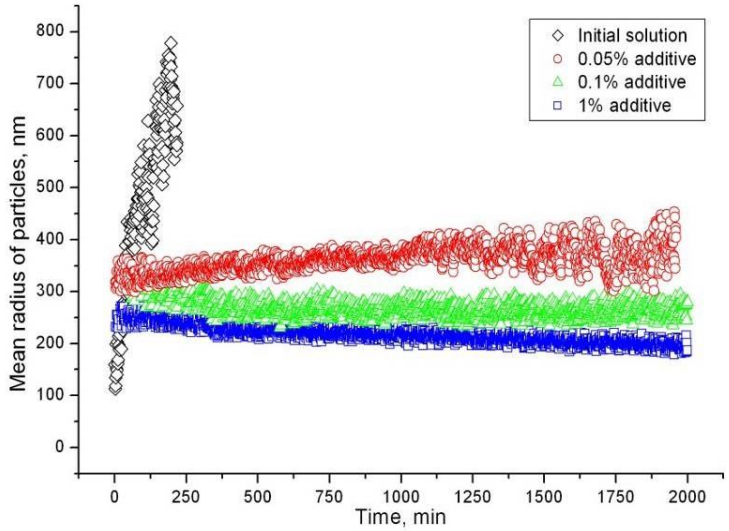


Рис. 1. Агрегация асфальтенов в модельном растворе при добавлении присадки в различных концентрациях

Как видно из рисунка, рассматриваемые концентрации присадки способствуют стабилизации роста асфальтеновых агрегатов. Наилучший результат зафиксирован для раствора с присадкой в концентрации 1 %, где размер частиц составляет 200 нм.

Исследование действия присадки на парафиновые компоненты проводили на модельных растворах и реальных нефтяных системах. Из нефтяных объектов выбраны три образца с различным содержанием асфальтенов и парафинов (таблица 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства нефтей

Образец	ρ, kg/m^3, 20 ºC	Tz, °C	Содержание нефтяных компонентов, %			
			Асфальтены (A)	Смолы (R)	Парафины (W)	*B*
Нефть 1	0,92	-15,7	10,0	31,0	1,1	37,3
Нефть 2	0,86	-22	2,0	6,9	4,8	1,85
Нефть 3	0,83	+12,5	0,69	-	13,27	0.05

Также был рассчитан коэффициент, позволяющий оценить соотношение гетероорганических компонентов нефти (A, R) к парафинистым (W) согласно формуле $B = \frac{A+R}{W}$.

Таблица 2. Температура застывания образцов растворов парафина и нефти с добавлением сукцинимидной присадки, ºС

	Температура застывания, ºС				
Концентрация присадки	-	0,03%	0,06%	0,5%	1%
Парафин (1 %)	<-40	-	-	-	-
Парафин (4 %)	-8.4	-7	-5	-	-
Парафин (6 %)	3.8	2.2	2.1	-	-
Парафин (10 %)	7.9	11.3	11.8	-	-
Нефть 1 (1.1 %)	-15.7	-14	-	-26.8	-25.4
Нефть 2 (4.4 %)	-30,4	-31	-36	-35.0	-
Нефть 3 (13.3 %)	14.8	12.3	12.1	12.0	-

Следующим этапом работы был проведен анализ влияния присадки на парафиновые компоненты в модельной системе и в нефти по оценке температуры застывания и реологических характеристик на приборах ИНПН «КРИСТАЛЛ» (разработчик ИХН СО РАН, г.Томск, Россия).

Установлено, что при добавлении присадки вязкость модельных растворов парафинов в диапазоне 1-6 % уменьшается до 86 мПа·с. При увеличении содержания парафина до 10 % вязкость увеличивается. Однако в нефтяных системах влияние присадки на вязкость слабо выражено. Результаты определения температуры застывания приведены в таблице 2.

В результате проведенной исследовательской работы, установлено, что диспергирующая

сукцинимидная присадка способствует стабилизации роста асфальтеновых агрегатов. Также при охлаждении модельных растворов парафинов в ряду с депрессорными присадками препятствует зародышеобразованию в случаях низких концентраций парафина. В реальных нефтяных системах присадка способствует снижению температуры застывания только при введении высоких концентраций (0,5-1%). При этом увеличение содержания парафина в нефти более 6% снижает депрессорные свойства используемой присадки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zang V., Takanohashi T., Sato S. // Energy and Fuels. – 2003. –V. 17. – P. 101.
2. Буря Е.Г. Исследование процессов агрегации асфальтенов в углеводородных системах, Дис. канд. тех. наук. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2001. – 109с.
3. Mansoori Ali G. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids // Int. J. Oil, Gas and Coal Techn. – 2009. – V. 2. – № 2. – P. 141–167.
4. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A. (Eds.). New York: Springer, 2007.

МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ БЕТОНЫ НА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОМ ЗАПОЛНИТЕЛЕ

П.В. Фатеев, К.С. Лаврова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Н.А. Митина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mitinana@tpu.ru

MAGNESIA CONCRETE ON ORGANO-MINERAL AGGREGATE

P.V. Fateev, K.S. Lavrova
Scientific Supervisor: As.Prof. PhD N.A. Mitina
Tomsk Politechnic University, Russia, Tomsk Lenin str., 30, 634050
E-mail: mitinana@tpu.ru

This article presents the results of research on the production of waterproof magnesia compositions using peat. It has been shown that the use of a mixing new - solution Mg (HCO3) 2 – peat-magnesia composition a composition capable of hardening in water.

При разработке новых эффективных материалов для строительных и ограждающих конструкций в настоящее время обращают большое внимание на доступность сырья и энергоэффективность получения материалов и изделий. Магнезиальные бетоны по сравнению с широко применяемыми бетонами на портландцементе выгодно отличаются в этом отношении.

Применение магнезиальных бетонов ограничивается их достаточно низкой водостойкостью. Традиционно, магнезиальное вяжущее относится к классу воздушных вяжущих. Для получения изделий каустический магнезит затворяется растворами солей магния. В результате получают структуры твердения, способные растворяться в воде, это гидрооксихлориды и гидрооксисульфаты магния.

Для получения магнезиальных бетонов применяют различные заполнители в зависимости от планируемых свойств. Это и минеральный заполнитель – кварцевый песок, шунгит и др., и органический заполнитель – древесные опилки и стружка, костра льна, и др. В качестве заполнителя при получении магнезиальных бетонов можно, в том числе применять и торф как органоминеральное вещество. Если речь идет об органоминеральном заполнителе, то наиболее эффективным вяжущим в композиционном материале является как раз каустический магнезит. При затворении каустического магнезита растворами магнезиальных солей торф не подвержен отрицательному воздействию легкогидролизуемых веществ, образующихся при приготовлении композитов на основе органических заполнителей [3].

Торф – отложения органического происхождения, состоящие из остатков болотных растений (лиственных и хвойных деревьев, кустарников, трав, мхов), подвергшихся неполному разложению при недостаточном доступе воздуха. Кроме большого разнообразия весьма ценных органических компонентов, в торфе содержатся и различные неорганические соединения. В России и, в частности, в Томской области торф является практически неисчерпаемым местным сырьем. Эффективное использование его в качестве заполнителя в композиционных материалах обусловлено особенностями его состава и строения, а также способностью реагировать на различные способы воздействия. Структура торфа во многом определяется характером связей и соотношением между основными его компонентами: неразложившимися остатками растений-торфообразователей (их волокнами), продуктами распада и минеральными включениями. В торфе присутствуют гидрофильные, гидрофобные группы веществ, поверхностно-активные вещества, электролиты и другие соединения [1].

В настоящее время торф используется как заполнитель во всевозможных композициях с минеральными или органическими вяжущими веществами – цемент, гипс, известь, битум, полимеры [2]. В том числе, при определенном физическом (термообработке) и химическом (экстракции, растворения) воздействии, торф может выступать не только как заполнитель, но и как самостоятельное вяжущее.

При получении торфомагнезиальных композиций с использованием традиционного затворителя, раствора хлорида магния, образцы имели низкую водостойкость, что подтверждается исследованиями [3]. Для повышения водостойкости магнезиальных композиций учеными Томского политехнического университета предложен принципиально новый затворитель – раствор бикарбоната магния, позволяющий получать водонерастворимые соединения при твердении магнезиального вяжущего.

Целью настоящих исследований является получение торфомагнезиальных композиций с повышенной водостойкостью при использовании принципиально новой жидкости затворения раствора бикарбоната магния.

В качестве исходных материалов использовались каустический магнезит производства ООО «Сибирские порошки» (г. Иркутск) с содержанием активного MgO – 75-88 %. Удельная поверхность магнезитовых порошков составляла 350 $м^2$/кг, остаток на сите № 008 – 9,2 %. Водный раствор бикарбоната магния готовится путем растворения в течение 10 мин магнезита в воде при давлении углекислого газа в автоклаве 0,5-1,0 МПа. После обработки в автоклаве с мешалкой (5-10 мин) водный раствор содержал 35-40 г/л $Mg(HCO_3)_2$ в пересчете на безводное вещество. В качестве заполнителя был использован низинный торф. Подготовка заполнителя состояла в сушке до воздушно-сухого состояния и измельчении торфа. Был применен торфяной заполнитель полифракционного состава – 0 – 1,5 мм.

После смешения сухих компонентов, каустического магнезита и торфяного заполнителя, в разных

соотношениях смесь затворялась раствором бикарбоната магния до теста нормальной густоты, и формовались образцы. Сформованные образцы после суточного твердения на воздухе извлекались из форм, часть образцов помещалась в воду, часть образцов – в эксикатор над водой, а часть образцов продолжала твердеть на воздухе.

Таблица 1. Свойства торфомагнезиальных композиций

Состав композиции (содержание торфа), %	Среда твердения	Плотность, г/ см^3	Прочность при сжатии, кгс/см^2	$К_в^1$	$К_в^2$	$К_в^3$
10	Воздух/ возд.-вл./ вода	1,27/1,33/1,35	85,26/90,94/88,47	-/1,07/-	-/-/0,97	-/-/1,04
20	Воздух/ возд.-вл./ вода	1,19/1,25/1,31	58,48/57,96/59,98	-/0,99/-	-/-/0,97	-/-/1,03
30	Воздух/ возд.-вл./ вода	1,12/1,13/1,25	26,8/35,29/35,86	-/1,01/-	-/-/0,97	-/-/1,34
40	Воздух/ возд.-вл./ вода	0,98/0,97/1,13	9,57/9,41/18,48	-/0,98/-	-/-/0,97	-/-/1,93
50	Воздух/ возд.-вл./ вода	0,92/0,87/0,97	2,55/2,42/4,75	-/0,95/-	-/-/0,97	-/-/1,93

Через 28 суток твердения у образцов определялся предел прочности при сжатии. Результаты представлены в таблице 1.

Коэффициенты $K_в^1$, $K_в^2$, $K_в^3$ показывают отношение предела прочности при сжатии образцов твердевших в разных средах. Таким образом, определяется способность торфомагнезиальных композиций твердеть и сохранять прочностные свойства не только на воздухе, но и при повышенной влажности и в воде.

$$К_в^1 = \frac{R_{сж}^{в-в}}{R_{сж}^{возд}}, \qquad К_в^2 = \frac{R_{сж}^{вода}}{R_{сж}^{в-в}}, \qquad К_в^3 = \frac{R_{сж}^{вода}}{R_{сж}^{возд}},$$

где $R_{сж}^{возд}$, $R_{сж}^{в-в}$, $R_{сж}^{вода}$ - предел прочности при сжатии соответственно в воздушной среде, в воздушно-влажной среде, в воде.

Для определения фазового состава исходных материалов и композиций был проведен рентгенофазовый анализ образцов низинного торфа и торфомагнезиальной композиции с содержанием торфа 40 %, твердевшей в воде. Результаты представлены на рисунке 1. Рентгенограммы показывают, что минеральной составляющей торфа является кварц и гидросиликаты кальция (ГСК); кристаллическая фаза затвердевшей торфомагнезиальной композиции представлена кварцем, магнезитом $MgCO_3$, гидроксидом магния $Mg(OH)_2$, гидроксокарбонатами магния (ГКМ).

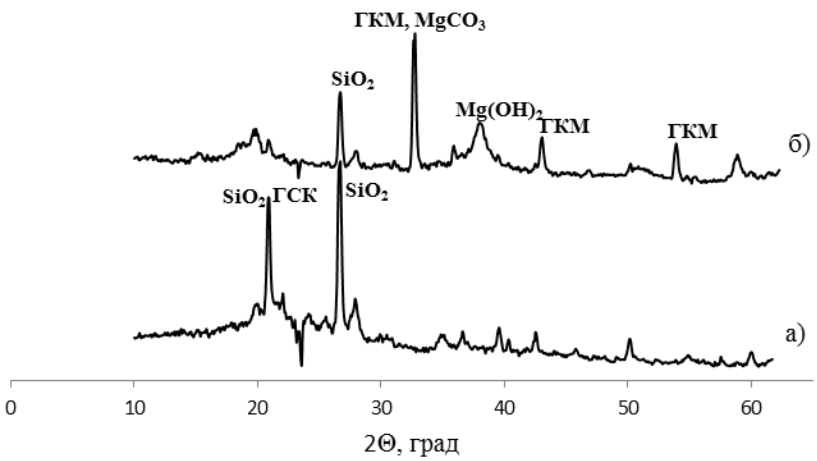


Рис.1. Рентгенограмма торфа (а) и торфомагнезиальной композиции (б)

Таким образом, в результате проведенных исследований получили водостойкие материалы на основе торфомагнезиальных композиций с повышенной водостойкостью К>1 при использовании принципиально новой жидкости затворения раствора бикарбоната магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касицкая Л.В., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Копаница Н.О., Кудяков А.И. Торфяные ресурсы Томской области и пути их использования в строительстве / Под ред. д.т.н., проф. А.И. Кудякова, Ю.С. Саркисова. – Томск: STT, 2007. – 292 с.
2. Наназашвили И.Х. Строительные материалы из древесно-цементной композиции. – Ленинград: Стройиздат, 1990. – 415 с.
3. Шабалина Е.А., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Фишер Х.-Б. Торфомагнезиальная композиция //Строительные материалы, 2012. – № 3. – С. 32–34.

ПОТЕНЦИАЛ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ, А ТАК ЖЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Д.А. Филатов[1], В.Ю. Селявский[2]

1Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, 634021
[2]Сибирский химический комбинат, Россия, Томская область, ЗАТО Северск, ул. Курчатова, 1, 636039
E-mail: duncan@qwertynet.ru

POTENTIAL FOR USE HYDROCARBON-OXIDIZING MICROORGANISMS DISPOSAL OF WASTE OILS, AS WELL AS ORGANIC LIQUID RADIOACTIVE WASTE

D.A. Filatov[1], V.Yu. Selyavsky[2]

[1]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, 4, Academichesky Ave., 634021
[2]Siberian Chemical Combine (SKhK), Russia, Seversk, ul. Kurchatova, 1, 636019
E-mail: duncan@qwertynet.ru

The possibility of biochemical oxidation of a mixture of the fulfilled oils (FO) and of organic liquid radioactive waste (OLRW) by association of hydrocarbon-oxidizing microorganisms (HOM) from the Arthrobacter globiformis, Bacillus cereus, Pseudomonas stutzeri, and Ps. putida genera is investigated and shown as a result of laboratory experiments.It is established that at HOM cultivation on the Wednesday with the fulfilled oils, including radioactive their number increases on 5–6 orders and makes 9–30·10^9 CFU/ml. The proposed method comprising the removing of metabolic products during the experiment provides 80–82% biodegradation efficiency in 60 days for the initial waste oil concentrations of 25 and 50 wt. %. As a result of investigation it was found that the application of microorganisms allows to decrease the FO and the OLRW concentration more than 5 times and also to prepare the liquid radioactive waste for further treatment by conventional methods.

Несмотря на явную необходимость, утилизация отработанного масла затрагивает только 15–20 % от всего объема отработанных масел в нашей стране. Отработанные нефтяные масла являются одним из существенных источников загрязнения окружающей среды. Огромный экологический ущерб наносит слив отработанных масел в почву и водоёмы, который по данным зарубежных исследователей, превышает по объему аварийные сбросы и потери нефти при ее добыче, транспортировании и переработке [1]. Так же большое количество радиоактивных отработанных масел накоплено на

перерабатывающих предприятиях, АЭС, атомном флоте. В частности Сибирский химический комбинат относится к числу возможно ядерно- и радиационно-опасных предприятий [2]. На территории комбината расположены 50 хранилищ радиоактивных отходов, часть из которых относится к классу жидких органических радиоактивных отходов (ЖОРО). Несмотря на то, что отработанные масла относятся к низкоактивным жидким органическим радиоактивным отходам (НЖОРО), их утилизация представляет собой достаточно сложную проблему по ряду причин. Зачастую на атомных объектах единственным методом обращения с отработанными маслами, а так же с ЖОРО является временное хранение в специальных металлических емкостях без какой либо переработки.

Биологические методы утилизации могут служить достойной альтернативой физико-химическим, поскольку способны приводить к полному разложению органического материала и обладают невысокой себестоимостью.

С целью внедрения в действующее производство процесса биологической деструкции отработанных масел и ЖОРО, накопленных на промышленных площадках СХК и других предприятий, необходимо было проведение исследований по деструкции отработанных масел, в том числе радиоактивных с использованием углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ), которые способны разлагать углеводородные соединения до экологически безопасных продуктов метаболизма: CO_2, воду, биоразлагаемую массу.

Объектом исследования было отработанное масло, предоставленное Сибирским химическим комбинатом (СХК), а так же отработанное масло, загрязненное радионуклидами плутония, урана и др. представляющее собой ЖОРО. Биоокисление проводили в условиях периодического культивирования на жидкой среде в колбах, а так же в емкостях объемом 1 литр с приваренными снизу кранами, для удаления продуктов метаболизма. В качестве жидкой фазы использовали водопроводную воду. Исходное масло вносили в концентрациях: от 5 до 50 % мас. Стаканы со средой, маслом и УОМ термостатировали при +22 ^{0}С при постоянном перемешивании или барботировании сжатым воздухом в течение 30 и 60 суток. Остаточное содержание отработанного масла определяли гравиметрическим методом.

Обсуждение результатов Хроматомасс-спектрометрический анализ отработанного масла показал, что в смеси отработанных масел среди идентифицированных соединений содержится 50,5 % алканов, 39,9 % нафтеновых углеводородов и 9,6 % мас. моноароматических углеводородов (УВ). Ассоциация внесенных УОМ начала активно расти на среде с УВ отработанных масел, её численность возрастала до $3–4 \cdot 10^9$ КОЕ/мл. Хотя численность микроорганизмов по ходу эксперимента достигала достаточно высокого уровня, их ферментативная (или оксигеназная) активность была довольно низкой (каталаза: 0,9–1,6 мл/мл, дегидрогеназа: 0,10–0,22 мг/мл, пероксидаза: 0,11–0,17 мг/мл, полифенолоксидаза: 0,04–0,09 мг/мл). Такой активности не достаточно для протекания интенсивных процессов биодеструкции углеводородов, входящих в состав отработанных масел. Степень биодеструкции отработанных масел не превышала 43,3 % мас. всего при 5 % начальной концентрации масла.

Вероятно, это связано с накоплением в замкнутом пространстве продуктов неполного окисления углеводородов, входящих в состав отработанных масел, которые при достижении определенной концентрации становятся токсичными для микроорганизмов и процесс деструкции ингибируется.

Для оптимизации процесса биодеструкции нами был предложен метод квази-проточного культивирования УОМ с удалением продуктов метаболизма в процессе экспериментов. Для этого были

изготовлены ёмкости с приваренными ко дну кранами, для удаления продуктов метаболизма в процессе биодеструкции. Максимальная численность микроорганизмов в данном эксперименте составила $30 \cdot 10^9$ КОЕ/мл на 8 сутки опыта в варианте с 50 % концентрацией масла в среде. Это свидетельствует о том, что высокая концентрация масла (50 %) не угнетает жизнедеятельность внесенных УОМ. Показано, что с первых суток эксперимента происходит увеличение активности исследованных ферментов в 5 раз по сравнению с проведением биодеструкции в условиях периодического культивирования, без удаления метаболитов, это свидетельствует о том, что УВ практически сразу начинают ассимилироваться УОМ.

По завершению эксперимента, через 60 суток доля масел при 25 и 50 % мас. начальной концентрации сокращается в среднем до 92 %, что указывает на активную биодеструкцию отработанных масел УОМ и свидетельствует о том, что доза вещества не имеет решающего значения и не является фактором, определяющим скорость разрушения. Доминирующими факторами являются свойства самих веществ, их строение, структура и условия культивирования. Методами УФ, ЯМР и ИК спектрометрии показано, что масло, выделенное после биодеструкции, не содержит кислородсодержащих соединений в свободной форме. Вероятно, все промежуточные продукты метаболизма переходят в раствор и быстро окисляются до конечных, либо включаются в метаболизм бактериальной клетки.

Эксперименты по биодеструкции ЖОРО проводили в специальных боксах на территории опытно технологической лаборатории Химико-металургического завода. По ходу эксперимента численность ассоциации УОМ увеличивалась на 5–6 порядков. Активность каталазы и дегидрогеназы возрастала от 0 до 4,5–5,5 мл/мл и от 0 до 0,54–0,59 мг/мл соответственно. С течением времени во всех вариантах опыта визуально наблюдалось образование пены, что свидетельствует о появлении биосурфактантов. Гравиметрический анализ показал снижение содержания радиоактивного масла в культуральной среде с 200 до 40 и с 80 до 14 грамм при 50 и 25 % начальной концентрации соответственно. Снижение α-активности, а, следовательно, и содержания радионуклидов в ЖОРО снизилось на 37–43 % по отношению к исходным показателям

Заключение В результате лабораторных исследований экспериментально установлено интенсивное развитие ассоциации используемых углеводородокисляющих микроорганизмов в среде с отработанными маслами, а так же маслосодержащими радиоактивными отходами. Показано, что при квазипроточном культивировании в течение 60 суток численность УОМ возрастает на 5–6 порядков и составляет $9–30 \cdot 10^9$ КОЕ/мл. Снижение концентрации отработанных масел составило более 90 %, снижение концентрации радиоактивных отработанных масел в процессе биохимического окисления составило 80–82 %. Общая α-активности и содержание радионуклидов снизилось на 37–43 %. Полученные результаты имеют практическое значение для утилизации маслосодержащих радиоактивных отходов на различных предприятиях, в том числе предприятиях ядерно-топливного цикла и приравненных к ним объектов. На данный момент исследование прошло первичную стадию, которая свидетельствует о возможности использования биологического подхода для утилизации отработанных масел и ЖОРО.

Разработан способ биодеструкции ЖОРО с использованием микроорганизмов. Путем деструкции радиоактивных отработанных масел микробными экзоферментами он позволяет эффективно, с малыми затратами подготавливать жидкие радиоактивные отходы к дальнейшей переработке традиционными способами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поташников Ю.М. Утилизация отходов производства и потребления. – Тверь.: Издательство ТГТУ, 2004. – 107 с.
2. Чечеткин Ю.И., Грачев А.Ф. Обращение с радиоактивными отходами. – Самара: Самарский дом печати, 2000. – 248 с.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ГЛИОКСАЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

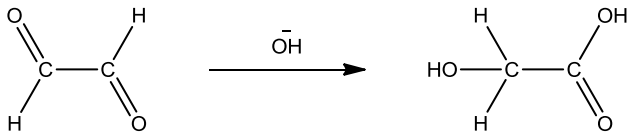
М.А. Фомченков
Научный руководитель: к.х.н. В.С. Мальков, профессор, д.х.н. О.В. Водянкина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: sqwi@bk.ru

THE KINETICS OF THE REACTION INTRAMOLECULAR DISPROPORTIONATION OF AQUEOUS GLYOXAL

M.A. Fomchenkov
Scientific Supervisors: phD V.S. Malkov, Prof., Dr. O.V. Vodiankina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: sqwi@bk.ru

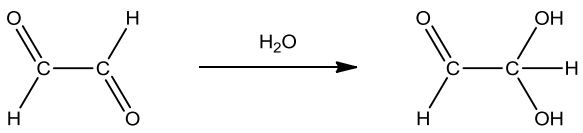
The kinetics of the introlecular disproportionation of glyoxal have been investigated in water solution at room temperature for the case of high concentration of the glyoxal. Rates of disproportionation of 1M aqueous glyoxal solution to glycolic acid were measured by adding 0,25ml and 1ml of 1M sodium hydroxide solution. It was shown that the reaction order on [OH-] depends on the concentration of sodium hydroxide. Reaction rate constants were determined.

Реакция внутримолекулярного диспропорционирования глиоксаля в простой форме выражается следующим уравнением:

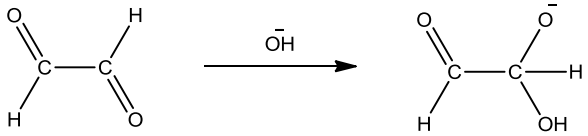


(1)

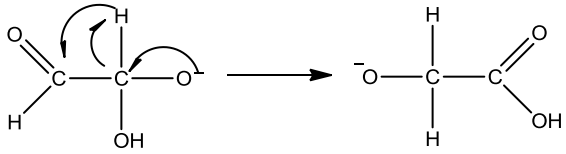
Первые обобщенные исследования были проведены Гамметом в 1940г. Он предложил механизм, согласно которому молекула глиоксаля претерпевает в щелочной среде следующие превращения:



(2)

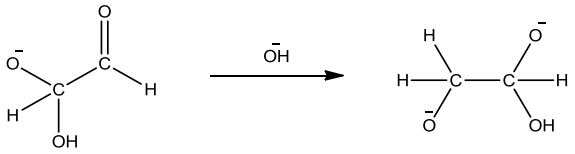


(3)



(4)

Следующее исследование 1956 г. [1] Финского ученого Pentti Salomma о том, что имеет место обобщённый третий порядок реакции по исходным реагентам: первый по глиоксалю (Go) и второй по гидроксид аниону (OH^-). Потому как, кроме стадии (3) возможна стадия (5) формирования в качестве промежуточного соединения − двухзарядного аниона:



(5)

Так же найдена наблюдаемая константа скорости k= 161 (± 18,3) $л^2*моль^{-2}с^{-1}$ и энергия активации 76,2 кДж/моль по температурной зависимости (уравнение Аррениуса).

В статье [2] предложили механизм согласно уравнению:

$$w = -\frac{d[Go]}{dt} = \frac{a_1[OH^-]+a_2[OH^-]^2}{(1+a_3[OH^-])^m}[Go]^m,$$

где a_1 – учитывает протекание реакцию чрез стадию (4), а a_2 – учитывает протекания реакцию через стадию (5) a_3 – учитывает реакции образования димеров и тримеров глиоксаля.

Найдены все три константы скорости (привожу при н.у. 25°С) a_1= 0,144 ± 0,0004 $л·моль^{-1}·с^{-1}$, a_2 =400 ± 4 $л^2·моль^{-2}·с^{-1}$, a_3 =40,6 ± 0,8 $л·моль^{-1}·с^{-1}$ и соответственные энергии активации E_{a1}= 94 кДж/моль, E_{a2}=56 кДж/моль, E_{a3}=-8кДж/моль.

Вышеописанные исследования приводилось в области низких концентраций. Авторы указывают на высокие выходы, в районе 99%, чего не наблюдается на практике в более концентрированных растворах (которые были бы интересны для промышленности). С целью понимания этого вопроса было выдвинуто предложение по исследованию реакции Канниццаро в условиях более высоких концентраций, а так же найти порядок реакции для дальнейших исследований.

В литературе [3] говорится о том, что образование тримеров глиоксаля явно выражено при концентрациях последнего выше 1М. Так же учитывая, что для промышленного получения гликолевой кислоты интересен способ, в ходе которого, щелочной раствор гидроксида натрия добавляется по каплям в раствор глиоксаля, что соответствует модели щелочь в недостатке.

В этом случаи реакция не будет протекать через стадию (5), а пойдет согласно уравнениям (3)-(4). Так же не исключаются реакции присоединения воды, но в силу их равновесности они учитываются в суммарной константе скорость реакции. Указанные допущения приводят к простому выражению уравнения скорости:

$$w = -\frac{d[Go]}{dt} = k[OH^-]^1[Go]^1$$

Исследования проводили при 25 °С, атмосферном давлении в статических условиях и 100 кратном избытке гликосаля по отношению к добавляемой щелочи, в качестве изменяемого параметра взяли объем

вводимой щелочи.

Смещение реактивов проводили посредством однократного ввода 0,25 мл или 1 мл 1М раствора щелочи в 25мл 1М раствора глиоксаля находящегося при перемешивании. Опыты повторяли по 3 раза для статичности полученных результатов. В качестве сигнала изменения концентрации щелочи использовали показания pH метра. На практике показания pH метра ниже предсказанных теоретически, потому что глиоксаль со щелочью образует буферную систему кислота (гемдиол реакция (2)) – щелочь. Это не запрещает судить о динамике протекания реакции, а именно о порядке реакции, а так же сравнивать полученные константы.

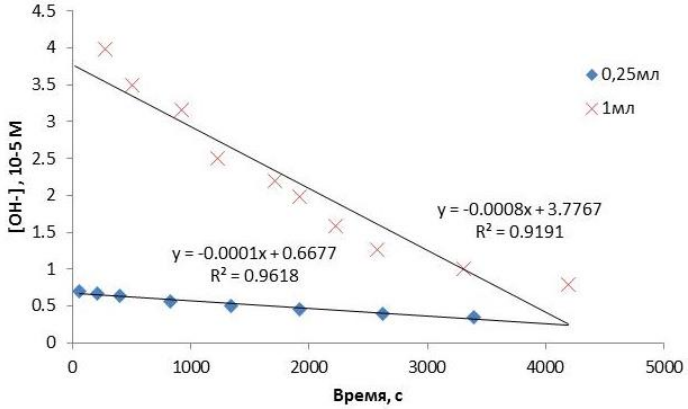


Рис. 1. кинетическая кривая убыли концентрации гидроксид ионов от времени для системы 25мл 1М глиоксаля 1 или 0,25мл 1М NaOH.

Как видно из графика (рис.1.) мы наблюдаем возрастание константы скорости реакции при переходе из области низких концентрации NaOH в область высоких. На наш взгляд это связано с переходом к другому уравнению реакции (рис 2), при использовании более концентрированных растворов щелочи. Полученная экстраполяцией (Рис1)константа скорости k = 0,0008 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ и 0,0001 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

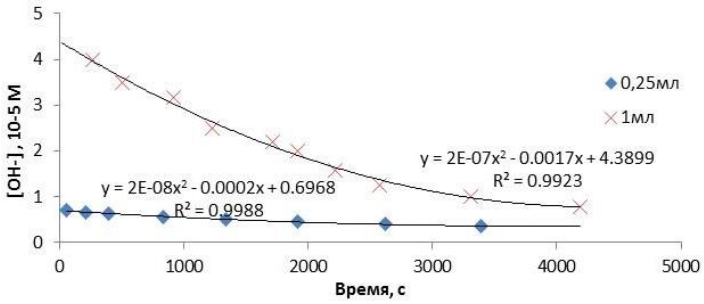


Рис. 2. Экстраполяция рис.1, согласно компьютерно-моделированному порядку

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salomaa P. The kinetics of the Cannizzaro reaction of glyoxal // Acta Chemica Scandinavica. – 1956. – V. 10. – № 2. – P. 311–319.

2. Fratzke A.R., Reilly P.J. Kinetic analysis of the disproportionation of aqueous glyoxal // IJCK. – 1986. – V. 18 – P. 757–773.

3. Avzianova E. , Sarah D. BrooksRaman spectroscopy of glyoxal oligomers in aqueous solutions// Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – 2013 – V. 101. – P. 40–48.

FREQUENCY DEPENDENCE OF MAGNETIC PERMEABILITY OF Li-Zn FERRITES MEASUREMENT USING NETWORK ANALYZER

E.Y. Korovin, I.P. Hlunovsky
Scientific Supervisor: PhD V.I. Suslyaev
Tomsk State University,
Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЛИТИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ ИЗМЕРЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ ЦЕПЕЙ

Е.Ю. Коровин, И.П. Хлуновский
Научный руководитель: к.ф.-м.н. В.И. Сусляев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

В работе проведено сравнение рассчитанных значений комплексной магнитной проницаемости по измеренных значений элементов волновой матрицы в диапазоне частот 0,01-18 ГГц, полученных с помощью программного обеспечения 85071E и методом тонкого слоя.

Each material has a unique set of characteristics, depending on its dielectric and magnetic properties. Precise measurements of these properties can provide scientists and engineers with valuable information that allows adequately includes the material in its intended application, to improve the reliability constructions or for monitoring production process in order to improve quality control.

Thus the spectra of the complex magnetic permeability and permittivity allow us to calculate the optimal geometric dimensions, the size of the volume content, the order of the layers to build constructions on the basis of a mixture of materials with desired electromagnetic characteristics.

The number of publications in which to calculate the electromagnetic parameters of materials using software supplied by the manufacturers of the measuring equipment has now increased. Results which are obtained in this way, represented in a number of papers, contradict modern concepts of physics.



Fig.1. Flow chart of apparatus

Therefore, prior to this work task of test measurements of the complex magnetic permeability material with known properties using experimental apparatus on the basis of the network analyzer software 85071E.

85071E software allows measuring the complex the permittivity and magnetic permeability for a wide range of solid materials. This software performs all necessary functions such as: 1) controls and operates network analyzer in the measurement of S-parameters of the investigated sample; calculates the complex the permittivity and magnetic permeability; 2) visualizes the measurement results in graphical and tabular formats.

To calculate the complex values of the magnetic permeability and permittivity constants in the software 85071E uses a standard approach Nicolson-Ross, which can calculate the electromagnetic parameters of the material from the measured values of the S-matrix.

Measuring of the elements of S-matrix has conducted in a coaxial tract of N-type with geometric dimensions 7/3,05 mm. Working frequencies coaxial current tract cover the range from 10 MHz to 18 GHz VSWR meter used as network analyzer PNA-X N5247A. Flow chart of the apparatus is shown in Figure 1.

A sample of the material was designed in the form of a washer on the size of the coaxial tract. For fastening the path used foam washer while eliminating the effects of washers on the results of measurements carried out calibration the network analyzer with the established washers into tract [1].

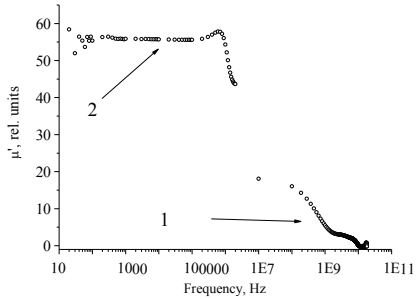


Fig. 2. The real part of the complex magnetic permeability $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$ *(heating rate of 5 ° C per minute)*

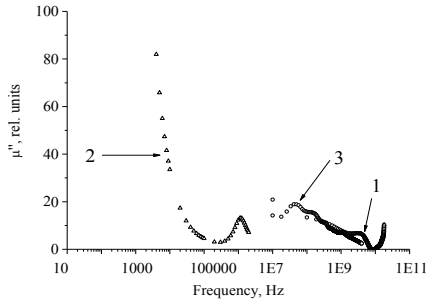


Fig. 3. The imaginary part of the complex magnetic permeability $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$ *(heating rate of 5 ° C per minute)*

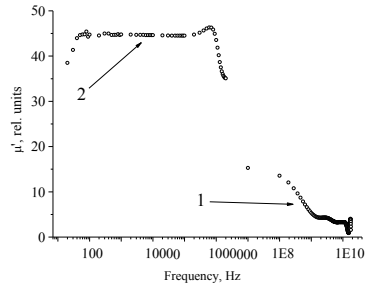


Fig. 4. The real part of the complex magnetic permeability $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$ *(heating rate of 10 °C per minute)*

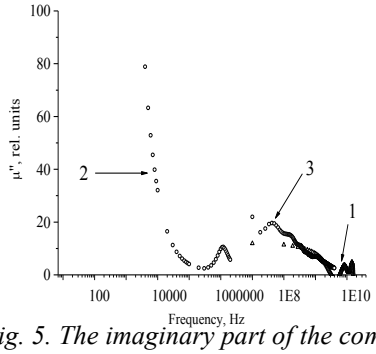


Fig. 5. The imaginary part of the complex magnetic permeability $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$ *(heating rate of 10 °C per minute).*

Li - Zi ferrite ($Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$) was chosen for test measurements of the complex magnetic permeability that is obtained in Common Use Center «Center radio measurements TSU» together with Tomsk Polytechnic University. Measurements were made for two samples of ferrite, characterized by the preparation. The first was obtained by heating the ferrite to an electron beam at 5 °C per minute, the second at 10 °C per minute. The measurement results are shown in Figures 2 - to 5 °C, and 3 - to 10 °C.

The results of the measurements obtained with the use of software are indicated in the figures 2 and 3 by the line 1, line 2 denotes the results obtained by using a precision meter LCR Agilent E4980A a frequency range of 20 Hz to 2 MHz, line 3 denotes the results obtained by thin layer details described in [2]. Hence, the measured values of complex magnetic permeability in good agreement with results obtained by other methods.

REFERENCES

1. Korovin E.Y., Suslyaev, V.I., Hlunovskiy I.P., Chebotarjov E.V. Measurement of electromagnetic parameters of carbon nanostructures in the range of 0.01 - 18 GHz // *Russian Physics Journal*. – 2012. – № 9/2. – P. 247 – 248.

2. Zhuravlev, V.A., Zhuravlev, A.V., Hackevich U.A. Determination of the electromagnetic parameters from

the measurement modules magnetodielec transmission and reflection coefficients EMW. Approximation of a thin layer. // Russian Physics Journal, 2013.–J.56.– № 8/2.– P. 312–314.

СОСТАВ ФРАКЦИЙ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

М.А. Хохлова[1], Е.Ю. Коваленко[2]
Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Р. Антипенко[2]
[1]Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

COMPOSITION OF THE FRACTIONS OBTAINED USING A GEL-CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF PETROLEUM OILS

M.A. Khokhlova[1], E.Yu. Kovalenko[2]
Scientific Supervisor: Prof. Dr. V.R. Antipenko[2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky avenue, 4, 634021
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

The possibility of obtaining a more in-depth information on the composition and structure of the petroleum oil components via their preliminary separation into narrow fractions according to their molecular weight using a gel permeation chromatography is shown. According to the results of analysis of the fractions obtained using a complex of the methods for investigation, including the determination of content in chemical elements, IR, 1H NMR and GC/MS spectrometry, they differ significantly by their elemental composition, content in functional groups, the ratio of aromatic and aliphatic structural fragments in their molecules, and group and molecular compositions of the identified types of compounds.

Получение детальной информации об относительном содержании и составе наиболее представительных масляных компонентов нефтей необходимо для объяснения их поведения при добыче, трубопроводном транспорте и поиске вариантов их переработки. Стандартные варианты разделения перечисленных объектов (жидкостно-адсорбционная хроматография, перегонка) [1] не исключают изменение нативной структуры нефтяных компонентов за счет их окисления при контакте с активными сорбентами (силикагелем, оксидом алюминия и т.п.) и частичной термической деструкции. Разделить компоненты нефтяных масел по молекулярной массе, а, следовательно, по температуре кипения можно с использованием гель-хроматографии. При этом исключаются эффекты термического воздействия и контакт с активной поверхностью сорбента. Цель представленной работы сравнительное изучение состава и свойств фракций гель-хроматографического разделения масел тяжелой и легкой нефтей.

Исследования были проведены на маслах высокосернистой ($S_{общ.}$=1,97 мас. %), смолистой (САВ (смолы+асфальтены)=30,2 мас. %) нефти Усинского месторождения (Тимано - Печорская НГП) и на маслах сернистой ($S_{общ.}$=1,05 мас. %), малосмолистой (САВ=11,4 мас. %) нефти Крапивинского месторождения (Западно - Сибирская НГП). Гель-хроматографическое разделение масел проводили на геле марки СДВ-n·10^3 в соответствии с рекомендациями, изложенными в [2]. Методами элементного

анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии (ХМС), проанализированы гель-хроматографические фракции, полученные из исследуемых масел.

Установлено, что в процессе гель - хроматографии масла элюируются в широком интервале объёма выхода, что соответствует широкому интервалу молекулярных масс соединений, содержащихся во фракциях 1–15. Основная масса (71,7 и 77,9 отн. %) исследуемых масел элюируется в «средних» фракциях 5–10. В случае легкой нефти Крапивинского месторождения (КН) доля низкомолекулярных компонентов выше (19,5 отн. %), а высокомолекулярных − ниже (2,5 отн. %), чем в случае тяжелой нефти Усинского месторождения (УН) (9,7 и 18,6 отн. %, соответственно).

Набор характеристических полос поглощения в ИК-спектрах исследованных фракций практически одинаков. Однако низко- и высокомолекулярные компоненты существенно отличаются от компонентов более представительных фракций содержанием некоторых структурных фрагментов. В частности, в них повышено содержание ароматических фрагментов (полоса в области 1600 $см^{-1}$), кислородсодержащих функциональных групп (полосы в области 1710, 1740, 1250, 3370 $см^{-1}$). В ИК-спектрах фракций масел КН отсутствуют полосы поглощения в области 1740 $см^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии в них сложных эфиров. Низкомолекулярные фракции, полученные из обоих образцов, обогащены полициклическими ароматическими углеводородами (полоса в области 750 $см^{-1}$) (рис. 1).

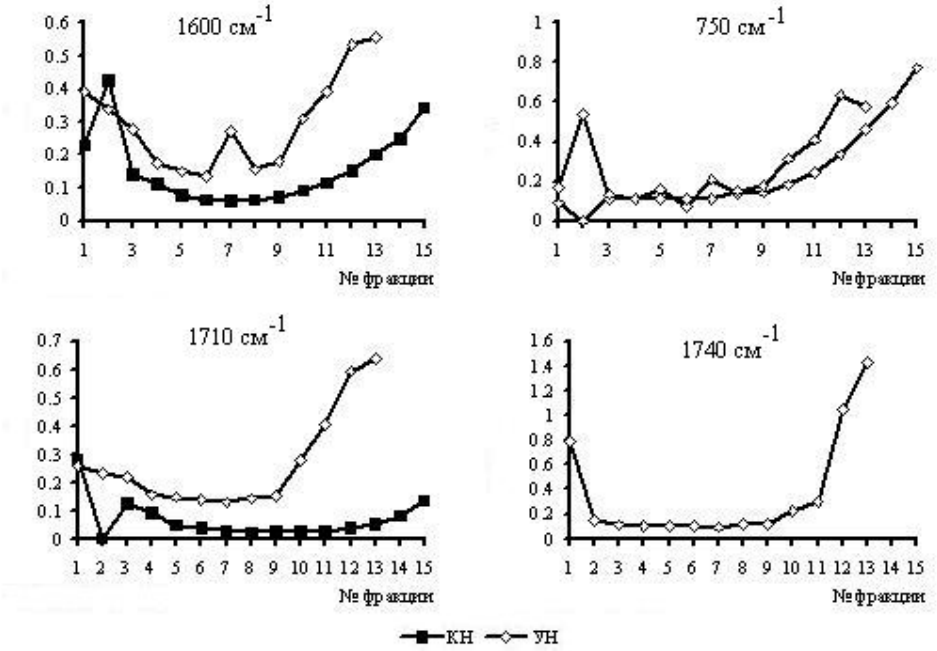


Рис. 1. Изменение нормированной оптической плотности некоторых полос в ИК-спектрах фракций

Максимальное и минимальное значение содержания азота и серы в полученных фракциях отличается в 3–4 раза. По данным ПМР-спектрометрии доля протонов, в ароматических ядрах (рис. 2а), или у атома углерода в α-положении алифатических заместителей этих ядер (рис. 2б) в низкомолекулярных фракциях существенно выше, чем в высокомолекулярных.

Хотя изучаемые масла и были разделены на фракции, однотипные по молекулярно-весовому распределению, анализ группового и молекулярного состава методом ХМС, особенно высокомолекулярных (№ 1−4) фракций, вызывает затруднение. Наиболее трудными для идентификации оказались фракции, полученные из тяжелой нефти. Однако увеличение содержания в низкомолекулярных (№ 11–15) фракциях ароматических, в том числе полициклоароматических соединений, позволяет

детально проанализировать состав соединений, которые не были однозначно установлены в исходных маслах. А именно, три-, тетра- и пентациклических ароматических углеводородов, а также их серосодержащих структурных аналогов, включая гомологи незамещенных. В случае легкой нефти во фракциях 5−15 удалось идентифицировать различные классы насыщенных и ароматических углеводородов и гетероатомных соединений.

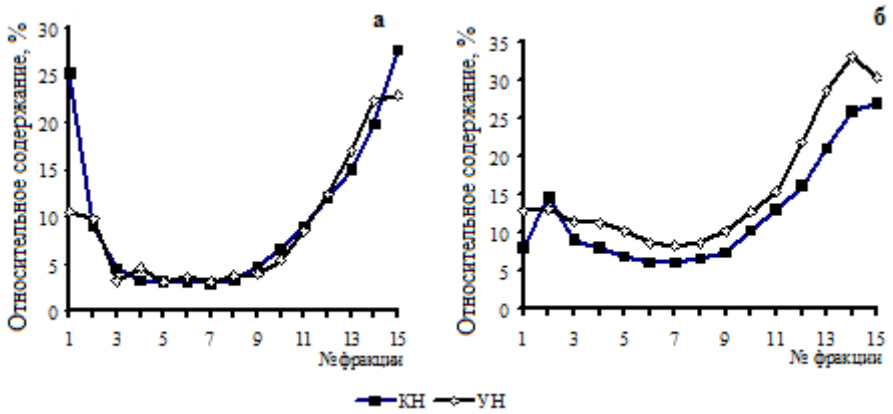


Рис. 2. *Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах фракций*

Таким образом, фракции гель-хроматографического разделения нефтяных масел существенно отличаются элементным составом, содержанием функциональных групп, соотношением ароматических и алифатических структурных фрагментов в их молекулах, а также групповым и молекулярным составом идентифицированных типов соединений.

Концентрирование соединений ароматического характера в низкомолекулярных фракциях существенно расширяет, по сравнению с суммарными маслами, возможности детального анализа состава три-, тетра- и пентациклических ароматических углеводородов, а также их серосодержащих структурных аналогов.

Полученные результаты имеют значение для совершенствования методик анализа группового и индивидуального состава углеводородных и гетероорганических соединений нефтяных масел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные методы исследования нефтей (Справочно–методическое пособие). Под ред. А.И Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.

2. Антипенко В.Р., Ершова О.А., Лукьянов В.И., Герасимова Н.Н. Распределение гетероатомных компонентов в дисперсной системе нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 6. – С. 27−33.

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭКСТРАКТА ЧАГИ

А.А. Чумаков

Научные руководители: декан, доцент, к.х.н. Ю.Г. Слижов; доцент, к.х.н. В.В. Хасанов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

APPLICATION OF THE OXYGENOMETRICAL METHOD FOR MEASURING THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE GALLIC ACID AND THE EXTRACT OF CHAGA

A.A. Chumakov

Scientific Supervisors: dean, docent, Ph.D. Yu.G. Slizhov; docent, Ph.D. V.V. Khasanov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

In this study the antiradical action of aqueous extract of the birch mushroom Chaga, Inonotus obliquus, was assessed by the oxygenometrical method using oxygen oxidation of sodium sulfite in an aqueous solution carried out in the diffusion region. To objectively interpret the value of antioxidant activity (AOA) the AOA of the standard reference compound, gallic (3,4,5-trihydroxybenzoic) acid, was measured.

Принцип метода. Окисление кислородом сульфита в водном растворе – цепной свободнорадикальный процесс (рисунок 1). Реактивы сульфита натрия в виде микропримесей содержат ионы металлов переменной валентности, которые при растворении инициируют окисление [1], отнимая электрон у сульфита с образованием сероцентрированного анион-радикала сульфита [2]. Последний реагирует с молекулой кислорода с формированием кислородцентрированного анион-радикала пероксимоносульфата [3], который взаимодействует со вторым анионом сульфита: образуются анион сульфата и кислородцентрированный анион-радикал сульфата. Последний отнимает электрон у третьего аниона сульфита, возобновляя цепной радикальный процесс. Эта реакция, проводимая в диффузионной области, легла в основу кислородометрического метода измерения антиоксидантной активности (АОА) водорастворимых соединений. При подаче кислорода в раствор в системе устанавливается равновесие. Постоянство концентрации кислорода $[O_2]_{равн.}$ (должна быть менее 10–15 % от предела растворимости кислорода в воде) соответствует равенству скоростей расхода O_2 на окисление и поступления из газовой фазы в систему. При добавлении в равновесную систему антиокислителя реакция ингибируется по антирадикальному механизму. Скорость поступления кислорода из газовой фазы сохраняется, но замедляется его расходование на окисление, поэтому концентрация кислорода повышается на $\Delta[O_2]$. При концентрации $[O_2]_{равн.} + \Delta[O_2]$ химическое связывание вновь уравновешивается с поступлением кислорода. Отношение $\Delta[O_2]/[O_2]_{равн.}$ характеризует степень ингибирования реакции и необходимо для расчёта АОА вместе со значением добавляемой массы антиоксиданта ($m_{АО}$, мг, мкг, нг):

$$АОА = m_{АО}^{-1} \times \Delta[O_2]/[O_2]_{равн.}$$

Антиоксидантная активность получает размерность $мг^{-1}$ ($мкг^{-1}$, $нг^{-1}$).

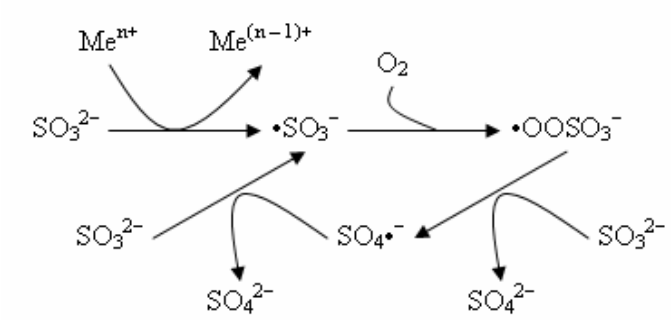


Рис. 1. Схема цепного свободнорадикального окисления сульфита кислородом в водном растворе

Антирадикальная активность галловой кислоты. Галловая (3,4,5-тригидроксибензойная) кислота является полифенольным соединением с антиоксидантными свойствами. Ингибитором окисления сульфита является анион галлата, окисляющийся серосодержащими анион-радикалами до свободных феноксильных радикалов галлата [4], имеющих в зависимости от pH среды разную степень протонирования [5]. Последовательность химических реакций в системе представлена на рисунке 2.

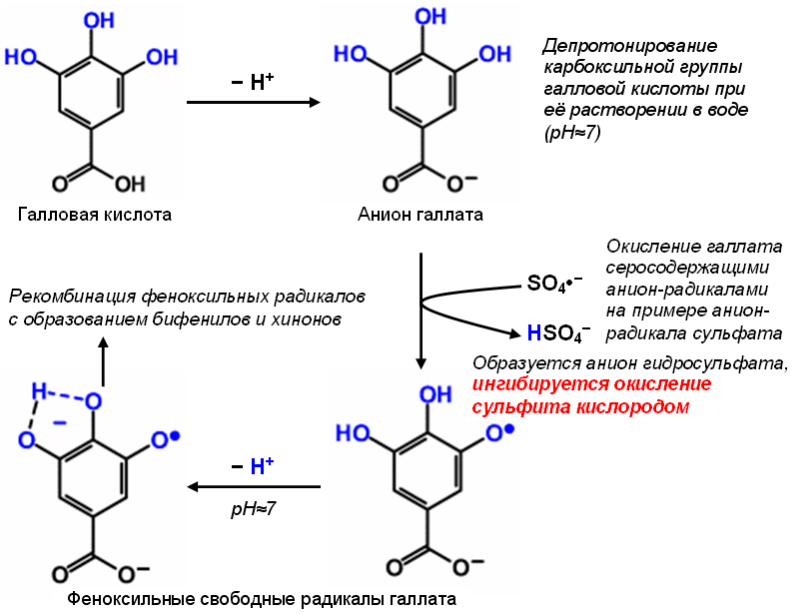


Рис. 2. Последовательность химических превращений в реакционной системе, ингибированной галлатом

В таблице 1 представлены результаты серии измерений АОА галловой кислоты.

Таблица 1. Результаты измерения АОА галловой кислоты

Масса галловой кислоты в реакторе, мкг	$[O_2]_{равн.}$, % от предела растворимости	$\Delta[O_2]$, % от предела растворимости	АОА, $мкг^{-1}$	Среднее значение АОА	Статистическая обработка результатов		
					Среднее квадратическое отклонение	$t_{эксп.}$*	$t_{табл.}$**
0,054	2,5	18,3	134	150 $мкг^{-1}$	± 15 $мкг^{-1}$	1,047	4,303
0,027	2,5	11,1	165			0,946	
0,0135	2,5	5,1	152			0,097	

* $t_{эксп.}$ – экспериментальные значения t-критерия Стьюдента
** $t_{табл.}$ – табличное значение t-критерия при числе степеней свободы 2 и уровне значимости 0,05

Измерение АОА водного экстракта Чаги. Антирадикальная активность экстрактов берёзового гриба Чаги, *Inonotus obliquus*, была показана зарубежными учёными в тестах по нейтрализации свободных радикалов и была связана с низкомолекулярными полифенольными соединениями [6, 7]. По данным отечественных исследователей, главным лекарственным началом Чаги, ответственным за

антиоксидантное действие его водных экстрактов, являются высокомолекулярные полимерные фенольные пигменты (алломеланин, хромогенный комплекс), формирующие дисперсную фазу коллоидной системы водного извлечения из Чаги [8]. Для измерения АОА был получен сухой водорастворимый экстракт Чаги (сухой остаток водного экстракта). В таблице 2 представлены результаты серии измерений АОА экстракта.

Таблица 2. Результаты измерения АОА водного экстракта Чаги

Масса экстракта в реакторе, мг	$[O_2]_{равн.}$, % от предела растворимости	$\Delta[O_2]$, % от предела растворимости	АОА, $мг^{-1}$	Среднее значение АОА	Статистическая обработка результатов		
					Среднее квадратическое отклонение	$t_{эксп.}$*	$t_{табл.}$**
0,012	1,4	13,2	805	776 $мг^{-1}$	± 25 $мг^{-1}$	1,150	4,303
0,006	1,5	6,9	764			0,486	
0,003	1,4	3,3	759			0,665	

* $t_{эксп.}$ – экспериментальные значения t-критерия Стьюдента
** $t_{табл.}$ – табличное значение t-критерия при числе степеней свободы 2 и уровне значимости 0,05

По результатам исследования, АОА сухого водорастворимого экстракта Чаги приблизительно в 200 раз ниже АОА стандартного соединения сравнения – галловой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Исследование антиокислительных свойств соединений с использованием реакции окисления сульфита натрия // Химия растительного сырья. – 2004. – № 3. – С. 77–85.

2. Karoui H. et al. Characterization of sulfur-centered radical intermediates formed during the oxidation of thiols and sulfite by peroxynitrite // The Journal of Biological Chemistry. – 1996. – V. 271. – № 11. – P. 6000–6009.

3. Ranguelova K. et al. Formation of reactive sulfite-derived free radicals by the activation of human neutrophils: an ESR study // Free Radic. Biol. Med. – 2012. – V. 52. – № 8. – P. 1264–1271.

4. Caregnato P. et al. Theoretical and experimental investigation on the oxidation of gallic acid by sulfate radical anions // The Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – V. 112. – № 6. – P. 1188–1194.

5. Eslami A.C. et al. Free radicals produced by the oxidation of gallic acid: An electron paramagnetic resonance study // Chemistry Central Journal. – 2010. – V. 4. – Art. № 15.

6. Cui Y. et al. Antioxidant effect of *Inonotus obliquus* // Journal of Ethnopharmacology. – 2005. – V. 96. – №1–2. – P. 79–85.

7. Nakajima Y. et al. Antioxidant small phenolic ingredients in *Inonotus obliquus* (persoon) Pilat (Chaga) // Chemical & pharmaceutical bulletin (Tokyo). – 2007. – V. 55. – № 8. – P. 1222–1226.

8. Сысоева М.А. и другие. Сравнительная характеристика антиоксидантной активности водных и спиртовых извлечений чаги // Химия растительного сырья. – 2009. – № 2. – С. 121–124.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОНЕФТЯНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ И ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ

Е.А. Шабаловская, Н.А. Солянникова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Н. Лебедева
Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень, ул. Семакова 10, 625000
E-mail: shabalovskaya.17@mail.ru

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF WATER - OIL SYSTEMS BASED OF RESERVOIR FLUIDS AND KILL FLUIDS

E.A. Shabalovskaya, N.A. Solyannikova
Scientific Supervisor: docent, Ph.D. N.N. Lebedeva
Tyumen State University, Russia, Tyumen, Semakova str., 10, 625000
E-mail: shabalovskaya.17@mail.ru

The authors consider the water – oil systems properties based of Orenburg region reservoir fluids, kill fluids and emulsifiers Yalan E-1 and Emultal. The emulsion kinematic viscosity dependence of the emulsifier concentration. The change in emulsifier concentration enable to regulate viscosity characteristics of inverse emulsions for application in the processes of oil fields operation.

Опыт разработки нефтяных месторождений показывает, что при вскрытии продуктивных пластов, глушении, ремонтных работах в скважинах и при их эксплуатации постепенно ухудшаются коллекторские свойства призабойной зоны пласта. Как правило, это является следствием отрицательного воздействия технологических жидкостей на водной основе, которые применяются наиболее широко [1]. Альтернативными системами в этом плане являются составы на углеводородной основе, такие как обратные эмульсии. Эффективность их использования обусловлена широким диапазоном их практического использования в различных процессах нефтедобычи. Они характеризуются способностью к сохранению, восстановлению и повышению естественных коллекторских свойств пласта, широким спектром плотностей, структурно-реологических, фильтрационных и других технологических параметров, а также доступностью составляющих компонентов. При этом в качестве внутренней фазы таких эмульсий используют не только различные по составу воды, но и растворы кислот, щелочей, минеральных солей и полимеров, в качестве внешней среды – нефть и нефтепродукты, а также их смеси в зависимости от поставленной задачи. Таким образом, проблема создания новых рецептур эффективных обратных эмульсий для интенсификации добычи нефти и исследование их характеристик является актуальной практической задачей.

В настоящей работе для приготовления водонефтяных систем в качестве водной фазы были использованы растворы хлорида натрия, хлорида калия и хлорида кальция, так как в нефтяной практике их наиболее часто применяют для приготовления рассолов [2]. Исследования физико-химических свойств поверхностных проб нефти и воды (пластовой и закачиваемой) продуктивных пластов месторождений Оренбургской области и систем на их основе проводили пикнометрическим, вискозиметрическим и сталагмометрическим методами. В табл. 1 представлены значения межфазного натяжения на границе «вода – нефть», где в качестве водной фазы использованы пластовая вода (ПлВ) и солевые растворы.

Таблица № 1. Межфазное натяжение на границе «вода - нефть»

№ п/п	Нефть (пласт)	Межфазное натяжение (σ), мН/м						
		ПлВ	Удельная плотность солевого раствора (ρ), г/см^3					
			NaCl		KCl		$CaCl_2$	
			1060,0	1190,0	1060,0	1190,0	1060,0	1320,0
1	Проба объекта № 1, О4	17,0	15,1	16,1	15,3	15,2	14,7	14,0
2	Проба объекта № 2, Дфр2-1	19,0	15,7	16,9	16,5	17,3	14,6	12,5
3	Проба объекта № 3, ДКТ-1,2	22,2	14,9	16,1	16,1	16,7	13,5	12,8
4	Проба объекта № 4, А4	14,0	17,8	18,7	16,1	18,2	15,5	13,8
5	Проба объекта № 5, О6	24,3	21,6	26,8	17,6	18,3	17,4	15,8
6	Проба объекта № 6, ДКТ-3	12,6	12,5	13,1	14,2	15,9	9,6	8,9

В целом, значения межфазного натяжения для систем «нефть – солевой раствор» ниже, чем для систем «нефть – пластовая / закачиваемая вода». С ростом концентрации минеральных солей происходит увеличение значения σ. Известно [3], что для получения однородной водонефтяной системы межфазное натяжение на границе смешивающихся жидкостей должно быть минимальным, поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием растворов $CaCl_2$ (ρ = 1320,0 г/см^3), характеризующихся минимальными значениями σ.

Обратные эмульсии были приготовлены путем смешивания в течение 15 минут водной и углеводородной фаз в соотношении нефть:вода = 9:1 и 1:1 со скоростью вращения 1000 об./мин. Для полученных систем с использованием специального индикатора была определена агрегативная устойчивость эмульсионной системы (электростабильность Е,В), которая характеризуется напряжением пробоя инвертно-эмульсионных растворов.

Установлено, что в целом нефти не способны образовывать стабильные водонефтяные эмульсии, как с пластовыми водами, так и с тяжелыми солевыми растворами. Исключение составляют нефти объектов № 3 и № 4. Поэтому для приготовления эмульсий использовали промышленные эмульгаторы Ялан Э-1 и Эмультал. Содержание эмульгатора варьировали от 0,5 до 3,0 %масс., соотношение фаз 1:1, так как для процессов глушения скважин наибольший практический интерес представляют составы с наиболее высокими значениями удельной плотности. Результаты представлены на рисунке 1.

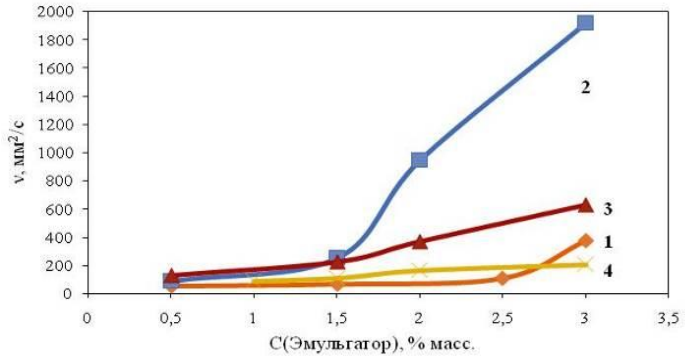


Рис.1. Зависимость кинематической вязкости водонефтяной системы (объект № 3) от концентрации эмульгатора: Ялан Э-1 (1 - р-р $CaCl_2$, 3 - ПлВ); Эмультал (2 - р-р $CaCl_2$, 4 - ПлВ).

Независимо от типа эмульгатора, исследованные нефти образуют стабильные обратные эмульсии. С увеличением концентрации эмульгатора возрастает кинематическая вязкость эмульсии, поэтому путем изменения концентрации эмульгатора можно регулировать свойства водонефтяных систем в широком диапазоне. Например, обратная эмульсия на основе нефти объекта № 3 (рис. 1) при Сэм = 0,5 % масс. может быть рекомендована для подземного ремонта скважин (ПРС), при Сэм ≥ 1,5% масс. – для капитального ремонта скважин (КРС), при Сэм = 3,0 % масс. (табл. 2) – для проведения длительных ремонтных работ на скважинах в условиях поглощения жидкости в пласт.

Таблица 2. Физико-химические свойства водонефтяных систем с добавкой 3,0 % эмульгатора

№ п/п	Нефть (пласт)	Водная фаза	Эмульгатор	ρ, кг/м^3	ν, мм^2/с	Е, В
1	Проба объекта № 1, О4	Раствор $CaCl_2$	Ялан-Э-1	1109,4	74,0	126
			Эмультал	1107,0	56,5	143
		Пластовая вода	Ялан-Э-1	1037,0	51,6	78
			Эмультал	1033,0	121,5	138
2	Проба объекта № 2, Дфр2-1	Раствор $CaCl_2$	Ялан-Э-1	1110,0	54,3	141
			Эмультал	1095,0	34,8	136
		Пластовая вода	Ялан-Э-1	1036,0	48,4	85
			Эмультал	1032,0	51,1	137
3	Проба объекта № 3, ДКТ-1,2	Раствор $CaCl_2$	Ялан-Э-1	1161,0	375,7	182
			Эмультал	1075,5	1916,9	228
		Пластовая вода	Ялан-Э-1	1061,0	624,7	76
			Эмультал	1045,0	199,7	113
4	Проба объекта № 6, ДКТ-3	Раствор $CaCl_2$	Ялан-Э-1	1104,0	73,1	144
			Эмультал	1112,0	83,97	138
		Пластовая вода	Ялан-Э-1	1031,0	88	72
			Эмультал	1025,0	89,3	81

Наиболее стабильная эмульсия состава 1:1 на основе раствора $CaCl_2$ и нефти объекта № 3 (Е > 140 В), с вязкостью 1916,9 мм^2/с, может быть рекомендована к использованию при проведении КРС. Средними значениями электростабильности (80-140 В) характеризуются все остальные эмульсии (ρ = 1075,5-1161,0 г/см^3; ν = 34,8-375,7 мм^2/с) на основе раствора $CaCl_2$. Такие системы могут быть рекомендованы при проведении ПРС.

Таким образом, обратные эмульсии на основе исследованных нефтей могут быть получены в присутствии эмульгаторов «Ялан Э-1» и «Эмультал». С ростом концентрации эмульгатора происходит увеличение кинематической вязкости. Применение ЖГ на основе минеральных солей не приведет к существенному изменению подвижности нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Г.А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче / Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н. Глущенко. – Москва: Недра, 1991. – 224 с.

2. Рябоконь С.А. Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин. – Краснодар: Просвящение – Юг , 2002. – 274 с.

3. Бабалян Г.А. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ / Г.А. Бабалян, Б.И. Леви, А.Б. Тумасян и др. – Москва: Недра, 1983. – 216 с.

ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А.А. Шкарин, А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова
Научный руководитель: к.х.н., доцент В.Т. Новиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sanya.sh.nu@yandex.ru

DEFINITION THE CONDITIONS FOR OBTAINING THE LACTIC ACID OLIGOMERS

A.A Shkarin, A.V. Yarkova, Y.E. Poharukova
Scientific Supervisor: PhD., assistant professor V.T. Novikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sanya.sh.nu@yandex.ru

The method of synthesis of lactic acid oligomers used for the synthesis of lactide was investigated and developed. The optimum conditions for the lactic acid (LA) oligomerization stage in the presence of catalyst were defined. It was found out that the yield of raw lactide depends on temperature of the LA oligomerization process.

На сегодняшний день полимерные материалы широко используются для изготовления медицинских изделий. Такие изделия должны отвечать ряду критериев: биосовместимость с организмом, контролируемая биодеструкция, возможность стерилизации и другим. Для изготовления данных изделий используют особый класс полимеров – биорезорбируемые, поскольку они отличаются от остальных пластиков способностью расщепляться в организме человека без образования токсичных соединений, а конечными продуктами их распада являются углекислый газ и вода[1].

Одним из таких полимеров является полилактид (ПЛА), иногда называемый полимолочной кислотой. Из ПЛА получают рассасывающиеся (абсорбируемые) шовные материалы, эндопротезы в хирургии; в травматологии и ортопедии: различные шурупы, стержни и шины; в черепно-лицевой хирургии – изделия для реконструкция костей лица и черепа; в фармакологии как основа для обеспечения пролонгированного усвоения медикаментов [2].

Существуют различные методики получения полилактида:

1. поликонденсация молочной кислоты (МК);
2. полимеризация лактида с применением различных катализаторов;
3. азеотропная отгонка воды из растворов молочной кислоты длительностью 72 часа;
4. ферментация МК с получением биополимера в присутствии микроорганизмов [3].

В промышленности используют комбинацию поликонденсации МК и полимеризации лактида. Поликонденсацией молочной кислоты можно получать только низкомолекулярный полилактид, так как в процессе выделяется побочный продукт – вода, отвести которую из реакционной смеси сложно, и, поэтому растущая полимерная цепь разрушается. Получившийся низкомолекулярный полилактид деполимеризуют до димера молочной кислоты, лактида. Полученный лактид полимерезуют при высокой температуре, с добавлением катализатора, получая высокомолекулярный полилактид [4].

В процессе поликонденсации одной из стадий получения ПЛА является процесс олигомеризации, от которого полностью зависит выход и степень чистоты лактида-сырца. В ходе этого процесса в реакционной колбе образуется вязкая смесь с плохой массо- и теплопроводностью, что приводит к местным перегревам, к осмолению и, соответственно, малому выходу лактида-сырца. Поэтому было решено в работе использовать роторно-вакуумный испаритель, который улучшает массо- и теплообмен в реакционной среде. А так же требовалось подобрать оптимальные параметры для процесса олигомеризации МК (температура, вакуум) с целью увеличения выхода лактида.

В работе использовали 80 % водный раствор L-молочной кислоты фирмы PURAC. Концентрирование МК объемом 30 мл и получение олигомеров молочной кислоты проводилось на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP. Процесс проводился при температуре 140…180^{0}C, скорости вращения колбы на роторно-вакуумном испарителе 40…100 оборотов в минуту, разрежении 30…50 mbar, вакуум создается сразу [5]. Через 1,5 часа в полученный олигомер добавлялся катализатор окись цинка в количестве 1,5% от массы концентрированной МК. В течение этого процесса проводился контроль количества отгоняемой воды. Время процесса 4,0…5,0 ч.

Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки, с использованием электромагнитной мешалки IKA C-MAG HS 7 при температуре 190…220^{0}C и разрежении 8…16 мбар. Процесс деполимеризации олигомера МК в лактид длится 1…2,5 часа [6].

Контроль реакции и идентификация продуктов осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700), дифференциально-термического анализа (2ТГ/ДСК/ДТА), гель-проникающей хроматографии (AGILENT TECHN. 1200, калиброванный по полистиролу) и температуры плавления (Melting Point M-560) [7].

В таблице 1 приведены полученные экспериментальные данные и условия процесса стадий концентрирования и поликонденсации МК.

Таблица 1. Условия синтеза олигомера МК и выход лактида-сырца.

№ опыта	Число об/мин	Температура получения олигомера,^{0}C	Выход лактида-сырца, %
1	40	150	65
2		160	63
3		180	60
4	60	140	44
5		150	65
6		160	50
7		180	58
8	80	150	58
9		160	50
10		180	48
11	100	150	58
12		160	51
13		180	31

Из приведенных результатов видно, что на процесс олигомеризации МК существенное влияние оказывает температура. Так же были выявлены оптимальные температурные режимы процесса олигомеризации в результате которых наблюдался высокий выход лактида-сырца. Это интервал температур 150…160 ^{0}C. Скорость вращения реакционной колбы оказывает меньшее влияние на процесс

олигомеризации МК и выход лактида, так как даже при 40 оборотов в минуту достигается приемлемые условия массо- и теплообмен в реакционной среде по сравнению с лабораторной установкой.

Свойства олигомера определялись по его температуре размягчения, молекулярной массе и количеству отогнанной воды. За время реакции молекулярная масса олигомера возрастает в интервале от 200 до 1200 г/моль, и при этом увеличивается температура размягчения олигомера от 40^0C до 70^0C.

Выводы Использование роторно-вакуумного испарителя сокращает время получения олигомера относительно лабораторной установки в 1.5…2 раза.

Установлено, что на выход олигомера МК существенное влияние оказывает температура процесса.

Найдены температурные режимы для синтеза олигомера МК, при которых наблюдался в следующей реакции наибольший выход лактида-сырца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимеры в биологии и медицине / Под ред. М. Дженкинса. – М.: Научный мир, 2011. – 256 с.

2. Глотова В.Н., Новиков В.Т., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. Концентрирование растворов молочной кислоты для получения лактида // Фундаментальные исследования. – 2013. – Часть 3. – № 8. – С. 580 – 584.

3. Биополимеры / В. П. Кушнер. – М.: Наука, 1965. – 148 с.

4. Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. – 2001. – №2. – С. 42.

5. Шкарин А.А., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Лукьянов А.Е., Новиков В.Т. Синтез олигомеров молочной кислоты // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием. – Новочебоксарск, 2013. – С. 264.

6. Новиков В.Т., Фитерер Е.П., Глотова В.Н., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. Синтез лактида // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: тезисы докл. Всерос. конф. – Кемерово, 2012. – С. 170–172.

7. В.Н. Глотова, А.Н. Мирошниченко, Храмцова А.Л., В.Т. Новиков Получение олигомеров молочной кислоты // Труды XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Черноголовка, 2013. – Т.2. – С. 256.

ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СМЕСЕЙ

Н.Н. Ядревская[1], Ю.В. Лоскутова[2]
Научные руководители: к.х.н. Н.В. Ушева[1], к.х.н. Ю.В. Лоскутова[2],
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021
E-mail: Yadrevskaya_nataly@mail.ru

VISCOSITY AND TEMPERATURE PROPERTIES OF OIL-GAS CONDENSATE MIXTURES

N.N. Yadrevskaya[1], Y.V. Loskutova[2]
Scientific Supervisors: associated professor, Ph.D. N.V. Usheva,
Senior research associate, Ph.D. Y.V. Loskutova[2]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RUS, Russia, Tomsk, Akademichesky str.4, 634021
E-mail: Yadrevskaya_nataly@mail.ru

The following article describes the effect of temperature on structural and rheological properties of paraffine gas condensate mixtures containing an addition of paraffin oil. It is shown that the addition of 0.2% oil leads to gas condensate's viscosity reduction in the temperature range of -10 down to -30°C. Adding a small amount of oil containing resins and asphaltenes in the gas condensate also decreases the freezing temperature and alters the structure of resin's paraffin residue.

За последние десятилетия произошли изменения в области переработки углеводородного сырья, обусловленные как изменением сырьевой базы, а именно вовлечением в переработку нефтегазоконденсатного сырья, так и экономическими факторами – желанием предприятий расширить ассортимент продукции и получить дополнительную прибыль от ее реализации. Вопросы транспортировки нефтегазоконденсатных смесей (НГКС) стали особенно актуальны в связи со значительным увеличением в них доли высоковязких и высокозастывающих газоконденсатов (ГК) и нефтей. Основные проблемы, возникающие при перекачке такого сырья, связаны с их малой подвижностью, высокой температурой застывания, с отложениями парафина на стенках трубопровода [1].

Целью работы было изучение влияния температуры на структурно-реологические свойства модельных смесей ГК с добавкой нефти. Модельные смеси были получены из образцов ГК и нефти Ю573 месторождений Томской области, характеризующихся повышенным содержанием парафинов. Физико-химические характеристики исходных образцов представлены в таблице 1.

Исследование структурно-реологических свойств образцов НГКС при пониженных температурах, а именно, температуры застывания Тз, эффективной вязкости μ проводили с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН «Кристалл» (ИХН СО РАН), а микроструктуру осадков – на микроскопе Axio Lab.A1 (Carl Zeiss) в проходящем свете при увеличении в 800 раз.

Таблица 1. Физико-химические свойства газоконденсата и нефти

Характеристики	ГК	Н (М573)
Стандартная плотность ρ^{20}, кг/м^3	728,0	871,0
Вязкость μ^{20}, мПа·с	3,3	21,3
Температура застывания Тз, °С	3,0	7,8
Температура помутнения Тп, °С	18,5	11,0
Содержание парафинов, %мас.	3,2	9,4

На рисунке 1 представлены данные по изменению эффективной вязкости смеси ГК с добавкой 0,2, 0,5 и 1 %мас. нефти. Ввод 0,2 %мас. нефти приводит к снижению вязкости исходного ГК на 15 – 20 % в интервале температур минус 10 – минус 30 °С. При увеличении концентрации нефти до 0,5 – 1 %мас. вязкость во всем исследуемом интервале возрастает на 10 – 20 %. При введении в ГК 0,2 %мас. Н также наблюдается снижение температуры застывания НГКС на 1,3 °С, дальнейшее увеличение содержания нефтяной компоненты в смеси до 5 %мас. приводит к росту Тз на 1,1 °С (рис. 2).

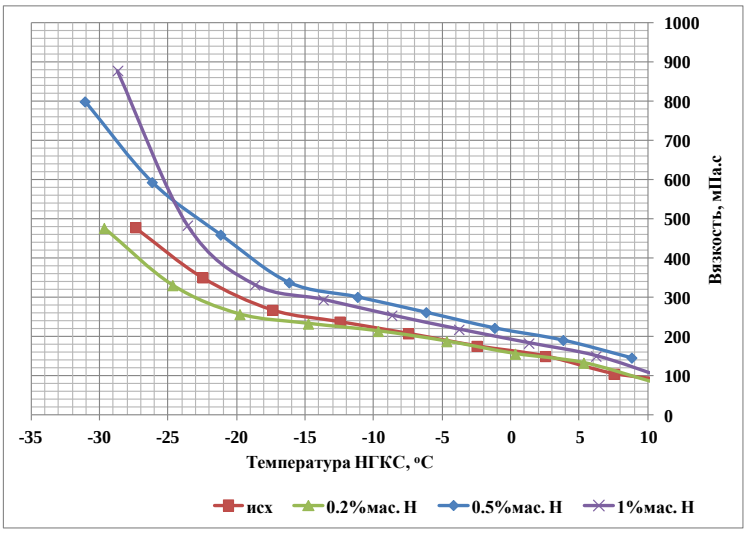


Рис. 1. Изменение вязкости смеси ГК с добавками нефти Н с понижением температуры

Известно [2–4], что смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) являются природными ПАВ, их присутствие в нефтяной дисперсной системе (НДС) приводит к значительному ослабеванию силы коагуляционного сцепления. Наличие САВ в небольшой концентрации в составе НДС препятствуют образованию объемной структурной сетки, и кристаллы парафина остаются в подвижном состоянии в интермицеллярной форме, что приводит к снижению вязкости и температуры застывания НГКС.

С помощью микроскопического метода была изучена структура осадков, выделенных из ГК и НГКС. Микрофотографии осадков газоконденсата без добавки и с добавкой нефти представлены на рисунке 3.

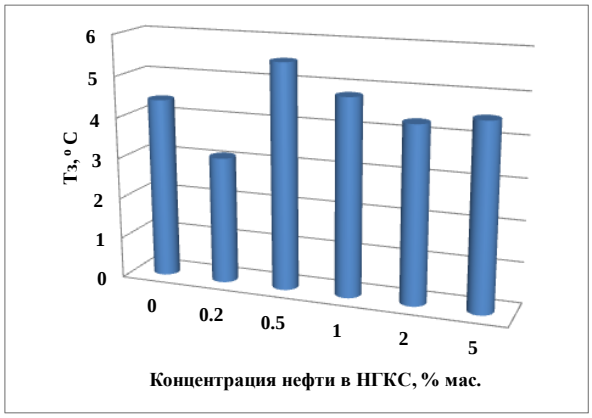


Рис. 2. Влияние содержания нефти на температуру застывания НГКС

В структуре осадка ГК наряду с мелкими дендритными образованиями присутствуют более крупные (порядка 100–150 мкм) пластинчатые кристаллические образования. После добавки 0,2 и 0,5% мас. нефти в структуре осадка не наблюдается крупных парафиновых агрегатов, лишь более мелкие агрегаты пластинчатой структуры размером 20–25 мкм.

Таким образом, исследования влияния температуры на структурно-реологические свойства модельных смесей парафинистого газокондансата с добавкой парафинистой нефти показали, что ввод 0,2% нефти приводит к снижению вязкости

газоконденсата в интервале температур от минус 10 до минус 30 °С. Добавка нефти, в составе которой содержатся смолисто-асфальтеновые вещества, являющиеся природными ПАВ, также снижает температуру застывания смеси и изменяет структуру парафинового осадка.

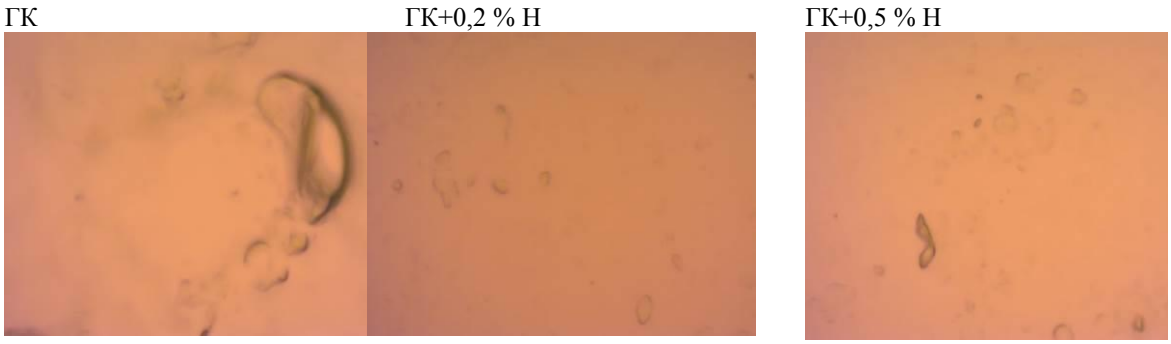


Рис. 3. Микрофотографии осадков нефтегазоконденсатной смеси с добавкой нефти Н

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1970. – 192 с.
2. Сюняев С.Р., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
3. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Из-во Ленингр. Ун-та, 1980. – 172 с.
4. Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Бешагина Е.В. Состав и реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. - 2012. –№ 2. – С. 69–71.

ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 10,10-ДИОКСОФЕНОКСАТИИН-2,8-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.С. Ященко
Научный руководитель: к.х.н. В.К. Ольховик
Институт химии новых материалов Национальной Академии Наук Беларуси,
Беларусь, г. Минск, ул. Ф. Скорины 36, 220141
E-mail: Yashchenko-Vladimir@tut.by

SIMPLE SYNTHESIS OF 10,10-DIOXOPHENOXATHIIN-2,8-DICARBOXYLIC ACID'S DERIVATIVES

V.S. Yashchenko
Scientific Supervisor: Dr. V.K. Olkhovik,
Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Sciences of Belarus,
Belarus, Minsk, F.Skorina str., 36, 220141
E-mail: Yashchenko-Vladimir@tut.by

Simple method of synthesis of 10,10-dioxophenoxathiin derivatives by treatment of 4,4'-oxydibenzoic acid with oleum or chlorosulfonic acid at 120-150°C was proposed. Depending on the reaction temperature the sulfonation and sulfochlorination of 4,4'-oxydibenzoic acid proceed sequentially in the position C3 and C5' of

the molecule with the following formation of phenoxatiine heterocycle through the intramolecular cyclization. Reaction in chlorosulfonic acid gives possibility to control the substitution level and not only 4-(chlorosulfonyl)-10,10-dioxophenoxathiine-2,8-dicarboxylic acid, but 3-chlorosulfonyl - and 3,5′-dichlorosulfonyl-4,4′-oxydibenzoic acids were obtained with high yield.

Химия гетероциклических соединений остается одним из наиболее бурно развивающихся направлений органической химии. Повышенный интерес к гетероциклическим соединениям обусловлен развитием индустриальных и исследовательских технологий получения разнообразных синтетических продуктов, имеющих большой потенциал практического применения в медицинской химии, фармацевтике, в химии флуоресцирующих материалов, красителей, полимеров и т.д., что объяснимо огромным разнообразием свойств, проявляемых указанным классом веществ. Одним из таких гетероциклических соединений является феноксатиин. Феноксатиин как и его производные обладает инсектицидной, антибактериальной и антигельминтной активностью [1-2], в последние годы активно изучаются оптические свойства люминофоров на их основе [3]. Данная работа посвящена разработке простого метода синтеза производных феноксатиина, функционализация которых позволяла бы сравнительно легко проводить дальнейшую модификацию молекулы. С этой точки зрения феноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота обладает большим синтетическим потенциалом. Наличие карбоксильных групп в положениях С2, С8 молекулы позволяет легко осуществлять их функционализацию и получать производные феноксатиина, содержащие химически активные функции: CH_2X (X=OH, Hal, CN); COX (X=Cl, NH_2), альдегидные группы. Введение последних делает возможным наращивание боковых цепей и получение целого ряда соединений, содержащих, линейные поли-π-сопряженные системы, представляющие интерес как новые красители, электроактивные, в том числе электролюминесцентные, материалы.

В качестве исходного соединения для синтеза производных феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты использовали коммерчески доступную 4,4′-оксидибензойную кислоту. Согласованное влияние п-карбоксильной группы и второго оксиарильного фрагмента в данной молекуле однозначно определяет направление протекания электрофильного замещения в положения С3 и С3′ молекулы. Это позволяет рассчитывать на формирование гетероцикла прямой реакцией с сильными серосодержащими электрофилами. Такой подход был использован при получении 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты. Взаимодействие бифенил-4,4′-дикарбоновой кислоты (1) или ее диметилового эфира с хлорсульфоновой кислотой или олеумом дает единственный продукт – 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновую кислоту (4) – с количественным выходом [4-5].

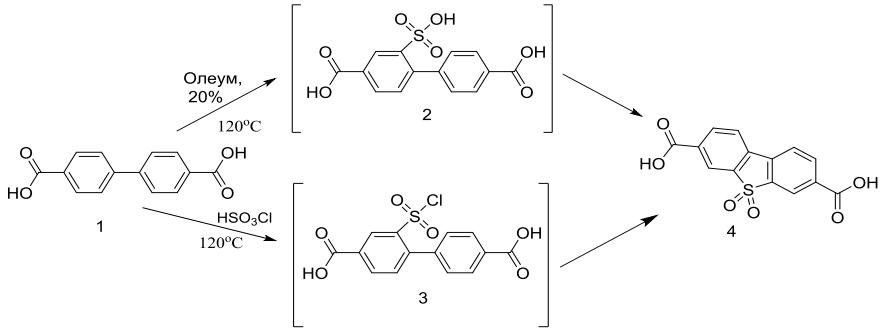


Рис.1 Схема синтеза 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты

Однако в случае 4,4′-оксидибензойной кислоты реакция протекает сложнее, а внутримолекулярная циклизация промежуточного моносульфохлорида с образованием 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты практически не наблюдается.

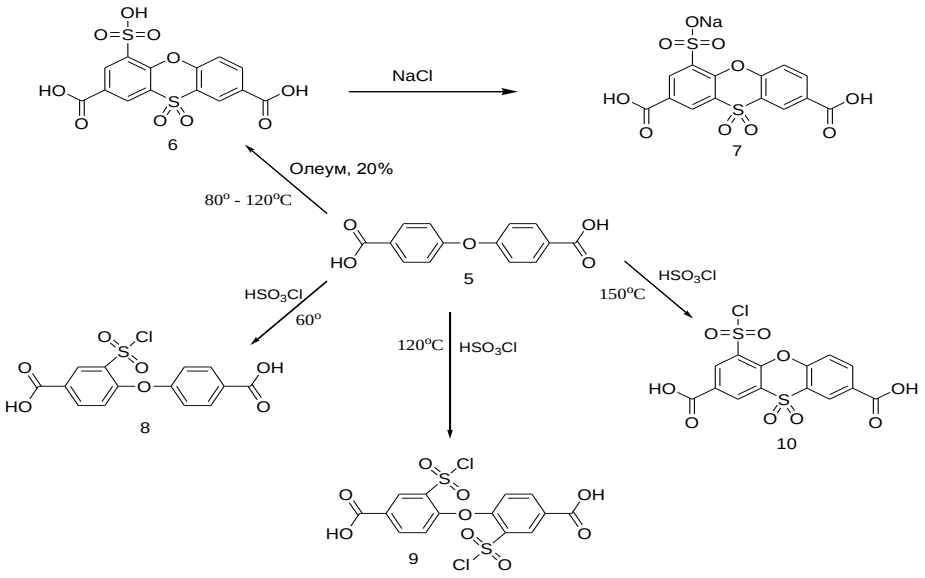


Рис.2 Схема синтеза производных 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты

Было установлено, что при нагревании 4,4′-оксидибензойной кислоты в олеуме до 120°С образуется соединение, имеющее в своей структуре 10,10-диоксофеноксатииновый гетероцикл. Анализ мультиплетности сигналов ароматических протонов показал, что кроме образования гетероциклической системы происходит дополнительное замещение по положению С4 феноксатиинового ядра. Основным продуктом реакции является 10,10-диоксо-4-сульфофеноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота, которую удалось выделить только в виде натриевой соли с выходом 30-40%. Вероятно, в этих условиях первоначально происходит замещение атомов водорода на сульфогруппы в положение С3 и С3’ 4,4’-оксидибензойной кислоты с последующей внутримолекулярной циклизацией с образованием шестичленного гетероцикла 10,10-диоксофеноксатиина.

Аналогичный продукт был получен при 2-3-х часовом кипячении 4,4′-оксидибензойной кислоты в хлорсульфоновой кислоте. После осторожного разложения избытка хлорсульфоновой кислоты с выходом более 90% была выделена 4-хлорсульфонил-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота.

В случае проведения реакции с хлорсульфоновой кислотой в условиях термодинамического контроля были получены все промежуточные продукты, что позволило однозначно определить механизм образования феноксатиина (10). Были выделены промежуточные продукты реакции, а именно 3-сульфохлорид 4,4’-оксидибензойная кислота (8) и 3,3’-дисульфохлорид 4,4’-оксидибензойная кислота (9). Образование соединения (8) происходит в температурном интервале 60-70°С, при температуре 60°С требуется 8 часов, а при 70°С требуется около 4 часов для получения моносульфохлорида (8) с выходом 80-85%. Примечательно, что при этой температуре практически не наблюдается образования дизамещенного продукта (9). При увеличении температуры до 120°С происходит электрофильное замещение атома водорода во втором бензольном кольце с образованием 3,3’-дисульфохлорида 4,4’-оксидибензойной кислоты (9), выход которого 80-85%. В дальнейшем при увеличении температуры до 150°С происходит процесс формирования шестичленного гетероцикла 10,10-диоксофеноксатиина.

Основным продуктом ранее не описанным в литературе является 4-хлорсульфонил-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота (10), выход которого превышает 90%. Все полученные сульфохлориды достаточно устойчивы, не растворимы в воде, что облегчает их выделение. Таким образом, можно констатировать, что внутримолекулярная циклизация с формированием феноксатиина (10) происходит на последней стадии из дисульфохлорида (9) после сульфохлорирования обоих бензольных колец 4,4′-оксидибензойной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия «Кислородсодержащие, серосодержащие и другие гетероциклы» / Перевод Л.И. Белинского – М.: «Химия», 1985 –Т 9 . – 800 с.

2. Clara L. D. The Chemistry of Phenoxathiin and its Derivatives // Chem. Rev. – 1943 – V. 32 – № 2 – P. 173–194.

3. Bem M., Culita D. C., Caproiu M. T., Constantinescu T., Banciu M. D. Synthesis of 4-(4'-formylaryloxy)-7-nitrobenzofurazan derivatives from 4-chloro-7-nitrobenzofurazan and some formylphenols in the presence of crown ethers // Rev. Roum. Chim. – 2003 – V. 48 – P. 387-392.

4. Пат. 6194 РБ Способ получения 2-гидрокси-4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты / В. К. Ольховик, Ю.В. Матвеенко, Г. В. Калечиц, А.А. Пап, А.А. Зенюк. Заявлено 24.03.1999; Опубл. 30.06.2004, Бюл. № 2. – 161 с.

5. Ольховик В. К., Матвеенко Ю.В., Калечиц Г. В., Пап А.А., Зенюк А.А. Синтез и свойства 4,4`-бис-[5-алкил(арил)бензоксазол-2-ил]-2-гидроксибифенилов // ЖОрХ. – 2006. – Т. 42. – № 8. – С. 1185–1189.

СЕКЦИЯ МАТЕМАТИКА

- **математическое моделирование и анализ данных,**
- **математические методы в физике, химии, биофизике, биологии, экономике, экобиологии, экогеологии, медицине, психологии**

АИССЛЕДОВАНИЕ ПСИХОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ С ПОМОЩЬЮ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Я.С. Бабинская
Научный руководитель: к.т.н., доцент Е.А. Муратова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: barbio@mail.ru

RESEARCHING OF PSYCHOLOGICAL DATA USING STATISTICAL METHODS

Ya.S. Babinskaya
Scientific Supervisor: PhD, Associated Prof. E.A. Muratova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: barbio@mail.ru

The main goal of this article is the data mining of psychological data and learning outcomes. Proposed approach might identify the dependencies, which can then be used to obtain more accurate prediction results of learning success in university. For these purpose nonparametric statistical methods are used. Graphs and tables with the results are presented. The conclusion is drawn after analyzing the study results.

В работе решается практическая задача применения описательных статистик, метода Манна-Уитни, коэффициента ранговой корреляции Спирмена. Эти методы широко применяются в психологии при анализе данных, поиске закономерностей и построения математических моделей для прогнозирования.

Мы проводили исследование влияния некоторых психологических характеристик на уровень успеваемости студентов, обучающихся по программе элитного технического образования (ЭТО) в Томском политехническом университете (ТПУ). В качестве анализируемых психологических признаков выступали жизнестойкость и уровень субъективного контроля (УСК). Жизнестойкость – особая совокупность установок и навыков человека, позволяющих превратить жизненные ситуации в новые возможности. Тест на жизнестойкость проводился по оцениванию следующих параметров: вовлеченность (норма 39–48 баллов), контроль (норма 32–41 баллов) и принятие риска (норма 19-25 баллов), из которых формировался суммарный индекс жизнестойкости (норма 93–112 баллов) [1]. Уровень субъективного контроля связан с ощущением человеком своей силы, достоинства, ответственности за происходящее, с самоуважением, социальной зрелостью и самостоятельностью личности [2]. Уровень субъективного контроля оценивался по следующим шкалам: общей интернальности (Ио), интернальности в области достижений (Ид), интернальности в области неудач (Ин), интернальности в семейных отношениях (Ис), интернальности в области учебных отношений (Ип), интернальности в области межличностных отношений (Им), интернальности в отношении здоровья и болезни (Из). Норма для всех шкал для возраста 17–20 лет 6–7 баллов.

Было интересно выявить, какие факторы, психологические характеристики наиболее влияют на успешность человека, наличие и должная развитость каких качеств важны для успешного обучения. Выделены 2 группы: первая группа (ПР) – включает студентов, которые обучаются на ЭТО; вторая группа (ОТ) – включает студентов, которые прекратили обучение по каким-то причинам или были

отчислены. В исследовании участвовали 155 человек: в первой группе – 102, во второй – 53. В качестве показателей академической успешности использовались результаты входного тестирования (ВТ) после поступления в ТПУ (2012г), результаты первых трех сессий по физике и математике за 2012-2014 гг.

Для каждой группы вычислены основные описательные статистики: среднее, медиана, мода, размах, минимальное и максимальное значения (табл. 1).

Таблица 1. Описательная статистика для анализируемых групп

	Признаки	Среднее		Медиана		Мода		Минимум		Максимум	
		ПР	ОТ	ПР	ОТ	ПР	ОТ	ПР	ОТ	ПР	ОТ
УСК	Ио	6,1	6,0	6,0	6,0	7	*	2	1	9	9
	Ид	6,7	6,5	7,0	7,0	7	7	2	2	9	9
	Ин	5,9	5,9	6,0	6,0	4	7	1	1	9	9
	Ис	6,0	5,9	6,0	6,0	7	*	1	1	9	9
	Ип	5,1	5,4	5,0	6,0	6	6	1	1	9	9
	Им	6,4	6,3	7,0	6,0	6	6	2	3	9	9
	Из	5,2	5,6	5,0	6,0	7	7	1	1	9	9
Жизне-стойкость	Вовлеченность	38,8	37,3	40,0	38,5	45	40	9	20	54	51
	Контроль	33,6	32,9	35,0	33,0	*	*	10	14	48	47
	Риск	19,7	19,4	20,5	19,5	21	*	8	9	28	29
	Жизнестойкость	92,0	89,5	94,5	88,5	104	*	29	56	127	123
ВТ	Математика	14,7	13,7	15,0	13,5	15	13	4	8	20	20
	Физика	12,8	10,8	12,0	11,0	12	*	2	2	22	19

*- *мультимодальность*

Описательная статистика позволяет увидеть различие в анализируемых психологических данных и результатах академической успешности. Так, для группы ПР для показателей УСК характерны более высокие средние значения (рис. 1).

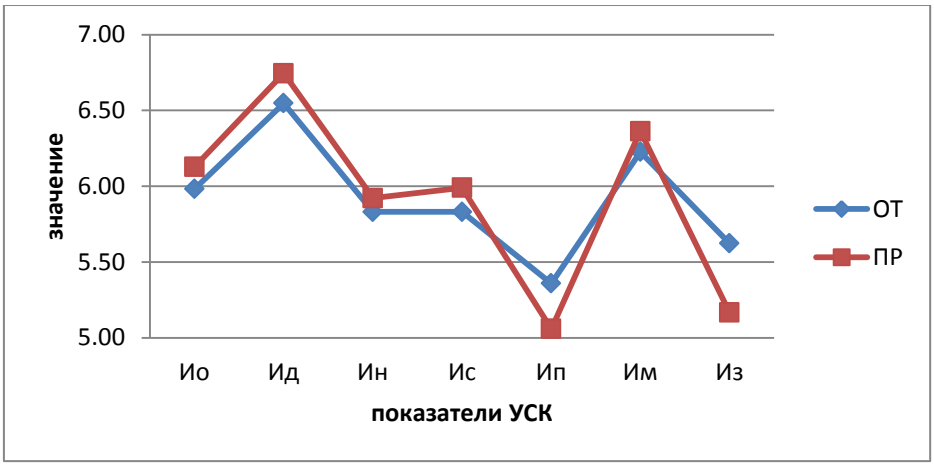


Рис. 1. Средние значения показателей УСК

В группе ПР средний показатель Ип меньше, чем в группе ОТ. Низкий показатель Ип говорит о том, что человек приписывает более важное значение в области учебных отношений внешним факторам (везению-невезению, преподавателям). Средние значения показателей жизнестойкости группы ПР тоже выше, чем у группы ОТ. Как раз ожидаемо, что жизнестойкость людей, которые продолжили обучение на ЭТО больше, чем тех, которые были отчислены. Например, часть студентов закончили обучение по программе ЭТО, так как столкнулись с трудностями, которые оказались неспособны преодолеть; возможно, они более подвержены стрессам.

Оценить достоверность различий между двумя группами позволит применение критерия Манна-

Уитни. Суть данного метода состоит в том, что он показывает, достаточно ли мала зона перекрещивающихся значений между двумя рядами. Чем меньше значение критерия (U), тем вероятнее, что различия между значениями параметра в выборках достоверны ($p<0,05$) (табл. 2).

Таблица 2. Результаты метода Манна-Уитни для анализируемых групп

	Ио	Ид	Ин	Ис	Ип	Им	Из
U	2479,0	2398,0	2541,0	2487,5	2300,5	2459,0	2278,5
уровень значимости (p)	0,79	0,55	0,98	0,81	0,33	0,73	0,29

	вовлеченность	контроль	риск	жизнестойкость	Математика	Физика
U	2242,5	2368,0	2378,0	2280,0	2012,0	1952,0
уровень значимости (p)	0,23	0,48	0,50	0,29	**0,03***	**0,02***

* статистически значимые различия

По результатам оценки достоверности различий между психологическими показателями УСК и жизнестойкости в анализируемых группах значимых различий не выявлено ($p>0,05$). Это говорит о том, что для построения модели, прогнозирующую академическую успешность, выбранные методики использоваться не могут. Для результатов входного тестирования по физике и математике выявлены значимые различия ($p<0,05$). Это является, во-первых, показателем, подтверждающим валидность входного теста, а, во-вторых, позволяет сделать вывод об успешности обучения по результатам входного тестирования и осуществлять обор на ЭТО студентов, показавших более высокие результаты.

Критерий ранговой корреляции Спирмена позволяет определить силу и направление корреляционной связи между двумя признаками [2]. Поскольку между психологическими показателями тестов УСК и жизнестойкости не выявлено достоверных различий, то следующим шагом была оценена корреляционная связь между результатами входного теста и психологическими показателями. Для группы ПР выявлена статистически значимая связь между результатами входного теста по математике и Ис (интернальности в семейных отношениях): коэффициент корреляции Спирмена равен –0,25 ($p<0,05$). А, в группе ОТ эта связь не проявляется, но для них характерна статистически значимая связь между результатами входного теста по физике и Им (интернальности в области межличностных отношений): коэффициент корреляции Спирмена равен 0,37 ($p<0,05$). Коэффициент корреляции между результатами по физике и математике равен 0,37 ($p<0,05$).

Выявленные закономерности позволят оценить полноту формируемого психологического портрета студентов, обучающихся по программе ЭТО в Томском политехническом университете, который позволит в дальнейшем построить математическую модель прогнозирования академической успешности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонтьев Д.А., Рассказова Е.И. Тест жизнестойкости. – М.: Смысл, 2006. – 63 с.

2. Бажин Е.Ф., Голынкина Е.А., Эткинд А.М. Метод исследования уровня субъективного контроля // Психологический журнал – 1984. –Т. 5. – № 3. – С. 152–163.

3. Сидоренко Е.В. Методы математической обработки в психологии. – СПб.: ООО «Речь», 2003. – 350 с.

ОЦЕНКА ФИНАНСОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОММЕРЧЕСКИХ БАНКОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

А.А. Богославская
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. О.Л. Крицкий
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: alena.bogoslavskaya@yandex.ru

FINANCIAL STABILITY EVALUATION OF COMMERCIAL BANKS OF THE RUSSIAN FEDERATION

A.A. Bogoslavskaya
Scientific Supervisor: As. Prof., PhD O.L. Kritski
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: alena.bogoslavskaya@yandex.ru

Banking system occupies one of the top positions in the economy. In this paper we developed a model for assessing the financial stability of commercial banks. The result of this research can be used by auditors and bank clients.

Банковская система занимает одну из главных позиций в современной экономике. Снижение доверия к банковской системе ведет к сокращению частных сбережений и неэффективности распределения средств, что приводит к негативному состоянию экономики в целом. Применение моделей, выявляющих потенциальных банкротов, позволит регулятору своевременно принимать меры по оздоровлению банков, тем самым предотвращая их закрытие и развитие нового кризиса [1].

Цель данной работы: оценить финансовую устойчивость коммерческих банков Российской Федерации.

В России большая часть систем банковского мониторинга основывается на коэффициентном анализе, рейтинговой системе и построении статистических моделей. Однако главным недостатком коэффициентного анализа и рейтинговых систем является короткий горизонт прогнозирования. Статистические же модели позволяют его устранить. С их помощью возможно прогнозировать банкротство коммерческих банков от 3–4 месяцев до нескольких лет [2].

Также, существенным преимуществом ряда статистических моделей прогнозирования банкротства коммерческих банков является возможность их дистанционного применения, в отличие от коэффициентного анализа, рейтинговых систем. Это позволяет анализировать не только собственный банк, но и банки, с которыми он взаимодействует в процессе своей деятельности. Однако существенными недостатками многих статистических моделей является их невозможность применения в российских условиях, а также отсутствие качественных факторов развития коммерческих банков [3]. В этом и заключается актуальность данной работы.

Для анализа были отобраны 19 различных банков от небольших до крупных, расположенные в разных регионах. В качестве исходных данных были взяты данные годовой отчетности МСФО за 2012г.

Так как отчетность МСФО для каждого банка разная, выберем статьи баланса, которые рассчитываются в каждом банке: денежные средства и их эквиваленты, обязательные резервы на счетах в центральных банках, средства в банках, кредиты и авансы клиентам, отложенный налоговый актив,

основные средства, прочие финансовые активы, итого активов, средства банков, средства клиентов, выпущенные долговые ценные бумаги, отложенное налоговое обязательство, субординированные займы, итого обязательств, уставный капитал, итого собственных средств, принадлежащих акционерам Банка, неконтрольная доля участия, итого собственных средств, итого обязательств и собственных средств, прибыль до налогообложения. Их количество составило 15 штук. Они будут выступать в роли факторов модели. В качестве результирующего показателя выберем показатель рентабельности активов.

Рентабельность активов – индикатор доходности и эффективности деятельности компании. Применяется для сравнения предприятий одной отрасли и вычисляется по формуле [4]:

Рентабельность активов = Чистая прибыль за период / Активы.

Далее, необходимо проанализировать влияние выбранных статей бухгалтерского баланса на результирующий показатель, т.е. построить регрессионную модель.

Разобьем все данные на 3 группы (по 5 факторов в каждой) и будем попарно их анализировать. Для расчетов используем пакет анализа STATISTICA 7.0. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнительный анализ моделей

№ варианта	R^2	Количество значимых коэффициентов
1 (1–2 группы)	0,57	4 из 6
2 (2–3 группы)	0,78	6 из 6
3 (1–3 группы)	0,75	5 из 5

Сравнив проанализированные варианты, делаем вывод о том, что вариант 2 является наилучшим, так как данная модель имеет наибольший R^2 и наибольшее количество значимых факторов.

Таким образом, была получена модель, характеризующая финансовое состояние банка. Она имеет следующий вид:

$$Y = -2X1 + 8.63X2 - 9.45X3 + 0.69X4 - 5.6X5 + 7.98X6, \quad (1)$$

где Y – результирующий показатель, отражающий рентабельность активов; $X1$ – прочие финансовые активы; $X2$ – средства клиентов; $X3$ – итого обязательств; $X4$ – уставный капитал; $X5$ – итого собственных средств; $X6$ – прибыль до налогообложения.

Полагая, что финансовую устойчивость банков России можно определить по модели (1), были проведены расчеты Y для каждого банка. В результате получается, что такие крупнейшие банки, как ОАО «Сбербанк России», ОАО «Газпромбанк», ЗАО «Банк ВТБ 24» и ОАО «Россельхозбанк» являются финансово неустойчивыми. Этот факт можно объяснить следующим образом: для государственных банков в пассивах учтены еврооблигации и валютные займы. Другими словами, фондирование государственных банков неограниченно по сравнению с коммерческими банками. Поэтому, было решено исключить государственные банки из анализа. На рис. 1. представлен результат расчета результирующего показателя Y по модели (1) за исключением коммерческих банков.



Рис. 1. График значений результирующего показателя для коммерческих банков

В результате проверки банков, у которых была отозвана лицензия ЦБ или инициирована процедура банкротства (санации), получили граничное значение $Y = -8$.

Таким образом, если значение Y, рассчитанное по модели (1):

1. $Y < -8$, то банк считается финансово неустойчивым;
2. $Y > -8$, то банк считается финансово устойчивым.

Полученные результаты могут быть использованы работниками банковской сферы, аудиторами, клиентами банков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роль банковской сферы в экономике. Банк-Инфо.РФ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://банк-инфо.рф/bank-teoriya/published/rol-bankovskoi-sfery-v-yekonomike.html. – 05.03.14.

2. Брюхова О.О. Оценка вероятности банкротства банков [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http:// perm.hse.ru/ data/2013/08/26/ 12905 55864. – 05.03.14.

3. Плещицер М.В. Методологические аспекты прогнозирования банкротства банков в период финансового кризиса // Аудит и финансовый анализ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.auditfin.com/fin/2010/2/03_07/03_07.pdf. – 05.03.14.

4. Рентабельность активов. Информационный портал «Audit-it.ru» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.audit-it.ru/finanaliz/terms/performance/return_on_assets.html. – 05.03.14.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАКЛОННОЙ ПЛОЩАДКИ В ОБЛАСТИ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ КАНАЛОВ НА ПРОЦЕСС ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

А.С. Бодров, Н.В. Позднышева, А.С. Зелепугин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.А. Зелепугин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: alex.bodrov@mail.ru

NUMERICAL INVESTIGATION OF EFFECT OF INCLINED PLANE AT CHANNELS INTERSECTION ON THE PROCESS OF DYNAMIC CHANNEL-ANGULAR PRESSING

A.S. Bodrov, N.V. Pozdnysheva, A.S. Zelepugin

Scientific supervisor: Prof., DSc, S.A. Zelepugin

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050

E-mail: alex.bodrov@mail.ru

Deformation of a titanium square cross section specimen during dynamic channel-angular pressing (DCAP) was numerically investigated in 3D statement for the dynamic scheme of loading. Effect of inclined plane at channels intersection on plastic deformation of the specimen was estimated.

Получение объемных наноструктурных и ультрамелкозернистых материалов является одним из активно развиваемых направлений в современном материаловедении. Динамическое канально-угловое прессование (ДКУП) – один из методов получения таких материалов посредством интенсивной пластической деформации. Данный метод является развитием метода равноканального углового прессования и позволяет повысить скорость пластического деформирования образца.

В данной работе численное моделирование процесса ДКУП проводится в трехмерной постановке в рамках упругопластической модели среды. Используется модель повреждаемой среды, характеризующаяся возможностью зарождения и эволюции в ней микроповреждений. Система уравнений, описывающая нестационарное адиабатическое движение сжимаемой среды состоит из уравнений неразрывности, движения, энергии [1, 2]:

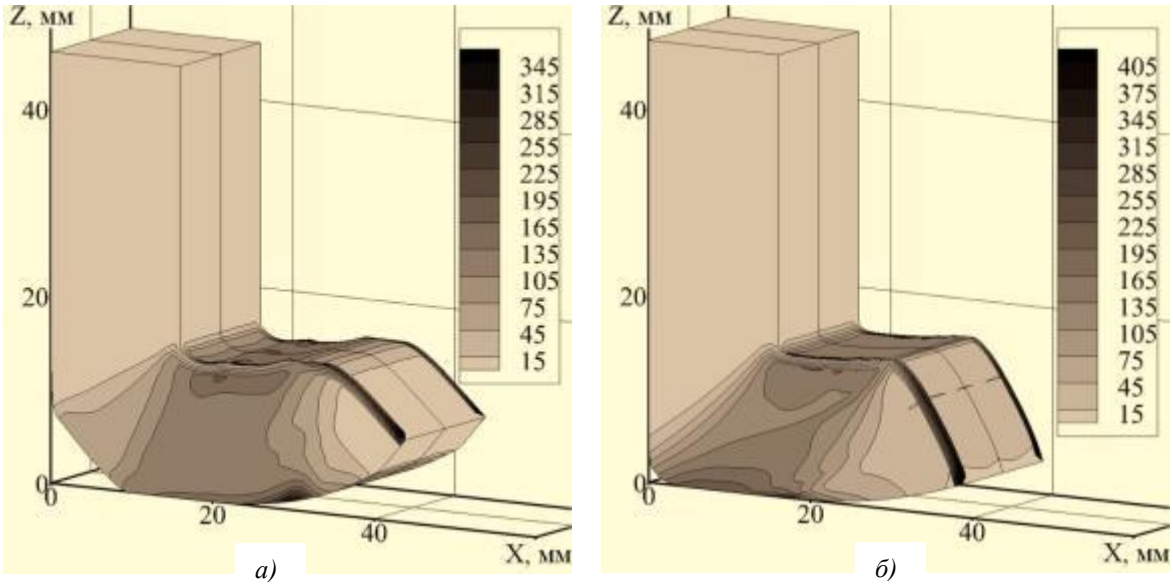
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho \boldsymbol{v}) = 0\,, \quad \frac{\rho\, \mathrm{d} v_i}{\mathrm{d} t} = \sigma_{ij,j}\,, \quad \frac{\mathrm{d} E}{\mathrm{d} t} = \frac{1}{\rho}\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}\,,$$

где ρ – плотность; t – время; $\boldsymbol{v}$ – вектор скорости с компонентами v_i; $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + S_{ij}$ – компоненты тензора напряжений; $P = P_c\ (\rho/\rho_c)$ – среднее давление, P_c – давление в сплошной компоненте (неповрежденной части) вещества; S_{ij} – компоненты девиатора напряжений; E – удельная внутренняя энергия; ε_{ij} – компоненты тензора скоростей деформаций.

Моделирование разрушений проводится с помощью кинетической модели активного типа, определяющей рост микроповреждений, непрерывно изменяющих свойства материала и вызывающих релаксацию напряжений [3]:

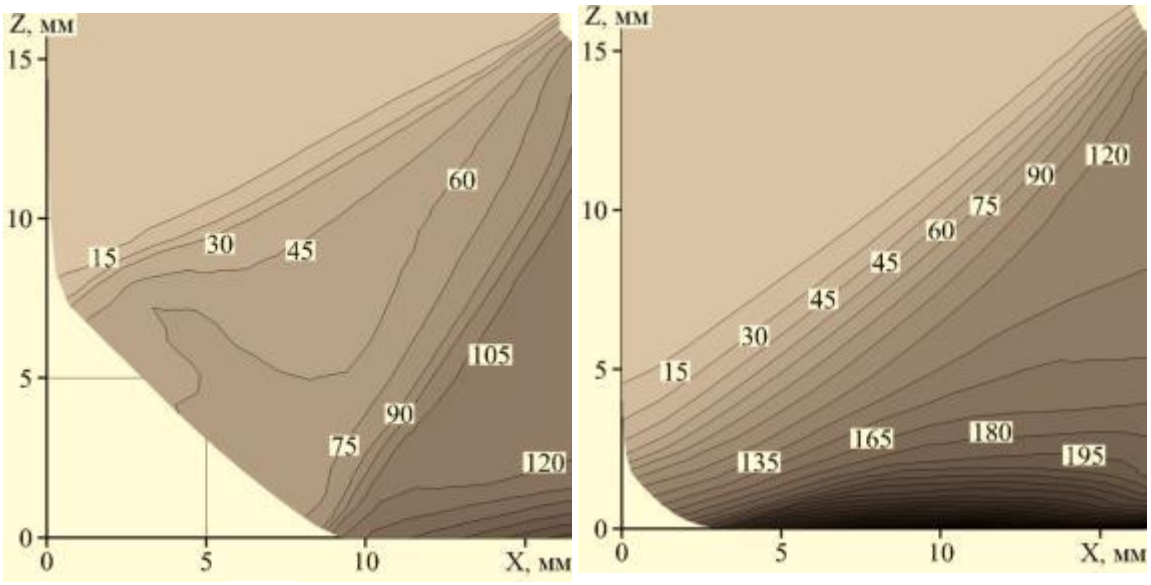
$$\frac{\mathrm{d} V_f}{\mathrm{d} t} = \begin{cases} 0 \text{ при } \left(|P_c| \le P^* \text{ или } \left(P_c > P^* \text{ и } V_f = 0\right)\right) \\ -\mathrm{sign}(P_c) K_f \left(|P_c| - P^*\right)\left(V_2 + V_f\right) \text{ при } \left(P_c < -P^* \text{ или } \left(P_c > P^* \text{ и } V_f > 0\right)\right) \end{cases}.$$

Для описания пластического течения используется условие Мизеса. Учтены зависимости модуля сдвига и динамического предела текучести от температуры и уровня поврежденности материала. Для решения задачи используется модифицированный метод конечных элементов без глобальной матрицы жесткости, предназначенный для решения задач высокоскоростного нагружения.



а) *б)*

Рис. 1. Изолинии удельной энергии сдвиговых деформаций (кДж/кг) при z_0 = 8 мм (а) и z_0 = 2 мм (б)



а) *б)*

Рис. 2. Изолинии удельной энергии сдвиговых деформаций (кДж/кг) в области пересечения каналов (сечение y = 4 мм) при z_0 = 8 мм (а) и z_0 = 2 мм (б)

На рис. 1–2 представлены изолинии удельной энергии сдвиговых деформаций в образце при начальных условиях, соответствующих P_0 = 0,5 ГПа, v_0 = 100 м/с в момент времени t = 200 мкс для различных вариантов положения наклонной площадки z_0.

Результаты расчетов показывают, что наклонная площадка в области пересечения каналов оказывает существенное влияние на процесс деформирования образца. Установлено наличие двух плоскостей изменения направления движения материала в данной области, направленных от концов наклонной площадки к внутреннему углу пересечения стенок каналов (рис. 1а, 2а). Уменьшение размера площадки приводит к объединению этих плоскостей в одну с углом наклона, близким к 45° (рис. 1б, 2б), что приводит к возрастанию скорости пластического деформирования в переходной области.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14–08–31208 и Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 2014/223 (код проекта 1943).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шипачев А.Н., Зелепугин А.С., Ильина Е.В., Зелепугин С.А. Моделирование динамического канально-углового прессования титановых образцов по двухпоршневой схеме нагружения // Деформация и разрушение материалов. – 2012. – № 10. – С. 7–11.

2. Шипачев А.Н., Суглобова И.К., Ильина Е.В., Зелепугин С.А. Выбор параметров нагружения титановых образцов при динамическом канально-угловом прессовании // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2011. – № 2(14). – С. 111–116.

3. Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортов В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. – М.: Янус-К, 1996. – 407 с.

АЛГОРИТМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

И.С. Бондарчук[1], В.А. Федорова[2]

Научные руководители: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина, д.ф.-м.н. С.С. Бондарчук

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Томский государственный педагогический университет

Россия, г.Томск, ул. Киевская, 60, 634061. E-mail: ivanich_91@mail.ru

IDENTIFICATION ALGORITHM SIMPLE REACTION KINETIC PARAMETERS

I.S. Bondarchuk[1], V.A. Fedorova[2]

Scientific Supervisors: Professor, Dr.ph.-math.sc. I.A. Kurzina, Dr.ph.-math.sc. S.S. Bondarchuk

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050.

Tomsk State Pedagogical University, Russia, Tomsk, Kievskaya st., 60, 634061. E-mail: ivanich_91@mail.ru

The practical recommendations for using the MS Excel tools for solving the problems of chemical kinetics are presented. In contrast to the previous methods, the algorithms for calculation has form completed and the program of electronic spreadsheet is used in a more functional way. This allows obtaining more accurate solutions of the problems considered for expanded type of values of governing parameters. The methods based on the analytical solution of the kinetic chemical equation and the ones based on the graphical methods. The example of problem solving for normalized graphs is given since the scales of the values used are extremely different. Besides the practical analysis of experimental data presented techniques can be used as an integral part of computer science courses for students of chemical specialties.

В последние годы в значительной мере расширились не только возможности экспериментального исследования кинетики химических процессов, но и доступные рядовому пользователю ПК относительно простые средства обработки полученных данных. Часть разработанных методик ориентирована на использование электронных таблиц – MS Excel (либо OpenOffice Calc). Указанное программное обеспечение является широкораспространенным и установлено практически на всех лабораторных, учебных и домашних персональных компьютерах. Изучение электронных таблиц включено в образовательные программы по информатике.

Иллюстрация предлагаемых методик и алгоритмов обычно базируется на решении уравнений химической кинетики – определения порядка реакции. Теоретической основой рассматриваемых примеров является задача идентификации порядка реакции p по экспериментальным данным зависимости концентрации реагента C от времени t протекания этой реакции

$$\frac{dC}{dt} = -kC^p, \quad C\big|_{t=0} = C_0, \quad p \geq 0, \quad k > 0 \text{ – константа реакции.} \tag{1}$$

Для оценки порядка реакции используется аналитическое решение уравнения (1)

$$C = \begin{cases} C_0 \exp(-kt), & \text{если } p = 1, \\ \left[C_0^{1-p} - (1-p)kt\right]^{1/(1-p)}, & \text{если } p \neq 1, \end{cases} \tag{2}$$

и явно выраженная из этого уравнения константа реакции

$$k = \frac{1}{t}\begin{cases} \ln(C_0/C), & \text{если } p = 1, \\ \left[C_0^{1-p} - C^{1-p}\right]/(1-p), & \text{если } p \neq 1. \end{cases} \qquad (3)$$

В частности, в ряде методических работ идентификация константы скорости реакции по заданной таблице $\{t_i, C_i\}$, $i = 1, 2, \ldots, N$, N – размер таблицы, проводится по данным [1] (табл. 1).

Таблица 1. Концентрация NaOH *в реакции омыления метилуксусного эфира*

t, мин	0	3	5	7	10	15	25
C, моль/л	0,01	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

В рамках излагаемой и используемой десятилетиями методики (например, [1]) для конкретных величин порядка реакции ($p = 0$, 1, 2, 3) предлагается вычислять константы реакции для каждого значения порядка k_j ($j = 0$, 1, 2, … – порядок реакции) и каким-либо образом выбрать подходящий.

Более общего решения задачи легко достигнуть, если в качестве критерия выбора порядка реакции использовать какой-либо функционал Ф, отражающий относительный разброс вычисленного ряда констант реакции. То есть, порядок реакции определяется тем значением, при котором относительный разброс вычисленной по соотношению (3) из исходной таблицы данных $\{t_i, C_i\}$ по этому порядку константы реакции k_i имеет наименьшее значение. В качестве такого функционала можно использовать, например, следующий

$$\Phi = \frac{1}{\bar{k}(N-1)}\sum_{i=2}^{N}\left|k_i - \bar{k}\right|, \text{ где } \bar{k} = \frac{1}{N-1}\sum_{i=2}^{N}k_i \,. \qquad (4)$$

Выражения для функционала (4) выбраны из-за простоты его реализации через встроенные статистические функции MS Excel: СРОТКЛ(<данные>)/СРЗНАЧ(<данные>).

На рис. 1 представлена конкретная реализация алгоритма определения кинетических параметров реакции для тех же данных (табл. 1) с помощью надстройки MS Excel «Поиск решения» [2], когда изменение значения переменной в ячейке F2 (порядок реакции) с установленным ограничением («целое») дает окончательный результат в ячейке F5. «Поиск решения» определяется целевой ячейкой F7, где вводится формула вычисления функционала (4); для данного случая используется режим нелинейного метода обобщенного понижающего градиента (ОПГ) [2].

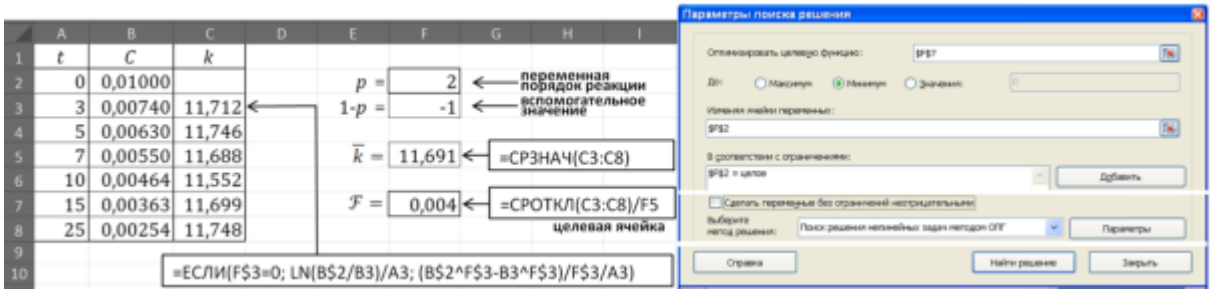


Рис. 1. Рабочий лист MS Excel по вычислению константы и целочисленного порядка реакции и окно параметров надстройки MS Excel «Поиск решения»

Преимущества такого подхода к определению порядка реакции заключаются в минимуме вводимых формул и большей общности решения – отсутствию, по сравнению с традиционно используемыми методиками, ограничений на заранее устанавливаемый максимум порядка реакции. Более того – убрав

ограничение на тип величины порядка реакции («целый»), получаем его дробное значение.

При решении подобных задач так называемым графическим методом целесообразно использовать спрямляющее зависимость $C(t) = f(C,t)$ преобразование координат, форма которого определяется видом уравнения (2):

$$C = \begin{cases} \ln(C), & \text{если } p = 1, \\ C^{1-p}, & \text{если } p \neq 1. \end{cases}$$

Графическая интерпретация данного подхода заключается в том, что порядок реакции определяется тем преобразованием координат, в результате которого функция $C(t)$ становится наиболее близкой к линейной. Контролировать эту «близость» проще всего коэффициентом детерминации (аппроксимации), который для модели парной линейной регрессии равен квадрату коэффициента корреляции Пирсона между переменными [3]. Реализуется метод той же надстройкой «Поиск решения», где целевая ячейка содержит квадрат MS Excel-функции КОРРЕЛ(<данные>) (рис. 2).

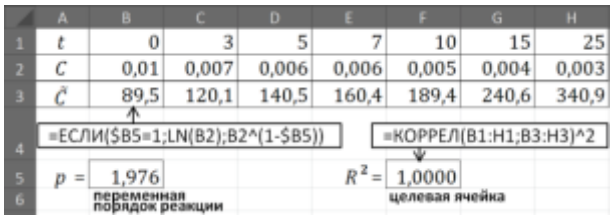


Рис. 2. Рабочий лист MS Excel с примером вычисления порядка реакции «графическим» методом

Решения можно получать как целого типа, так и дробного, в зависимости от устанавливаемого либо нет ограничения на ячейку (в данном случае B5) с изменяемой переменной.

Помимо приведенного выше в докладе представлены результаты использования надстройки «Поиск решения» для иных задач формальной кинетики; а также сравнение с результатами, полученными в рамках других подходов. Наглядная иллюстрация решенных задач представлена нормированными графиками.

В отличие от используемых ранее подходов предложенные алгоритмы вычислений имеют законченную форму, а программа электронных таблиц используется более функционально, что позволяет получать более точные решения рассматриваемых задач для расширенного типа значений определяющих параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисова Т. Л., Салпагаров С. И. Методика определения порядка химической реакции при обработке опытных данных в программе Excel // Вестник МГПУ. – 2013. – № 1 (11). – С.127-132.

2. Постановка задачи и решение проблемы с помощью надстройки «Поиск решения» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://office.microsoft.com/ru-ru/excel-help/HP010342416.aspx#BM7. – 27.02.14.

3. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2004. – 479 с.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЫНКА ЖИЛОЙ НЕДВИЖИМОСТИ Г.ТОМСКА

Г.Ф. Галиева
Научный руководитель: доцент, к. ф.-м. н. М.Л. Шинкеев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: galieva_galina@list.ru

THE SPATIO-PARAMETRIC MODEL OF THE REAL ESTATE MARKET FOR TOMSK

G.F. Galieva
Scientific Supervisor: Associated Prof., PhD M.L. Shinkeev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050
E-mail: galieva_galina@list.ru

This article deals with the spatio-parametric model of the real estate market in Tomsk. In the paper we present main information on which the model bases. Today as an effective tool for the study of pricing in the real estate market, regression analysis can be used. The essence of using regression analysis in the study of the real estate market is presenting the dependence of the market value of the property on its main pricing factors in the form of a mathematical model reflecting the extent and direction of these factors. For example, among the main pricing factors the floor space, wall material, area in which the object is located, number of floors and new or resale apartment can be identified.

Недвижимое имущество формирует центральное звено всей системы рыночных отношений. Объекты недвижимости являются не только одним из важнейших товаров, который удовлетворяет разнообразные личные потребности людей, но также является капиталом в вещественной форме, который способен принести доход. Вложения в них в основном представляют собой инвестирование с целью получения прибыли [1].

Недвижимое имущество обладает некоторыми специфическими особенностями, которые определяют особенности рынка этого товара [2].

1. Стационарность объектов недвижимости. Это означает, что продавец в поиске более выгодных условий продажи не может переместить свой товар на другой рынок с меньшим числом конкурентов или большим спросом.

2. В отличие от других товаров полезность, а не затраты составляет основу стоимости недвижимости. По этой причине два абсолютно идентичных здания с равными затратами на строительство будут иметь разные стоимости в зависимости от месторасположения.

3. Долговечность недвижимого имущества. Сроки экономически эффективной жизни недвижимости могут составлять десятки и более лет.

4. Для недвижимости характерна низкая её эластичность, по крайней мере, в краткосрочном периоде, что связано с ограниченностью предложения.

5. Каждый объект недвижимости в известном смысле уникален, хотя бы по месту расположения, поэтому даже две равноценные квартиры в типовом доме на различных этажах уже будут различаться по цене.

6. В целом низкий уровень ликвидности.

7. Недвижимость в качестве товара требует большего, по сравнению с другими видами товаров, информационного сопровождения. При совершении сделки с объектом недвижимости покупателю предоставляются подробные сведения о его месторасположении, бывших владельцах и, конечно, характеристики самого объекта.

Эффективное управление процессами ценообразования на рынке жилой недвижимости требует применения современных методов анализа ценовой ситуации [3]. На сегодняшний день в качестве эффективного инструмента для исследования ценообразования на рынке жилой недвижимости можно использовать математические методы исследования статистических зависимостей.

Основная суть использования математических методов исследования статистических зависимостей при исследовании рынка жилой недвижимости заключается в предоставлении зависимости рыночной стоимости объекта недвижимости от его основных ценообразующих факторов в виде математической (регрессионной) модели, отражающей степень и направление данных факторов. Так, например, среди основных ценообразующих факторов можно выделить такие, как площадь помещения, материал стен, этажность здания и т.д.

Данная модель является пространственно-параметрической, так как она включает в себя факторы, отражающие пространственное расположение объекта недвижимости. Так, например, в ценообразование стоимости объекта свой вклад вносит район, в котором он расположен.

Характеристики объекта недвижимости могут быть как дискретными, так и непрерывными величинами и выражаться [4]:

- числом (значения общей и жилой площади, высоты потолка, площади кухни, и т.п.);
- качественным признаком (материал несущих конструкций, материал наружных ограждений, тип планировки объекта, ориентация окон на проезжую часть или во двор и т.п.);
- количественным признаком (этаж, на котором расположена квартира, этажность здания, число комнат, число санузлов ,и т.п.);
- бинарным признаком «да-нет» (наличие в квартире телефона, наличие лифта в здании, состояние дома – после реконструкции, капремонта и т.д.).

Таким образом, первоочередной задачей является определение основных характеристик, влияющих на цену объектов недвижимости, а также сбор исходных статистических данных. Кроме того, учитывая, что исходные данные имеют различную природу, необходимо осуществить преобразование качественных факторов в количественные. При этом значениям некоторых факторов нужно назначить балльные оценки. Для этого необходимо решить задачу на максимизацию коэффициента корреляции между ценой объекта и данным фактором, так как чем более тесной является связь балльной оценки значений ценообразующего фактора с рыночной стоимостью объекта оценки, тем точнее назначены баллы значениям ценообразующего фактора [5].

Важным также является проведение корреляционного анализа всех полученных данных для установления количества и состава линейно-независимых ценообразующих факторов, в результате которого следует оставить для дальнейшей обработки только те из них, которые между собой некоррелированы.

На основании оставшихся некоррелированных данных строится регрессия, с помощью которой

определяются коэффициенты пространственно-параметрической модели. Следует отметить, что при этом возможно потребуется построение отдельных моделей для части факторов, которые могли бы учесть нелинейный характер изменения последних. К данным факторам могут относиться, например, такие как этажность дома и этаж расположения квартиры. Таким образом, полученная пространственно-параметрическая модель будет нелинейной относительно начальных факторов, но линейной относительно коэффициентов.

После построения модели с помощью статистических критериев определяются уровни значимости факторов, и проверяется адекватность модели.

Следует отметить, что построенная пространственно-параметрическая модель может быть использована для определения базовой стоимости объектов недвижимости. Информация о рынке жилой недвижимости, по сравнению с информацией о потребительском рынке товаров и услуг, является не такой достаточной и открытой. Это связано с тем, что здесь нелегко получить сведения о фактических ценах состоявшихся сделок и их содержании.

Налогообложение сделок с недвижимостью, высокий уровень государственных пошлин ведет к сокрытию реальной цены сделки. Так, например, сделки часто оформляются как дарение, обмен и т.д. В связи со всем вышеперечисленным, так как пространственно-параметрическая модель строится на основе данных сайтов агентств недвижимости г. Томска [6-7], следовательно, не будет отражать дополнительные расходы, связанные с покупкой и продажей жилья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метелев И.С., Калинина Н.М., Елкин С.Е. Экономика недвижимости: учебно-практическое пособие. – Омск: ИП Скорнякова Е.В., 2012. – 176 с.

2. Журавлев Н. В. Экономическая сущность недвижимости в рыночной экономике // Социально-экономические явления и процессы, 2012. – № 1. – С. 68-91.

3. Заводова Т. С. Экономико-математическое моделирование ценообразования и доступности жилья на региональном рынке: автореф. дис. …канд. экон. наук. – Иваново, 2009. – 19 с.

4. Стерник Г.М. Математические основы методологии построения дискретных пространственно-параметрических моделей рынка жилья [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://realtymarket.ru/metodi-eskie-materiali/Sternik-G.M.-matemati-eskie-osnovi-metodologii-postroeniya-diskretnih-prostranstvenno-parametri-eskih-modelei-rinka-jilya.html. – 17.02.14.

5. Андреев Д.М. Оптимизационная модель назначения балльных оценок значениям ценообразующих факторов // Вопросы оценки. – 2002. – №3. – С.15-19.

6. Агентство недвижимости «Орион» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://kvartira.tomsk.ru/. – 23.03.14.

7. Агентство недвижимости «Неагент» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://neagent.info/tomsk/. – 23.03.14.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КИСЛОТНЫХ ОСАДКОВ В АТМОСФЕРЕ, ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К РАЙОНУ РАСПОЛОЖЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ

Д.В. Гвоздяков, В.Е. Губин
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Г.В. Кузнецов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dim2003@tpu.ru, gubin@tpu.ru

MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS OF FORMATION OF ACID RAIN IN THE ATMOSPHERE, ADJACENT TO THE LOCATION THERMAL POWER STATION

D.V. Gvozdyakov, V.E. Gubin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.V. Kuznetsov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dim2003@tpu.ru, gubin@tpu.ru

Presents the results of mathematical simulation of the condensation process sulfuric anhydride on the surface condensation nuclei in the framework of the formulated tasks. Calculation results are presented for the spring and summer. It is established that at different wind speeds and with typical parameters of operating thermal power station, a formation of drops of sulfuric acid occurs with a minor change. Approbation of the obtained results of the carried out checking conservative difference scheme and solution of test problems.

Установлена возможность образования (в процессе поглощения серного ангидрида водой) капель серной кислоты с характерными размерами до $1 \cdot 10^{-3}$ м в атмосфере, прилегающей к району расположения тепловой электрической станции (ТЭС) [1]. В данной работе рассматривается серный ангидрид SO_3, который образуется в газоходах котлов ТЭС путем частичного окисления SO_2 (до 5% от общей доли SO_2) при сжигании высокосернистых топлив [2].

Целью настоящей работы является численный анализ процесса тепломассопереноса в атмосфере районов, прилегающих к тепловым электрическим станциям, и влияния скорости ветра на размеры содержащих серную кислоту капель.

При постановке задачи рассматривалась область, соответствующая воздушному пространству вблизи источника выброса в атмосферу серного ангидрида – антропогенного компонента продуктов сгорания углей. В соответствии с общими положениями [3] принято, что образование капель серной кислоты (так же, как и других кислот) происходит в результате конденсации паров SO_3 на поверхности «ядер конденсации» – микроскопических капель воды. Механизм образования серной кислоты [2, 3] основан на взаимодействии, при котором серный ангидрид SO_3 поглощается водяным паром.

$$H_2O+SO_3 \rightarrow H_2SO_4+Q$$

Безразмерные уравнения движения, энергии, неразрывности и диффузии в переменных «вихрь скорости – функция тока – температура – концентрация» по аналогии с [4, 5] записаны в виде:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} + U \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial X} + V \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial Y} = \frac{1}{\mathrm{Re}} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial Y^2} \right) + \frac{\mathrm{Gr}}{\mathrm{Re}^2} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial X}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y^2} = -\Omega, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \Theta_1}{\partial \tau} + U \cdot \frac{\partial \Theta_1}{\partial X} + V \cdot \frac{\partial \Theta_1}{\partial Y} = \frac{1}{\mathrm{Pr} \cdot \mathrm{Re}} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial Y^2} \right) + \frac{Q \cdot W_K \cdot L_1}{\rho \cdot C_P \cdot \Delta T \cdot U_0}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial \tau} + U \cdot \frac{\partial C_3}{\partial X} + V \cdot \frac{\partial C_3}{\partial Y} = \frac{1}{\mathrm{Pr} \cdot \mathrm{Sc}} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_3}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_3}{\partial Y^2} \right) - \frac{W_K \cdot L_1}{\rho \cdot U_0}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{\mathrm{Fo}} \cdot \frac{\partial \Theta_2}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Theta_2}{\partial Y^2}. \quad (5)$$

Краевые условия для системы уравнений (1)–(5) аналогичны [1].

Система (1)–(5) решена методом конечных разностей [6]. Решение разностных аналогов дифференциальных уравнений с соответствующими краевыми условиями проведено методом переменных направлений и локально-одномерным методом аналогично [7].

Сравнение результатов математического моделирования (табл.) процесса конденсации серного ангидрида на поверхности ядер конденсации при различных скоростях ветра позволяет сделать следующие выводы: во-первых, изменение (увеличение) скорости перемещения воздушных масс незначительно (1–3%) влияет на процесс роста капли серной кислоты; во-вторых, формирование капель, способных выводиться из атмосферы за счет процесса седиментации, происходит на поверхности ядер конденсации размером от $5{,}00 \cdot 10^{-6}$ м и более.

Таблица. Размеры капель серной кислоты $\delta_ч \cdot 10^3$

t, с	Лето		Весна	Лето	Лето	Лето
	U_0=5 м/с		U_0=5 м/с	U_0=5 м/с	U_0=5 м/с	U_0=5 м/с
	$\delta_0=1{,}0 \cdot 10^{-6}$, м	$\delta_0=5{,}0 \cdot 10^{-6}$, м	$\delta_0=5{,}0 \cdot 10^{-6}$, м			
7200	0,814	**0,967**	0,793	**0,911**	0,881	0,852
9000	0,880	**1,045**	0,857	**0,984**	**0,952**	**0,921**
10800	**0,937**	**1,113**	**0,913**	**1,048**	**1,013**	**0,981**

где δ_0 – размер ядра конденсации в начальный момент времени, м; $\delta_ч$ – размер сформировавшейся частицы в момент времени t, с.

Установлено, что при начальном размере ядра конденсации $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ м и скорости ветра 5 м/с, уже через 10800 с образуется частица способная достигнуть поверхности Земли. В весенне-летний период года, при скоростях ветра от 10 м/с до 20 м/с, образование капли серной кислоты, способной достигнуть Земли, на поверхности «ядер конденсации» размером $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ м происходит уже через 7200 с с момента начала процесса. Дальнейшие увеличение скорости перемещения воздушных масс приводит к снижению скорости процесса формирования капли. На рис. 1 представлена зависимость процесса рассеивания (по оси факела продуктов сгорания) образовавшихся частиц, в рассматриваемом диапазоне размеров, в зависимости от скорости ветра.

Из рис. 1 видно, что капли размером $0{,}1 \cdot 10^{-3} \ldots 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ м распространяются на расстояние от 8000 м до 22000 м и более за рассматриваемый промежуток времени. Более крупные (от $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ м)

сформировавшиеся частицы способны рассеиваться в атмосфере на расстояния от 5500 м до 19500 м.

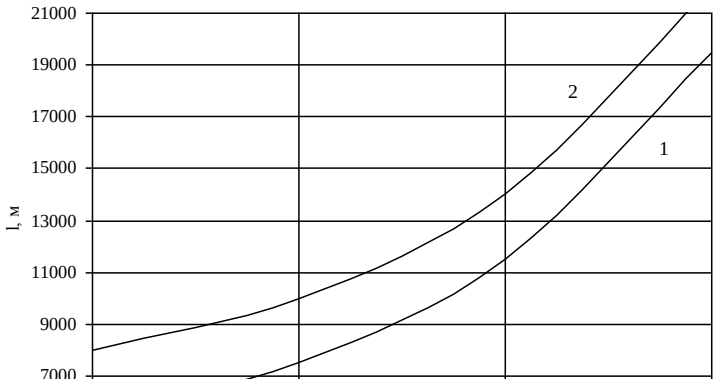


Рис.1. Расстояние перемещения в зависимости от скорости ветра капель серной кислоты: 1 – $\delta_ч=0,1\cdot10^{-6}...0,5\cdot10^{-6}$ м; 2 – $\delta_ч=0,5\cdot10^{-6}...1,0\cdot10^{-6}$ м

На основании результатов выполненных теоретических исследований можно сделать вывод о том, что конвекция оказывает влияние на интенсивность процесса образования капель кислот в атмосфере. В то же время установлено, что масштабы этого влияния относительно невелики, и при оценке размеров таких капель этот фактор можно не учитывать. Но скорость ветра, как показали результаты выполненного математического моделирования, существенно влияет на распространения кислотных образований, а также их первичных соединений, в прилегающих к ТЭС районах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гвоздяков Д.В., Губин В.Е. Математическое моделирование процесса конденсации серного ангидрида в атмосфере, прилегающей к тепловой электрической станции // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323 – №2. – С. 185–189.

2. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я., Ровинский Ф.Я., Рябошапко А.Г.. Кислотные дожди. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1989. – 270 с.

3. Хорватов Л. Кислотный дождь. М.: Стройиздат. 1986. – 83 с.

4. Kuznetsov G.V., Sheremet M.A. Conjugate natural convection an enclosure with local heat sources // Computational Thermal Sciences. – 2009. – Т. 1. – №3. – С. 123–360.

5. Kuznetsov G.V., Sheremet M.A. Mathematical modelling of complex heat transfer in a rectangular enclosure // Thermophysics and Aeromechanics. – 2009. – №1. – С. 123–133.

6. Kuznetsov g.v., sheremet m.a. new approach to the mathematical modeling of thermal regimes for electronic equipment // Russian microelectronics. – 2008. – V. 37. – №2. – С. 150–159.

7. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983. 616 с.

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Л.О. Герасимова
Научный руководитель: зав. лаб., д.ф.-м.н. В.А. Банах
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,
Россия, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, 634021
E-mail: lilyan@iao.ru

ALGORITHM FOR SOLUTION PROBLEMS OF PULSE BEAM PROPAGATION

L.O. Gerasimova
Scientific Supervisor: head of the Lab, Dr. V.A. Banakh
V.E. Zuev Institute of atmospheric optics RAS, SB, Russia, Tomsk, Academician Zuev square, 1, 634021
E-mail: lilyan@iao.ru

A work of algorithm for the simulation of the propagation of partially coherent pulsed light beams in free atmosphere was demonstrated. The results of testing the proposed approach showed high accuracy according to calculations by quadrature formulas for the mutual coherence function of the field pulse partially coherent beam.

Для решения задач распространения лазерного излучения в случайно-неоднородных средах необходимо знать закон распределения поля излучения, что достаточно сложно. В основном, случайное поле излучения описывается, используя статистические моменты поля [1]. В настоящее время решения для всех статистических моментов поля распространяющейся волны в турбулентной атмосфере в режиме слабых флуктуаций поля определяются, используя метод расщепления численного решения параболического стохастического уравнения для комплексных амплитуд поля распространяющихся волн [2]. В режиме сильных флуктуаций поля – метод статистических моментов в марковском приближении [3]. В случае монохроматического излучения можно получить решения для всех статистических моментов поля распространяющейся волны в турбулентной атмосфере вне зависимости от режима флуктуации самого поля. Однако, для импульсных (немонохроматических) пучков решения этих уравнений удается получить лишь для момента поля второго порядка для слабых флуктуаций поля, когда длина распространения ограничена сотнями метров [1]. Что не позволяет исследовать статистику импульсных световых полей в полной мере.

Для преодоления этого ограничения, в данной работе рассматривается вопрос о построении численного алгоритма решения нестационарного волнового параболического уравнения применительно к задачам распространения импульсных лазерных пучков в однородной среде. Суть предложенного алгоритма состоит в том, чтобы перейти от уравнения (1), описывающее распространение лазерного излучения в однородной среде, к уравнению для Фурье образа поля $E(x,\boldsymbol{\rho},t)$ по координате $\boldsymbol{\rho}$ и по времени t, и разбиению всей трассы распространения вдоль координаты x на слои, где среда считается однородной и учитывается только дифракция излучения.

$$\Delta E(\mathbf{r},t)-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E(\mathbf{r},t)}{\partial t^2}=0, \qquad (1)$$

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – трехмерный оператор Лапласа, t – время, c – скорость света, $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ – трехмерный радиус вектор. В конце трассы выполняется обратное преобразование Фурье для получения распределения поля $E(x, \rho, t)$. Если трасса распространения x разбивается на x_i слои, где $i=1..N$, то алгоритм последовательно выполняется на каждом слое, на которые разбита трасса, для каждой компоненты частотного спектра. При этом значение поля на предыдущем слое $E_{i-1}(x, \rho, t)$ является начальным значением для следующего слоя $E_i(x, \rho, t)$. Начальное распределение спектральной амплитуды поля в плоскости x=0 задавалось гауссовой кривой

$$\tilde{U}_0(\boldsymbol{\rho}', f) = A_0 \exp\left\{-\frac{\rho'^2}{2a^2}\right\} \exp\left\{-\frac{i2\pi f \rho'^2}{2cF}\right\} G(f) U_M(\boldsymbol{\rho}', f), \quad (2)$$

где a – радиус пучка, F – кривизна фазового фронта, $\boldsymbol{\rho}' = \{y', z'\}$, функция $U_M(\boldsymbol{\rho}', f)$ характеризует частичную когерентность пучка, $G(f) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t') \exp\{-i2\pi f t'\} dt' = \exp\left\{-0,25(2\pi)^2 (f - f_0)^2 T^2\right\} T G_0 / 2$ – спектр, связанный с преобразованием Фурье временного сигнала $g(t) = G_0 \exp\left\{-t'^2 / 4T^2\right\} \cos(2\pi f_0 t')$, f– линейная частота излучения, T – длительность импульса, f– частота несущей, A_0 и G_0 – соответственно амплитуда пучка на его оси и спектра на несущей частоте. Чтобы распространить спектральную амплитуду $\tilde{U}_0(\boldsymbol{\rho}', f)$ на заданное расстояние x подставим (2) в интеграл Кирхгофа [2]

$$E(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} df G(f) \exp\left\{2\pi i f (t - \frac{x}{c})\right\} \int_{-\infty}^{\infty} d^2 \mathrm{k}_{y,z} F(\mathrm{k}_y, \mathrm{k}_z, f) \exp\left\{-i \frac{\pi c}{f} (\mathrm{k}_y^2 + \mathrm{k}_z^2) x\right\}, \quad (3)$$

где $\mathrm{k}_{y,z}$ – спектральные координаты, $\tilde{F}(\mathrm{k}_y, \mathrm{k}_z, f)$ – Фурье преобразования от $\tilde{U}_0(\boldsymbol{\rho}', f)$ из (2). Интеграл (3) является решением нестационарного волнового уравнения (1).

Положив в (2) $U_M(\boldsymbol{\rho}', f) = 1$ и перейдя к рассмотрению когерентного в пространстве и во времени импульсного гауссова пучка, можно получить формулы для гауссова пучка в пространстве и во времени начального когерентного импульса для поля $E(x, \rho, t)$ описанные в [4]. В случае рассмотрения частично-когерентного пучка получена формула для функции взаимной когерентности поля частично-когерентного импульсного гауссова пучка в [5].

На рис. 1 представлены распределения средней интенсивности $I(x, \boldsymbol{\rho}_1, t_1, \boldsymbol{\rho}_2, t_2) = \left\langle E(x, \boldsymbol{\rho}_1, t_1) \cdot E^*(x, \boldsymbol{\rho}_2, t_2) \right\rangle$ по предложенному методу для случая распространения в однородной среде с числом Френеля передающей апертуры $\Omega_0 = 1$, длиной трассы L = 3 км, длительностью импульса T = 1 фс когерентного a/ρ_0 = 0 коллимированного x/F = импульсного гауссова пучка (рис. 1 а) и с $\Omega_0 = 0,5$, L = 3 км, T = 1 фс частично-когерентного a/ρ_0 = 2 сфокусированного в середину трассы x/F = 2 импульсного гауссова пучка (рис. 1 б), где a – начальный радиус и ρ_0 – радиус начальной пространственной когерентности поля пучка [1]. Чтобы описать искажения, которые приобретает лазерный пучок за счет частичной когерентности, в плоскости источника моделировался в соответствии со статистикой ε случайный фазовый экран $U_M(\rho)$, имитирующий искажения начального

поля, которые приобретает лазерный пучок, за счет частичной когерентности [6]. После экрана среда считается однородной и учитывается только дифракция излучения.

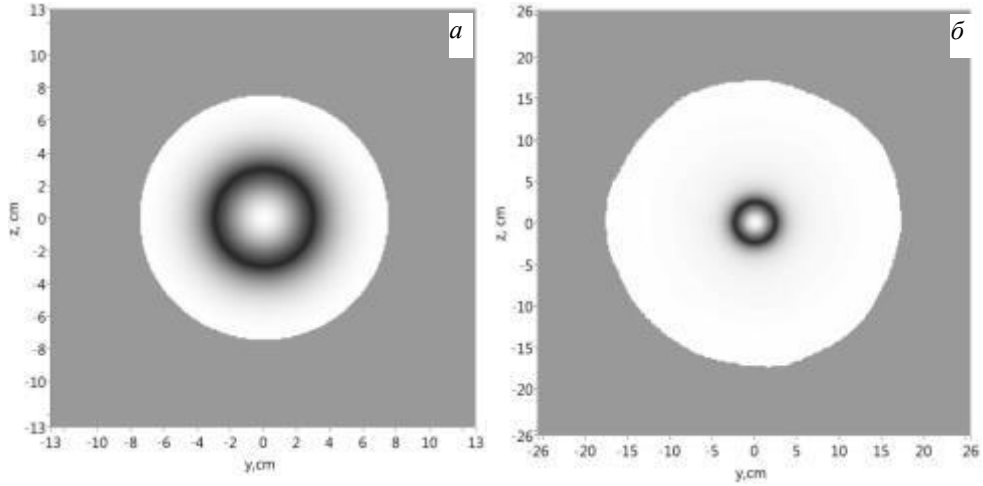


Рис. 1. Расчет дифракции коллимированного импульсного пучка путем моделирования

Показанные на рис. 1 результаты реализации поля E пучка по пространству в конце трассы рассчитаны на основе предложенному алгоритму. Распределение I частично-когерентного импульсного гауссова пучка получено в результате усреднения по 300 случайным реализациям поля E (рис. 1 б). Проведено сравнение этих распределений с расчетами средней интенсивности I через интеграл в [4] для когерентного и с использованием квадратурных формул для функции взаимной когерентности поля частично-когерентного импульсного гауссова пучка в [5]. Результаты сравнения показали высокую точность совпадения результатов моделирования с расчетными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев В.Е., Банах В.А., Покасов В.В. Современные проблемы атмосферной оптики Т. 5. – Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – 270 с.

2. Гурвич А.С., Кон А.И., Миронов В.Л., Хмелевцов С.С. Лазерное излучение в турбулентной атмосфере // М.: Наука, 1976. – 280 с.

3. Татарский В.И. Распространение света в среде со случайными неоднородностями показателя преломления в приближении марковского случайного процесса // ЖЭТФ – 1969. – Т. 56. № 6. – С. 2106–2117.

4. Банах В.А., Герасимова Л.О. Распространение широкополосных световых пучков // Оптика атмосферы и океана. – 2013. – Т. 26. № 1. – С. 5–10.

5. Банах В.А., Герасимова Л.О., Залозная И.В., Тихомирова О.В. Дифракция широкополосных импульсных пучков света // Оптика атмосферы и океана. – 2012. –Т. 25. –№ 11. – С. 941–947.

6. Рытов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И. Введение в статистическую радиофизику. Часть II. Случайные поля. – М.: Наука, 1978. – 464 с.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТИ ДЕФОЛТА СУБЪЕКТОВ И МУНИЦИПАЛИТЕТОВ

А.В. Герман
Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. А.А. Мицель
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: german@trp.tomsk.ru

DEVELOPING MATHEMATICAL MODEL TO DETERMINING THE PROBABILITY OF DEFAULT OF SUBJECTS AND MUNICIPALITIES

A.V. German
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Mitsel
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: german@trp.tomsk.ru

When it comes to the bond market, "credit rating" means one of the three rating agencies, Standard & Poors, Moody's and Fitch. And in this lies the problem, because procedure assigning one of the leading rating agencies credit rating is not free and, at the same time, there is a risk of failure of the assigned rating. Therefore, entities and municipalities would like to know your prospective rating before pay money for it agency.

Кредитный рейтинг – это один из способов привлечения капитала для компаний и органов власти. В силу того, что брать банковский кредит не всегда бывает целесообразным, эти организации выпускают облигации, что позволяет им не только напрямую занимать деньги у инвесторов, но и получить процентный доход при наступлении срока погашения или в результате периодических выплат. Поэтому для многих компаний очень важной знать их кредитный рейтинг.

В общем смысле, кредитный рейтинг представляет собой уровень кредитоспособности. Его основным предназначением является предоставление предполагаемым кредиторам или вкладчикам информации о том, с какой вероятностью будет произведена своевременная выплата взятых финансовых обязательств. Кредитный рейтинг рассчитываться рейтинговыми агентствами на основе настоящей и прошедшей финансовой истории. Эти агентства, могут быть как регионального уровня или отраслевого, то есть специализирующиеся на конкретном географическом регионе или отрасли, так и международные рейтинговых агентств, к которым относится Standard & Poors, Moody’s и Fitch.

Кредитнq рейтинг – относительная величина, в связи с этим, необходимо учитывать особенности каждого конкретного участника рыка. Нижкий кредитный рейтинг является нежелательным для субъекта, так как говорит о высоких рисках невыплаты заемнимаемых им средств.

Исходя из вышесказанного, очевидно, что данная тема достаточно хорошо проработана, и получение кредитного рейтинга не является проблемой. Однако, необходимо учесть тот факт, что затраты на такого рода процедуру достаточно высокие и не всегда оправданы, поскольку низкие кредитные рейтинги не приветствуются, так как они говорят о высокой вероятности дефолта. Другими словами, существует риск отказа от присвоенного рейтинга. В связи с этим, субъекты и муниципалитеты хотели бы узнать свой предполагаемый рейтинг до того, как заплатят за него деньги агентству. Данная работа посвящена

разработке как раз такой модели, позволяющей предугадать значение кредитного рейтинга, тем самым сократив издержки, связанные с этой процедурой.

Основным риском, с которым сталкиваются региональные и муниципальные органы власти при управлении долговыми обязательствами является риск рефинансирования, который оценивается международными рейтинговыми агентствами как составной элемент кредитного качества заемщика при присвоении ему рейтинга кредитоспособности [1]. Однако информация об уровне риска рефинансирования является закрытой, поэтому для оценки риска рефинансирования приходится использовать оценку кумулятивной вероятности дефолта по долговым обязательствам, что в экономическом смысле является сопоставимым понятием.[1]

Таблица 1. Оценка кумулятивной вероятности дефолта

Standard&Poor's		Moody's Investors Service		Fitch raitings	
Рейтинг	Вероятность дефолта	Рейтинг	Вероятность дефолта	Рейтинг	Вероятность дефолта
AAA	0,05	Aaa	0,00	AAA	0,01
AA+	0,00	Aa1	0,00	AA+	0,02
AA	0,00	Aa2	0,06	AA	0,06
AA-	0,18	Aa3	0,19	AA-	0,08
A+	0,16	A1	0,33	A+	0,21
A	0,14	A2	0,14	A	0,23
A-	0,35	A3	0,25	A-	0,33
BBB+	0,59	Baa1	0,52	BBB+	0,42
BBB	0,71	Baa2	0,60	BBB	0,79
BBB-	0,99	Baa3	1,34	BBB-	1,82
BB+	3,15	Ba1	3,86	BB+	3,20
BB	4,13	Ba2	5,05	BB	4,75
BB-	6,79	Ba3	11,89	BB-	7,77
B+	10,43	B1	14,81	B+	11,68
B	20,41	B2	20,28	B	15,11
B-	22,37	B3	27,27	B-	20,32
CCC - C	33,11	Caa1-C	34,23	CCC+	26,37
				CCC	24,79
				CCC–	38,38

Для построения математической модели определения риска рефинансирования следует определить необходимые данные, при помощи которых рейтинговые агентства дают оценку кредитоспособности. Предполагается, что ключевым параметром региональных и муниципальных бюджетов, от которых зависит уровень риска рефинансирования, являются доходы бюджета без учета безвозмездных поступлений.[1]

Вывод о степени кредитоспособности субъекта РФ формируется по результатам расчета ряда коэффициентов, характеризующих, с одной стороны, бюджетные показатели, с другой — данные по социально-экономическому развитию.

Согласно методологии рейтинговых агентств наряду с показателем, характеризующим доходы без учета безвозмездных поступлений, является доля прямого долга в общем объеме долга и срок долга. Помимо этого на кредитоспособность влияет еще ряд показателей, характеризующих состояние экономики, населения, качество управления и прочие, такие как:

- прямой долг;
- условный долг;
- общий объем доходов бюджета;
- объем безвозмездных поступлений;

- расходы бюджета(для расчета дефицита);
- объем расходов на обслуживание долга;
- валовый региональный продукт

Выше перечисленные факторы находятся в открытом доступе. Основными источниками этих данных служат сайты Министерства финансов, Федеральной службы государственной статистики и Федерального казначейства, на которых публикуются отчеты об исполнении бюджета, объем долга, показатели, характеризующие финансовое положение субъектов РФ. Однако для построения более точной модели, данный набор факторов планируется немного расширить, поэтому в качестве факторов, влияющих на значение кредитного рейтинга, были выбраны:

- x1=Прямой долг/Доходы без учета безвозмездных поступлений;
- x2=Условный долг/ Доходы без учета безвозмездных поступлений;
- x3= Доходы без учета безвозмездных поступлений /Общий объем доходов;
- x4=Дефицит бюджета/ Доходы без учета безвозмездных поступлений;
- x5=Расходы на обслуживание долга/объем доходов без учета безвозмездных поступлений;
- x6=Общий государственный долг/валовый региональный продукт;
- x7=Расходы на общий государственный долг/Расходы бюджета;
- x8=Заемные средства/Общий объем доходов бюджета;
- x9=Индекс промышленного производства.

Стоит отметить, что, данный список факторов не является окончательным. В ходе работы планируется упростить модель, сократив количество показателей с помощью факторного анализа или метода главных компонент, иначе говоря, исключить показатели, коррелирующие между собой. Так же, важным фактом является то, что все показатели представляют собой безразмерные величины, что существенно упростит оценку и анализ построенной модели.

Таким образом, достоинством предполагаемой регрессионной модели уже на текущем этапе работы является ее доступность и простота в интерпретации.

Исходя из того, что по состоянию на 1 января 2014 года кредитные рейтинги присвоены шестидесяти субъектам и муниципалитетам РФ, то именно их показатели и послужат основой для построения регрессионной модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Истомин, Н. А. Модели и алгоритмы поддержки принятия решений при управлении региональным и муниципальным долгом на основе анализа рисков: дис. … к.т.н. спец. 05.13.10, 2011, 147 с.

2. Малиновский, В. Рейтинги российских регионов [Электронный ресурс] – 2005. Режим доступа - http://www.rcb.ru/data/articles_pdf_hidden_75261/2005/25/032-40_malinovsky.pdf

3. Орешкин, М. Мера риска дефолта / М. Орешкин, В. Байбеков // Рынок ценных бумаг – 2007. – № 17. – С. 60–20.

4. Помазанов, М. В. Модель банкротств государственных субъектов РФ по финансовым и экономическим показателям / М. В. Помазанов, Т. В. Петрук // Управление финансовыми рисками. – 2006. – № 1. – С. 32–43.

ВЫЯВЛЕНИЕ ИНСАЙДЕРСКИХ СДЕЛОК ПРИ ВНУТРИДНЕВНОЙ ТОРГОВЛЕ ЗОЛОТОМ, СЕРЕБРОМ И ИХ ФЬЮЧЕРСАМИ

Л.А. Глик
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. О.Л. Крицкий
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ludmilaglik@mail.ru

DETECTION OF INSIDER TRANSACTIONS IN INTRADAY GOLD, SILVER AND THEIR FUTURES TRADING

L.A. Glik
Scientific Supervisor: PhD in Physics and Mathematics, Dr. Prof. O.L. Kritski
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050
E-mail: ludmilaglik@mail.ru

This article deals with the mathematical model of detecting insider transaction in intraday gold, silver and their futures trading. In the paper we present arguments about the impact of insider trading in the period before and immediately after the announcement of important macroeconomic events. Also, here is determined the effectiveness of this methodology in the analysis of high frequency data.

Анализ инсайдерской торговли очень важен, при этом выявление информированных трейдеров (инсайдеров), является актуальной и сложной задачей. Незаконно используя инсайдерскую информацию, трейдеры имеют преимущество над другими участниками рынка, в результате чего, своевременно приобретая и продавая ценные бумаги, валюту или товары, они получают высокую прибыль. Выявление таких сделок очень важно для поддержания справедливой и честной торговли на рынке.

Рассмотрим математическую модель выявления инсайдерской торговли.

Предположим, что множество всех игроков на фондовом рынке, торгующих базовым активом и фьючерсом на него, разделено на информированных трейдеров и обычных «шумовых» частных инвесторов. Пусть макроэкономическое событие, влияющее на цену, становится общеизвестным в будущий момент времени T, в то время как информированному трейдеру данные о нем доступны уже в момент $t<T$. Тогда стоимость заключенных сделок с активами одного вида равна:

$$X_t = v_t + u_t, \quad (1)$$

где $u_t \sim N\left(0, \sigma_u^2\right)$ – добавка к цене, предлагаемая со стороны ничего не подозревающих инвесторов, v_t – цена, которой оперирует информированный трейдер. Пусть v_t подчиняется соотношению $v_t = \beta\theta_t$, где β – коэффициент пропорциональности, $\theta_t = \bar{\theta} + \rho\theta_{t-1} + z_t$ – цена пакета, продаваемого на рынке, $\bar{\theta}$ – средняя цена пакета, покупаемого (продаваемого) в единицу времени, $z_t \sim N\left(0, \sigma_z^2\right)$ – ценовой шум.

Пусть S_t – котировка базового актива в момент t. Тогда приращение цены можно записать в виде ARMA (1,1) модели [1]:

$$\Delta S_{t+1} = \gamma + \rho\Delta S_t + \delta\varepsilon_t + \varepsilon_{t+1}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_t \sim N(0,\sigma_\varepsilon^2)$ – шум, $\sigma_\varepsilon^2 = (\lambda^2\beta^2\sigma_z^2 + (1-\rho^2)\lambda^2\sigma_u^2)(1+\delta^2+2\rho\delta)^{-1}$, $\gamma = \lambda\beta(1-\rho)\dfrac{S_T - S_0}{T}$,

$$\delta = (1+\rho^2)(2\rho)^{-1} + \left[\lambda^2\beta^2\sigma_z^2 - \sqrt{(\lambda^2\sigma_u^2(1-\rho)^2 + \lambda^2\beta^2\sigma_z^2)(\lambda^2\sigma_u^2(1+\rho)^2 + \lambda^2\beta^2\sigma_z^2)}\right](2\rho\lambda^2\sigma_u^2)^{-1}.$$

Из условий устойчивости ARMA(1,1) сформулируем критерий выявления инсайдерских сделок [2]:

Критерий: коэффициенты, стоящие при составных частях AR(1) и MA(1) модели (2) (ρ и δ соответственно) должны иметь противоположные знаки и $|\rho| > \delta$.

Пусть $S_t, t = 0,1,..,T$, – имеющийся для анализа полный набор данных. Пусть $m<T$ – ширина временного окна. По котировкам $S_0, S_1, S_2, ..., S_m$ строятся первые оценки $\hat{\gamma}_1 = \left(\hat{\lambda}_1\beta(1-\hat{\rho}_1)\dfrac{S_m - S_0}{m}\right)$, $\hat{\rho}_1$ и $\hat{\delta}_1$ коэффициентов модели (2). Сдвигая каждый раз окно на единицу вправо, пока не достигнем момента *T*, по известным $S_s, S_{1+s}, ..., S_{m+s}$ строим оценки $\hat{\gamma}_s$, $\hat{\rho}_s$ и $\hat{\delta}_s$, $s = 0,1,..,(T-m)$. Отсюда можно получить решающий критерий [2].

Решающий критерий: при условии ненулевого движения цен $\hat{\gamma}_k \neq 0$, $k = 0,1,..,(T-m)$ и при выполнении неравенств $|\hat{\rho}_k| < 1$, будем считать инсайдерскую сделку обнаруженной, если выполняется одно из следующих неравенств:

а) $\sum_k \hat{\rho}_k \sum_k \hat{\delta}_k < 0$, $\sum_k \hat{\rho}_k < 0$, $\left|\sum_k \hat{\rho}_k\right| > \left|\sum_k \hat{\delta}_k\right|$; б) $\sum_k \hat{\rho}_k \sum_k \hat{\delta}_k < 0$, $\sum_k \hat{\rho}_k > 0$, $\left|\sum_k \hat{\rho}_k\right| < \left|\sum_k \hat{\delta}_k\right|$.

Пусть далее F_t – цена фьючерса на базовый актив ценой S_t. Так как они связаны известным соотношением [3]: $F_t = S_t \exp(r(T-t))$, где *r* – безрисковая процентная ставка, *T* – момент исполнения фьючерса, *t*–текущее время, то можно записать аналог формулы (2) для приращений ΔF_{t+1}. При этом справедливо следующее утверждение.

Пусть $A_t = [\gamma + (1+\rho-e^r-\rho e^{-r})S_0]\exp(r(T-t-1))$, $\tilde{\varepsilon}_t = \varepsilon_t \exp(r(T-t-1))$ – преобразованный нормальный шум, $C_t = (1+\rho-e^r-\rho e^{-r})\exp(r(T-t-1))$. Тогда

$$\Delta F_{t+1} = A_t + \rho e^{-2r}\Delta F_t + C_t\sum_{j=1}^{t}\Delta S_j + \delta\tilde{\varepsilon}_t + \tilde{\varepsilon}_{t+1}. \quad (3)$$

Таким образом, можно записать необходимый обобщенный критерий наличия информированных трейдеров при торговле фьючерсами и базовым активом на них.

Обобщенный критерий: 1) если $-1<\rho<0$, то $0<\delta<-\rho$; 2) если $1>\rho>0$, то $-1<\delta<-\rho$.

Проведем анализ тиковых розничных цен на золото и серебро. Эти цены, как известно, тесно связаны с притоком капитала в развивающиеся страны и влияют на их обменный валютный курс, инфляцию и уровень золотовалютных резервов. Также рассмотрим цены мартовских фьючерсов 2014 года GDH4 и SVH4 на золото и серебро соответственно. Возьмем тиковые котировки за период с 17 по 20 декабря 2013 г., ширина временного окна *m*=1ч. Результаты расчетов и проверки о наличии информированной торговли приведем в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Проверка гипотезы о наличии информированных трейдеров при торговлезолотом и серебром в отдельные дни

Дата	Золото		Серебро		Гипотеза о наличии инсайда
	$\hat{\rho}$	$\hat{\delta}$	$\hat{\rho}$	$\hat{\delta}$	
17.12.2013	-0,115	0,231	-0,055	0,138	не подтверждается
18.12.2013	-0,315	0,166	-0,298	0,061	подтверждается
19.12.2013	-0,077	0,289	-0,086	0,233	не подтверждается
20.12.2013	-0,087	0,244	-0,013	0,202	не подтверждается

Таблица 2. Проверка гипотезы о наличии информированных трейдеров при торговле фьючерсами GDH4 и SVH4 в отдельные дни

Дата	GDH4		SVH4		Гипотеза о наличии инсайда
	$\hat{\rho}$	$\hat{\delta}$	$\hat{\rho}$	$\hat{\delta}$	
17.12.2013	-0,999	-0,769	0,195	0,311	не подтверждается
18.12.2013	0,442	0,583	0,392	0,482	не подтверждается
19.12.2013	-0,999	-0,845	0,207	0,282	не подтверждается
20.12.2013	0,344	0,415	0,040	0,127	не подтверждается

По результатам сделанных расчетов, приведенным в табл. 1, гипотеза о наличии инсайдерской торговли подтвердилась для одного дня – 18.12.13, т.е. было влияние информированных трейдеров на ход торговли и золотом, и серебром в день объявления о постепенном сворачивании программы количественного смягчения (QE III). Это важное макроэкономическое событие, т.к. прекращение QE III напрямую влияет на снижение предложения свободной долларовой массы во всем мире и уменьшает цены на драгоценные металлы. При проверке цен фьючерсов гипотеза о наличии инсайда не подтвердилась ни для одного дня. Это возможно связано с тем, что цены на золото и серебро на срочном российском рынке предоставляются в долларах США, а для фьючерсов значения переводятся в рубли по рыночному курсу в каждый конкретный момент времени. При этом сворачивание QE III сказалось на странах БРИКС, в том числе и на России. Таким образом, появляются определенные риски, что инсайдерская сделка не будет обнаружена. Для более точного утверждения о наличии инсайда необходимо дополнительно обрабатывать цены в долларах США.

Работа выполнена по гранту Российского научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park Y.S., Lee J. Detecting insider trading: The theory and validation in Korea Exchange// Journal of Banking & Finance, 2010. – Т. 34. Выпуск 9. – С. 2110–2120.

2. Крицкий О.Л., Глик Л.А. Выявление инсайдерских сделок при высокочастотной торговле основными валютными парами на рынке FOREX// Финансовая аналитика: проблемы и решения, 2013. – № 16(154). – С. 39–45.

3. Alexander C., Barbosa A. Hedging index exchange traded funds// Journal of Banking & Finance, 2008. – Т. 32. Выпуск 2. – С. 326–337.

MATHEMATICAL MODELLING OF HEAT AND MASS TRANSFER AT THE IGNITION OF A LIQUID CONDENSED SUBSTANCE BY A LOCAL SOURCE WITH LIMITED ENERGY CAPACITY

K.Yu. Vershinina, D.O. Glushkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizhak
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dmitriyog@tpu.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЗАЖИГАНИИ ЖИДКОГО КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА ЛОКАЛЬНЫМ ИСТОЧНИКОМ ОГРАНИЧЕННОЙ ЭНЕРГОЕМКОСТИ

К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. П.А. Стрижак
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dmitriyog@tpu.ru

Выполнено численное исследование процессов тепломассопереноса при зажигании жидкого конденсированного вещества типичным погружающимся источником ограниченной энергоемкости – нагретой до высоких температур металлической частицей малых размеров. Исследования проведены при помощи математической модели, учитывающей группу взаимосвязанных физико-химических процессов (теплопроводность, диффузия, конвекция, радиационный теплообмен) с фазовыми переходами (испарение жидкости, кристаллизация материала частицы). Установлены предельные характеристики источника энергии, достаточные для воспламенения конденсированного вещества.

The processes of heat and mass transfer were studied in the system «liquid condensed substance – energy source – air». As a local heat source with limited energy capacity, we examined a high-temperature metallic (steel) particle of small sizes. Mathematical modeling of heat and mass transfer processes at the ignition of a liquid is made for a typical condensed substance (CS) with well-known thermophysical and thermochemical characteristics: kerosene.

It was assumed that a hot particle deposited slowly (at 0.5 m/s) on the surface of a liquid CS and immersed into it. Different conditions of immersion of the particle, involving the formation of a vapor gap between energy source and liquid during the ignition delay time were examined. It was taken into account that the liquid warms up as energy is supplied from a local heat source. The conditions of vapor formation were reached near the frontal and lateral surfaces of the particle. In these areas the evaporation process of liquid begins. As a consequence, there emerges a vapor gap between the immersed source and the liquid. The vapor is injected into the oxidant (air) and mixed with it due to diffusion and convection. There arises a vapor-gas mixture. It includes initial component (oxidant) and vapors of water and combustible, involved in a chemical reaction. When terminal conditions were reached (for the concentration of combustible and for the temperature of vapor-gas mixture) the process of oxidation accelerates and becomes irreversible, thereby causing ignition.

In our numerical modeling, we used two ignition criteria, considering in the most complete manner the macroscopic features of heat and mass transfer processes:

1. The heat emerging due to the chemical reaction of oxidation of combustible vapors in the air is greater than the heat transferred from the energy source to the liquid CS and vapor-gas mixture.

2. The temperature of the mixture of the CS vapors and the oxidant is higher than the initial temperature of the heat source.

Mathematical modeling of heat and mass transfer processes at liquid CS ignition reduces to the solution of a set of non-linear non-stationary differential equations with partial derivatives (analog [1, 2]): the continuity equation, the equation of motion, the energy equation, the diffusion equation, the balance equation, the heat transfer equation.

The set of equations was solved by the method of finite differences. Besides, we solve difference analogues of the differential equations by the locally one-dimensional method. The equations of elliptic type (continuity and motion) were solved by using the method of alternating directions. In order to solve one-dimensional difference equations, we used the sweep method with an implicit four-point scheme. Non-linear equations were solved by the iteration method. In order to increase the accuracy of solutions of the set of differential equations we select no less that 400 knots of the difference net for each of the coordinates (near the borders of phase transition the difference net is made denser) and use time step 10^{-6} s.

The reliability of the obtained results has been verified by the comparison with the experimental data. Testing of numerical methods and elements of algorithm for differential equations system decision with corresponding initial and boundary conditions is carried out on the example of nonlinear processes of heat conductivity and chemical kinetics. Besides check of the energy conservation law in the solution field was carried out. The error of the energy conservation law at change of initial temperature and the rates of a hot particle did not exceed 2.5%.

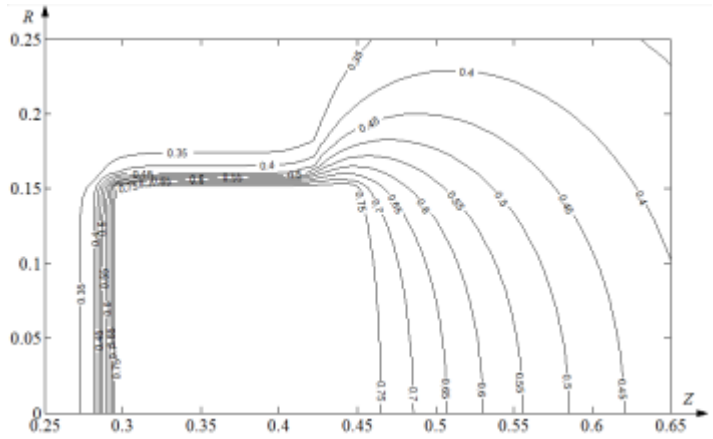


Fig. 1. Isotherms (Θ) of the system «liquid CS – metallic particle – air» at the complete immersion of the particle (τ=3, Θ_p=0.85, R_p=0.15, Z_p=0.15)

As a result of numerical research in the system «liquid CS – metallic particle – air» we get isotherms (Fig. 1) and dependences of the ignition delay time on local energy source parameters (Fig. 2).

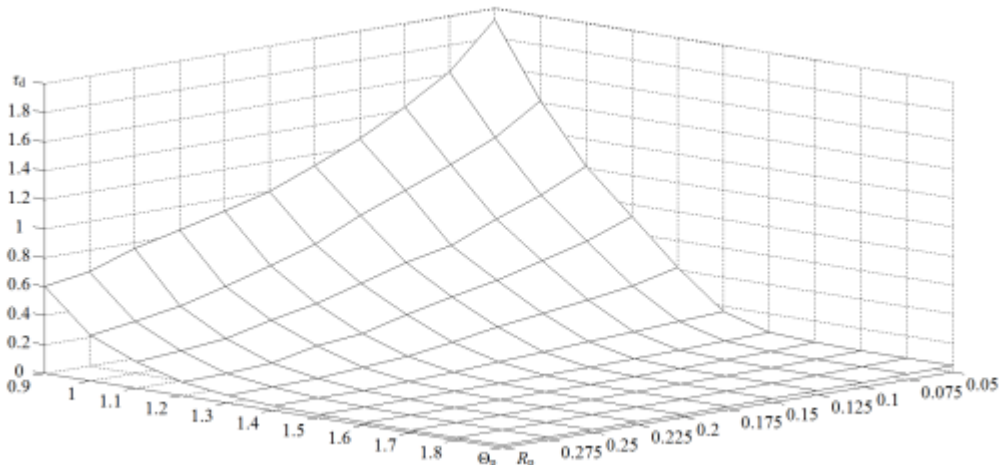


Fig. 2. The dependence of the ignition time delay τ_d on Θ_p and R_p

Fig. 2 shows the surface $\tau_d=\tau(R_p, \Theta_p)$ that symbolically separates the regions of inflammation (below the

surface) and non-inflammation (above the surface).

We indicate the terminal values of the basic parameters (temperature, sizes) of a hot particle that permit inflammation. Thus, for instance, it has been discovered that in the system under consideration the temperature Θ_p=0.9 (at R_p=0.15 and Z_p=0.15) is the low boundary of the range of temperatures of a particle that permit the inflammation of a liquid CS. We have also established, both experimentally and numerically, a similar boundary for the range of the particle's sizes at a fixed temperature. Thus, for instance, at Θ_p=1 ignition occurs only at $R_p \geq 0.05$ and $Z_p \geq 0.15$. The previous study determined the configurations of energy sources for which the durations of delay are minimal (particles shaped as a parallelepiped), and for which the processes of ignition are characterized by the maximal sluggishness (particles shaped as spheres and hemispheres). The statement of the problem of heat and mass transfer with particles shaped as cylindrical disks is specified by average values of the integral characteristics of ignition in comparison with particles shaped as a parallelepiped or a sphere. Consequently, in the model under consideration the dependencies of τ_d on Θ_p and R_p (Fig. 2) characterize the upper and lower estimations of the ignition time delay for systems of particles shaped as a parallelepiped and a sphere, respectively.

This work was supported by the Grant of the President of the Russian Federation (MK-2391.2014.8).

REFERENCES

1. Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Heat and mass transfer at the ignition of a liquid substance by a single «hot» particle // Journal of Engineering Thermophysics. – 2008. – V. 17. – №. 3 – P. 244–252.

2. Glushkov D.O., Strizhak P.A. Transient Heat and Mass Transfer of Liquid Droplet Ignition at the Spreading over the Heated Substrate // Advances in Mechanical Engineering. – 2014. – V. 2014. – Article ID 269321, 9 pages. doi:10.1155/2014/269321.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЕРДЦА ИСПОЛЬЗУЯ ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФ НА НАНОСЕНСОРАХ

М.Г. Григорьев, Н.В. Турушев

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Д. К. Авдеева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Mishatpu@mail.ru

COMPUTER SIMULATION CARDIAC ELECTRICAL ACTIVITY USING AN ELECTROCARDIOGRAPH ON NANOSENSORS

M.G. Grigor'yev, N.V. Turushev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. D. K. Avdeeva

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,

E-mail: Mishatpu@mail.ru

This article describes the issues related to cardiovascular disease. A method is proposed to address this issue. We consider a Aliyev - Ponfilov model. The algorithm of hardware-software complex. Presents the conclusions.

По данным всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) от болезней сердца и сосудов каждый год в мире погибают более 17 миллионов человек. Более того, согласно прогнозу ВОЗ к 2030 году умрет ещё около 23,6 миллионов человек. В России, в 2012 году от сердечно–сосудистых заболеваний (ССЗ) погибли 1 млн. 232 тыс. 182 человека [1].

Основным наиболее распространенным в медицинских учреждениях различного уровня является электрокардиографический (ЭКГ) метод исследования состояния сердечно-сосудистой системы человека. ЭКГ метод является методом функциональной диагностики с количественной оценкой результатов исследования. Впервые кардиографические исследования были проведены в конце 19-го века шотландским ученым Александром Мьюхэдом [2]. Тело представляет собой объемный проводник. Активная работа сердца приводит к генерации электромагнитного поля, которое может быть измерено на поверхности тела. Это поле в ходе возбуждения сердца постоянно меняется и характеристики этого поля в каждый момент времени зависят от того, в каком направлении движется по сердцу волна возбуждения. Изучение этого поля позволяет судить о последовательности возбуждения предсердий и желудочков.

Актуальным для совершенствования диагностики сердечно-сосудистых заболеваний, в том числе и для ранней диагностики сердца взрослых, детей, младенцев и плода, является разработка нового поколения наносенсоров и компьютеризированной ЭКГ - аппаратуры высокого разрешения для применения в поликлиниках и в домашних условиях. Для решения данной задачи необходимо исследование численной модели распространения возбуждения в сердечной мышце. Возбуждение распространяется по сердечной ткани с определенной скоростью, различной для разных отделов сердца (рис. 1).

Зеленые надписи и стрелки указывают время прихода волны возбуждения в данную область сердца. Голубые врезки показывают форму профиля бегущей волны (т.н. «потенциала действия») в разных областях сердца, обусловленную различием свойств элементовозбудимой среды, которую формируют ткани сердца. Бежевая врезка — нормальное распространение бегущей волны возбуждения из пейсмейкерной зоны в центре (синусового узла) в сторону краев (по рабочему миокарду) в простейшей имитационной математической модели [3].

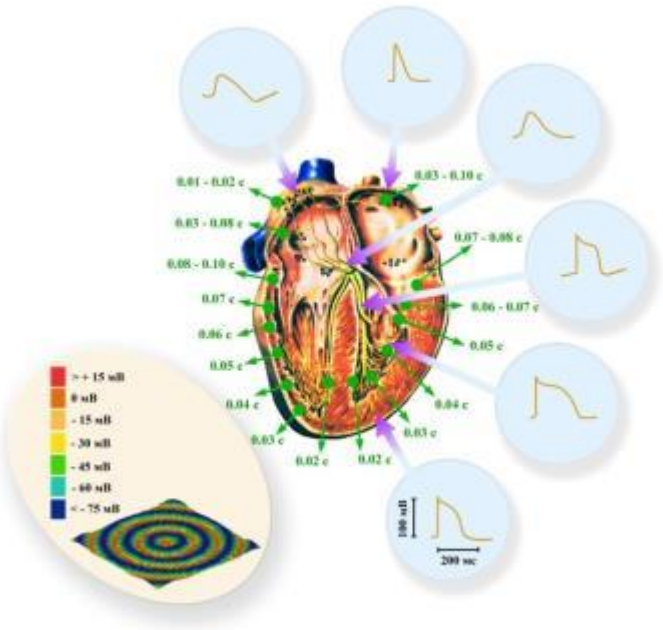


Рис. 1. Схема пространственно-временной организации нормальной работы сердца человека.

В результате формируется пространственно временная организация возбуждения сердца, обеспечивающая его функционирование. При моделировании процесса распространения возбуждения необходимо учитывать все особенности организации возбуждения в сердце.

Для моделирования распространения возбуждения предложена одна из простейших моделей возбудимых сред [4], двухкомпонентная модель Алиева-Панфилова. Модель реализована в виде уравнений типа «реакция – диффузия».

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -ku \cdot (u-a) \cdot (u-1) - uv + \Delta u,$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\left(\varepsilon_0 + \frac{\mu_1 v}{u+\mu_2}\right) \cdot (v + ku \cdot (u-a-1)),$$

где $u(x,y,t)$ – безразмерная функция, соответствующая трансмембранному потенциалу, и $v(x,y,t)$ – безразмерная функция, соответствующая медленному мембранному току восстановления. При этом связи между клетками сердечной мышцы описываются диффузионными членами уравнений, а динамика отдельной клетки – реакционными нелинейными членами уравнений. Проведя ряд экспериментов, были определены параметры модели, при которых система лучше всего соответствует свойствам сердечной мышцы: $k = 8.0,\ \varepsilon_0 = 0.01,\ \mu_1 = 0.2,\ \mu_2 = 0.3,\ a = 0.15$.

Для реализации моделирования процесса распространения возбуждения в сердце, в рамках концепции оценки состояния сердечно-сосудистой системы (ССС), на базе лаборатории № 63 института неразрушающего контроля предполагается разработка аппаратно – программного комплекса. Алгоритм работы АПК представлен на рис. 2.

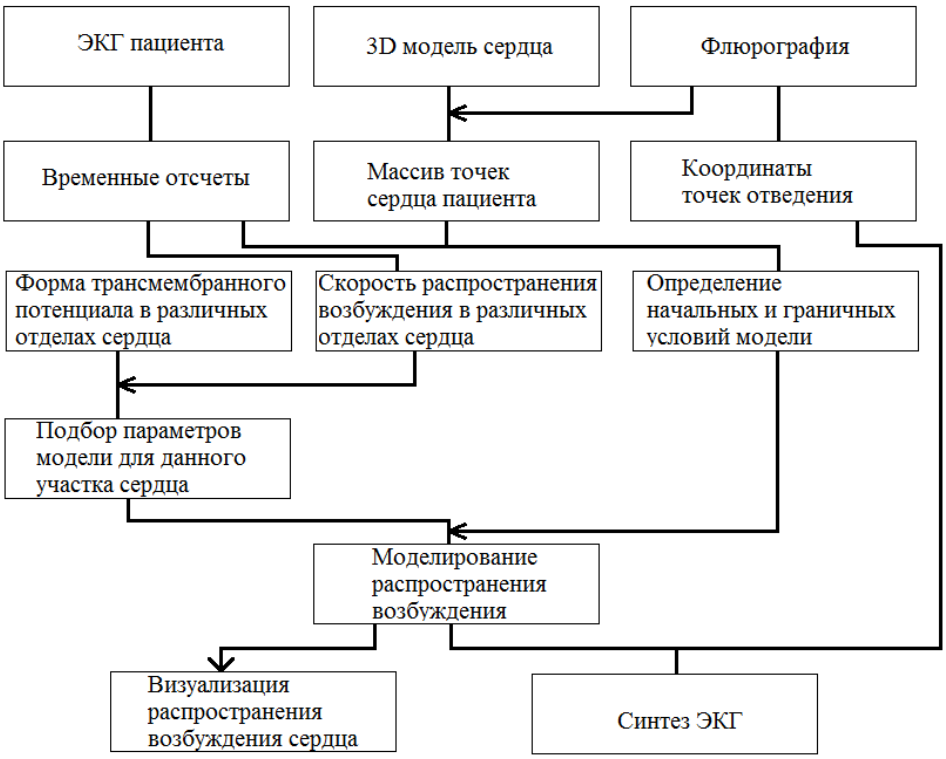


Рис. 2. Алгоритм моделирования процесса распространения возбуждения в сердце.

Согласно алгоритму сначала на основе анализа кардиографической информации осуществляется задание начальных и граничных условий модели, затем определяются параметры модели для различных анатомических отделов сердца, и моделируется распространение возбуждения. По результатам моделирования осуществляется визуализация распространения возбуждения на поверхности сердца пациента.

Использование модели электрической активности сердца позволяет определить «электрический портрет» сердца пациента в течении кардиоцикла, что дает возможность извлечения диагностических

признаков при анализе косвенных параметров, определяемых на основе моделирования электрических процессов в сердце и выходных данных с электрокардиографа на наносенсорах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сердечно – сосудистые заболевания. Информационный бюллетень N°317. // Сайт ВОЗ [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/ru/index.html. – 11.02.2014.
2. Alexander Muirhead // Wikipedia.com: [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Alexander_Muirhead. - 11.02.2014.
3. Сердце человека // Wikipedia.ru: [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Сердце_человека. – 18.02.2014.
4. Простейшие модели возбудимых сред // Mathematical Cell: [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://www.mathcell.ru/ru/obzors/obzor_Elkin2. – 27.02.2014.

АСИМПТОТИКА РЕШЕНИЙ НЕЛИНЕЙНЫХ БИСИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Абыт Уулу Гулчоро, Н.О. Омурзакова
Научный руководитель: доцент, к. ф.-м. н. Д.А. Турсунов
Ошский государственный университет, Кыргызстан, г.Ош, ул. Ленина, 331, 723500
E-mail: dosh2012@mail.ru

ASYMPTOTICS OF SOLUTIONS OF NONLINEAR BISINGULARLY PERTURBATIONS OF ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS

Abyt uulu Gulchoro, N.O. Omurzakova
Scientific Supervisor: Associated prof., PhD D.A. Tursunov
Osh state university , Kyrgyzstan, Osh, Lenin str., 331, 723500
E-mail: dosh2012@mail.ru

Investigations of the critical values of dynamical system parameters are interesting. Especially it should be noted critical values when the properties of stationary or quasi-stationary modes or bifurcation are changing. Bifurcation is cause of the violation of the condition of asymptotic stability. Limit transition appears in different systems and applied tasks such as laser physics, chemical kinetics, plastic deformation, biophysics, the modified Ziegler system, simulation of crown forest fires, safe combustion with maximum temperature etc. In this paper we used the stationary phase method. The asymptotic solution of singularly perturbed systems of nonlinear ordinary differential equations with turning points in the complex plane with the asymptotic stability condition was built with this method.

Рассмотрим нелинейную систему

$$\varepsilon x'(t,\varepsilon)=D(t)x(t,\varepsilon)+f(t)+\varepsilon^m \tilde{g}\ (t,x), \quad (1)$$

с начальным условием

$$x(t_0,\varepsilon)=x^0, \quad (2)$$

где $D(t)=\mathrm{diag}\{\lambda_1(t), \lambda_2(t)\}$, комплексно сопряженные собственные значения $\lambda_{1,2}(t)=\alpha(t)\pm\beta(t)$ удовлетворяют условиям

U₁. Пусть, $t=t_1+it_2$: $\alpha(t_1,0)<0$, при $-c\le t_1<0$; $\alpha(t_1,0)>0$, при $0<t_1\le T$; $\alpha(0,0)=0$, $\beta(0,0)\ne0$, $\alpha(t_0,0)<0$, где T – определяется из условия $u_1(T,0)=u_1(t_0,0)$, $u_1(t)=\int\lambda_1(t)\mathrm{d}t$.

U₂. Пусть $\mathrm{Re}(u_1(t_1^*,t_2^*)-u_1(t_0,0))=0$, т.е. граница области D является критической линией уровня (линией Стокса), где (t_1^*,t_2^*) – единственный простой корень собственного значения $\lambda_1(t)=\alpha(t)+i\beta(t)$, ($\lambda_1(t_1^*,t_2^*)\equiv0$) в области D. Область D является четырехугольником. $\tilde g(t,x)=\sum_{j=1}^{p} g_j(t)x^j$, $g_p(t)\ne0$, $\|g_j(t)\|<c$, $t\in D$, Функция $f(t)$, $g_j(t)\in\Phi(D)$, $m\in(0,+\infty)$, $x^0=\mathrm{colon}(x_1^0, x_2^0)$.

Докажем справедливость следующей теоремы.

Теорема. Пусть выполняются условия **U₁**, **U₂**, $f(t_1^*,t_2^*)\ne0$, $f(t_1^*,-t_2^*)\ne0$ и $m\ge(p+1)/2-q$ ($0\le q<1/2$). Тогда задача (1)-(2) имеет единственное решение и для решения справедлива асимптотическая оценка

$$\|x(t,\varepsilon)\|\le c\Omega_1(t,\varepsilon),$$

где $\Omega_1(t,\varepsilon)=\begin{cases}1, \text{ïðè} \quad t\in H_0\cap\tilde H_0,\\ \varepsilon^{-\gamma}, \text{ïðè} \quad t\in H_1\cup\tilde H_1, t_1\le T+(1-2\gamma)\varepsilon\ln\varepsilon,\\ \varepsilon^{-1/2}, \text{ïðè} \quad t\in H_2\cup\tilde H_2,\ 0\le\gamma<1/2.\end{cases}$

области H_0, H_1, H_2, $\tilde H_0$, $\tilde H_1$, $\tilde H_2$ определены в [1].

Доказательство. Пусть $x(t,\varepsilon)=y(t,\varepsilon)/\varepsilon$, тогда получим задачу:

$$\varepsilon y'(t,\varepsilon)=D(t)y(t,\varepsilon)+\varepsilon f(t)+\varepsilon^{m-p+1}g(t,y,\varepsilon), \tag{3}$$

$$y(t_0,\varepsilon)=\varepsilon x^0, \tag{4}$$

где $g(t,y,\varepsilon)=\sum_{j=1}^{p}\varepsilon^{p-j}g_j(t)y^j$, $y(t,\varepsilon)=\mathrm{colon}(y_1(t,\varepsilon), y_2(t,\varepsilon))$, $f(t)=\mathrm{colon}(f_1(t), f_2(t))$, $g(t,y,\varepsilon)=\mathrm{colon}(g_1(t,y,\varepsilon), g_2(t,y,\varepsilon))$.

Задача (1)-(2) эквивалентна системе интегральных уравнений

$$\begin{cases} y_1(t,\varepsilon)=\varepsilon x_1^0 e^{\frac{u_1(t)-u_1(t_0)}{\varepsilon}}+\int_{t_0}^{t} f_1(\tau)e^{\frac{u_1(t)-u_1(\tau)}{\varepsilon}}d\tau+\varepsilon^{m-p}\int_{t_0}^{t} g_1(\tau,y_1,y_2,\varepsilon)e^{\frac{u_1(t)-u_1(\tau)}{\varepsilon}}d\tau\\ y_2(t,\varepsilon)=\varepsilon x_2^0 e^{\frac{u_2(t)-u_2(t_0)}{\varepsilon}}+\int_{t_0}^{t} f_2(\tau)e^{\frac{u_2(t)-u_2(\tau)}{\varepsilon}}d\tau+\varepsilon^{m-p}\int_{t_0}^{t} g_2(\tau,y_1,y_2,\varepsilon)e^{\frac{u_2(t)-u_2(\tau)}{\varepsilon}}d\tau \end{cases} \tag{5}$$

где $u_j(t)=\int\lambda_j(t)\mathrm{d}t$, $j=1,2$.

Систему интегральных уравнений (5) будем решать методом последовательных приближений:

$$\begin{cases} y_{1,j}(t,\varepsilon)=\varepsilon x_1^0 e^{\frac{u_1(t)-u_1(t_0)}{\varepsilon}}+\int_{t_0}^{t} f_1(\tau)e^{\frac{u_1(t)-u_1(\tau)}{\varepsilon}}d\tau+\varepsilon^{m-p}\int_{t_0}^{t} g_1(\tau,y_{1,j-1},y_{2,j-1},\varepsilon)e^{\frac{u_1(t)-u_1(\tau)}{\varepsilon}}d\tau,\\ y_{2,j}(t,\varepsilon)=\varepsilon x_2^0 e^{\frac{u_2(t)-u_2(t_0)}{\varepsilon}}+\int_{t_0}^{t} f_2(\tau)e^{\frac{u_2(t)-u_2(\tau)}{\varepsilon}}d\tau+\varepsilon^{m-p}\int_{t_0}^{t} g_2(\tau,y_{1,j-1},y_{2,j-1},\varepsilon)e^{\frac{u_2(t)-u_2(\tau)}{\varepsilon}}d\tau. \end{cases}$$

Пусть $y_{1,0}=0$, $y_{2,0}=0$, тогда остальные последовательные приближения определим рекуррентно следующим

образом:

$$\begin{cases} y_{1,j}(t,\varepsilon) = y_{1,1}(t,\varepsilon) + \varepsilon^{m-p}\int\limits_{t_0}^{t} g_1(\tau, y_{1,j-1}, y_{2,j-1}, \varepsilon) e^{\frac{u_1(t)-u_1(\tau)}{\varepsilon}} d\tau, \\ y_{2,j}(t,\varepsilon) = y_{2,1}(t,\varepsilon) + \varepsilon^{m-p}\int\limits_{t_0}^{t} g_2(\tau, y_{1,j-1}, y_{2,j-1}, \varepsilon) e^{\frac{u_2(t)-u_2(\tau)}{\varepsilon}} d\tau, \ j = 2,3,... \end{cases}$$

где $y_{1,1}(t,\varepsilon) = \varepsilon x_1^0 e^{\frac{u_1(t)-u_1(t_0)}{\varepsilon}} + \int\limits_{t_0}^{t} f_1(\tau) e^{\frac{u_1(t)-u_1(\tau)}{\varepsilon}} d\tau$, $y_{2,1}(t,\varepsilon) = \varepsilon x_2^0 e^{\frac{u_2(t)-u_2(t_0)}{\varepsilon}} + \int\limits_{t_0}^{t} f_2(\tau) e^{\frac{u_2(t)-u_2(\tau)}{\varepsilon}} d\tau$.

Учитывая теорему 1.4.1 и 1.4.2 работы [1] для первого приближения получим оценки:

$$|y_{1,1}(t,\varepsilon)| \le c\Omega_{143}(t,\varepsilon), \ |y_{2,1}(t,\varepsilon)| \le c\tilde{\Omega}_{143}(t,\varepsilon),$$

где $\Omega_{143}(t,\varepsilon) = \begin{cases} \varepsilon, \ \text{ïðè} \ \ t \in H_0, \\ \varepsilon^{1-\gamma}, \ \text{ïðè} \ \ t \in H_1, \\ \sqrt{\varepsilon}, \ \text{ïðè} \ \ t \in H_2, 0 \le \gamma < 1/2. \end{cases}$ $\tilde{\Omega}_{143}(t,\varepsilon) = \begin{cases} \varepsilon, \ \text{ïðè} \ \ t \in \tilde{H}_0, \\ \varepsilon^{1-\gamma}, \ \text{ïðè} \ \ t \in \tilde{H}_1, \\ \sqrt{\varepsilon}, \ \text{ïðè} \ \ t \in \tilde{H}_2, 0 \le \gamma < 1/2. \end{cases}$

Для второго приближения имеем:

$$\begin{cases} y_{1,2}(t,\varepsilon) = y_{1,1}(t,\varepsilon) + \varepsilon^{m-p}\int\limits_{t_0}^{t} g_1(\tau, y_{1,1}, y_{2,1}, \varepsilon) e^{\frac{u_1(t)-u_1(\tau)}{\varepsilon}} d\tau, \\ y_{2,2}(t,\varepsilon) = y_{2,1}(t,\varepsilon) + \varepsilon^{m-p}\int\limits_{t_0}^{t} g_2(\tau, y_{1,1}, y_{2,1}, \varepsilon) e^{\frac{u_2(t)-u_2(\tau)}{\varepsilon}} d\tau. \end{cases}$$

Учитывая теорему 1.1.1 [1], и оценки для первого приближения имеем:

$$|y_{1,2}(t,\varepsilon)| \le |y_{1,1}(t,\varepsilon)| + \varepsilon^{m-p} O(\varepsilon^{p/2+1/2}) = O(\varepsilon^{1/2}) + O(\varepsilon^{m-p/2+1/2}),$$
$$|y_{2,2}(t,\varepsilon)| \le |y_{2,1}(t,\varepsilon)| + \varepsilon^{m-p} O(\varepsilon^{p/2+1/2}) = O(\varepsilon^{1/2}) + O(\varepsilon^{m-p/2+1/2}),$$

Так как $m=(p+1)/2-q$ где $0 \le q < 1/2$, то $O(\varepsilon^{(p+1)/2-q-p/2+1/2}) = O(\varepsilon^{1-q})$. Поэтому

$$|y_{1,2}(t,\varepsilon)| = O(\varepsilon^{1/2}) + O(\varepsilon^{1-q}) = O(\varepsilon^{1/2}), \ |y_{2,2}(t,\varepsilon)| = O(\varepsilon^{1/2}) + O(\varepsilon^{1-q}) = O(\varepsilon^{1/2}),$$

т.е. $|y_{1,2}(t,\varepsilon)| \le |y_{1,1}(t,\varepsilon)|$, $|y_{2,2}(t,\varepsilon)| \le |y_{2,1}(t,\varepsilon)|$.

Для n-го приближения справедлива оценка

$$|y_{1,n}(t,\varepsilon)| \le |y_{1,1}(t,\varepsilon)|, \ |y_{2,n}(t,\varepsilon)| \le |y_{2,1}(t,\varepsilon)|. \qquad (6)$$

Это утверждение можно доказать методом математической индукции.

Рассмотрим ряд $|y_{j,n}(t,\varepsilon)| = |y_{j,1}(t,\varepsilon)| + (|y_{j,2}(t,\varepsilon)| - |y_{j,1}(t,\varepsilon)|) + \ldots + (|y_{j,n}(t,\varepsilon)| - |y_{j,n-1}(t,\varepsilon)|)$, $j=1,2$.

Так как $|y_{j,1}(t,\varepsilon)| \le c\delta(t,\varepsilon) < 1$, $|y_{j,2}(t,\varepsilon)| - |y_{j,1}(t,\varepsilon)| \le (c\delta(t,\varepsilon))^2 < 1$, ... $(|y_{j,n}(t,\varepsilon)| - |y_{j,n-1}(t,\varepsilon)|) \le (c\delta(t,\varepsilon))^n < 1$,

то в рассматриваемой области последовательности {yj,n(t,ε)} является сходящимся и имеют пределы y1(t,ε) и y2(t,ε) соответственно: $|yj,n(t,\varepsilon)| \le c\delta(t,\varepsilon)(1-(c\delta(t,\varepsilon))n+1)/(1-c\delta(t,\varepsilon))$, j=1,2

при $n \to \infty$ получим $|yj(t,\varepsilon)| \le c\delta(t,\varepsilon)$, j=1,2.

И наконец учитывая, что $x(t,\varepsilon) = y(t,\varepsilon)/\varepsilon$, имеем: $\|x(t,\varepsilon)\| \le c\Omega_1(t,\varepsilon)$.

Вывод. Применяя методы стационарной фазы и перевала получены главные члены асимптотического разложения решений бисингулярно возмущенных обыкновенных дифференциальных уравнений. Доказана, что асимптотическое поведение рассматриваемой задачи существенно зависит от неоднородной части f(t) и от кратности седловой точки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турсунов Д.А. Асимптотика решения бисингулярно возмущенных обыкновенных и эллиптических дифференциальных уравнений. – Ош: Билим, 2013. – 150 с.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА УПРАВЛЕНИЯ И РИСКА ПОРТФЕЛЯ ПАЕВЫХ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ФОНДОВ

В.Ю. Гурьянова
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. О.Л. Крицкий
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Valensa.91@yandex.ru

STATISTICAL ESTIMATION OF QUALITY CONTROL AND RISK OF PORTFOLIO OF MUTUAL FUNDS

V.J. Guryanova
Scientific Supervisor: As. Prof., PhD O.L. Kritski
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Valensa.91@yandex.ru

Mutual funds are the most convenient and affordable investment product for a private investor. In this article two portfolios of mutual funds of foreign and Russian securities are formed using the Markowitz's theory. According to the methodology CAPM for the selected portfolio analytical coefficients alpha and beta are calculated. The measure of risk Value-at-Risk for portfolio is calculated by historical simulation method.

Паевые инвестиционные фонды (ПИФ) - наиболее удобный и доступный инвестиционный продукт для частного инвестора, желающего разместить часть своих накоплений в диверсифицированный портфель инструментов фондового рынка. При этом инвестор имеет возможность выбрать фонд в наибольшей степени соответствующий его собственному отношению к риску и стоящим перед ним финансовым задачам. Более того, при желании инвестор может составить портфель из паев нескольких ПИФов, тем самым самостоятельно регулируя распределение своего капитала между различными классами активов или секторами экономики.

Паевой инвестиционный фонд является видом инвестиционного инструмента, который работает следующим образом: разные инвесторы, приобретая паи, вкладывают свои средства, которые аккумулируются в едином фонде под управлением профессиональных менеджеров управляющей компании, с целью получения прибыли. По операционной структуре фонды бывают открытые, закрытые и интервальные.

Сегодня управляющие компании предлагают в виде ПИФов множество самых разных инвестиционных идей – от игры на акциях и облигациях крупнейших российских компаний до инвестиций в иностранные биржевые индексы и ценные бумаги.

Для составления портфелей из паевых инвестиционных фондов были рассмотрены 16 открытых

ПИФов наиболее известных российских управляющих компаний (УК): УК «Открытие», УК «Сбербанк Управление Активами», УК «ВТБ Капитал Управление Активами», УК «УРАЛСИБ», УК «Альфа-Капитал», УК «Райффайзен Капитал». Портфели формировались согласно теории Марковица (подход, основанный на анализе ожидаемых средних значений и вариаций случайных величин).

Разработанная Гарри Марковицем методика формирования инвестиционного портфеля, направленная на оптимальный выбор активов, исходя из требуемого соотношения доходность/риск, составляет основу современной портфельной теории. Показателем доходности в теории Марковица является математическое ожидание, а мера риска рассчитывается через стандартное отклонение. Задачу поиска оптимального портфеля можно рассматривать как получение максимальной доходности при заданном уровне риска [1]: $x = (x_1, x_2, ..., x_n)$ - вектор активов, входящих в портфель, $r(t) = \frac{P(t+1) - P(t)}{P(t)}$ - доходность в момент *t*, $P(t)$ - цена актива (стоимость пая) в момент *t*, μ_π - ожидаемая доходность портфеля, σ_π - риск портфеля (волатильность), σ_z - заданный уровень риска, $\sigma_{i,j} = \mathrm{cov}(r_i(t), r_j(t))$ - ковариация двух активов;

$$\mu_\pi = \sum_{i=1}^{n} \mu_i x_i \to \max_x$$

$$\begin{cases} \sigma_\pi^2 \le \sigma_z^2, \sum_{i=1}^{n} x_i = 1, \\ \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sigma_{ij} x_i x_j \le \sigma_z^2. \end{cases}$$

Используя данные о стоимости пая с 01.08.2013 по 01.10.2013, на 01.10.2013 были сформированы два портфеля паевых инвестиционных фондов. Первый портфель состоит из ПИФов, инвестирующих преимущественно в американские и европейские ценные бумаги: ОПИФ акций «ВТБ – Фонд Глобальных дивидендов», ОПИФ акций «Сбербанк – Телекоммуникации и Технологии», ОПИФ акций «Сбербанк – Глобальный интернет», ОПИФ фондов «УРАЛСИБ Акционерные рынки развитых стран» с соответствующими долями 23%, 42%, 17%, 18%. Второй портфель состоит из ПИФов инвестирующих преимущественно в российские ценные бумаги и стран БРИК: ОПИФ акций «Сбербанк – Агросектор», ОПИФ фондов «Сбербанк – Развивающиеся рынки», ОПИФ акций «Райффайзен – БРИК», ОПИФ фондов «Открытие – Развивающиеся рынки» с соответствующими долями 27%, 11%, 54%, 8%. Для двух портфелей были рассчитаны доходности на 01.10.2013 и на 09.01.2014. Доходности первого портфеля оказались больше по сравнению с доходностями другого портфеля, поэтому было принято решение рассматривать только первый портфель паевых инвестиционных фондов, инвестирующий в американские и европейские ценные бумаги.

В середине 60-х гг. У. Шарпом и Дж. Линтерном была разработана модель, которая описывает взаимосвязь между риском и ожидаемой доходностью активов, получившая название Модель оценки стоимости финансовых активов (Capital Asset Pricing Model - CAPM). Классическое уравнение модели имеет следующий вид [2]:

$$E(r_i) = r_f + \beta_i (E(r_m) - r_f),$$

где $E(r_i)$ - ожидаемая доходность актива x_i, $E(r_m)$ - ожидаемая доходность рыночного портфеля (в качестве доходности рыночного портфеля на практике часто используется значение финансовых индексов), r_f - доходность безрискового актива, $\beta_i = \frac{\mathrm{cov}(r_i, r_m)}{\sigma^2(r_m)}$ - коэффициент бета.

Бета-коэффициент отражает чувствительность доходности актива к изменениям рынка в целом. Классическое представление о коэффициенте бета сводится к тому, что он характеризует волатильность инвестиционного инструмента относительно волатильности рынка (индекса). При этом под волатильностью инструмента подразумевается его риск для инвестора.

Коэффициент альфа – это разница между реальной доходностью портфеля за период, и доходностью, которую он должен был показать с учётом степени роста или падения рынка (движения рынка отображается индексами) и коэффициента бета этого портфеля:

$$\alpha_\pi = \overline{r_\pi} - \beta_\pi \overline{r_I}, \text{ где } \beta_\pi = \frac{\mathrm{cov}(r_\pi, r_I)}{\sigma^2(r_I)}$$

$\overline{r_\pi}$ - средняя доходность портфеля, $\overline{r_I}$ - средняя доходность индекса (индексом был выбран фондовый индекс *MSCI World*, отражающий ситуацию на всемирном рынке).

Коэффициент альфа отражает мастерство управляющего портфелем, т.е. показывает, какую часть дохода принесло мастерство управляющего, а не рост рынка.

Согласно методологии CAPM для выбранного портфеля рассчитаны аналитические коэффициенты альфа и бета за период с 01.10.2013 по 09.01.2014. На 09.01.2014 значения коэффициентом получились следующими: β_π = 1,0196 и α_π = 0,0242. Кроме того, сформулированы и проверены статистические гипотезы о равенстве коэффициентов альфа и бета нулю. Гипотеза о равенстве коэффициента альфа нулю отвергнута в 6% случаев для данного портфеля. Гипотеза о равенстве коэффициента бета нулю отвергнута во всех случаях. Это свидетельствует о том, что портфель, составленный из ПИФов, инвестирующих преимущественно в американские и европейские ценные бумаги достаточно эффективно управляется, поэтому было принято решение, что данный портфель не нужно переформировывать.

Наиболее эффективным инструментом измерения финансовых рисков является методология *Value-at-Risk* (*VaR*). Показатель *VaR* представляет собой максимально возможную величину потерь, которая не будет превышена в течение определенного периода времени с заданной степенью вероятности. Оценивание рисков некоторого портфеля стоимостью S_t, где $t \geq 0$ - время, производится с помощью вычисления коэффициента предельной величины риска *VaR* с уровнем доверия (1 - δ) [3]:

$$VaR_\delta(S_t) = \inf\left\{x \in \Re, P(S_t \leq x) \geq \delta\right\}.$$

Используя методологию *Value-at-Risk*, методом исторического моделирования для портфеля ПИФов была рассчитана предельная величина риска на период времени с 09.01.2014 по 27.02.2014.

Так как рассматривался портфель ПИФов с участием иностранных ценных бумаг, то стоит отметить тот факт, что дополнительную доходность портфелю приносит девальвация рубля (в первые месяцы 2014 года курс рубля резко упал по отношению к доллару и евро).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гитман Л. Дж., Джонк М. Д. Основы инвестирования. Пер. с англ. – М.: Дело, 1999. – 992 с.
2. Sharpe W. Capital Asset Prices: A Theory of Market Equilibrium under Conditions of Risk // Journal of Finance. – 1964. – №19. – P. 425–442.
3. Berry R. An over of Value-at-Risk: Part II – Historical Simulations VaR // JPMorgan Investment Analytics and Consulting. – 2008. – № 58. – P. 8–9.

MATHEMATICAL MODEL OF MOVEMENT OF GAUSES PRODUCTS OF EXPLOSION IN THE BLAST-HOLE

T.G. Darmaev, B.V. Khabituev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. J.G. Dambaev
Buryat State Univercity, Russia, Buryatia, Ulan - Ude, Smolin str., 24 a, 215718
E-mail: g.dambaev@rambler.ru

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА В СКВАЖИНЕ

Т.Г. Дармаев, Б.В. Хабитуев
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Дамбаев Ж.Г.
Бурятский государственный университет,
Россия, Республика Бурятия, г.Улан - Удэ, пр. Смолина, д. 24 «а», 215718
E-mail: g.dambaev@rambler.ru

В статье рассматриваются расчёт движения продуктов взрыва в скважине для обеспечения процесса разрушения горной породы между смежными зарядами. Описанные результаты расчетов подтверждаются модельным взрывом удлиненного цилиндрического заряда. Данные выводы использованы для описания гипотетической связи волн напряжений между зарядными полостями и тем самым определяется время процесса разрушения.

During elongated cylindrical charge explosion in the blast-hole fast-proceeding difficult gas dynamics processes occur which depend on type of a charge, initiation method, explosive transformation kinetics and the further expiration of explosion gaseous products in the atmosphere. Thus, it is necessary to provide dynamic impact of explosive loading on the rock for the crack formation process between the adjacent elongated charges.

Mathematical calculation of dynamic loads determination in a charging cavity is reduced to consideration of the corresponding gas dynamics problem about distribution of explosion gaseous products pressure and, on this basis, an explosion impulse along an internal surface of the blast-hole. Thus, it is necessary to consider two mechanical problems: 1) the problem of explosion gaseous products movement in a charging cavity, 2) the problem of the rock movement as a result of explosion. Movement is meant as large-scale media movement. For justification it is required to compare speeds of movement of various media: explosion gaseous products movement and large-scale movement of rock particles. It is necessary to consider joint movement of both media (explosion products media and a large-scale movement of rock) which determines the development of the main

crack between adjacent charges.

Division of process into phases is conventional and is made according to existence of boundary conditions in mechanical process of elongated charge explosion.

The theory description of gas dynamics processes in the blast-hole which is based on the assumption that the process caused by detonation wave distribution on charge length is one-dimensional non-stationary movement of gases. Legitimacy of such statement is based on the estimates which derived from the initial conditions: the cavity diameter is much less than its length; rock compressibility is much more than explosion products compressibility; speeds of gas dynamics indignations much more than a speed of sound in air. It is known that solid rocks have big acoustic rigidity and insignificant expansion of a camouflage cavity. In this case, alignment of explosion products parameters distributions on the section of the blast-hole occurs in a time comparable with the time of all length charge explosive movement. As a result, by process consideration "as a whole", i.e. on the scale of charging cavity length, time of pressure alignment on section can be neglected and we can consider as of this alignment is instant.

The main functions of gaseous products condition and movement depend on the spatial (axial) coordinate of *Z* and t time. Gas is considered as ideal. The condition of gas on length of the blast-hole is described by system of the equations of the gas dynamics which is based on the accounting of mechanics fundamental laws – preservations of weight, an impulse, energy, in a form corresponding to one-dimensional model of a non-stationary current. At a detonation of a charge there is a process of explosive transformation into gaseous products which occupy volume equal at an instant detonation to the section which is earlier occupied by a charge. We believe that gases enter work on generating of a quasistatic field of tension in the course of expansion of the explosive camera to the final sizes. The non-stationary expiration is caused by disintegration of an initial gap (the 1st sort) between these parameters of gaseous substances and parameters not indignant air.

Appearing gases flow is automodel, that is develops like itself uniformly in time, movement of the explosion products (EP) is accompanied by the emergence of a shock wave which is forming in the course of movement of gases on length of the charging camera. Values of parameters of mass speed, pressure and density at the front a shock wave are determined by formulas:

$$U_1 = \frac{2}{\kappa+1}\cdot U_S \cdot \left(1-\frac{1}{M^2}\right),$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{2\cdot\kappa}{\kappa+1}\cdot\left(M^2-\frac{\kappa-1}{2\cdot\kappa}\right)$$

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{(\kappa+1)\cdot M^2}{2+(\kappa-1)},$$

where U_S – the speed of the shock wave extending on not indignant gas; P_0, ρ_0 – respectively pressure and density of not indignant gas; κ – adiabatic curve indicator for gas; $M = \frac{U_S}{a_0}$ – Mach number, a_0 - sound speed in air.

The ratio defining Mach number for a shock wave, arisen at gap disintegration $\frac{P_m}{P_0}$, registers in a look:

$$\frac{P_m}{P_0} = \left(\frac{2 \cdot \kappa_0}{\kappa_0 + 1} \cdot M^2 - \frac{\kappa_0 - 1}{\kappa_0 + 1} \right) x$$

$$x \left(1 - \frac{\kappa_1 - 1}{\kappa_0 + 1} \cdot \left(1 - \frac{1}{M^2} \right) \cdot \frac{M \cdot a_0}{a_1} \right)^{-\frac{2 \cdot \kappa_1}{\kappa_1 - 1}}$$

where P_m is EP pressure after expansion to well section; local speed of a sound in EP; indicator of an adiabatic curve of EP [1].

The arisen flow on the charging camera length contains a shock wave, a contact surface and a depression wave. Further, with the expiration of products of explosion from the blast-hole mouth, process changes therefore the area of applicability of this decision is limited.

Let's consider on a practical example of production of a block stone with a blast-hole H depth = 3 m and length of a charge of equal 2/3 depths. Considering the linear speed of a detonating cord equal $6{,}5 \times 10^3$ m/s and the speed of movement of gaseous products in the m/s blast-hole $0{,}7 \times 10^3$ m/s that established pressure in average part of a column of the extended charge makes $2000 \bullet 10^{-6}$ s.

It is necessary to compare the received values of pressure with estimates of duration of explosion impact in average part of a column of a charge at distance between blast-holes of 0,5 m. The wave of tension covers this site approximately for 50 10^{-6} s, that is during 35-40 times it is less, than time of established pressure in the considered section of the blast-hole. In this case, it is possible to consider that in the field of the massif between charging cavities the quasistatic field of tension is established. It is also known that the speed of distribution of cracks in rocks make (0,2÷0,4) c_p speeds of a longitudinal wave. Therefore, for this case in rocky breeds crack formation process between adjacent charging cavities is carried out for 125×10^{-6} with, that is a crack formation process of rock happens in time significantly more, than time of action of a wave of tension and is much less, than time of action of established quasistatic pressure of products of explosion [2].

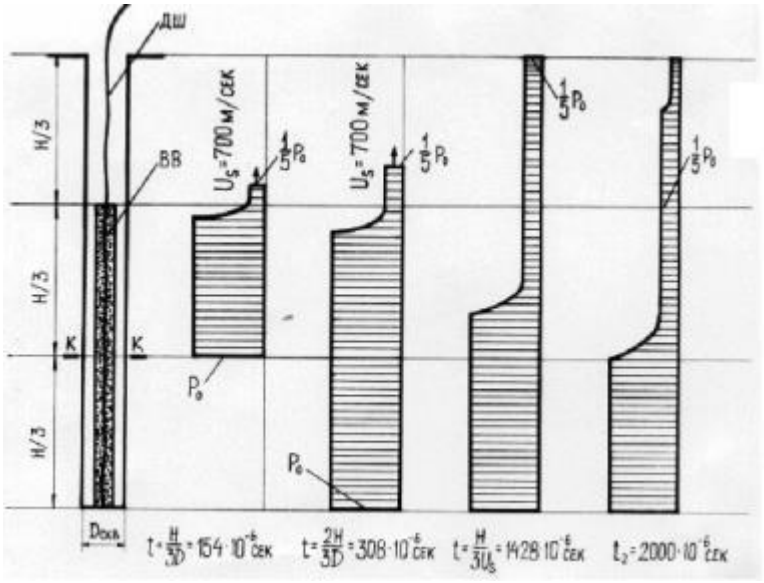


Fig. 1 Distribution of pressure of EP in the blast-hole

In fig. 1 it is shown epure distributions of pressure of EP on length of the blast-hole various timepoints. Thus, a numerical assessment of effect of quasistatic pressure, on the basis of the executed calculations also it is possible to claim that process of the directed destruction happens at the expense of quasistatic action of products of explosion.

For justification of numerical calculations and receiving more reliable picture model experiments on optically transparent models were made by a method of high-speed photographing. The record of process of the gases expiration and tension waves distribution and also development of crack formation process is presented on fig.2

with an interval 18ms. By results of an interferential picture development of the main crack in the planes of split and the remained gaseous products of explosion in the blast-hole is visible.

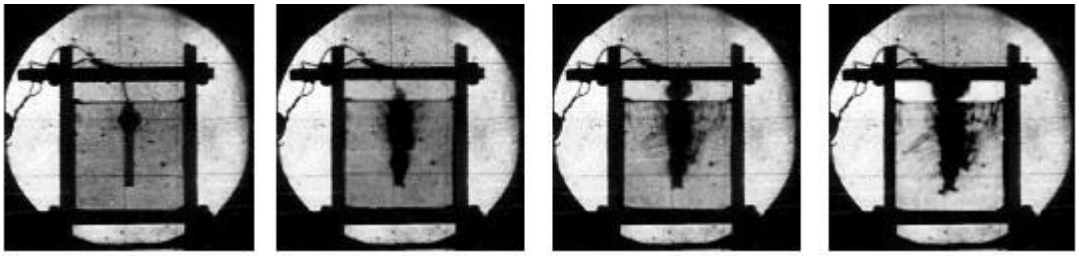


Fig 2. The record of explosion of the extended cylindrical charge

Models represented cubes, 100x100x100 in size in which center there were cylindrical cavities with a diameter of 7 mm and 75 mm in depth in which the charge with a diameter of 2 mm, 50 mm high and tetranitropentaerytrite weight of 1,4 g coaxially took place.

At interaction of tension waves there is a development of the main crack between the extended cylindrical cavities that leads to increase in growth rate of the main crack which size makes (0,3–0,4) c_p where c_p – the speed of a longitudinal wave in optical glass. At further movement of this plane there is a merge in the uniform plane of a crack formation process. On the basis of an evident picture of distribution of tension waves in the course of a crack formation process it is possible to present destruction of the firm environment as follows: in a vicinity of a charging cavity the stretching tension which exceed strength on stretching are formed and by that there is a start of radial cracks in the area of an arrangement of charges. Thus process can be considered as quasistatic in which the arrangement of tension defines development of a crack.

As a result of a crack formation process the step surface of split of model is formed of optical glass that testifies to germination of a crack of spasmodic character. It is explained by pulsing nature of movement of a crack at the expense of intermediate relaxation processes of tension its tops. The pulsation is caused by that the size of tension intensity in the crack top, necessary for further growth and is defined by time of feed of necessary level of intensity of tension.

For modeling of tension waves interaction process from adjacent charges smooth rigid plates were put to two lateral sides of model. It is visible from the record (Fig. 2) that the speed of charge detonation is 6000 m/s, and the speed of the gases expiration is 700–1000 m/s. Tension waves in model extended with a speed of a longitudinal wave of this environment. As a result of an interference of tension waves from rigid borders (symmetry axes) the directed radial cracks which determined model split on two equal parts were formed. Thus the average speed of development of the main crack made about 2000 m/s, and process of destruction of a sample happened for $25x10^{-6}$c. Therefore, it is possible to claim that the defining role in development of the main crack is played by interaction of tension waves though thus in a cavity of the charging camera gaseous products of explosion still continue to remain that testifies to quasistatic process of destruction.

REFERENCES

1. E.F. Zhigalko Dynamics of shock waves. Publishing house of St. Petersburg State University. – 1987.

2. Zh.G.Dambaev, V. N. Kowalewski. Mathematical model of movement of products of explosion in the blast-hole for ensuring process of the directed destruction of rocks. Messenger of the Buryat State University. – 2011. – № 9. – P. 249–252.

PARAMETER ESTIMATION OF ARARCH(2,2) MODEL BY SAMPLE OF FIXED SIZE

T.V. Dogadova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Vasiliev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: aurora1900@mail.ru

ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ARARCH(2,2) ПО ВЫБОРКЕ ФИКСИРОВАННОГО ОБЪЕМА

Т.В. Догадова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Васильев
Томский государственный университет, Россия, Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: aurora1900@mail.ru

В данной статье представлен метод оценивания параметров динамики двумерного процесса ARARCH(2,2) по выборке фиксированного объема. Этот метод дает возможность получить оценки параметров с гарантированной в среднеквадратическом смысле точностью.

Nowadays mathematical statistics is turned to development of data processing methods by dependent sample of finite size. However, in practice the observation time of a system is usually not only finite but fixed, so the majority of well-known estimation procedures do not work. To find estimators using a sample of fixed size the truncated sequential approach is provided. This method was developed in [1, 2] and others for parameter estimation problems in discrete-time models. In these papers, estimators of dynamic system parameters with known variance by fixed size samples were constructed. Another but very similar approach was proposed in [3].

In this paper we construct estimators of dynamic parameters of the ARARCH(2,2) model with known volatility coefficients by sample of fixed size. Similar problem for an unstable AR(1) model was solved in [4].

Main result

Consider two-dimensional autoregressive special type process ARARCH(2,2)

$$\begin{cases} x_1(n) = \lambda_1 x_1(n-1) + \lambda_2 x_2(n-1) + \sqrt{\sigma_{01}^2 + \sigma_{11}^2 x_1^2(n-1) + \sigma_{21}^2 x_2^2(n-1)} \cdot \xi_1(n), \\ x_2(n) = \lambda_2 x_1(n-1) - \lambda_1 x_2(n-1) + \sqrt{\sigma_{02}^2 + \sigma_{12}^2 x_1^2(n-1) + \sigma_{22}^2 x_2^2(n-1)} \cdot \xi_2(n), \end{cases} \quad (1)$$

where the parameter $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2)'$ to be estimated belongs to the whole plane R^2 and $\xi(n) = (\xi_1(n), \xi_2(n))'$ form a sequence of i.i.d. zero mean random vectors having density which is an even function, does not increase as module of argument grows and independent on $x(0) = (x_1(0), x_2(0))'$ with $E\xi(n) = 0$, $E\xi(n) \cdot \xi'(n) = I$, $E\|\xi(1)\|^8 < \infty$, as well as $Ex(0) = 0$ and $E\|x(0)\|^8 < \infty$. All the coefficients $\sigma_{ij}, i = 0,1,2; j = 1,2$ are supposed to be known and $\sigma_{01}^2 > 0, \sigma_{02>0}^2$. The main aim is to estimate with guaranteed accuracy the parameter $\theta = a'\lambda$, where the given vector *a* is such that $\|a\| = 1$.

To define the truncated sequential estimators we will use the following representation of (1)

$$x(n) = A(n-1)\lambda + B(n-1)\xi(n),$$

where

$$A(n)=\begin{pmatrix} x_1(n) & x_2(n) \\ -x_2(n) & x_1(n) \end{pmatrix}, \quad B(n)=\begin{pmatrix} \sqrt{\sigma_{01}^2+\sigma_{11}^2x_1^2(n)+\sigma_{21}^2x_2^2(n)} & 0 \\ 0 & \sqrt{\sigma_{02}^2+\sigma_{12}^2x_1^2(n)+\sigma_{22}^2x_2^2(n)} \end{pmatrix}.$$

Truncated sequential estimators of θ will be constructed on the basis of the weighted least squares estimator:

$$\hat{\theta}_N=\sum_{n=1}^{N}c(n)\mathbf{a}'A^{-1}(n-1)\mathbf{x}(n)\Big/\sum_{n=1}^{N}c(n),$$

where $A^{-1}(n)=\dfrac{1}{\|x(n)\|^2}\cdot A(n)$, $c(n)=\|x(n-1)\|^4\{a'A(n-1)\Sigma(n-1)A'(n-1)a\}^{-1}$ and

$$\Sigma(n):=B(n)\cdot B'(n)=\begin{pmatrix} \sigma_{01}^2+\sigma_{11}^2x_1^2(n)+\sigma_{21}^2x_2^2(n) & 0 \\ 0 & \sigma_{02}^2+\sigma_{12}^2x_1^2(n)+\sigma_{22}^2x_2^2(n) \end{pmatrix}.$$

Similar to general estimation procedure given in [5] the truncated sequential estimation plan of θ has form

$$\tilde{\theta}_{H,N}=\frac{1}{H}\sum_{n=1}^{\tau_{H,N}}\beta_n a'A^{-1}(n-1)x(n)\cdot\chi\left[\sum_{n=1}^{N}c(n)\ge H\right], \tag{2}$$

$$\tau_{H,N}=\begin{cases} \inf\left\{k\in[1,N]:\sum_{n=1}^{k}c(n)\ge H\right\}, & \sum_{n=1}^{N}c(n)\ge H, \\ N, & \sum_{n=1}^{k}c(n)<H, \end{cases}$$

where

$$\beta_n=\begin{cases} 1, n<\tau_{H,N}, & \\ 1, n=\tau_{H,N}, & \sum_{n=1}^{N}c(n)<H, \\ \alpha_H, n=\tau_{H,N}, & \sum_{n=1}^{N}c(n)\ge H. \end{cases}$$

According to Theorem 1 from [5] the estimator (2) has the following property:

$$E_\lambda\left(\tilde{\theta}_{H,N}-\theta\right)^2\le\frac{1}{H}+\theta^2\cdot P_\lambda\left(\sum_{n=1}^{N}c(n)<H\right). \tag{3}$$

Thus to obtain the known upper bound for the mean square error of $\tilde{\theta}_{H,N}$ we estimate the second summand in the right hand side of the last inequality. We will use the following equation

$$\|x(n)\|^2=\|\lambda\|^2\|x(n-1)\|^2+2x^T(n-1)AB(n-1)\xi(n)+\|B(n-1)\xi(n)\|^2,\ n\ge1 \tag{4}$$

with $A=\begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 \\ \lambda_2 & -\lambda_1 \end{pmatrix}$, which can be easily obtained from (1).

As $\Sigma(n)\le\left(\sigma_0^2+\sigma_1^2\|x(n)\|^2\right)\cdot I$, where $\sigma_0^2=\max\{\sigma_{01}^2,\sigma_{02}^2\}$ and $\sigma_1^2=\max\{\sigma_{11}^2,\sigma_{21}^2,\sigma_{12}^2,\sigma_{22}^2\}$ we can estimate

$$c(n)=\frac{\|x(n-1)\|^4}{a'A(n-1)\Sigma(n-1)A'(n-1)a}\ge\frac{\|x(n-1)\|^2}{\sigma_0^2+\sigma_1^2\|x(n-1)\|^2}.$$

Similar to [2] we have:

$$P_\lambda\left(\sum_{n=1}^{N} c(n) < H\right) \le P_\lambda\left(\sum_{n=1}^{N} \frac{\|x(n-1)\|^2}{\sigma_0^2 + \sigma_1^2\|x(n-1)\|^2} < H\right) \le P_\lambda\left(\sum_{n=1}^{N} \frac{\|B(n-1)\xi(n)\|^2}{\sigma_0^2 + \sigma_1^2\|B(n-1)\xi(n)\|^2} < H\right).$$

Define $\tilde{\sigma}_0^2 = \min\{\sigma_{01}^2, \sigma_{02}^2\}$. Then $\|B(n-1)\xi(n)\|^2 \ge \tilde{\sigma}_0^2 \cdot \|\xi(n)\|^2$ and as follows

$$P_\lambda\left(\sum_{n=1}^{N} c(n) < H\right) \le P_\lambda\left(\sum_{n=1}^{N} \frac{\tilde{\sigma}_0^2\|\xi(n)\|^2}{\sigma_0^2 + \tilde{\sigma}_0^2\sigma_1^2\|\xi(n)\|^2} < H\right)$$

$$\le P_\lambda\left(\left|\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\tilde{\sigma}_0^2\|\xi(n)\|^2}{\sigma_0^2 + \tilde{\sigma}_0^2\sigma_1^2\|\xi(n)\|^2} - m\right]\right| > mN - H\right) \le \frac{B_4 \cdot N^2}{(mN-H)^4},$$

where $m = E\dfrac{\tilde{\sigma}_0^2\|\xi(n)\|^2}{\sigma_0^2 + \tilde{\sigma}_0^2\sigma_1^2\|\xi(n)\|^2}$ and B_4 is a constant from the Burkholder inequality.

Suppose $H = H_N = m \cdot h \cdot N, h \in (0,1)$. Then

$$P_\lambda\left(\sum_{n=1}^{N} c(n) < H\right) \le \frac{C}{N^2},\ C = \frac{B_4}{m^4(1-h)^4}.$$

From (3) and the last inequality it follows that the estimator $\theta_N^* = \tilde{\theta}_{H,N}$ with $H = H_N$ for every $0 < L < \infty$ satisfies the property

$$\sup_{|\theta| \le L} E_\lambda\left(\theta_N^* - \theta\right)^2 \le \frac{1}{mhN} + \frac{L^2 C}{N^2}.$$

The presented method may be applied to more general ARARCH(p,q) models.

REFERENCES

1. Fourdrinier D., Konev V., Pergamenshchikov S. Truncated sequential estimation of the parameter of a first order autoregressive process with dependent noises// Mathematical Methods of Statistics, 2009.
2. Konev V.V., Pergamenshchikov S.M. Truncated sequential estimation of the parameters in random regression. Sequential analysis, v. 9, issue 1, p. 19-41, 1990.
3.Vasiliev V.A. A truncated estimation method with guaranteed accuracy// Annals of the Institute of Statistical Mathematics, vol. 66, issue 1, 2014, p. 141-163.
4. Dogadova T.V. Guaranteed parameter estimation of an unstable autoregression// Prospects of fundamental sciences development: X International Conf. of students and young scientists, Russia, Tomsk, p. 531-533, 2013.
5. Dogadova T.V., Vasiliev V. A. Guaranteed parameter estimation of stochastic linear regression by sample of fixed size // Tomsk State University: Journal of Control and Computer Science, 2014 (to be published).

ИЗУЧЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ЗАДАЧИ О РЮКЗАКЕ

М.М. Додонова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. И.В. Баранова

Сибирский федеральный университет, Институт математики и фундаментальной информатики,

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041

E-mail: mariya.dodonova.92@mail.ru

RESEARCHING AND COMPARISON OF METHODS FOR SOLVING VARIOUS MODIFICATIONS OF THE KNAPSACK PROBLEM

M.M. Dodonova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. I.V. Baranova

Siberian Federal University, Institute of Mathematics and Computer Science,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodny str., 79, 660041

E-mail: mariya.dodonova.92@mail.ru

Classical knapsack problem (CKP) refers to the number of well-known problems of discrete optimization. First CKP was formulated D. Danzig and since then has been actively studied, and its popularity is primarily caused by the large number of applications. Relevance of research predetermined prevalence and the importance of applied problems formulated in the framework of multicriteria problems knapsack type. The aim of this work is to study the various options setting of the knapsack problem, the implementation of the basic methods of solving these problems, classification and comparison of these methods. Supposed to perform a comparison of methods for solving the speed and accuracy of finding a solution.

Задача о ранце (рюкзаке) – одна из NP-полных задач комбинаторной оптимизации. Своё название задача получила от максимизационной задачи укладки как можно большего числа ценных вещей в рюкзак при условии, что общий объём (или вес) всех предметов, способных поместиться в рюкзак, ограничен. Задача о загрузке (о рюкзаке) и её модификации часто возникают в экономике, прикладной математике, криптографии, генетике и логистике для нахождения оптимальной загрузки транспорта (самолёта, поезда, трюма корабля) или склада.

Классическая постановка задачи о рюкзаке. Пусть имеется набор предметов, каждый из которых имеет два параметра – вес и ценность. Имеется рюкзак с некоторым заданным значением вместимости. Задача заключается в том, чтобы собрать рюкзак с максимальной ценностью предметов внутри, соблюдая при этом весовое ограничение рюкзака. Математически постановка задачи формулируется следующим образом: пусть имеется n предметов. Для каждого i-го предмета задан его вес $p_i>0$ и стоимость (ценность) $c_i>0$, $i=1, 2, \ldots, n$. Задано ограничение на максимальный вес рюкзака – P. Каждый x_i может принимать только одно из двух значений: $x_i=1$ если i-й предмет упаковывают в рюкзак, или $x_i=0$ в противном случае. Требуется выбрать из заданного множества предметов набор с максимальной суммарной стоимостью $\sum_{i=1}^{n} c_i x_i$ при одновременном соблюдении ограничения на суммарный вес

найденного набора $\sum_{i=1}^{n} p_i x_i \le P.$ Существует несколько разновидностей задачи о ранце, отличия между которыми заключаются в условиях, наложенных на рюкзак, предметы или их выбор:

1. *Рюкзак 0-1* или *Классическая задача* – каждый предмет можно брать только один раз.
2. *Ограниченный рюкзак* – каждый предмет можно брать определенное количество раз.
3. *Неограниченный рюкзак* – каждый предмет можно брать сколько угодно раз.
4. *Непрерывный рюкзак* - возможно брать любую дробную часть от предмета.
5. *Рюкзак с мультивыбором* – есть несколько классов предметов, из которых можно брать одного представителя, причём некоторые вещи имеют больший приоритет, чем другие.
6. *Мультипликативный рюкзак* – есть несколько рюкзаков с различной вместимостью.
7. *Многомерный рюкзак* – есть более одного ограничения на рюкзак.

Таблица 1. Предметы для практической задачи рюкзака

	Предмет	Вес	Стоимость		Предмет	Вес	Стоимость
1	рыба	6	5	11	колбаса	5	9
2	молоко	4	3	12	огурцы	6	9
3	сок	3	1	13	клей	2	5
4	хлеб	2	3	14	вата	4	5
5	телефон	5	6	15	тетрадь	5	10
6	мясо	7	9	16	кефир	7	8
7	вода	4	8	17	кофе	4	7
8	бумага	2	6	18	курица	9	10
9	яблоки	9	10	19	масло	5	7
10	сыр	3	7	20	шоколад	3	6

Существует ряд методов, позволяющих находить решение задачи о ранце. При выборе алгоритма решения приходится выбирать между точными алгоритмами, которые не применимы для рюкзаков большой размерности, и приближенными, которые работают быстро, но не обеспечивают оптимального решения задачи. Если перебирать всевозможные подмножества данного набора из n предметов, то получится решение сложности не менее чем $O(2^n)$. В настоящее время неизвестен (и, скорее всего, вообще не существует) алгоритм решения этой задачи, сложность которого является многочленом от n.

Таблица 2. Сравнительный анализ методов

Метод	Тип алгоритма	Сложность	Плюсы	Минусы
Полный перебор	Точный	O(n!)	Простота реализации; Точное решение	Входные данные не велики; временная сложность
Метод ветвей и границ	Точный		Возможно значительное сокращение времени; простота реализации	Работает как полный перебор
Жадный алгоритм	Приближенный	O(n*log(n))	Высокая скорость; может работать с большими значениями n; простота реализации	Решение неточное
Генетический алгоритм	Приближенный		Высокая скорость; может работать с большими значениями n; независимость от вида исходных данных	Не гарантирует нахождение оптимального решения
Метод динамического программирования	Точный	O(w*n)	Независимость от вида исходных данных; точное решение	Большой объём вычислительной работы

В данной работе рассматривались следующие методы решения задачи о рюкзаке (во всех семи приведенных вариантах): полный перебор, метод ветвей и границ, жадный алгоритм, генетический алгоритм, динамическое программирование. В работе рассматривался практический пример задачи о рюкзаке с максимальной вместимостью рюкзака $P = 30$ и количеством предметов $n = 20$. Стоимости и вес предметов приведены в табл. 1. С помощью перечисленных методов были найдены решения всех семи вариантов задачи о рюкзаке, а также выполнено сравнение методов по скорости и точности нахождения решения (табл. 2). Поскольку метод полного перебора очень трудоемкий, то размер рюкзака и количество предметов при его использовании должны быть ограничены. Следовательно, этот метод неприменим для неограниченного и непрерывного рюкзаков. При решении перебором задач мультипликативного и ограниченного рюкзаков необходимо уменьшить количество предметов до 10, чтобы решение было найдено.

Очевидным недостатком алгоритма метода ветвей и границ при решении задач большой размерности является необходимость перебрать слишком большое количество вариантов перед тем, как будет найден оптимальный. Несомненно, метод ветвей повторяет перебор. Однако, благодаря отсечению "бесполезных" решений, может самостоятельно ограничить бесконечное пространство решений. Поэтому его можно применить для неограниченного рюкзака, но нельзя применить для непрерывного рюкзака. Жадный алгоритм является однокритериальным алгоритмом, поэтому он неприменим для многомерного рюкзака. Однако следует отметить, что для задачи непрерывного рюкзака именно этот алгоритм находит наиболее оптимальное решение. Генетический алгоритм является одним из самых быстрых алгоритмов. Но ограничением этого алгоритма является то, что его хромосомы кодируются дискретно. Соответственно, его нельзя использовать для решения непрерывных и бесконечных задач. Недостатком генетического алгоритма также является то, что он не гарантирует нахождение оптимального решения в некоторых ситуациях (находит локальный экстремум вместо глобального). Происходит это вследствие того, что алгоритм может заканчиваться не только при достижении оптимального решения, но и следующих условиях: пройдено максимальное заданное число итераций; прошло максимальное время, заданное для выполнения алгоритма; при переходе к новому поколению не происходит существенных изменений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окулов С.М. Программирование в алгоритмах. − М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004. − 341 с.
Кормен Т.Х., Лейзерсон Ч.И., Ривест Р.Л. Алгоритмы: построение и анализ. − М.: Вильямс, 2005. − 1296 с.

2. Панченко Т.В. Генетические алгоритмы: учебно-методическое пособие / под ред. Ю.Ю.Тарасевича. – Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет», 2007. − 87 с.

3. Генетические алгоритмы [Электронный курс.]- Режим доступа: http://algolist.manual.ru/ai/ga/

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ АДВЕКЦИИ-ДИФФУЗИИ-РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ С АКТИВНЫМ ИЛОМ

П.А. Ермаченко, Н.С. Бузало
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.Н. Фесенко
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова,
Россия, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, 346428
E-mail: ermachenko.pavel@gmail.ru

NUMERICAL SOLUTION TO THE ADVECTION-DIFFUSION-REACTION ON THE EXAMPLE OF THE BIOLOGICAL TREATMENT PLANTS WITH ACTIVATED SLUDGE

P.A. Ermachenko, N.S. Buzalo
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.N. Fesenko
South-Russian State Polytechnical University (NPI),
Russia, Novocherkassk, Prosveshcheniya str., 132, 346428
E-mail: ermachenko.pavel@gmail.ru

Computer model of an aeration tank-mixing with nitrification inhibition for high-dose of ammonium nitrogen that is going to be the basis of the automation control system has been developed. The system of dynamics of biological treatment processes with activated sludge has been investigated by numeric experiments. Numerical solution is used to simulate of processes of advection-diffusion-reaction in a biological treatment plants. The mechanism of dissipative structures formed as a result of enzymatic reactions of inhibition has been shown.

Целесообразность использования компьютерного моделирования для проектирования и оптимизации биологических очистных сооружений обусловлена неочевидной динамикой, неавтономностью и пространственной неоднородностью процессов, а также наличием нескольких циркуляционных потоков. Для динамического моделирования подобных сооружений используются программные комплексы (*GPS-X, WEST, STOAT* и др.), как правило, построенные на стандартных моделях процессов с активным илом *ASM* (*Active Sludge Model)* [1]. В системах подобных хемостату скорость роста микроорганизмов лимитируется концентрацией субстрата (1), предложенной Ж.Моно [2], однако при изменяющихся внешних условиях применяются более сложные зависимости, учитывающие концентрации внутриклеточных ресурсов [3, 4]

$$\mu_i = \mu_i^{\max} \cdot \prod \frac{S_j}{K_{i,j} - S_j}, \quad (1)$$

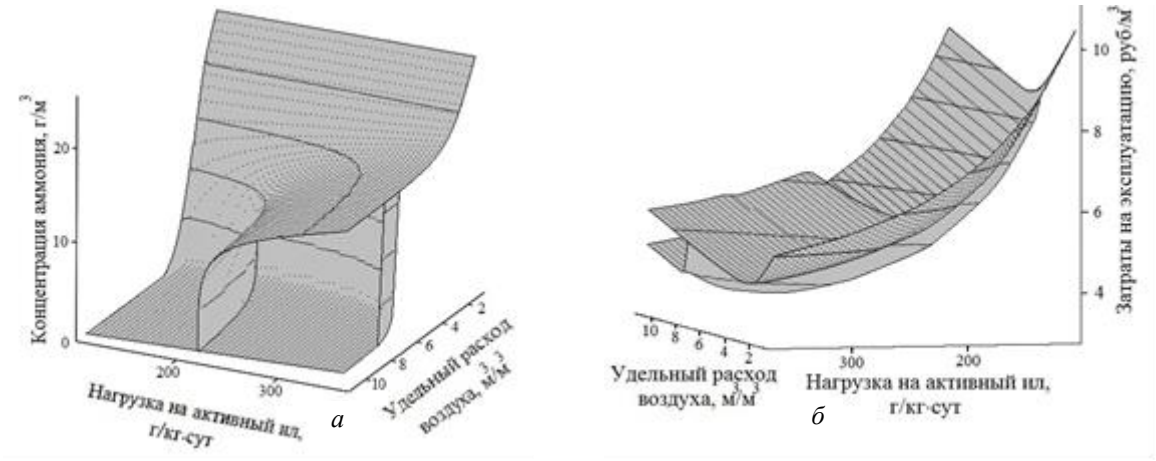
где $\mu_i^{\max}$ – максимальная скорость роста i-го штамма микроорганизмов; $K_{i,j}$ - константа полунасыщения по j-му субстрату S_j.

В данной работе сформулирована математическая модель динамики элементарного объёма биохимического реактора для решения задачи адвекции-диффузии-реакции, которая в векторном виде с помощью дифференциальных уравнений в частных производных записывается следующим образом:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\vec{U} \cdot grad(S) + div(D \cdot grad(S)) + W, \quad \frac{\partial \vec{U}}{\partial t} = -\vec{U} \cdot div(\vec{U}) + \nu \cdot grad(div(\vec{U}) - \frac{1}{\rho} grad(P) + \vec{G}, \quad div(\vec{U}) = 0,$$

$$W = N \cdot \boldsymbol{\mu} = \begin{pmatrix} \frac{dS_1}{dt} \\ \frac{dS_2}{dt} \\ \cdots \\ \frac{dS_n}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} N_{1,1} & N_{1,2} & \cdots & N_{1,m} \\ N_{2,1} & N_{2,2} & \cdots & N_{2,m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ N_{n,1} & N_{n,2} & \cdots & N_{n,m} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \boldsymbol{\mu}_1 \\ \boldsymbol{\mu}_1 \\ \cdots \\ \boldsymbol{\mu}_m \end{pmatrix},$$

где N – матрица стехиометрических коэффициентов; μ – вектор-столбец скоростей биохимических реакций; W – слагаемое учитывающее точечное изменение концентраций веществ в элементарном объёме биореактора; D – вектор-столбец коэффициентов диффузии; U – вектор скорости потока; v – коэффициент кинематической вязкости; S – вектор-столбец концентраций веществ и микроорганизмов, P – давление, G – векторное поле массовых сил, ρ – плотность.



1. Результаты имитационного моделирования аэротенка-смесителя

В данной работе на базе имитационного моделирования аэротенка-смесителя при субстратном торможении нитрификации высокими дозами аммония была показана триггерная структура процессов [5]. Варьируя начальные значения аммонийного азота от 0,1г/м^3 до *25*г/м^3, были определены по результатам вычислительного эксперимента установившиеся в прошествии семи суток концентрации веществ (рис. 1а), которые согласуется с опытом эксплуатации реальных сооружений, то есть свидетельствуют об устойчивом технологическом режиме для аэртенка-нитрификатора при нагрузке на активный ил менее 200 мг БПК/г·сут и удельном расходе воздуха при аэрации более 6 м^3 на 1 м^3 загрязнённых вод. Также в данной работе сформулирована математическая модель структуры потоков жидкости и динамики изменения концентраций веществ в курусельном аэротенке. В отличие от традиционного подхода, когда аэротенки-вытеснители заменяются цепочкой последовательно расположенных реакторов-смесителей, в которых процессы описываются системами обыкновенных дифференциальных уравнений, построенная нами модель, представляет собой краевую задачу для уравнений типа Навье-Стокса, решаемую совместно с задачей адвекции-диффузии-реакции (рис. 2, 3).

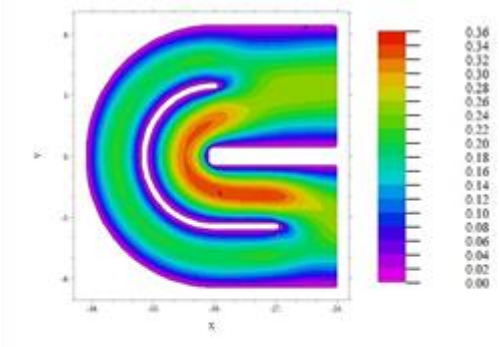


Рис. 2. Скорость иловой смеси на поворотном участке карусельного аэротенка (м/с)

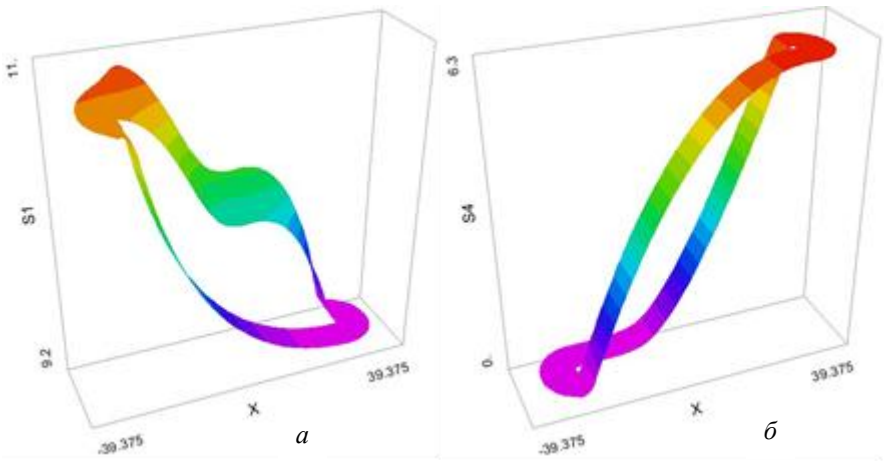


Рис. 3. Распределение концентраций веществ в карусельном аэротенке (г/м^3)
а) БПК (S_1), б) растворённый кислород (S_4)

Результаты вычислительных экспериментов показывают достаточную гладкость решений и корректные отклики на изменение исходных параметров системы, то есть существует возможность применения предложенной математической модели в алгоритмах оптимизации. Также компьютерное моделирование аэротенка-смесителя позволяет говорить о возможности повышения эффективности работы очистных сооружений (рис. 1б) на стадии проектирования, однако, учитывая не автономность биологических процессов, целесообразным представляется решение задач оптимизации непосредственно во время эксплуатации природоохранных сооружений [5–7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henze M., Gujer W., Mino T. and van Loosdrecht M. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3// London: IWA publishing, 2000.

2. Monod J. The growth of bacterial cultures // Ann. Rev. Microbiology. – 1949. V. 111. № 2. P. 371-394.

3. Droop M.R. The nutrient status of algal cells in continuous culture // J. Mar. Biol. Assoc. U.K. – 1974. – V.54. – P. 825–855.

4. Jorgensen S.E. A eutrophication model for a lake // J. Ecol. Model. – 1976. – T.2. – P.147–165.

5. Buzalo N., Zhmenya E., Ermachenko P. Control of Substance Concentrations in Natural and Articial Aquatic Ecosystems in Problems of Management of Biosphere Compatible Technical Systems // Proc. of the CIB*IAARC W119 CIC 2013 Workshop “Advanced Construction and Building Technology for Society”, , Technische Universität München (TUM), Germany, 2014. – P. 49–55

6. Buzalo N. [et al] Mathematical Modeling of Microalgae-mineralization-human Structure within the Environment Regeneration System for the Biosphere Compatible City // Proc. of Creative Construction Conference 2014. June 21–24, 2014, Prague, Czech Republic. Accepted for publication.

7. Ермаченко П. А. Автоматизированное построение динамической модели биологических очистных сооружений на базе радиально-базисных нейронных сетей // Девятые Курдюмовские чтения: Синергетика в общественных и естественных науках: Материалы Международной междисциплинарной науч. конференции с элементами научной школы для молодёжи. Тверь, 2013.

ЭВЕНТОЛОГИЧЕСКАЯ РЕГРЕССИЯ СЛУЧАЙНЫХ МНОЖЕСТВ СОБЫТИЙ В ВИДЕ УСЛОВНОГО СЕТ-КВАНТИЛЯ

А.И. Иванова
Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент Д.В. Семенова
Сибирский федеральный университет, Институт математики и фундаментальной информатики
Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041
E-mail: nastya-18.1@mail.ru

REGRESSION OF RANDOM SETS OF EVENTS IN THE FORM OF THE CONDITIONAL SET-QUANTILE

A.I. Ivanova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. D.V. Semenova
Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny str., 79, 660041
E-mail: nastya-18.1@mail.ru

In work the determination problem of the regression set-function of random sets of events in the form of the conditional set-quantile are reviewed.

Регрессия — это зависимость среднего значения какой-либо величины от некоторой другой величины или от нескольких величин. Если дано совместное распределение двух случайных множеств событий K и L, значения которых содержаться в конечных множествах X и Y соответственно, то регрессией K на L называется любой оператор $\Psi(K)$, приближенно представляющий статистическую зависимость L от K. Для определения зависимости между двумя случайными множествами событий в [1, 2] было предложено использовать эвентологическую регрессию, которая устанавливает вид средней сет-функциональной зависимости между этими двумя случайными множествами событий.

Случайное множество событий под X — это измеримое отображение вероятностного пространства $(\Omega, \mathsf{F}, \mathbf{P})$ в конечное измеримое пространство $\left(2^{\mathsf{X}}, 2^{2^{\mathsf{X}}}\right)$, т.е. $K:(\Omega, \mathsf{F}, \mathbf{P}) \to \left(2^{\mathsf{X}}, 2^{2^{\mathsf{X}}}\right)$, где $\mathsf{X} \subset \mathsf{F}$ — конечное множество событий, избранных из алгебры F этого пространства. Вероятностное распределение *случайного множества событий* K под конченым множеством событий X можно представить несколькими эквивалентными распределениями вероятностей, порождённых этим множеством событий [1]:

- эвентологическое распределение (Э-распределение) I-го рода случайного множества событий K под конченым множеством событий X – это набор из $2^{|\mathsf{X}|}$ вероятностей вида $\{p(X//\mathsf{X}), X \subseteq \mathsf{X}\}$, где $p(X//\mathsf{X}) = P(K = X) = P\left(ter(X//\mathsf{X})\right)$; $|\mathsf{X}|$ – мощность множества X; под $ter(X//\mathsf{X})$ понимаем террасное событие I-го рода [1]: $ter(X//\mathsf{X}) = \left(\bigcap_{x \in X} x\right) \bigcap \left(\bigcap_{x \in X^c} x^c\right)$, которое наступает тогда, когда наступают события $x \in X$ и не наступают события $x \in X^c = \mathsf{X} - X$.

- Э-распределение II-го рода случайного множества событий K под конченым множеством событий X – это набор из $2^{|\mathsf{X}|}$ вероятностей вида $\left\{p_{X//\mathsf{X}}, X \subseteq \mathsf{X}\right\}$, где $p_{X//\mathsf{X}} = P(X \subseteq K) = P\left(ter_{X//\mathsf{X}}\right)$, где $ter_{X//\mathsf{X}}$ понимаем террасное событие II-го рода [1]: $ter_{X//\mathsf{X}} = \bigcap_{x \in X} x.$

Задача эвентологической регрессии. *Пусть задано совместное распределение двух случайных множеств событий K и L, значения которых содержаться в конечных множествах X и Y соответственно. Пусть $\rho : 2^{\mathsf{Y}} \to 2^{\mathsf{Y}}$ – некоторая метрика в Y. Необходимо найти сет-функцию $\varphi : 2^{\mathsf{X}} \to 2^{\mathsf{Y}}$, которая доставляет минимум функционалу $\mathbf{E}\rho(L, \varphi(K))$, где $\mathbf{E}$ – оператор математического ожидания.*

В [1] доказано, что если в качестве метрики $\rho : 2^{\mathsf{Y}} \to 2^{\mathsf{Y}}$ взять α-симметричную метрику $\rho_\alpha(X,Y) = \alpha \mid X \setminus Y \mid + (1-\alpha) \mid Y \setminus X \mid$, функция эвентологической регрессии имеет вид

$$Y = \varphi(X) = Q_\alpha\left(Y\big|_{ter(X//\mathsf{X})}\right),\ X \subseteq \mathsf{X},\ Y \subseteq \mathsf{Y}$$

— условного сет-квантиля порядка α, где $Q_\alpha\left(Y\big|_{ter(X//\mathsf{X})}\right) = \left\{y : P\left(Y\big|_{ter(X//\mathsf{X})}\right) \geq \alpha\right\}.$

Совместное распределение двух случайных множеств событий K и L, значения которых содержаться в конечных множествах X и Y соответственно можно представить в виде следующей таблицы размерности $2^{|\mathsf{X}|} \times 2^{|\mathsf{Y}|}$.

Таблица 1. Совместное распределение двух случайных множеств событий под X и L под Y

X \ Y	$ter(\varnothing//\mathsf{Y})$	…	$ter(Y//\mathsf{Y})$	…	$ter(\mathsf{Y}//\mathsf{Y})$	$P(K=X)$
$ter(\varnothing//\mathsf{X})$	$P(ter(\varnothing//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$	…	$P(ter(Y//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$	…	$P(ter(\mathsf{Y}//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$	$P(ter(\varnothing//\mathsf{X}))$
…	…	…	…	…	…	…
$ter(X//\mathsf{X})$	$P(ter(X//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$	…	$P(ter(X\cap Y//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$	…	$P(ter(X\cap Y//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$	$P(ter(X//\mathsf{X}))$
…	…	…	…	…	…	…
$ter(\mathsf{X}//\mathsf{X})$	$P(\mathsf{X}//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$		$P(ter(\mathsf{X}\cap Y//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$		$P(ter(\mathsf{X}\cap\mathsf{Y}//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}))$	$P(ter(\mathsf{X}//\mathsf{X}))$
$P(L=Y)$	$P(ter(\varnothing//\mathsf{Y}))$	…	$P(ter(Y//\mathsf{Y}))$	…	$P(ter(\mathsf{Y}//\mathsf{Y}))$	

Пользуясь табл. 1 можно рассчитать условные вероятности по формуле

$$P\left(Y\big|_{ter(X)}\right) = \frac{P\left(ter(X\cap Y//\mathsf{X}\cup\mathsf{Y})\right)}{P(ter(X//\mathsf{X}))}$$

и найти условный сет-квантиль $Q_\alpha\left(Y\big|_{ter(X)}\right) = \left\{y : P\left(Y\big|_{ter(X)}\right) \geq \alpha\right\}.$

Пусть множество $\mathsf{X} = \{x, y, z, w\}$ и множество $\mathsf{Y} = \{a, b, c, d\}$ и пусть задано совместное распределение двух случайных множеств событий K и L, значения которых содержаться в конечных множествах X и Y соответственно. На рис. 1 представлена диаграмма Эйлера-Венна для множества событий $\mathsf{X}\cup\mathsf{Y}$. По вертикали – события-террасы $ter(Y//\mathsf{Y})$, $Y \subseteq \mathsf{Y}$; по горизонтали – события-

терраски $ter(X\,//\mathsf{X})$, $X \subseteq \mathsf{X}$; красными квадратами показан полученный график сет-функции эвентологической регрессии $Y = \varphi(X) = Q_\alpha\left(Y\big|_{ter(X)}\right)$, $X \subseteq \mathsf{X}$, $Y \subseteq \mathsf{Y}$, при α=1/2.

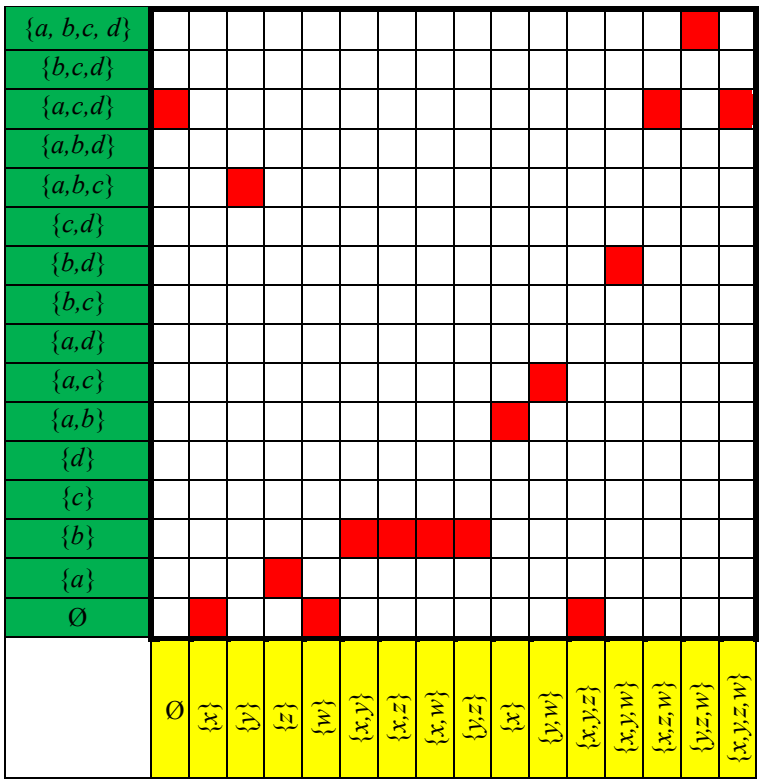


Рис. 1. Диаграмма Эйлера-Венна для множества событий $\mathsf{X} \cup \mathsf{Y}$. *По вертикали — события-терраски* $ter(Y\,//\mathsf{Y}) = \{u : u \in Y\}$, $Y \subseteq \mathsf{Y}$; *по горизонтали — события-терраски* $ter(X\,//\mathsf{X}) = \{x : x \in X\}$, $X \subseteq \mathsf{X}$; *красными квадратами показан полученный график сет-функции эвентологической регрессии*

$$Y = \varphi(X),\ X \subseteq \mathsf{X},\quad Y \subseteq \mathsf{Y}.$$

Эвентологическая регрессия может быть использована для решения задач моделирования, прогнозирования и контроля развития статистических систем природы и общества, события в которых, как правила, представлены неколичественной информацией [2, 3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьёв О.Ю. Эвентология. – Красноярск: Сибирский Федеральный Университет, 2007. – 435 с.

2. Воробьев О.Ю., Фомин А.Ю. Сет-регрессионный анализ зависимостей событий в статистических системах. – Красноярск: Красноярский государственный университет, 2004. – 89с.

3. Тарасова О.Ю. Сеточные и регрессионные алгоритмы аппроксимации сложных систем событий // Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. н. – Красноярск: Красноярский государственный университет, 2007. – 24 с.

BASICS OF WEB-BASED INTELLIGENT SYSTEM CONSTRUCTION FOR BIOPSYCHOSOCIAL EXPRESS-DIAGNOSTICS AND PREVENTION OF DEPRESSION

S.V. Kitler[1], A.V. Silaeva[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. of Science A.E. Yankovskaya[1,3,4]

[1]Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenina ave. 40, 634050

[2]Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moscow path. 2, 634050

[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave. 36, 634050

[4]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq. 2, 634003

E-mail: svkitler@gmail.com, silaevaav@yandex.com

ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ WEB- СИСТЕМЫ БИОПСИХОСОЦИАЛЬНОЙ ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКИ И ПРОФИЛАКТИКИ ДЕПРЕССИИ

С.В. Китлер[1], А.В. Силаева[2]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.Е. Янковская[1,3,4]

[1]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Россия, г. Томск, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

[2]Сибирский государственный медицинский университет, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[4]Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск, Соляная пл. 2, 634003

E-mail: svkitler@gmail.com, silaevaav@yandex.com

Доклад посвящен основам создания интеллектуальной web-системы биопсихосоциальной экспресс-диагностики и профилактики депрессии (БПС-ДИАПРОД). Обосновывается целесообразность создания интеллектуальной web-системы биопсихосоциальной экспресс-диагностики и профилактики депрессии. Принятие диагностических и профилактических решений в интеллектуальной web-системе БПС-ДИАПРОД осуществляется с учётом влияния биологических, психологических и социальных факторов, обусловливающих возникновение депрессии. Предлагается включение разрабатываемой интеллектуальной web-системы БПС-ДИАПРОД в комплекс интеллектуальных систем профилактики психологического здоровья.

The necessity of revealing a depression is caused by data of epidemiological research. This research indicates that about 5% of the world population suffers from depression (the information has been presented by World Health Organization). The risk that person can get sick from depression disorder throughout life is 20% [1]. Currently the growth of depressive disorders in the population and scientific and technological progress has led to expediency of usage of plenty of intelligent systems (ISs) for diagnostics of depression [2–5] which is based on various decision-making methods. The reveal of depression without intelligent systems usage is hard and time-consuming process.

At present it’s known about the mutual influence of psychological, social factors and candidate genes for the

onset of depression [6]. Depression is developing as result of complicated interaction of biopsychosocial factors, decreases life quality of sufferer and its entourage. In this regard, construction of web-based intelligent system for biopsychosocial express-diagnostics and prevention of depression (BPS-DIAPROD) is relevant.

At first, in publication [5] information technology of diagnostics and prevention of depression is suggested. This technology is based on threshold and fuzzy logic. Construction of the web-based intelligent system for biopsychosocial express-diagnostics and prevention of depression on the base of the IS BPS-DIAPROD [8] is proposed. Unlike previously developed IS DIAPROD [5, 7] which is applied for express-diagnostics and prevention of depression taking into account psychological and somatic disorder manifestations, in the constructing web-based IS BPS-DIAPROD a decision-making for diagnostics and prevention of depression is fulfilled taking into account the mutual influence of vulnerability factors (biological, psychological, social).

Mathematical apparatus [8] underlying the web-based intelligent system BPS-DIAPROD is based on threshold and fuzzy logic, diagnostic and preventive decision-making, graphical (including cognitive) tools of visualization of decision.

Herewith the questionnaire [5] containing 10 questions is used in the web-based IS BPS-DIAPROD. There are 3 basic questions and 7 additional questions also questionnaire including additional questions about social well-being of the respondent and about anamnestic information concerning the respondent and its family for mental disorders in the web-based IS BPS-DIAPROD.

For diagnostic decision-making we have used threshold function. The final decision-making is fulfilled taking into account vulnerability factors of respondent to depression.

We are briefly describing the basics of web-based intelligent system construction for biopsychosocial express-diagnostics and prevention of depression below.

The web-based intelligent system BPS-DIAPROD has been implemented as web application. The server part of the web-based IS BPS-DIAPROD has been realized on Python language. The client part of the web-based IS BPS-DIAPROD has been realized with usage HTML, JavaScript, CSS. Applying Python language allows to process large volume of requests, because it makes low requirements to server and its installed software.

Developing web-based intelligent system for biopsychosocial express-diagnostics and prevention of depression can be used for revealing of group of affective disorders risk and elaboration preventive decisions with minimal expert participation in this process. Applying web-based intelligent system BPS-DIAPROD of respondent himself allows to reduce possibility of expression of adjusting an inspected person’s behavior, which can falsify diagnostic results.

Using web-based intelligent system BPS-DIAPROD will allow to develop new approach to strategy of under consideration disorder prevention with usage of methods of molecular biology and genetics as well as to take into account three important components influencing the onset of depression: biological disorder component, social and psychological factors. This is certainly important in the fulfillment of depression prevention.

Application of web-based intelligent system BPS-DIAPROD will allow to conduct prevention of social important disease «keep abreast of the times». Using web-based intelligent system for biopsychosocial express-diagnostics and prevention of depression will allow to reduce influence of the experimenter (specialist in the field of mental health) on respondent. This determines purity of an experiment and doesn’t allow to falsify diagnostic results.

Further investigation is devoted to connection of web-based intelligent system BPS-DIAPROD into the web-

based complex of intelligent systems for psychological health prevention (http://psyhealth.tsuab.ru) [9].

This research is funded by grant from the Russian Foundation for Basic Research (project no. 13-07-00373a and project no. 13-07-98037-r_sibir_a) and by grant from the Russian Humanitarian Scientific Foundation (project no. 13-06-00709).

REFERENCES

1. «Depression» Bulletin of the World Health Organization, No. 369, 2012. http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs369/en/. – 28.02.14.
2. Ekong V.E., Inyang U.G. and Onibere E.A. Intelligent Decision Support System for Depression Diagnosis Based on Neuro-fuzzy-CBR Hybrid // Modern Applied Science. – V. 6. – № 7. – 2012. – P. 79–88.
3. Ariyanti R.D., Kusumadewi S., and Paputungan I.V. Beck Depression Inventory Test Assessment Using Fuzzy Inference System // Proceeding of International Conference on Intelligent Systems Modeling and Simulation (ISMS), IEEE Computer Society. – 2010. – P. 6–9.
4. Chapman C.N., Deaton L., Harris A., Robinson N. A Genetic Algorithm System to Find Symbolic Rules for Diagnosis of Depression // Proceeding of the Congress on Evolutionary Computation. – V. 1. – 1999. – P. 130–136.
5. Yankovskaya A.E., Silaeva A.V., Rakitin S.S. Informational Technology for Diagnostics and Prevention of Depression an Inspected Person Based on Threshold and Fuzzy Logic // Proceedings of International Conference on New Informational Technologies and Quality Management (NIT&QM' 2012). – Moscow: Ltd. «Art-Flash». – 2012. – P. 179–182 [in Russian].
6. Popov Yu.V., Vid V.D. Modern Clinical Psychiatry. – Moscow: Rech', 2006. – 372 p [in Russian].
7. Yankovskaya A.E., Kitler S.V., Silaeva A.V., Rakitin S.S. Intellectualization of Decision-Making Support for Diagnostics and Prevention of Depression which Based on Intelligent System DIAPROD // Intellectualization of Information Processing: 9th International Conference. Montenegro, Budva, 2012: Collection of Reports. – Moscow: Torus Press, 2012. – P. 569–572 [in Russian].
8. Yankovskaya A.E., Kornetov A.N., Il'inskih N.N., Silaeva A.V., Kitler S.V., Rakitin S.S. To a Problem of Construction of Intelligent System for Biopsychosocial Express-Diagnostics and Prevention of Depression // Medical Cybernetics and interdisciplinary training for medicine: Proceedings of Scientific Conference devoting to 25 years old of Department of Medical and Biological Cybernetics / edit by Ya.S. Pekker. – Tomsk: SSMU, 2013. – P. 39–45 [in Russian].
9. Yankovskaya A.E., Kitler S.V., Izyumov A.A., Krivdyuk N.M., Silaeva A.V. The Basics of Intelligent Systems Complex Creating for Diagnostic and Prevention of Depression // Proceedings of XVI International Conference XI International Conference of Junior Scientists «Information Technologies in Science, Education, Telecommunications and Business» IT+SE`2013. – Publishing House of Zaporizhzhya National University, 2013. – P. 81–84 [in Russian].

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРТФЕЛЯ БИРЖЕВЫХ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ФОНДОВ ПО МЕТОДУ МАРКОВИЦА

Е.А. Королева
Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент М.Е. Семенов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: lena.koroleva@aiesec.net

FORMING OF EXCHANGE INVESTMENT FUNDS PORTFOLIO WITH MARKOWITZ METHOD

E.A. Koroleva
Scientific Supervisor: PhD, Associate Prof. M. E. Semenov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lena.koroleva@aiesec.net

The study is devoted to research of effective portfolio management. Main goal is forming a portfolio of Exchange-Traded Funds (ETF) with Markowitz method and making statistical research of this portfolio management's efficiency. There is a determination of portfolio management rules, then study presents portfolio forming with following steps: choice of 8 ETFs according strategy of biggest average day volume (liquidity) and biggest return last year and forming of a portfolio corresponding with chosen conditions. Then different strategies of portfolio revision are considered and compared with the basic «buy and hold» strategy.

Инвестиционный процесс представляет собой принятие инвестором решения относительно ценных бумаг, в которые осуществляются инвестиции, объемов и сроков инвестирования. Формирование портфеля ценных бумаг включает определение конкретных активов для вложения средств, а также пропорций распределения инвестируемого капитала между активами. В данном исследовании для формирования портфеля индексных ценных бумаг используется подход Марковица, который предполагает, что инвестор старается решить две проблемы: максимизировать ожидаемую доходность при заданном уровне риска и минимизировать неопределенность (риск) при заданном уровне ожидаемой доходности.

В исследовании в качестве объекта инвестирования выбраны иностранные биржевые инвестиционные фонды (Exchange Traded Funds, ETF). ETF – зарегистрированная инвестиционная компания открытого типа, акции которой предоставляют долю в портфеле ценных бумаг, построенном на основе некоторого индекса. Многие ETF инвестируют не в ценные бумаги, а в биржевые товары или производные финансовые инструменты. Основные преимущества ETF для инвестора заключаются в следующем: возможность инвестировать в инструменты мирового рынка в рамках единого счета; диверсификация вложений при небольшой сумме инвестиций; простота торговли учета; возможность реализации как пассивных (индексных) инвестиционных стратегий, так и стратегий активного управления, арбитражного ценообразования и хеджирования; прозрачность структуры инвестиционного портфеля.

Для принятия решения о вложении средств по методу Марковица инвестору достаточно рассмотреть

лишь так называемое *эффективное множество портфелей* [1]. Это множество портфелей, каждый из которых обеспечивает: максимальную ожидаемую доходность для некоторого уровня риска; минимальный риск для некоторого значения ожидаемой доходности.

В качестве критериев выбора ETF выбраны: ликвидность и доходность за 2013 год. Были рассмотрены 1574 фонда, представленные на сайте ETF Database [2]. Из этого списка исключены фонды, по которым а) ежедневный объем сделок менее $1 млн., б) доходность за последний год была меньше 20%. В результате осталось 35 фондов, из которых оставлены 8 самых доходных фондов (табл. 1).

Таблица 1. Фонды-кандидаты для включения в портфель, 2013 год [2]

Символ	Название	Доходность, %	Средний объем сделок за день, млн. $
SPY	SPDR S&P 500	24,79	114 859 898
QQQ	QQQ	36,07	35 408 770
IWM	iShares Russell 2000 ETF	32,45	38 550 309
XLF	Financial Select Sector SPDR	24,49	41 399 121
XLV	Health Care Select Sector SPDR	39,02	7 370 321
XLI	Industrial Select Sector SPDR	29,17	10 128 924
TNA	Daily Small Cap Bull 3X Shares	113,50	8 348 604
XIV	Daily Inverse VIX Short-Term ETN	52,87	12 256 104

Для расчетов выбраны котировки фондов с 1 февраля 2012 – 31 января 2013. Определены доходности для каждого дня прошедшего периода по формуле $r(t) = \frac{P(t+1)-P(t)}{P(t)} \cdot 100\%$. Затем вычислены общие доходности каждого фонда за указанный период по формуле $m = E[r(t)] = \sum r(t)$, матрица ковариации для полученных значений ежедневных доходностей, волатильность для каждого фонда по формуле $\sigma = \sqrt{cov(x;x)} \cdot 100\%$. После этого воспользовались пакетом поиска решения MS Excel и вычислили распределение долей фондов в портфеле при условиях: максимум доходности, сумма долей в портфеле равна единице, минимальная доля каждого фонда в портфеле не менее 10%, волатильность портфеля не больше 20% (табл. 2).

Таблица 2. Распределение долей фондов в портфеле

Символ	SPY	QQQ	IWM	XLF	XLV	XLI	TNA	XIV
Доходность, %	13,07	10,34	11,76	21,08	17,64	10,17	39,05	108,98
Волатильность, %	8,19	9,75	10,41	10,69	6,97	9,66	31,18	41,44
Доля в портфеле	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,30

При таком распределении долей, используя полученные для рассмотренного срока доходность и волатильность каждого ETF, можно рассчитать ожидаемый уровень доходности всего портфеля по формуле $M = \sum_{i=1}^{8} m_i \cdot x_i = 45\%$, где m_i - доходность i-го ETF, x_i - доля *i*-го ETF в потрфеле, а также ожидаемую волатильность портфеля по формуле $\sigma = \sqrt{X \cdot K \cdot X^T} \cdot 100\% = 19{,}52\%$, где X – вектор, содержащий доли ETF в портфеле, а K - матрица ковариации ежедневных доходностей ETF. Ежеквартально сформированный портфель подвергался тестированию и при положительной рекомендации доли фондов пересматривались, для сравнения в табл. 3 указана доходность базовой стратегии «buy and hold».

Из табл. 3 видно, что рекомендация на изменение последовало 01.08.2013. Результаты после пересмотра долей представлены в табл. 4.

Таблица 3. Доходность и волатильность базового портфеля

Дата пересмотра	01.05.2013		01.08.2013		01.11.2013		01.02.2014	
Стратегия	Модель	buy & hold	Модель	buy & hold	Модель	buy & hold	Модель	buy & hold
Доходность, %	39,09	39,09	54,04	54,04	49,71	44,91	**37,90**	**32,22**
Волатильность, %	19,38	19,38	17,26	17,26	15,97	17,29	**15,71**	**16,63**
Рекомендация	Нет		Да		Нет		Нет	

Таблица 4. Распределение долей фондов в портфеле до и после пересмотра 01.08.2013

Символ	SPY	QQQ	IWM	XLF	XLV	XLI	TNA	XIV
Базовый портфель	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	**0,30**
Новый портфель	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	**0,30**	0,10

Из результатов проведенных исследований видно, что базовый портфель не претерпел сильных изменений (табл. 4), а, следовательно, выбранные условия формирования портфеля были выбраны обоснованно. При этом пересмотр позволил увеличить доходность по сравнению со стратегий «buy and hold» с одновременным уменьшением волатильности (табл. 3).

В работе приведены основные преимущества иностранных биржевых инвестиционных фондов (Exchange Traded Funds). По предложенной процедуре выбора объектов инвестирования выбраны 8 фондов, из которых по методу Марковица сформирован базовый портфель на 31 января 2013г. Базовый портфель подвергался тестированию с периодом 1 квартал с момента его формирования. Изменение структуры портфеля привело к увеличению доходности и уменьшению волатильности относительно базовой стратегии «buy and hold».

Определен план будущих исследований, который включает в себя: 1) рассмотрение альтернативных стратегий пересмотра портфеля: 1 раз в месяц, 1 раз в полгода, сравнение их с базовой стратегией «buy and hold»; 2) выбор параметров оценки эффективности управления портфелем (коэффициенты Шарпа, альфа и бета); 3) оценка эффективности управления портфелем по выбранным параметрам; 4) формирование рекомендаций для различных типов инвесторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарп У. Инвестиции/ пер. с англ. - М.: ИНФРА-М, 2001. - 1035 с.
2. ETF Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.etfdb.com/. – 25.02.14.

ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МНОГОМЕРНОЙ GARCH(1,1) МОДЕЛИ МЕТОДОМ МОМЕНТОВ В ЗАМКНУТОЙ ФОРМЕ

А.О. Кудрявцева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.В. Конев
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 34, 634050
E-mail: yourXoblivion@gmail.com

CLOSED-FORM ESTIMATION OF MULTIVARIATE GARCH(1,1) MODEL WITH METHOD OF MOMENTS

A.O. Kudryavtseva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Konev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 34, 634050
E-mail: yourXoblivion@gmail.com

This paper proposes fast and simple method for estimation of multivariate GARCH(1,1) model based on the method of moments. All the parameters can be obtained using basic linear algebra tools.

Многомерная GARCH модель является хорошим инструментом для работы с финансовыми временными рядами, так как она объясняет многие явления, недоступные в рамках линейных моделей, а также позволяет находить зависимости в параллельной динамике цен активов. Оценивание многомерной GARCH модели является трудной задачей. Самым известным методом оценивания является метод квазимаксимального правдоподобия, но он довольно сложен. Ниже будет представлен метод моментов, который значительно упрощает оценивание многомерной GARCH модели.

Рассматривается следующая безусловная многомерная GARCH(1,1) модель:

$$y_t = H_t^{1/2}\varepsilon_t,\ t = 1,2,\dots,n,$$

где y_t- d-мерное нулевое среднее, серийно некоррелированный процесс [1]. Кроме того, ε_t - н.о.р. вектор белых шумов с нулевым средним и дисперсией I_d. Условная ковариационная матрица определяется:

$$vech(H_t) = c + Avech(y_{t-1}y_{t-1}^T) + Bvech(H_{t-1}),\ t = 2,3,\dots,n, \qquad (1)$$

где $vech(M)$ – оператор, который складывает элементы нижней треугольной части симметричной матрицы M в вектор размерности $d \times 1$, где $\overline{d} = \frac{d(d+1)}{2}$. В дальнейшем ограничиваются GARCH(1,1) моделью, удовлетворяющей предположениям:

1. H_t положительно определена почти наверное $\forall t$.
2. $\rho(A+B) < 1$ и $\rho(B) < 1$, где$\rho(.)$ означает спектральный радиус матрицы.
3. Процесс y_t эргодический, -перемешивающий и строго стационарный.
4. Четвертые и восьмые моменты y_t существуют и конечны.

Представление VARMA(1,1) многомерной GARCH(1,1) модели получается путем определения $h = vech(H_t)$, $x_t = vech(y_t y_t^T)$ и $\xi_t = x_t - h_t$ [2]. Рекуррентное соотношение (1) эквивалентно:

$$x_t = c + \Phi x_{t-1} + \xi_t - B\xi_{t-1}.$$

Замкнутая форма оценки По предположениям 1 - 4, автоковариации x_t существуют и конечны, они

определяются как:

$$M_k = E[(x_{t+k} - h)(x_t - h)^T] = \sum_{i=0}^{\infty} \Theta_{i+k} \Sigma \Theta_i^T.$$

Из представления VARMA(1,1), используя стандартные результаты Юла – Уокера, получается:

$$M_{k+1} = \Phi M_k, \text{ для всех } k \geq 1,$$

таким образом,Φ можно получить аналитически как $\Phi = M_{k+1} M_k^{-1}$, для всех $k \geq 1$.

Таким образом, можно оценить $\hat{\Phi} = \hat{M}_2 \hat{M}_1^{-1}$. Рассматривается вектор скользящего среднего первого порядка:

$$j_t = x_t - \Phi x_{t-1} = c + \xi_t - B\xi_{t-1}.$$

Автоковариации j_t равны:

$$\Gamma_0 = E[(j_t - c)(j_t - c)^T] = \Sigma + B\Sigma B^T = M_0 - M_1 \Phi^T - \Phi M_1^T + \Phi M_0 \Phi^T,$$
$$\Gamma_1 = E[(j_t - c)(j_{t-1} - c)^T] = -B\Sigma = M_1 - M_2 \Phi^T - \Phi M_0 + \Phi M_1 \Phi^T = M_1 - \Phi M_0.$$

Можно объединить прежние два уравнения и простыми манипуляциями вывести два отдельных уравнения для B и Σ:

$$\Gamma_1^T + \Gamma_0 B^T + \Gamma_1 (B^T)^2 = 0,$$
$$\Gamma_0 = \Sigma + \Gamma_1 \Sigma^{-1} \Gamma_1^T.$$

В скалярном случае предпоследнее уравнение будет квадратным.

Замкнутая форма для *B* Данная процедура может использоваться для получения B как аналитической функции Γ_0 и Γ_1.

1. Составляется матрица $2\overline{d} \times 2\overline{d}$

$$P = \begin{bmatrix} 0 & I \\ -\Gamma_1^{-1}\Gamma_1^T & -\Gamma_1^{-1}\Gamma_0 \end{bmatrix}.$$

2. Можно доказать, что собственные значения P образуют пары $(\lambda, 1/\lambda)$. Поэтому, если нет собственных чисел, которые лежат точно на единичной окружности, половина из $2\overline{d}$ собственных чисел удовлетворяют $|\lambda| < 1$, поэтому их можно переупорядочить и получить $|\lambda_i| < 1$ для $i = 1,2,\dots,\overline{d}$. Кроме того, рассматриваются соответствующие собственные векторы w_iи разделяются как:

$$w_i = \begin{bmatrix} u_i \\ v_i \end{bmatrix}, u_i, v_i \in R^{\overline{d}}.$$

3. Теперь решение матричного уравнения имеет вид

$$B = (U^T)^{-1} D U^T = [u_1 \quad \dots \quad u_{\overline{d}}]^{-T} \begin{bmatrix} \lambda_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_{\overline{d}} \end{bmatrix} [u_1 \quad \cdots \quad u_{\overline{d}}]^T.$$

Оценивание с использованием замкнутой формы С использованием этой формулы процедура оценивания может быть определена следующим образом:

1. С учетом данных вычисляются наблюдаемые средние и первые три автоковариации x_t:

$$\hat{h} = \frac{1}{n}\sum_{t=1}^{n} x_t, \hat{M}_0 = \frac{1}{n}\sum_{t=1}^{n} \left[(x_t - \hat{h})(x_t - \hat{h})^T\right],$$
$$\hat{M}_1 = \frac{1}{n-1}\sum_{t=1}^{n-1} \left[(x_{t+1} - \hat{h})(x_t - \hat{h})^T\right], \hat{M}_2 = \frac{1}{n-2}\sum_{t=1}^{n-2} \left[(x_{t+2} - \hat{h})(x_t - \hat{h})^T\right].$$

2. Оцениваются $\hat{\Phi} = \hat{M}_2 \hat{M}_1^{-1}$, $\hat{\Gamma_0} = \hat{M}_0 - \hat{M}_1 \hat{\Phi}^T - \hat{\Phi} \hat{M}_1^T + \hat{\Phi} \hat{M}_0 \hat{\Phi}^T$ и $\hat{\Gamma_1} = \hat{M}_1 - \hat{\Phi} \hat{M}_0$.

3. Описанная выше процедура, основанная на вычислении собственных значений, используется, чтобы получить оценку $\hat{B}$.

4. Наконец, вычисляются параметры $\hat{A} = \hat{\Phi} - \hat{B}$ и $\hat{c} = (I - \hat{A} - \hat{B})\hat{h}$.

Моделирование Было проведено моделирование данного метода оценивания параметров. На первом этапе строится многомерная диагональная GARCH модель на основе сгенерированных данных, задаются начальные значения параметров, величины y_0, а также довыборочные значения ковариационной матрицы величин y_t и векторы шумов. Выбор параметров процесса осуществляется таким образом, чтобы обеспечить выполнение предположений 1-4. Процесс y_t удовлетворяет всем требуемым условиям.

Результат работы метода оценивания параметров представлен в табл. 1 для разного количества наблюдений. Вектор оцениваемых параметров $\theta = (c_1, c_2, c_3, A_{11}, A_{22}, A_{33}, B_{11}, B_{22}, B_{33})^T$. Среднеквадратическое отклонение $S_\theta^2 = \left(\hat{\theta} - \theta\right)^2$.

Таблица 1. Оценки параметров

θ	N=800		N=900		N=1000	
	$\hat{\theta}$	S_θ^2	$\hat{\theta}$	S_θ^2	$\hat{\theta}$	S_θ^2
0.23	0.463	0.054	0.678	0.201	0.71	0.23
0.15	0.478	0.107	0.736	0.344	0.781	0.399
0.32	0.421	0.01	0.771	0.203	0.821	0.251
0.1	0.216	0.013	0.574	0.224	0.224	0.015
0.1	0.25	0.022	-0.322	0.178	0.243	0.02
0.2	-0.048	0.062	0.253	$2.833 \cdot 10^{-3}$	-0.019	0.048
0.26	0.274	$2.066 \cdot 10^{-4}$	-1.698	3.834	-0.925	1.405
0.215	0.032	0.034	2.515	5.29	1.504	1.662
0.315	0.11	0.042	-0.568	0.78	-0.145	0.212

Из результатов следует, что требуется произвести дополнительные исследования для повышения точности оценивания и для более полного определения области применимости метода в качестве самостоятельного метода идентификации параметров, так и в плане подготовки априорных данных для других более точных методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Annastiina Silvennoinen, Timo Terasvirta. Multivariate GARCH models // Handbook of Financial Time Series. – 2009.

2. Sbrana G., Poloni F. A closed-form estimator for the multivariate GARCH(1,1) model // Journal of Multivariate Analysis. – 2013. – №120. – С. 152 – 162.

3. Brooks C. Introductory Econometrics for Finance. – New York:[Б.и.], 2008. – 674 с.

4. Lutkepohl H. New Introduction to Multiple Time Series Analyses. – Берлин:Springer, 2005. – 764 с.

ДВУМЕРНОЕ УРАВНЕНИЕ ТИПА ХАРТРИ: КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЕ АСИМПТОТИКИ И НЕВЯЗКА

А.Е. Кулагин
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Ю. Трифонов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aek8@tpu.ru

2D HARTREE TYPE EQUATION: SEMICLASSICAL ASYMPTOTICS AND ERROR

A.E. Kulagin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.Yu. Trifonov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aek8@tpu.ru

The object of the article is solving of 2D Hartree type equation. We have used semiclassical approximation to pass from the nonlinear equation to analytically solvable equation. For Hartree type equation exact linear Hamilton equations and approximate equations for the second moments, based on semiclassical asymptotics, have been obtained. The exact expression for Green function has been obtained for approximate equation. So we have obtained analytical expression for the vast class of wave functions which are the approximate solution of nonlinear Hartree type equation. Computed function has specific behavior which reflects behavior of exact solution. Also we have obtained the error of the asymptotic solution to estimate its accuracy.

Двумерное уравнение типа Хартри

$$\left\{-i\hbar\partial_t - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{ky^2}{2} + \lambda V_0 \int\limits_{\mathbb{R}^2} W(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')\,|\Psi(\boldsymbol{x}',t)|^2\,d\boldsymbol{x}'\right\}\Psi(\boldsymbol{x},t) = 0, \tag{1}$$

где $W(\vec{x},\vec{x'}) = \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{\gamma_1^2} - \frac{(y-y')^2}{\gamma_2^2}\right]$, $\boldsymbol{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$, $\lambda V_0 < 0$, используется для описания бозе-эйнштейновского конденсата в поле магнитной ловушки. Слагаемое $ky^2/2$ описывает потенциал магнитной ловушки, а $W(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')$ – потенциал взаимодействия.

Обозначим $\alpha^{k,l,m,n}$ центральные моменты волновой функции

$$\alpha^{k,l,m,n}(t)[\Psi] = \frac{1}{||\Psi||^2}\int\limits_{\mathbb{R}^2}\Psi^*(x,y,t)\left\{(\Delta x)^k(\Delta y)^l(\Delta\hat{p}_x)^m(\Delta\hat{p}_y)^n\right\}\Psi(x,y,t)d\boldsymbol{x} \tag{2}$$

где $\Delta\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x} - \boldsymbol{X}(t)$, $\Delta\hat{\boldsymbol{p}} = \hat{\boldsymbol{p}} - \boldsymbol{P}(t)$, $\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}$, а $\boldsymbol{X}(t)$ и $\boldsymbol{P}(t)$ – первые начальные моменты волновой функции. Фигурными скобки обозначают упорядочивание по Вейлю (см. [2]). В работе [1] было показано, что на классе траекторно сосредоточенных функций справедливы оценки

$$\alpha^{k,l,m,n} = \mathrm{O}(\hbar^{(k+l+m+n)/2}),\ (\Delta\boldsymbol{x})^v = \widehat{\mathrm{O}}(\hbar^{|v|/2}) \tag{2a}$$

Первые начальные моменты определяются стандартным образом:

$$\boldsymbol{X}(t)[\Psi] = \begin{pmatrix} X_x(t) \\ X_y(t) \end{pmatrix} = \int\limits_{\mathbb{R}^2}\Psi^*\,\boldsymbol{x}\,\Psi d\boldsymbol{x}, \quad \boldsymbol{P}(t)[\Psi] = \begin{pmatrix} P_x(t) \\ P_y(t) \end{pmatrix} = \int\limits_{\mathbb{R}^2}\Psi^*\,\hat{\boldsymbol{p}}\,\Psi d\boldsymbol{x}. \tag{3}$$

Продифференцировав выражения (3) с учетом уравнения (1) и коммутационного соотношения

$[\Delta x_j, \Delta\hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}$ получим систему уравнений на первые начальные моменты

$$\begin{cases} \dot{\boldsymbol{P}}(t) = -H_{\boldsymbol{x}}(t), \\ \dot{\boldsymbol{X}}(t) = H_{\boldsymbol{p}}(t). \end{cases} \tag{4}$$

Здесь обозначено $H_{\boldsymbol{x}}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ kX_y(t) \end{pmatrix}$, $H_{\boldsymbol{p}}(t) = \frac{\boldsymbol{P}(t)}{m}$. Аналогично с точностью до моментов второго порядка получим уравнения на центральные моменты волновой функции

$$\begin{cases} \dot{\boldsymbol{\alpha}}^{2,0} = 2H_{pp}\boldsymbol{\alpha}^{1,1}, \\ \dot{\boldsymbol{\alpha}}^{0,2} = -2H_{xx}\boldsymbol{\alpha}^{1,1}, \\ \dot{\boldsymbol{\alpha}}^{1,1} = H_{pp}\boldsymbol{\alpha}^{0,2} - H_{xx}\boldsymbol{\alpha}^{2,0}. \end{cases} \tag{5}$$

где обозначено $H_{pp}(t) = \mathrm{diag}\left(\frac{1}{m}; \frac{1}{m}\right)$, $H_{xx}(t) = \mathrm{diag}\left(-2||\Psi||^2\lambda V_0 \frac{1}{\gamma_1^2}; k - 2||\Psi||^2\lambda V_0 \frac{1}{\gamma_2^2}\right)$,

$\boldsymbol{\alpha}^{1,1} = \begin{pmatrix} \alpha^{1,0,1,0} \\ \alpha^{0,1,0,1} \end{pmatrix}$, $\boldsymbol{\alpha}^{2,0} = \begin{pmatrix} \alpha^{2,0,0,0} \\ \alpha^{0,2,0,0} \end{pmatrix}$, $\boldsymbol{\alpha}^{0,2} = \begin{pmatrix} \alpha^{0,0,2,0} \\ \alpha^{0,0,0,2} \end{pmatrix}$.

Систему (4), (5) будем называть системой Гамильтона-Эренфеста 2-ого порядка.

С учетом оценок (2а) запишем

$$\left\{-i\hbar\partial_t + \hat{H}_0(t,\zeta)\right\}\Psi(\boldsymbol{x},t) = \mathrm{O}\left(\hbar^{3/2}\right), \tag{6}$$

$$\hat{H}_0(t,\zeta) = \frac{\langle\Delta\boldsymbol{p}, \Delta\hat{\boldsymbol{p}}\rangle + 2\langle\boldsymbol{P}(t), \Delta\hat{\boldsymbol{p}}\rangle + \langle\boldsymbol{P}(t), \boldsymbol{P}(t)\rangle}{2m} + \frac{k}{2}\left(\Delta y^2 + 2X_y(t)\Delta y + X_y^2(t)\right)$$
$$+ ||\Psi||^2\lambda V_0\left(1 - \frac{1}{\gamma_1^2}\Delta x^2 - \frac{\alpha^{2,0,0,0}(t)}{\gamma_1^2} - \frac{1}{\gamma_2^2}\Delta y^2 - \frac{\alpha^{0,2,0,0}(t)}{\gamma_2^2}\right),$$

где $\zeta = \left(\vec{P}(0), \vec{X}(0), \boldsymbol{\alpha}^{2,0}(0), \boldsymbol{\alpha}^{1,1}(0), \boldsymbol{\alpha}^{0,2}(0)\right)$.

Здесь моменты волновой функции заменены на решения уравнений (4) и (5) с начальными условиями, определяемыми начальным условием для волновой функции и соотношениями (2), (3). Квазиклассическая функция Грина уравнения (6) находится стандартным способом (см. например [1]) и имеет вид

$$G(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',t,s,\zeta) = \frac{1}{2\pi i\hbar}\frac{1}{\sqrt{\det M_3(t,s)}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\int_s^t\left(\langle\boldsymbol{P}(\tau), \dot{\boldsymbol{X}}(\tau)\rangle - H(\tau)\right)d\tau + \langle\boldsymbol{P}(t), \Delta\boldsymbol{x}\rangle - \langle\boldsymbol{P}(s), \Delta\boldsymbol{x}'\rangle\right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{2}\langle\Delta\boldsymbol{x}, M_3^{-1}(t,s)M_1(t,s)\Delta\boldsymbol{x}\rangle - \langle\Delta\boldsymbol{x}, M_3^{-1}(t,s)\Delta\boldsymbol{x}'\rangle + \frac{1}{2}\langle\Delta\boldsymbol{x}', M_4(t,s)M_3^{-1}(t,s)\Delta\boldsymbol{x}'\rangle\right]\right\}.$$

Пусть $\Psi_0(\boldsymbol{x},t)|_{t=s} = \varphi(\boldsymbol{x})$. Тогда

$$\Psi_0(\boldsymbol{x},t) = \int_{\mathbb{R}^2}\varphi(\boldsymbol{x}')G(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',t,s,\zeta)d\boldsymbol{x}'. \tag{7}$$

Для начального условия вида

$$\varphi(\boldsymbol{x}) = A\sum_{k=1}^{n} N_k \exp\left\{-\frac{(x - x_k\sqrt{\hbar})^2}{\gamma'_{k1}\hbar} - \frac{y^2}{\gamma'_{k2}\hbar}\right\}, \tag{8}$$

где $N_k, n, x_k, \gamma'_{k1}, \gamma'_{k2}$ – некоторые константы, A – нормировочный коэффициент, интеграл (7) находится аналитически. На рис. 1 приведены графики $|\Psi_0(\boldsymbol{x},t)|^2$ для начального условия (8) в моменты времени $t_1 = 0$, $t_2 = 1.57$, $t_3 = 3$.

Таким образом, функция $|\Psi_0(\boldsymbol{x},t)|^2$ двупериодична по времени (колебания вдоль оси x и y) и представляет собой меняющиеся местами относительно центра масс пики.

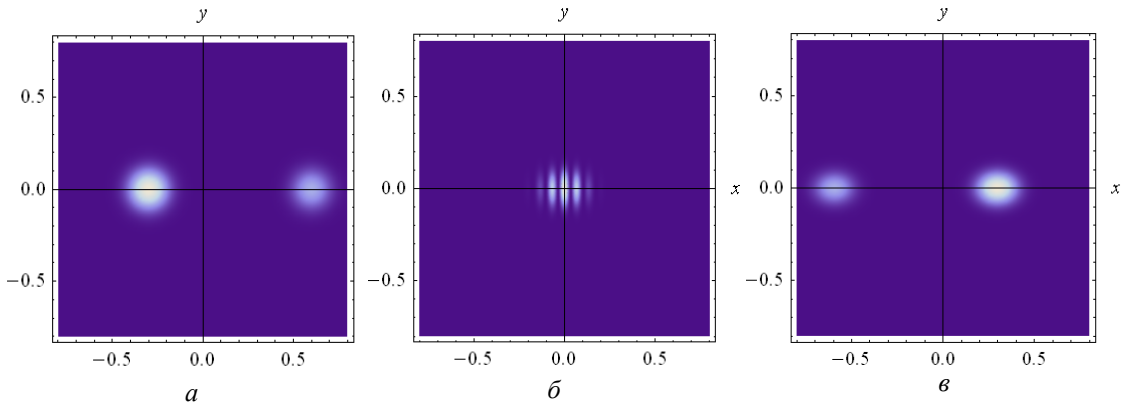


Рис. 1. Графики функций а) $|\Psi_0(\boldsymbol{x}, t_1)|^2$ б) $|\Psi_0(\boldsymbol{x}, t_2)|^2$ в) $|\Psi_0(\boldsymbol{x}, t_3)|^2$

Подставим (8) в уравнение (1) и получим

$$\left\{-i\hbar\partial_t - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{ky^2}{2} + \lambda V_0 \int\limits_{\mathbb{R}^2} W(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}')\,|\Psi_0(\boldsymbol{x}', t, \hbar)|^2\, d\overrightarrow{x'}\right\}\Psi_0(\boldsymbol{x}, t, \hbar) = g(\boldsymbol{x}, t, \hbar). \quad (9)$$

Функция $g(\boldsymbol{x}, t, \hbar)$ называется невязкой уравнения (1). Невязка (9) периодична по времени, поэтому для характеристики точности решения уравнения (1) в зависимости от $\hbar$ будем использовать функцию $\Theta(\hbar) = \sqrt{\int_0^T \int_{\mathbb{R}^2} |g(\boldsymbol{x}, t, \hbar)|^2 d\boldsymbol{x}\, dt}$, где T – период невязки. На рис. 2 приведен график зависимости $\Theta(\hbar)$ и $\Theta^*(\hbar) = M\hbar^{3/2}$, где M – постоянный коэффициент, выбираемый таким образом, чтобы графики функций $\Theta(\hbar)$ и $\Theta^*(\hbar)$ касались.

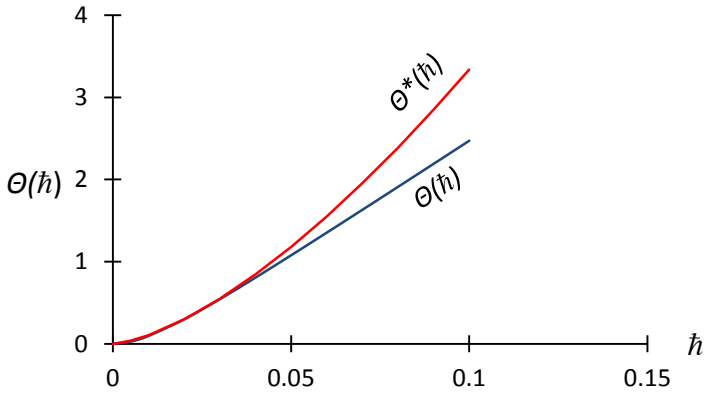


Рис. 2. График $\Theta(\hbar)$ и $\Theta^*(\hbar)$

Таким образом, функция $\Theta^*(\hbar)$ ограничивает сверху функцию $\Theta(\hbar)$, что свидетельствует о верности оценки $\Theta(\hbar) = O(\hbar^{3/2})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багров В.Г., Белов В.В., Трифонов А.Ю. Методы математической физики. Асимптотические методы: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 166 с.

2. Карасев М.В. О вейлевском и упорядоченном исчислении некоммутирующих операторов. – Матем. заметки, 1979, т. 26, вып. 6, с. 885-907.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ВОДО-ВОДЯНОГО ЭЖЕКТОРА

И.С. Ласуков

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. М.А. Шеремет

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Lais_komfort@mail.ru

ANALYSIS OF WATER-TO-WATER EJECTOR

I.S. Lasukov

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. M.A. Sheremet

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: Lais_komfort@mail.ru

Numerical analysis of water-to-water ejector has been carried out. The governing steady two-dimensional Reynolds-averaged Navier-Stokes equations with energy equation, written in dimensional variables, have been solved using ANSYS software. Results have been obtained for different sizes of diffuser.

Струйные эжекторы в силу надежности и простоты конструкции широко используются в энергетике, аэрокосмической, нефтегазовой и химической отраслях промышленности [1, 2]. Вместе с тем, небезосновательно считается, что основным недостатком струйных эжекторов является низкий коэффициент полезного действия. Причиной чему служат гидравлические потери в сопле, камере смешения и диффузоре. В связи с этим наиболее эффективным методом оптимизации структуры составных элементов эжектора с целью, например, исключение формирования отрывных зон или минимизации потерь, обусловленных образованием возвратных течений, является использование подходов вычислительной гидродинамики и теплопереноса на основе использования Computational Fluid Dynamics-моделирования [3, 4].

Целью настоящей работы является компьютерное моделирование процессов гидродинамики и теплопереноса в водо-водяном струйном эжекторе в плоском приближении с использованием программного комплекса ANSYS [3, 4].

Проводилось исследование стационарного течения вязкой несжимаемой теплопроводной жидкости в эжекторе, представленном на рис. 1. Через входное сечение T_1 подается рабочая (эжектирующая) среда, которая, вследствие формирования зоны пониженного давления в сужающейся части устройства, подсасывает эжектируемую среду, расположенную в зоне сечения T_2.

Геометрические параметры эжектора были взяты из каталога эжекторов Mazzei [5]. На первом этапе с помощью модуля GAMBIT [3, 6], была создана геометрия и построена неравномерная конечно-элементная сетка. Далее в модуле FLUENT [4, 7] были определены параметры исследуемой среды, подключены необходимые уравнения, описывающие стационарный процесс конвективного турбулентного теплопереноса в струйном эжекторе. Для

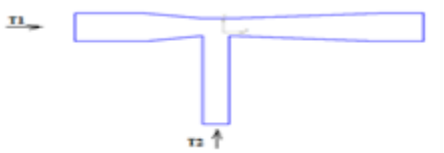


Рис. 1. Исследуемый эжектор

изучения отмеченного процесса были использованы уравнения Рейнольдса, где в качестве замыкающей модели турбулентности рассматривалась k–ε модель [8]:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+2\frac{\partial}{\partial x}\left[(\nu+\nu_t)\frac{\partial u}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[(\nu+\nu_t)\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right], \tag{2}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t}+u\frac{\partial v}{\partial x}+v\frac{\partial v}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y}+2\frac{\partial}{\partial y}\left[(\nu+\nu_t)\frac{\partial v}{\partial y}\right]+\frac{\partial}{\partial x}\left[(\nu+\nu_t)\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right], \tag{3}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t}+u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(a+\frac{\nu_t}{\mathrm{Pr}_t}\right)\frac{\partial T}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(a+\frac{\nu_t}{\mathrm{Pr}_t}\right)\frac{\partial T}{\partial y}\right], \tag{4}$$

$$\frac{\partial k}{\partial t}+u\frac{\partial k}{\partial x}+v\frac{\partial k}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\nu+\frac{\nu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\nu+\frac{\nu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial y}\right]+P_k-\varepsilon, \tag{5}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}+u\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}+v\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\nu+\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\nu+\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}\right]+c_{1\varepsilon}P_k\frac{\varepsilon}{k}-c_{2\varepsilon}\frac{\varepsilon^2}{k}. \tag{6}$$

Здесь x, y – координаты декартовой системы координат; t – время; u, v – составляющие скорости в проекции на оси x, y соответственно; p – давление; ρ – плотность; ν – кинематический коэффициент молекулярной вязкости; ν_t – кинематический коэффициент молярной (турбулентной) вязкости; T – температура; a – коэффициент температуропроводности; $\mathrm{Pr}_t=\nu_t/a_t$ – турбулентное число Прандтля; a_t – коэффициент турбулентной температуропроводности; k – кинетическая энергия турбулентности; ε – скорость диссипации кинетической энергии турбулентности; $P_k=-\overline{u_i'u_j'}\,\partial u_i/\partial x_j$ – слагаемое, характеризующее порождение турбулентности за счет сдвиговых напряжений; $-\rho\overline{u_i'u_j'}$ – рейнольдсовы напряжения.

Во входных сечениях и на выходе задавалось давление среды, на поверхности исследуемого объекта рассматривались условия прилипания для скорости и условия адиабатичности для температуры. Также на входе задавались интенсивность турбулентности и гидравлический диаметр.

В модуле FLUENT [4, 7] для аппроксимации конвективных слагаемых во всех уравнениях применялась схема QUICK Леонарда (схема локально 3-го порядка точности применяется для ортогональных сеток и при высоком их качестве позволяет получить дискретизации 3-го порядка точности вдоль линии тока), для диффузионных слагаемых – центральные разности. Для совместного определения полей скорости и давления применялась процедура SIMPLE. Полученные разностные уравнения разрешались на основе итерационных методов. Используемые численные схемы и алгоритмы были протестированы на модельной задаче – турбулентное течение в плоском канале за обратным уступом. В результате было получено достаточно хорошее согласование с результатами других авторов [9].

При проведении расчетов во входном сечении T_1 задавалась температура 333 К, в сечении T_2 – температура 293 К. Влияние силы тяжести не учитывалось.

В результате были проведены исследования, отражающие влияние размеров диффузора на структуру течения. На рисунке 2 показаны линии тока при минимальной длине диффузора, расход = 0.0263 кг/с.

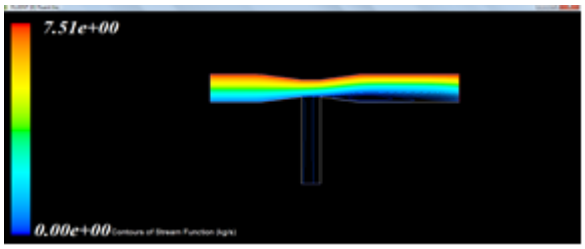


Рис. 2. Линии тока



Рис. 3. Линии тока при более плавном диффузоре

Представленные распределения отражают формирование возвратного течения в зоне соединения расширяющейся и прямоточной частей, что характеризует неблагоприятные условия функционирования эжектора. При этом коэффициент полезного действия эжектора снижается. Увеличивая длину участка смешения, что отражается на более плавном переходе потока, приводит к следующему распределению линий тока (рисунок 3). При данной длине участка (при более плавном расширении диффузора), в зоне смешения вихреобразование не наблюдается.

Можно сделать вывод, что в данном расчете оптимальными размерами эжектора являются точки с координатами (в миллиметрах): $(0.0, 0.0)$, $(0.0, 18.6)$, $(30, 18.6)$, $(30, 0)$, $(55, 15)$, $(55, 3.6)$, $(66.4, 3.6)$, $(66.4, 15)$, $(55, -54.7)$, $(66.4, -54.7)$, $(130, 18.6)$, $(130, 0)$, $(150, 18.6)$, $(150, 0)$.

Необходимо отметить, что избыточное давление на входе – 0,174 МПа, в нижнем патрубке избыточное давление равно 0, т.е. давление равно атмосферному. В результате проведенных расчетов были установлены оптимальные размеры расширяющейся части эжектора, позволяющие предотвратить отрыв пограничного слоя и образование вихрей, что снижает потери давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Е.Я., Зингер Н.М. Струйные аппараты. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 352 с.
2. Александров В.Ю., Климовский К.К. Оптимальные эжекторы (теория и расчет). – М.: Машиностроение, 2012. – 136 с.
3. Батурин О.В., Батурин Н.В., Матвеев В.Н. Построение расчетных моделей в препроцессоре Gambit универсального программного комплекса Fluent. – Самара: Изд-во СГАУ, 2009. – 172 с.
4. Батурин О.В., Батурин Н.В., Матвеев В.Н. Расчет течений жидкости и газа с помощью универсального программного комплекса Fluent. – Самара: Изд-во СГАУ, 2009. – 151 с.
5. Эжекторы Mazzei. Каталог оборудования. – СПб: Триотехника, 2011. – 29 с.
6. GAMBIT. Tutorial Guide. – Lebanon, by Fluent, Incorporated, 2004. – 630 с.
7. FLUENT. Tutorial Guide. – Canonsburg, Ansys Inc., 2011. – 143 с.
8. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – М.: Дрофа, 2003. – 840 с.
9. Кузьминов А.В., Лапин В.Н., Чирков Д.В. Метод расчета турбулентных течений несжимаемой жидкости на основе двухслойной (k-ε)-модели // Вычислительные технологии. – 2001. – Т. 6, № 5. – С. 73–86.

СИСТЕМА ЭЙНШТЕЙНА-ЭРЕНФЕСТА ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО УРАВНЕНИЯ ФИШЕРА–КОЛМОГОРОВА–ПЕТРОВСКОГО–ПИСКУНОВА

Е.А. Левченко
Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. наук А.Ю. Трифонов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: levchenkoea@tpu.ru

EINSTEIN-EHRENFEST SYSTEM FOR MULTICOMPONENT FISHER-KOLMOGOROV-PETROVSKII-PISKUNOV EQUATION

E.A. Levchenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.Yu. Trifonov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: levchenkoea@tpu.ru

For the multicomponent 1D Fisher–Kolmogorov–Petrovsky–Piskunov equation we deduce the Einstein-Ehrenfest system in the class of trajectory concentrated functions. Connection between solutions of the system and moments of the initial distributions is discussed.

Однокомпонентное уравнение Фишера–Колмогорова–Пискунова–Петровского (ФКПП) [1] применяется для описания образования структур [2, 3] в колониях микроорганизмов, явления бегущих волн и стационарных состояний [4]. Естественным обобщением нелокального однокомпонентного уравнения ФКПП является многогокомпонентное уравнение ФКПП.

Рассмотрим многогокомпонентное одномерное уравнение ФКПП с нелокальной нелинейностью вида

$$\frac{\partial \boldsymbol{u}(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \boldsymbol{u}(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x}[V_x(x,t)\boldsymbol{u}(x,t)] + A(x,t)\boldsymbol{u}(x,t) - \left| B(x,t)\boldsymbol{u}(x,t)\int_{-\infty}^{\infty}\langle \boldsymbol{b}(x,y,t),\boldsymbol{u}(y,t)\rangle dy, \right. \quad (1)$$

где D – малый параметр; $A(x,t) = \|a_{jk}(x,t)\|_{n\times n}$, $B(x,t) = \|b_{jk}(x,t)\|_{n\times n}$, $\boldsymbol{u} = (u_1,\ldots,u_n)^{\mid}$, $\boldsymbol{b}(x,y,t) =$ $= (b_1(x,y,t),\ldots,b_n(x,y,t))^{\mid}$, $a_{jk}(x,t)$, $b_{jk}(x,t)$, $b_j(x,y,t)$ и $V(x,t)$ – заданные бесконечно гладкие функции, растущие при $|x|,|y| \to \infty$ не быстрее, чем полином, а $V_x(x,t) = \partial V(x,t)/\partial x$.

Предположим, что для нелинейного уравнения ФКПП (1) существуют точные (или отличающиеся от них на величину $O(D^{\infty})$) решения в классе многокомпонентных траекторно сосредоточенных функций ϑ_t^D с начальным условием

$$\boldsymbol{u}(x,t)|_{t=0} = \boldsymbol{\gamma}(x), \quad \boldsymbol{\gamma}(x) = (\gamma_1(x),\ldots,\gamma_n(x))^{\mid} \in \vartheta_0^D. \quad (2)$$

Здесь многокомпонентная функция $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)$ называется траекторно-сосредоточенной функцией класса ϑ_t^D, если ее можно представить в виде $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t) = \vartheta(t,D)\Phi(\boldsymbol{x},t)$, где $\vartheta(t,D)$ – двухкомпонентная вектор-функция, зависящая от переменной t, а функция $\Phi(\boldsymbol{x},t)$ является траекторно-сосредоточенной ($\Phi(\boldsymbol{x},t) \in \Pi_t^D$) [5]. Для функций класса ϑ_t^D справедливо

$$\frac{\Pi(\hat{D}\partial_x)^k \Delta x^l v\Pi}{\Pi\Pi} = O(D^{(k+l)/2}), \tag{3}$$

где через $\Pi..\Pi$ обозначена норма в пространстве L_2.

Аналогично однокомпонентному уравнению ФКПП обозначим

$$\boldsymbol{m}_u(t) = (m_{u_1}(t),\ldots,m_{u_n}(t))^{|}, \quad \boldsymbol{x}_u(t) = (x_{u_1}(t),\ldots,x_{u_n}(t))^{|}, \quad \boldsymbol{\alpha}_u^{(j)}(t) = (\alpha_{u_1}^{(j)}(t),\ldots,\alpha_{u_n}^{(j)}(t))^{|}. \tag{4}$$

моменты функции $\boldsymbol{u}(x,t)$ нулевого порядка, начальные нормированные моменты первого порядка и центральные нормированные моменты высших порядков, соответственно, где

$$m_{u_k}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} u_k(x,t)dx, \quad x_{u_k}(t) = \frac{1}{m_{u_k}(t)}\int_{-\infty}^{\infty} x u_k(x,t)dx, \quad \alpha_{u_k}^{(j)}(t) = \frac{1}{m_{u_k}(t)}\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^j u_k(x,t)dx, \quad k = \overline{1,\ldots,n}.$$

Обозначим $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{X}(t)\frac{\partial}{\partial x}$ и потребуем, чтобы траектория $x = X(t)$ определялась уравнением

$$\dot{X} = V_x(X,t). \tag{5}$$

Разложим функцию $V_x(x,t)$, вектор-функцию $\boldsymbol{b}(x,y,t)$ и матрицы $A(x,t)$ и $B(x,t)$ в ряд Тейлора по $\Delta x = x - X(t)$ и $\Delta y = y - X(t)$. С учетом оценки (3) получим, что эволюция средних (4) с точностью до $O(D^{(M+1)/2})$ определяется соотношениями

$$\dot{\boldsymbol{m}}_u = \sum_{k=0}^{M}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k A(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k)} - \sum_{n=0}^{M-k}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n B(t)}{\partial x^n}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k+n)}\sum_{l=0}^{M}\frac{1}{k!l!}\frac{\langle\partial^{k+l}\boldsymbol{b}(t),\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(l)}\rangle}{\partial x^k\partial y^l}\right], \tag{6}$$

$$\dot{\boldsymbol{x}}_u = \Lambda^{-1}\left\{\sum_{k=0}^{M}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k V_x(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k)}\right] + \sum_{k=0}^{M}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k A(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k)} - \sum_{n=0}^{M-k}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n B(t)}{\partial x^n}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k+n)}\sum_{l=0}^{M}\frac{1}{k!l!}\frac{\langle\partial^{k+l}\vec{b}(t),\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(l)}\rangle}{\partial x^k\partial y^l}\right]X + \right.$$

$$\left. + \sum_{k=0}^{M-1}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k A(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k+1)} - \sum_{n=0}^{M-k-1}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n B(t)}{\partial x^n}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k+n+1)}\sum_{l=0}^{M}\frac{1}{k!l!}\frac{\langle\partial^{k+l}\boldsymbol{b}(t),\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(l)}\rangle}{\partial x^k\partial y^l}\right] - \dot{\Lambda}\boldsymbol{x}_u\right\}, \tag{7}$$

$$\dot{\boldsymbol{\alpha}}_u^{(j)} = \Lambda^{-1}\left\{j\sum_{k=0}^{M-j+1}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k V_x(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k+j-1)}\right] + \sum_{k=0}^{M-j}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k A(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k+j)} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \sum_{n=0}^{M-k-j}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n B(t)}{\partial x^n}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k+n+j)}\sum_{l=0}^{M}\frac{1}{k!l!}\frac{\langle\partial^{k+l}\boldsymbol{b}(t),\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(l)}\rangle}{\partial x^k\partial y^l}\right]\right\} + Dj(j-1)\boldsymbol{\alpha}_u^{(j-2)} - j\dot{X}\boldsymbol{\alpha}_u^{(j-1)} - \Lambda^{-1}\dot{\Lambda}\boldsymbol{\alpha}_u^{(j)}, \tag{8}$$

где $\Lambda(t) = \mathrm{diag}(m_{u_1}(t),\ldots,m_{u_n}(t))$.

Рассмотрим систему обыкновенных дифференциальных уравнений относительно переменных X, $\boldsymbol{m}$, $\boldsymbol{x}$ и $\boldsymbol{\alpha}^{(j)}$, $j = \overline{1,M}$:

$$\dot{X} = V_x(X,t), \tag{9}$$

$$\dot{\boldsymbol{m}} = \sum_{k=0}^{M}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k A(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(k)} - \sum_{n=0}^{M-k}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n B(t)}{\partial x^n}\Lambda\vec{\alpha}^{(k+n)}\sum_{l=0}^{M}\frac{1}{k!l!}\frac{\langle\partial^{k+l}\boldsymbol{b}(t),\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(l)}\rangle}{\partial x^k\partial y^l}\right], \tag{10}$$

$$\dot{\boldsymbol{x}} = \Lambda^{-1}\left\{\sum_{k=0}^{M}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k V_x(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(k)}\right] + \sum_{k=0}^{M}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k A(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(k)} - \sum_{n=0}^{M-k}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n B(t)}{\partial x^n}\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(k+n)}\sum_{l=0}^{M}\frac{1}{k!l!}\frac{\langle\partial^{k+l}\boldsymbol{b}(t),\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(l)}\rangle}{\partial x^k\partial y^l}\right]X + \right.$$

$$+\sum_{k=0}^{M-1}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k A(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(k+1)} - \sum_{n=0}^{M-k-1}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n B(t)}{\partial x^n}\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(k+n+1)}\sum_{l=0}^{M}\frac{1}{k!l!}\frac{\langle\partial^{k+l}\boldsymbol{b}(t),\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(l)}\rangle}{\partial x^k\partial y^l}\right]\Bigg\} - \Lambda^{-1}\dot{\Lambda}\boldsymbol{x}, \qquad (11)$$

$$\dot{\boldsymbol{\alpha}}^{(j)} = \Lambda^{-1}\Bigg\{ j\sum_{k=0}^{M-j+1}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k V_x(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(k+j-1)}\right] + \sum_{k=0}^{M-j}\left[\frac{1}{k!}\frac{\partial^k A(t)}{\partial x^k}\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(k+j)} -\right.$$

$$\left. - \sum_{n=0}^{M-k-j}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n B(t)}{\partial x^n}\Lambda\boldsymbol{\alpha}_u^{(k+n+j)}\sum_{l=0}^{M}\frac{1}{k!l!}\frac{\langle\partial^{k+l}\boldsymbol{b}(t),\Lambda\boldsymbol{\alpha}^{(l)}\rangle}{\partial x^k\partial y^l}\right]\Bigg\} + Dj(j-1)\vec{\alpha}^{(j-2)} - jV_x(X,t)\boldsymbol{\alpha}^{(j-1)} - \Lambda^{-1}\dot{\Lambda}\boldsymbol{\alpha}^{(j)}. \qquad (12)$$

Начальные условия для системы ЭЭ (9) – (12) определим соотношениями

$$\boldsymbol{m}|_{t=0} = \boldsymbol{m}_\gamma = \int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{\gamma}(x)dx, \qquad \boldsymbol{x}|_{t=0} = \boldsymbol{x}_\gamma = \Lambda_0^{-1}\int_{-\infty}^{\infty}x\boldsymbol{\gamma}(x)dx,$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{(j)}|_{t=0} = \boldsymbol{\alpha}_\gamma^{(j)} = \Lambda_0^{-1}\int_{-\infty}^{\infty}(x-X_0)^j\boldsymbol{\gamma}(x)dx, \quad X|_{t=0} = X_0 = \frac{1}{n}(x_{\gamma_1}+\ldots+x_{\gamma_n}), \qquad j=\overline{1,M},\ \Lambda_0 = \mathrm{diag}(m_{\gamma_1},\ldots,m_{\gamma_n}(t)). \qquad (13)$$

Систему уравнений (9) – (12) будем называть *системой уравнений Эйнштейна–Эренфеста* для многокомпонентного уравнения ФКПП типа $(0,M)$.

Справедливо утверждение: Решения системы Эйнштейна–Эренфеста $\boldsymbol{m}^{(M)}[\gamma](t,D)$, $\boldsymbol{x}^{(M)}[\gamma](t,D)$ и $\boldsymbol{\alpha}^{(j,M)}[\gamma](t,D)$, $k=\overline{1,M}$, порядка M и средние (4) связаны соотношениями

$$\begin{aligned}\boldsymbol{m}_u(t,D) &= \boldsymbol{m}^{(M)}[\gamma](t,D) + O(D^{(M+1)/2}),\\ \boldsymbol{x}_u(t,D) &= \boldsymbol{x}^{(M)}[\gamma](t,D) + O(D^{(M+1)/2}),\\ \boldsymbol{\alpha}_u^{(j)}(t,D) &= \boldsymbol{\alpha}^{(j,M)}[\gamma](t,D) + O(D^{(M+1)/2}), \quad j=\overline{1,M}.\end{aligned} \qquad (14)$$

Решение системы уравнений Эйнштейна–Эренфеста позволяет, не решая уравнения, получить информацию о наиболее значимых характеристиках решения исходного уравнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher R.A. The wave of advance of advantageous genes // Annual Eugenics. – 1937. – Vol. 7. – P. 255-369
2. Fuentes M.A., Kuperman M.N., Kenkre V.M. Nonlocal interaction effects on pattern formation in population dynamics // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 91. – 158104 (4pp).
3. Da Cunha J. A. R., Penna A. L. A., Vainstein M. H., Morgado R., Oliveira F. A. Self-organization analysis for a nonlocal convective Fisher equation // Phys. Lett. A. – 2009. – V. 373. – P. 661-667.
4. Berestycki H., Nadin G., Perthame B. and Ryzhik L. The non-local Fisher–KPP equation: travelling waves and steady states // Nonlinearity. – 2009. – V. 22. – P. 2813.
5. Bagrov V.G., Belov V.V., Trifonov A.Yu. Semiclassical trajectory-coherent approximation in quantum mechanics: I. High order corrections to multidimensional time-dependent equations of Schrödinger type // Ann. of Phys. –1996. – V. 246. – № 2 . – P. 231-280.

ПОИСК АССОЦИАТИВНЫХ ПРАВИЛ В СТАТИСТИКЕ ПОКУПОК ТОВАРОВ

К.И. Максимова
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. И.В. Баранова
Сибирский Федеральный Университет, Институт Математики и фундаментальной информатики,
Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041
E-mail: sabaka_2007@mail.ru

FINDING THE ASSOCIATION RULES IN STATISTICS OF SALES

K.I. Maksimova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. I.V. Baranova
Siberian Federal University, Institute of Mathematics and Computer Science,
Russia, Krasnoyarsk, Svobodny str., 79, 660041
E-mail: sabaka_2007@mail.ru

The basic conceptions, objects and fields of the Data Mining are considered in the article. The purpose of Data Mining is identifying the hidden rules and patterns in data sets. In work are described an association rules method. It is solved the practical problem of finding the association rules in statistics of sales.

Интеллектуальный анализ данных (Data Mining) — это процесс обнаружения в данных ранее неизвестных, нетривиальных, практически полезных и доступных интерпретации знаний, необходимых для принятия решений в различных сферах человеческой деятельности. Термин переводится как «добыча» или «раскопка» данных.

Рассмотрим алгоритм работы метода ассоциативных правил в интеллектуальном анализе данных.

Классический метод поиска ассоциативных правил Apriori. Приведем основные понятия и обозначения, используемые в алгоритме **Apriori**:

Транзакция — это множество событий, которые произошли одновременно.

Транзакционная (операционная) база данных представляет собой двумерную таблицу, состоящую из номера транзакции (TID) и перечня событий, происходящих во время этой транзакции.

Поддержка — количество или процент транзакций, содержащих определенный набор данных.

Lk — множество k-элементных наборов, чья поддержка не меньше заданной пользователем.

Ck — множество потенциально частых k-элементных наборов.

Алгоритм поиска ассоциативных правил имеет следующий вид:

Шаг 1. Присвоить k = 1 и выполнить отбор всех 1-элементных наборов, у которых поддержка больше минимально заданной пользователем Suppmin.

Шаг 2. k = k + 1.

Шаг 3. Если не удается создавать k-элементные наборы, то завершить алгоритм, иначе выполнить следующий шаг.

Шаг 4. Создать множество k-элементных наборов кандидатов из частых наборов. Для этого необходимо объединить в k-элементные кандидаты (k–1)-элементные частые наборы. Каждый кандидат будет формироваться путем добавления к (k–1)-элементному частому набору – p элемента из другого (k–

1)-элементного частого набора – q. Причем добавляется последний элемент набора q, который по порядку выше, чем последний элемент набора p. При этом все k–2 элемента обоих наборов одинаковы.

Шаг 5. Для каждой транзакции T из множества D выбрать кандидатов C_t из множества C_k, присутствующих в транзакции T. Для каждого набора из построенного множества C_k удалить набор, если хотя бы одно из его (k–1) подмножеств не является часто встречающимся, т.е. отсутствует во множестве L_k-1.

Шаг 6. Для каждого кандидата из C_k увеличить значение поддержки на единицу.

Шаг 7. Выбрать только кандидатов L_k из множества C_k, у которых значение поддержки больше заданной пользователем Suppmin. Вернуться к шагу 2. Результатом работы алгоритма является объединение всех множеств L_k для всех k.

Поиск закономерностей в классическом методе ассоциативных правил осуществляется между несколькими событиями, которые происходят одновременно. Результатом поиска является пара следующего вида: из события A следует событие B.

Таким образом, все полученные методом правила являются парными.

Вероятностный аналог алгоритма Apriori. ***Вероятность P случайного события A*** — это отношение числа n несовместимых и равновозможных элементарных событий, составляющих событие A, к числу всех возможных элементарных событий N: P(A) = n/N.

Приведем обозначения, используемые в алгоритме. Пусть задано X={a, b, ...} – множество случайных событий; для каждого подмножества заданы вероятности распределения. Здесь D – множество транзакций D ={T_1…T_m}, P_{supp} – минимальная вероятность, заданная пользователем, L_k – множество k-элементных наборов, чья вероятность $P(L_k) > P_{supp}$, C_k — множество потенциально частых k-элементных наборов.

Алгоритм поиска ассоциативных правил имеет следующий вид:

Шаг 1. Присвоить k = 1 и выполнить отбор $X \le \chi$, где |X| = 1, для которых $P(X) > P_{supp}$, т.е. L_1.

Шаг 2. k = k + 1.

Шаг 3. Если L_k пусто, то завершить алгоритм, иначе выполнить следующий шаг.

Шаг 4. Пусть X ={x_1,x_2,…x_{k-1}}$\le \chi$, где |X| = k, Y ={y_1,y_2,…y_{k-1}}$\le \chi$, где |y| = 1.

Необходимо создать $C_k \le L_k$. При этом X=Y, при |X|=|Y|=k-2.

Шаг 5. Для любого T≤D выбрать кандидатов $C_t \le C_k$.

Удалить набор C_t, если любое C_t не принадлежит L_{k-1},где $|C_t|$=k-1.

Шаг 6. Выбрать $L_k \le C_k$ у которых значение вероятности $P(L_k) > P_{supp}$. Вернуться к шагу 2. Результатом работы алгоритма является объединение всех множеств L_k, для любого k.

Практический пример нахождения ассоциативных правил. Одним из продуктовых розничных магазинов г. Красноярска нам была предоставлена статистика покупок продуктов. Всего статистика содержала 1400 транзакций (чеков покупок). Всего в статистике содержалось 34 различных товара: молоко, хлеб, сметана, творог, сыр, яйца, колбаса, сахар, различные виды мяса, полуфабрикаты и т.д. На основе статистики было необходимо найти закономерности между покупками в наборе данных. Был определен уровень поддержки для данной задачи Suppmin=180. На первом этапе происходит формирование одноэлементных кандидатов.

Таблица 1. Одноэлементные кандидаты

Наименование	Поддержка	Наименование	Поддержка
молоко	446	слабоалкогольные напитки	241
сметана	210	овощи	232
сыр	384	фрукты	323
мясо кур	236	консервы	221
яйца	249	соусы	250
полуфабрикаты	265	крупа	184
хлеб	847		

Далее происходит формирование двухэлементных, трехэлементных, четырехэлементных кандидатов, подсчет их поддержки и отсечение наборов с уровнем поддержки, меньшим заданной. Оставшиеся наборы товаров, считаются часто встречающимися наборами.

Таблица 2. Результат работы алгоритма Apriori

Правило	Поддержка	Достоверность	Правило	Поддержка	Достоверность
молоко, сметана, сыр, мясо кур	**50**	**64%**	молоко, сметана, сыр, консервы	**44**	**57%**
молоко, сметана, сыр, хлеб	**41**	**53%**	молоко, сметана, сыр, соусы	**39**	**51%**

Рассмотрим те же статистические данные и решим задачу вероятностным аналогом метода ассоциативных правил. Для полученных наборов подсчитаем условные вероятности по приведенным формулам. В результате получили правила, показанные в таблице 3.

Таблица 3. Результат работы вероятностного алгоритма

Молоко->сметана, сыр, мясо кур **(100%)**	Сыр -> сметана, молоко, хлеб **(80%)**
Молоко->хлеб, сметана, сыр **(100%)**	Хлеб ->молоко, сметана, сыр **(80%)**
Молоко->сметана, сыр, консервы **(100%)**	Сметана ->молоко, сыр, мясо кур **(74%)**
Молоко-> сметана, сыр, соусы **(100%)**	Сметана ->молоко, сыр, соусы **(61%)**
Сыр -> сметана, молоко, соусы **(82%)**	

Значения вероятности лежат в отрезке [0,1] (эквивалент в %: [0,100]) и означают вероятность того, что при покупке набора товаров X_i также приобретут набор товаров X_j. Таким образом, получено множество ассоциативных правил непарного вида. Аналог классического метода позволяет получать правила множественного вида и решает более широкий класс задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барсегян А.А., Куприянов М.С., Степненко В.В., Холод И.И. Технологии анализа данных. Data Mining, Visual Mining, Text Mining, OLAP. − Спб.: БХВ-Петербург, 2004. − 250 с.

2. Чубукова И.А. Data Mining. − М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. − 384 с.

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ, ОСНОВАННЫЙ НА СВОЙСТВАХ ДЕЛЬТА ФУНКЦИЙ ДИРАКА (ФИНИТНЫХ ФУНКЦИЙ)

Н.О. Марагина
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Т. Калайда
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: fia@t-sk.ru

THE METHOD OF CALCULATION OF DERIVATIVES BASED ON THE PROPERTIES OF DIRAC DELTA FUNCTION (FINITE FUNCTIOS)

N.O. Maragina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.T. Kalaida
Tomsk State University of Radio Electronics and Electronic Technics,
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: fia@t-sk.ru

The paper proposes a method for calculating the derivatives of the function based on the properties of the Dirac delta function. The proposed method calculates the derivative is replaced by the approximate formula, based on the approximation of the delta function acceptable approximation. Is example, the program to find the coefficient approximation to a particular step.

Основным методом исследования физических явлений и процессов является построение математических моделей. Чаще всего эти модели строятся в виде дифференциальных уравнений. При верификации таких моделей по экспериментальным данным возникает проблема численного вычисления производных помощью производных по экспериментальным данным, так как аналитическая формула, задающая функцию, может быть неизвестна. Основная проблема, возникающая при решении этой задачи - обеспечить вычисление с высокой точностью, при минимальных ресурсных затратах.

В работе предлагается метод, приближенного вычисления производных по значениям функции, с помощью свойств Дирака.

Алгоритм нахождения производной функции $f^n(x)$:

1) Для приближённого вычисления производной функции $f(x)$ используется фильтрующее свойство дельта функций, которое имеет вид (1):

$$f^n(x_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot \delta^{(n)}(x - x_0, \alpha)\, dx, \tag{1}$$

где $\delta^{(n)}$ - сигма функция, n - степень производной, x_0 - точка в которой находится производная.

2) Для аппроксимации дельта функции приемлемым приближением в точке x используется формула (2):

$$\delta(x, \alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\alpha^2 \cdot x^2}, \tag{2}$$

где α - порядок приближения к дельта функции (параметр аппроксимации дельта функции), $\pi = 3{,}14$.

3) Производная функции (2) порядка n вычисляется с помощью формулы (3):

$$\frac{d^n}{dx^n}\delta(x,\alpha) = (-1)^n \cdot \left(2\cdot\alpha^2\cdot x\right)^n \cdot e^{-\alpha^2\cdot x^2} \cdot \left\{1 - \frac{n\cdot(n-1)}{1!\cdot\left(4\cdot\alpha^2\cdot x^2\right)} + \frac{n\cdot(n-1)\cdot(n-2)\cdot(n-3)}{2!\cdot\left(4\cdot\alpha^2\cdot x^2\right)^2} - \frac{n\cdot(n-1)\cdot(n-2)\cdot(n-3)\cdot(n-4)\cdot(n-5)}{3!\cdot\left(4\cdot\alpha^2\cdot x^2\right)^3} + \ldots\right\}, \quad (3)$$

4) Для нахождения производной функции $f^n(x)$, формулу (3) необходимо подставить в формулу (1) [1, 2].

Для практического применения алгоритма, для вычисления производной функции $f(x)$, возникла необходимость в нахождении эффективного значения параметра аппроксимации дельта функции α, для заданного шага h. Для решения этой проблемы была взята функция экспоненты, так как известно как вычислять значение её второй производной в некоторой точке. Затем была вычислена вторая производная функции экспоненты приближённо, с помощью выше изложенного алгоритма метода дельта функций.

Для определения расхождения известного значения производной экспоненты от приближенного, использовалась формула для вычисления относительной погрешности вида (4):

$$r(x) = \frac{F^{(n)}(x) - f^{(n)}(x)}{F^{(n)}(x)} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $F^{(n)}(x)$ - производная от экспоненты вычисленная с помощью таблицы производных ($\left(e^x\right)^{(n)}$), $f^{(n)}(x)$ - производная экспоненты вычисленная приближённо с помощью метода Дирака. Параметр аппроксимации дельта функции принимался $\alpha = 1$, для шагов $h = 0{,}1; 0{,}2; 0{,}3$. Затем для каждого шага подбиралось значение α, соответствующее минимальной погрешности. Данные подбора параметра аппроксимации для поиска производных второго порядка для шага 0,1 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Подбор параметра аппроксимации дельта функции для $h = 0{,}1$ и производной второго порядка

h	x	$F''(x)$	α	$f''(x)$	$r(x), \%$
0,1	1,00	2,7183	5	2,6363	3,0170
0,1	1,00	2,7183	11	2,7804	2,2864
0,1	1,00	2,7183	21	2,7508	1,1976
0,1	1,00	2,7183	42	2,7345	0,5970

Из табл. 1 видно, что для $h = 0{,}1$ значение параметра приближения к дельта функции $\alpha = 42$ ($r(x) = 0{,}5970$). Аналогично для шага $h = 0{,}2$ значение параметра приближения к дельта функции $\alpha = 21$ ($r(x) = 0{,}0253$), для шага $h = 0{,}3$ значение параметра приближения к дельта функции $\alpha = 11$ ($r(x) = 0{,}4596$).

На рис. 1 представлены зависимости параметра α от погрешности вычисления $r(x), \%$ для значения шагов $h = 0{,}1; 0{,}2; 0{,}3$, для нахождения производной второго порядка.

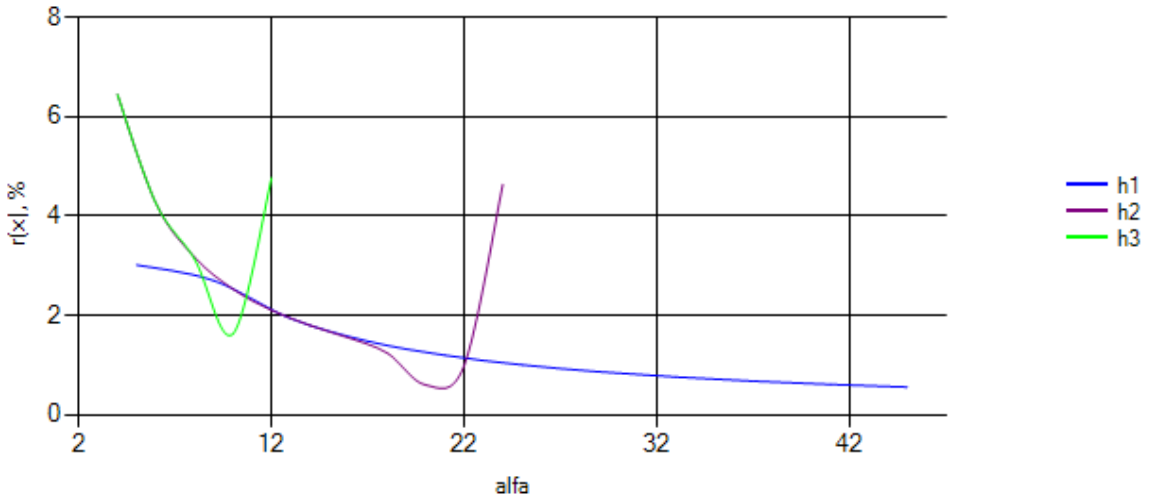


Рис. 1. Зависимости коэффициента аппроксимации от погрешности для нахождения производной второго порядка

На основе найденных коэффициентов аппроксимации, было определено, что с помощью предлагаемого метода можно с большой точностью находить производные до 6 порядка. В табл. 2 приведены данные нахождения производных 1–5 порядка для шага 0,1.

Таблица 2. Нахождение производных 1- 5 порядка с помощью метода дельта функций Дирака для $h = 0{,}1$

h	x	*Порядок производной*	$F^{(n)}(x)$	α	$f^{(n)}(x)$	$r(x), \%$
0,1	1,00	1	2,7183	42	2,7345	0,5970
0,1	1,00	2	2,7183	42	2,7345	0,5970
0,1	1,00	3	2,7183	42	2,7346	0,5990
0,1	1,00	4	2,7183	42	2,7186	0,7485
0,1	1,00	5	2,7183	42	2,5276	7,0149

Для шага $h = 0{,}2$ значение производной 6 порядка равно 6,6932 $\left(\left(e^x\right)^{(n)} = \mathbf{7{,}3891}, r(x) = 9{,}4175\%\right)$, для шага $h = 0{,}3$ значение производной 6 порядка равно 21,3672 $\left(\left(e^x\right)^{(n)} = \mathbf{20{,}0855}, r(x) = 6{,}3808\%\right)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов М.Г. Преобразование Фурье и анализ линейных цепей и систем (учебное пособие). Часть 1. – Новосибирск, 2010. – 44 с.

2. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. - М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 723 с.

ПРОВЕРКА КАЧЕСТВА ИНДЕКСНОГО ПОРТФЕЛЬНОГО ИНВЕСТИРОВАНИЯ ПО МЕТОДОЛОГИИ CAPM

Е.В. Мастерова
Научный руководитель: доцент, к. ф-м. н. О.Л. Крицкий
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: masterova_katya@mail.ru

CHECKING THE QUALITY OF THE INDEX PORTFOLIO INVESTMENT WITH THE METHODOLOGY CAMP

E.V. Masterova
Scientific Supervisor: As. Prof., PhD O. L. Kritski
634050, 30, Lenin Avenu, Tomsk, Russia, Tomsk Polytechnic University
E-mail: masterova_katya@mail.ru

A formation and a management of a portfolio of assets are considered. The indicators of excellent operating based on using the statistical coefficients are computed.

В настоящее время в мировой экономике происходит сложное перераспределение финансовых ресурсов. Это является следствием нестабильной экономической и политической обстановки. Под влиянием этих факторов резко возрастает роль портфельного инвестирования на мировых рынках, так как перед инвесторами встает вопрос о наиболее выгодном размещении своих финансовых средств.

Как известно, в финансовой деятельности необходимо оптимизировать доходность к риску. На этом основана портфельная теория Марковица, основной идеей которой является формирование инвестиционного портфеля с учетом оптимального выбора активов, исходя из требуемого соотношения доходности и риска.

Предположим, что вектор долей активов, входящих в портфель, есть $x = (x_1,...,x_n)$. При этом сумма $\sum_{i=1}^{n} x_i = 1.$. Чистая доходность портфеля в момент *t* может быть определена как $r(t) = \frac{P(t+1) - P(t)}{P(t)}$,

где $P(t)$ – цена портфеля в момент t.

Согласно теории Марковица, показателем доходности является математическое ожидание, а мера риска – стандартное отклонение приращений цен. Риск портфеля или его волатильность σ_x может быть определен как

$$\sigma_{ij} = \mathrm{cov}(r_i(t), r_j(t)) = \rho_{ij}\sigma_i, \sigma_j, \ \rho_{ij} = \mathrm{cov}(r_i(t), r_j(t)),$$

где $\mathrm{cov}(r_i(t), r_j(t))$ – это степень взаимосвязи доходностей активов, входящих в портфель:

$$\sigma_x^2 = \mathrm{var}(r_x(t)) = \mathrm{var}(\sum_{i=1}^{n} r_i x_i) = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \mathrm{cov}(r_i(t), r_j(t)) x_i x_j .$$

Доходность портфеля или его ожидаемая доходность $\mu_X = E[r_X(t)] = \sum_{i=1}^{n} E[r_i(t)]x_i = \sum_{i=1}^{n} \mu_i x_i$.

Кроме того, доходность можно описать, как наклон средней линии, построенной на графике цен активов. При этом уровень риска теория Марковица описывает как амплитуду колебаний реальной цены по отношению к уровню доходности [1].

Задачу поиска оптимального портфеля можно рассматривать с двух различных сторон. Во-первых, со стороны максимизации доходности, обеспечивающей риск, который меньше или равен риску вложений:

$$\max_X \mu_X \equiv \max_X \sum_{i=1}^{d} \mu_i x_i,\ \sigma_{\mathbf{x}}^2 \le \bar{\sigma}^2,\ \sum_{i=1}^{d}\sum_{j=1}^{d} \sigma_{ij} x_i x_j \le \bar{\sigma}^2;\ \sum_{i=1}^{d} x_i = 1.$$

Максимизация доходности с поправкой на риск

$$\max_X \mu_X - \tau\sigma_X^2 \equiv \max \sum_{i=1}^{d} \mu_X x_i - \tau\left(\sum_{i=1}^{d}\sum_{j=1}^{d} \sigma_{ij} x_i x_j\right),\ \sum_{i=1}^{d} x_i = 1,$$

где τ – коэффициент неприятия риска. Во-вторых, со стороны минимизации риска, при котором гарантируется доход, который больше или равен ожидаемому уровню доходности:

$$\min_X \sigma_X^2 \equiv \min \sum_{i=1}^{d}\sum_{j=1}^{d} \sigma_{ij} x_i x_j,\ \mu_X \ge r;\ \sum_{i=1}^{d} \mu_i x_i \ge r,\ \sum_{i=1}^{d} x_i = 1.$$

Модель Марковица можно обобщить на случай тангенциальных портфелей. Данное обобщение описывается в экономической модели CAPM (Capital Asset Pricing Model), разработанной У.Шарпом, Дж. Линтерном и Дж. Моссиным в середине 60-х годов. Суть данной модели заключается в описание взаимосвязи между риском и ожидаемой доходностью активов. Графически эту взаимосвязь можно представить с помощью линии рынка капитала CML (Capital Market Line) и линии рынка актива SML (Security Market Line). CML показывает соотношение риска и доходности для эффективных портфелей:

$$E(r_i) = r_f + \frac{\sigma_i}{\sigma_m}(E(r_m) - r_f).$$

То есть, ожидаемая доходность портфеля $E(r_i)$ равна ставке без риска r_f плюс произведение отношения риска портфеля σ_i к риску рыночного портфеля σ_m и разности между ожидаемой доходностью $E(r_m)$ рыночного портфеля и ставкой без риска.

Для определения соотношения риска и доходности не эффективных портфелей или отдельных активов используется линия рынка актива SML: $E(r_f) = r_f + \beta_i(E(r_m) - r_f)$, где $E(r_f)$ – ожидаемая доходность i-го портфеля; r_f – доходность безрискового актива; σ_i - риск i-го портфеля, для которого определяется уровень ожидаемой доходности; σ_m - ожидаемый риск рыночного портфеля; β_i – коэффициент бета i-го портфеля [2].

В ходе исследования было выбрано восемь фондовых индексов – трех развитых стран: ASX200 (Австралия), FTSE (Великобритания), Dow Jones Index 30 (США), NASDAQ Company (США); и трех развивающихся стран: BVSP (Бразилия), CSI200 (Китай), BSE_SEN (Индия). В работе использованы данные за период с 04 января 2013 года по 30 января 2014 года (http://www.finam.ru/). На основе полученных данных был составлен оптимальный портфель [3-5], в который с волатильностью $\sigma = 12\%$ и

доходностью $P_t = 6{,}5\%$ вошло четыре индекса: Jones Index 30 (США), NASDAQ Comp (США), BSE_SEN (Индия) и ASX200 (Австралия):

$$\pi_t = 0{,}58\,x_1 + 0{,}07x_2 + 0{,}05x_3 + 0{,}29x_4 .$$

Индексы FTSE (Великобритания), BVSP (Бразилия), CSI200 (Китай), BSE_SEN (Индия) были исключены из дальнейшего анализа в связи с близкими к нулю долями портфеля.

Для определения качества у правления портфеля были построены оценки коэффициентов альфа: $\alpha_{i,t} = R_{i,t} - r - \beta_{i,t}(R_{m,t} - r)$, где $\alpha_{i,t}$ – оценка коэффициента альфа для индекса в момент времени *t*; *r* – безрисковая ставка (0,25%), $R_{i,t}$ – доходность индекса, в момент времени *t*; $\beta_{i,t}$ – коэффициент бета для индекса, в момент времени *t*; $R_{m,t}$ – доходность индекса MSCI World в момент времени *t*.

Эти оценки коэффициентов альфа позволяют определить качество управляющего и найти величину дохода, которую он заработал благодаря своему мастерству, а не росту рынка. Итак, в нашем случае оценка для коэффициента альфа лежит в интервале (-0,04; 0,03).

Для проверки эффективности полученного портфеля индекса был рассчитан коэффициент бета: $\beta_i = \frac{\mathrm{Cov}(R_i, R_m)}{\mathrm{Var}(R_m)}$, где β_i - коэффициент бета; R_m – доходность индекса; R_i – доходность индекса MSCI World (взятого, в качестве эталонного).

Коэффициент бета указывает на связь между доходностью индекса и движением эталона (в нашем случае это индекс MSCI World). Он отвечает за относительный риск портфеля и определяет неустойчивость доходности всего портфеля, относительно выбранного в качестве эталона индекса.

Значения коэффициентов бета для нашего портфеля лежат в интервале (-0,3; 1,3). Большая часть коэффициентов бета для портфеля индексов являются положительными. Это означает, что в основном у инвестора есть возможность получить большую доходность от управления капиталом, чем от инвестирования в деривативы, связанные с индексом MSCI World при росте рынка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Markowits Harry. Portfolio Selection // Journal of Finance. – 1952. – V. 7. – № 1. – P. 71-91.
2. Шарп У. Инвестиции: Пер. с англ. – М.: ИНФА, 2003. – X11. – 1028 с.
3. Буренин А. Н. Управление портфелем ценных бумаг. – М.: Научно-техническое общество имени академика С. И. Вавилова, 2008. – 440 с.
4. Мастерова Е.В. Модель Марковица // Труды IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2012. – Т.1. – С. 598–597.
5. Бельснер О.А., Крицкий О.Л. Оптимизация портфеля финансовых инструментов // Финансы и кредит. – 2013. – № 36. – С. 35–41.

ЭФФЕКТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ В ТРЕХМЕРНОЙ N=2 СУПЕРСИММЕТРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ

Б.С. Мерзликин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: merzlikin@tpu.ru

EFFECTIVE ACTION IN THREE DIMENSIONAL N=2 SUPERSYMMETRICAL ELECTRODYNAMICS

B.S. Merzlikin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: merzlikin@tpu.ru

Annotation: We consider the N=2 d=3 SQED and discuss the structure of the two-loop effective action of the model under consideration.

Последнее время возрос интерес к суперсимметричным калибровочным теориям в трехмерном пространсте времени с расширенным колличеством суперсимметрий [1-2]. В основном, интерес к суперсимметричным трехмерным моделям с расширенной суперсимметрией вызван изучением их связи с теорией M2 бран [1-2].

В этой сатье мы кратко обсудим вопрос о структуре двухпетлеого эффективного действия в трехмерной N=2 суперсимметричной электродинамике. Рассмотрение основано на работе [3]. Все обозначения и условные сокращения также послностью совпадают с работой [3].

Классическое действие $N=2$, $d=3$ суперсимметричной электродинамики имеет вид

$$S_{N=2}=\frac{1}{e^2}\int d^7zG^2-\int d^7z\left(\bar{Q}_+e^{2V}Q_++\bar{Q}_-e^{-2V}Q_-\right)-\left(m\int d^5zQ_+Q_-+c.c.\right), \qquad (1)$$

где $Q_\pm$ киральные суперполя с противоположными зарядами по отношению к калибровочному суперполю V зарядами. Это действие может быть получено размерной редукцией из действия $N=1$, $d=4$ электродинамики [4]. В принципе, в трехмерном пространстве-времени имеется возможность дополнить действие (1) слагаемым Черна-Саймонса $\int d^7zVG$, которое не связано размерной редукцией ни с каким четырехмерным выражением. Однако, в данной работе ограничимся изучением низкоэнергетического эффективного действия в трехмерной электродинамике без слагаемого Черна-Саймонса. Отметим, что последнее не возникает как результат радиационных поправок поскольку действие (1) инвариантно относительно преобразований пространственно-временных отражений [2] (см. также работу [1] в качестве обзора).

Будем следить за частью низкоэнергетического эффективного действия, которая зависит только от калибровочного суперполя, $\Gamma=\Gamma[V]$, а киральное суперполе $Q_\pm$ является чисто квантовым. Представим калибровочное суперполе V в виде суммы фонового V и квантового v полей

$$V \to V + ev. \tag{2}$$

При таком расщеплении максвелловский кинетический член в (1) измениться следующим образом

$$\frac{1}{e^2}\int d^7 z G^2 \to \frac{1}{e^2}\int d^7 z G^2 + \frac{i}{e}\int d^7 z v D^\alpha W_\alpha + \frac{1}{8}\int d^7 z v D^\alpha \bar{D}^2 D_\alpha v. \tag{3}$$

Оператор $D^\alpha \bar{D}^2 D_\alpha$ в последним слагаемом вырожден и нуждается в фиксации калибровки. Калибровка Ферми-Фейнмана определяется действием

$$S_{gf} = -\frac{1}{16}\int d^7 z v\{D^2, \bar{D}^2\} v. \tag{4}$$

Добавляя это слагаемое к (3), получаем

$$\begin{aligned} S_{quantum} &= S_2 + S_{int}, \\ S_2 &= -\int d^7 z \left(v \mathrm{W} v + Q_+ Q_+ + Q_- Q_- \right) - \left(m \int d^5 z Q_+ Q_- + c.c. \right), \\ S_{int} &= -2\int d^7 z \left[e\left(Q_+ Q_+ - Q_- Q_- \right) v + e^2 \left(Q_+ Q_+ + Q_- Q_- \right) v^2 \right] + O(e^3), \end{aligned} \tag{5}$$

где $Q_\pm$ и $Q_\pm$ ковариантно (анти-)киральные суперполя по отношению к фоновому калибровочному суперполю

$$Q_+ = \bar{Q}_+ e^{2V}, \quad Q_+ = Q_+, \quad Q_- = \bar{Q}_- e^{-2V}, \quad Q_- = Q_-. \tag{6}$$

Действие S_{int} определяет вершины взаимодействия, а действие S_2 отвечает за пропагаторы,

$$\begin{aligned} i\langle Q_+(z) Q_-(z') \rangle &= -m G_+(z, z'), \\ i\langle Q_+(z) Q_-(z') \rangle &= m G_-(z', z), \\ i\langle Q_+(z) Q_+(z') \rangle &= G_{+-}(z, z') = G_{-+}(z', z), \\ i\langle Q_-(z) Q_-(z') \rangle &= G_{-+}(z, z'), \end{aligned} \tag{7}$$

Пропагатор вещественного суперполя v имеет вид

$$2i\langle v(z) v(z') \rangle = G_0(z, z'), \tag{8}$$

$$G_0(z, z') = i\int_0^\infty ds K_0(z, z' \mid s) e^{-s\varepsilon}, \qquad K_0(z, z' \mid s) = \frac{1}{(4i\pi s)^{3/2}} e^{\frac{i\rho^m \rho_m}{4s} \zeta^2 \bar{\zeta}^2}. \tag{9}$$

Здесь ρ^m, ζ^α и $\bar{\zeta}^\alpha$ -- компоненты суперсимметричного интервала [5,6].

Рассмотрим петлевое разложение эффективного действия в $N = 2$ суперсимметричной электродинамике [7-10],

$$\begin{aligned} \Gamma_{N=2} &= \Gamma^{(1)}_{N=2} + \Gamma^{(2)}_{N=2} + \ldots, \\ \Gamma^{(1)}_{N=2} &= iTr \ln(\mathrm{W}_+ + m^2), \\ \Gamma^{(2)}_{N=2} &= -2e^2 \int d^7 z d^7 z' [G_{+-}(z, z') G_{+-}(z', z) + m^2 G_+(z, z') G_-(z, z')] G_0(z, z'). \end{aligned} \tag{10}$$

Здесь $\Gamma^{(1)}_{N=2}$ и $\Gamma^{(2)}_{N=2}$ -- одно- и двухпетлевые вклады, соответственно. Ковариантный оператор Даламбера W_+ был описан ранее, а функции Грина G_{+-}, G_+ и G_0 выражаются через тепловые ядра. Двухпетлевое

эффективное действие $\Gamma^{(2)}_{N=2}$ может быть представлено диаграммами Фейнмана [5-10]. Суперграфы типа «тета» соответствуют двум слагаемым в правой части (10). В принципе, имеется еще двухпетлевой суперграф с топологией `восьмерки', но он обращается в ноль поскольку суперпропагатор фотона (9) равен нулю при совпадающих суперпространственных точках. Однопетлевой вклад $\Gamma^{(1)}_{N=2}$ был получен ранее. Мы обсудим толлько структуру двухпетлевой поравки $\Gamma^{(2)}_{N=2}$. В работе [3] было установлено что

$$\Gamma^{(2)}_{N=2} = \int d^7 z[L_1(\mathrm{G},\mathrm{N}) + L_2(\mathrm{G},\mathrm{N})\,\mathrm{W}\bar{\mathrm{W}} + L_3(\mathrm{G},\mathrm{N})\,\mathrm{W}^2\bar{\mathrm{W}}^2].$$

где явный вид функций L_i также представлен в работе [3].

Благодарности: Работа выполнена с поддержкой Российского Научного Фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Intriligator K. et al. Aspects of 3d N=2 Chern-Simons-matter theories [Электронный ресурс]. – URL: http://arxiv.org/pdf/1305.1633.pdf

2. Aharony O. et al. 3d dualities from 4d dualities [Электронный ресурс]. – URL: http://arxiv.org/pdf/1305.3924.pdf

3. Buchbinder, I.L. Two-loop low-energy effective actions in N= 2 and N = 4 three-dimensional SQED /I.L. Buchbinder, B.S. Merzlikin, I.B. Samsonov // Journal of High Energy Physics. 2013. – V. 07. – № 012. – P. 1–32.

4. Seiberg N. Gauge dynamics and compactification to three-dimensions / N. Seiberg, E. Witten // Saclay, The mathematical beauty of physics. – 1996. – C. 333–366.

5. Kuzenko S. M. Low-energy dynamics in N=2 super QED: two loop approximation / S. M. Kuzenko, I. N. McArthur // Journal of High Energy Physics. – 2003. – V. 0310. – P. 029.

6. Kuzenko S. M. Supersymmetric Euler-Heisenberg effective action: two-loop results / S. M. Kuzenko, S. J. Tyler // Journal of High Energy Physics. – 2007. – V. 0705. – P. 081.

7. Kuzenko S. M. On the background field method beyond one loop: a manifestly covariant derivative expansion in super Yang-Mills theories / S. M. Kuzenko, I. N. McArthur // Journal of High Energy Physics. – 2003. – V. 0305. – P. 015.

8. Hitchin N. J. Hyperkahler metrics and supersymmetry / N. J. Hitchin, A. Karlhede, U. Lindström, M. Ro $\check{\mathrm{c}}$ ek // Communication in Mathematical Physics – 1987. – V. 108. – P. 535–589.

9. Lindström U. Scalar tensor duality and N=1,2 nonlinear σ -models / U. Lindström, M. Ro $\check{\mathrm{c}}$ ek // Nuclear Physics B. – 1983. – V. 222. – P. 285.

10 Buchbinder I. L. Ideas and methods of supersymmetry and supergravity: or a walk through superspace / I. L. Buchbinder, S. M. Kuzenko. – Bristol: IOP, 1998. – 656 p.

РАЗРАБОТКА РЕГРЕССИОННОЙ МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЕРОЯТНОСТИ БАНКРОТСТВА ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Я.А. Микулина
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Мицель
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mikulina-yaroslava@yandex.ru

DEVELOPMENT OF A REGRESSION MODEL FORECASTING BANKRUPTCY OF THE OIL AND GAS INDUSTRY

Y.A. Mikulina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Mitsel
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mikulina-yaroslava@yandex.ru

The article gives an overview of current foreign and domestic models estimating the probability of bankruptcy. It is proposed regression model to estimating the probability of bankruptcy Russian oil and gas industry in terms of financial and economic activities and economic indicators of the environment.

Современные условия рыночной экономики, в особенностивозможности передачи и обработки информации, позволяют предприятиям предотвратить или хотя бы ослабить влияние кризисных ситуаций. Для эффективного управления финансами, организации необходимо периодически проводить оценку финансовой устойчивости. Это позволит прогнозировать уровень доходности капитала и выявлять платёжеспособность предприятия, и главным образом, регулировать вероятность наступления банкротства.

Поэтому на сегодняшний день вопрос разработки моделей, позволяющих прогнозировать наступление банкротства, весьма актуален. Данная тенденция связана с тем, что, не смотря на высокую степень разработанности данной проблемы, число предприятий – банкротов в России неуклонно растет, что подтверждается информацией, предоставленной Федеральной службой государственной статистики, согласной которой, коэффициент официальной ликвидации организаций с 2008 года увеличился почти в 4,5 раза.Такая ситуация обусловлена тем, что некоторые модели создаются как универсальные и не учитывают отраслевой специфики деятельности предприятий. К тому же любое предприятие, особенно нефтегазовой отрасли зависит от сложившейся ситуации на мировом рынке, поэтому число факторов влияющий на вероятность банкротства существенно больше, что приводит к необходимости увеличения их количестваза счет учета показателей внешней экономической среды.

Все существующие на сегодняшний деньмоделиоценки и прогнозирования банкротства предприятий можно условно разделить на две основные группы: статистические модели и модели, основанные на использовании искусственного интеллекта – Computer Intelligence (нейросетевые модели).

Статистические методы подразумевают построение регрессионной модели, в которую, как правило, включаются показатели финансово-хозяйственной деятельности, имеющие наибольшее влияние на вероятность наступления банкротства. Для упрощения модели, количество показателей уменьшают с помощью факторного анализа и метода главных компонент, т.е. исключают показатели, коррелирующие

между собой и определяют оптимальный набор факторов, после чего каждому из них присваивается коэффициент значимости. Построение такой регрессионной модели, отражающей зависимость вероятности наступления банкротства от значений основных финансовых показателей, возможно при выполнении следующих условий:

1. Все факторы, используемые для построения модели должны иметь нормальное распределение.
2. Все факторы являются независимыми величинами.

Недостатком использования статистических моделей является необходимость в обработке большого количества информации, и неэффективность работы с неполными или нечетко определенными данными. Более точными в таких ситуациях являются модели, основанные на нейросетевой технологии, хотя и в этом случае задача оценки вероятности банкротства предприятий представляет собой достаточно трудоемкий процесс, а выборки данных для анализа необходимы в ещё более большом размере. Добавляя к вышесказанному тот факт, что качественный и количественный прорыв в обмене информацией произошёл в России не так давно, становится очевидным, что разработка нейросетевых моделей прогнозирования банкротства сложно реализуема, поэтому данная статья основана на разработке именно статистических методов.

Модель Альтмана Одной из наиболее известных и распространенных моделей оценки вероятности банкротства является Z-модель, построенная Е. Альтманом в 1968 [2] на основе мультипликативного дискриминантного анализа (MDA):

$$Z=1.2\ K1 +1.4\ K2 +3.3\ K3+0.6\ K4+1.0\ K5, \quad (1)$$

где К1 – доля оборотных средств в активах, рассчитываемая как отношение текущих активов к общей сумме активов и характеризующая степень ликвидности активов;

К2 – рентабельность активов, представляющая собой отношение нераспределенной прибыли к общей сумме активов и описывающая уровень формирования прибыли предприятия;

К3 –рентабельность активов, рассчитываемая как отношение прибыли до уплаты процентов и налогов к сумме активов и показывающаяуровень доходов предприятия для возмещения текущих затрат и формирования прибыли;

К4 –соотношение собственного и заемного капиталов;

К5 – это показатель оборачиваемости активов, который находится как отношение выручки от продаж к общей сумме активов, которыйпозволяет оценить реальную эффективность операционной деятельности предприятия.

В зависимости от значений интегрального показателя Z дается оценка вероятности банкротства акционерным обществам открытого типа:

если $Z \le 1,8$ – вероятность банкротства очень высокая (80 – 100 процентов);

$1,8<Z\le2,7$ – высокая (35 – 50 процентов);

$2,7<Z\le2,9$ – возможная (15 – 20 процентов);

$Z >2,9$ – очень низкая (0 – 10 процентов). [2]

Модель Сайфуллина-Кадыкова Среди отечественных методов оценки вероятности банкротства предприятий можно выделить пятифакторную MDA-модель, разработанную Р.С. Сайфуллиным и Г.Г. Кадыковым [2], которая имеет следующий вид:

$$Z = 2*X1 +0,1*X2 +0,08*X3 +0,45*X4+X5, \quad (2)$$

где X1 – коэффициент обеспеченности собственными средствами; X2 – коэффициент текущей ликвидности, который показывает платежные возможности предприятия по погашению к текущим обязательствам при своевременном осуществлении расчетов с дебиторами; X3 – коэффициент интенсивности оборота авансируемого капитала, характеризующий объем реализованной продукции; X4 – коэффициент эффективность управления предприятием, рассчитываемый как отношение прибыли от реализации к выручке; X5 – рентабельность собственного капитала; R – рейтинговое число, представляющее собой сумму взвешенныхперечисленных вышефинансовых показателей деятельности предприятия [2]. При этом значение R=1 свидетельствует о том, что все пять коэффициентов имеют минимальное значение их нормативного уровня, а финансовое состояние компании оценивается как удовлетворительное, соответственно при $R < 1$ – финансовое состояние предприятия неудовлетворительное.

Для того чтобы оценить эффективность рассмотренных моделей в случаеоценки вероятности банкротства предприятий нефтегазовой отрасли, было отобрано 30 отечественных компаний, большая часть которых являются ведущими на российском рынке. Затем на основе данных годовой бухгалтерской отчетности за период с 2010 по 2012 года по формулам (1) и (2) были рассчитаны значения показателей Zи R и сформирована соответствующая – качественная оценка. Согласно модели Альтмана, для 7 компаний в 2010 году вероятность банкротства превышала 80%, хотя при этом они продолжили существовать как минимум до 2012 года, следовательно, модель сложно назвать реалистичной, а для модели Сайфуллина-Кадыкова неустойчивое финансовое состояние в 2010 году имело только три компании, 2011 году – две, а в 2012 – только одна.

Таким образом, мы пришли к следующему выводу: модель Альтмана достаточно пессимистична, а модель Сайфуллина-Кадыкова не позволяет оценить вероятность наступления кризисной ситуации. Иначе говоря, их использование в случае прогнозирования банкротства предприятий отечественного нефтегазового рынка с данными весовыми коэффициентами нецелесообразно.

Для решения данной проблемы предлагается разработка регрессионной модели, основным фактором которой будет коэффициент соотношения собственного и заемного капитала. Этот показатель выбран в силу того, что он является основным при оценке платежеспособности и финансовой устойчивости, а так же отражает сущность понятия банкротства. Согласно Федеральному закону [1], под несостоятельностью (банкротством) понимается неспособность должника в полном объеме удовлетворить требования кредиторов по денежным обязательствам и исполнить обязанности по уплате обязательных платежей в бюджет и внебюджетные фонды [1].

Кроме того, необходимо расширить набор факторов, добавив такие макроэкономические показатели как:коэффициент отношения курс рубля и курс доллара, ставка рефинансирования и индекс промышленного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральный закон «О несостоятельности (банкротстве)» от 26 октября 2002г. N 127-ФЗ.

2. Рубан Т.Е., Байдаус П.В. Анализ методик прогнозирования банкротства на основе использования финансовых показателей // Сборник трудов магистрантов Донецкого национального технического университета. – Выпуск 2. – Донецк: ДонН-ТУ, – 2003.

О ДВОЙНЫХ ЛИНИЯХ ОДНОГО ВЫРОЖДЕННОГО ЧАСТИЧНОГО ОТОБРАЖЕНИЯ ЕВКЛИДОВА ПРОСТРАНСТВА

Ч.А. Мустапакулова, Г. Матиева, Т.М. Папиева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Г. Матиева
Ошский государственный университет, Кыргызстан, г. Ош, ул. Ленина 331, 723500
E-mail: gulbadan_57@mail.ru , tpapka73@mail.ru

ABOUT DOUBLE LINES OF DEGENERATE PARTIAL MAPPING OF EUCLIDEAN

C.A. Mustapakulova, G. Matieva, T.M. Papieva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G. Matieva
Osh State University, Kyrgyzstan, Osh, Lenin str., 331, 723500
E-mail: gulbadan_57@mail.ru , tpapka73@mail.ru

It is considered degenerate partial mapping f *of the Euclidean space* E_4 *generated by a given net of Frenet. It is proved that all the lines which belong to the two-dimensional distribution* Δ_2, *generated by a given net are double lines of the pair* (f,Δ_2).

В области Ω евклидова пространства E_4 задано семейство гладких линий так, что через каждую точку $X \in \Omega$ проходит одна линия заданного семейства. В области Ω выбран подвижной ортонормированный репер $\Re = (X,\vec{e}_i)\ (i,j,k = 1,2,3,4)$ так, чтобы он был репером Френе для линии ω^1 заданного семейства. Деривационные формулы репера $\Re$ имеют вид:

$$d\vec{X} = \omega^i \vec{e}_i,\ d\vec{e}_i = \omega_i^k \vec{e}_k . \tag{1}$$

Формы ω^i, ω_i^k удовлетворяют структурным уравнениям евклидова пространства:

$$D\omega^i = \omega^k \wedge \omega_k^i,\ D\omega_i^k = \omega_i^j \wedge \omega_j^k,\ \omega_i^j + \omega_j^i = 0 . \tag{2}$$

Интегральные линии векторных полей $\vec{e}_i$ образуют сеть Френе Σ_4 для линии ω^1 заданного семейства. Поскольку репер $\Re$ построен на касательных к линиям сети Σ_4, формы ω_i^k становятся главными [1]:

$$\omega_i^k = \Lambda_{ij}^k \omega^j . \tag{3}$$

В силу последнего равенства формулы (2) имеем:

$$\Lambda_{ij}^k = -\Lambda_{kj}^i . \tag{4}$$

Дифференцируя внешним образом равенство (3) и применяя лемму Картана [2] отсюда имеем:

$$d\Lambda_{ij}^k - \Lambda_{i\ell}^k \omega_j^\ell - \Lambda_{\ell j}^k \omega_i^\ell = \Lambda_{ijm}^k \omega^m \text{ или } d\Lambda_{ij}^k = B_{ijm}^k \omega^m , \tag{5}$$

где $B_{ijm}^k = \Lambda_{ijm}^k + \Lambda_{i\ell}^k \Lambda_{jm}^\ell + \Lambda_{\ell j}^k \Lambda_{im}^\ell$. Система величин $\{\Lambda_{ij}^k, \Lambda_{ijm}^k\}$ образуют геометрический объект

второго порядка.

Формулы Френе для линии ω^1 заданного семейства имеют вид:

$$d_1\vec{e}_1 = \Lambda^2_{11}\vec{e}_2, \qquad d_1\vec{e}_2 = \Lambda^1_{21}\vec{e}_1 + \Lambda^3_{21}\vec{e}_3,$$
$$d_1\vec{e}_3 = \Lambda^2_{31}\vec{e}_2 + \Lambda^4_{31}\vec{e}_4, \qquad d_1\vec{e}_4 = \Lambda^3_{41}\vec{e}_3$$

и

$$\Lambda^3_{11} = -\Lambda^1_{31} = 0,\ \Lambda^4_{11} = -\Lambda^1_{41} = 0, \tag{6}$$

$$\Lambda^4_{21} = -\Lambda^2_{41} = 0. \tag{7}$$

Здесь $k^1_1 = \Lambda^2_{11}$, $k^1_2 = \Lambda^3_{21}$, $k^1_3 = \Lambda^4_{31}$ - первая, вторая и третья кривизны линии ω^1 соответственно (где d_1 - символ дифференцирования вдоль линии ω^1).

Псевдофокус [1] $F^2_3 \in \left(X, \vec{e}_3\right)$ касательной к линии ω^2 сети Σ_4 определяется следующим радиус-вектором:

$$\vec{F}^2_3 = \vec{X} - \frac{1}{\Lambda^2_{32}}\vec{e}_3 = \vec{X} + \frac{1}{\Lambda^3_{22}}\vec{e}_3. \tag{8}$$

Когда точка X смещается в области $\Omega \subset E_4$, псевдофокус F^2_3 описывает свою область $\Omega^2_3 \subset E_4$. Получается частичное отображение $f : \Omega \to \Omega^2_3$ такое, что $f\left(X\right) = F^2_3$. Присоединим к области Ω^2_3 подвижной репер $\Re' = \left(F^2_3, \vec{m}_i\right)$, где векторы $\vec{m}_i$ определяются следующим образом. Продифференцируя обычным образом равенство (8) и учитывая деривационные формулы имеем:

$$d\vec{F}^2_3 = \omega^i\vec{e}_i + \frac{d\Lambda^2_{32}}{\left(\Lambda^2_{32}\right)^2}\vec{e}_3 - \frac{1}{\Lambda^2_{32}}\omega^i_3\vec{e}_i.$$

В силу равенств (3), (5) отсюда получим: $d\vec{F}^2_3 = \omega^i\vec{m}_i$.Потребуем, чтобы сеть Френе Σ_4 была циклической сетью Френе [4], т.е. реперы $\Re_2 = \left(X, \vec{e}_2, \vec{e}_3, \vec{e}_4, \vec{e}_1\right)$, $\Re_3 = \left(X, \vec{e}_3, \vec{e}_4, \vec{e}_1, \vec{e}_2\right)$, $\Re_4 = \left(X, \vec{e}_4, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\right)$ являлись соответственно, реперами Френе для линий ω^2, ω^3, ω^4 сети Σ_4 одновременно. Тогда векторы $\vec{m}_i$ имеют вид:

$$\vec{m}_1 = \vec{e}_1 - \frac{\Lambda^2_{31}}{\Lambda^2_{32}}\vec{e}_2 + \frac{B^2_{321}}{\left(\Lambda^2_{32}\right)^2}\vec{e}_3 - \frac{\Lambda^4_{31}}{\Lambda^2_{32}}\vec{e}_4; \qquad \vec{m}_2 = \frac{B^2_{322}}{\left(\Lambda^2_{32}\right)^2}\vec{e}_3 - \frac{\Lambda^4_{32}}{\Lambda^2_{32}}\vec{e}_4;$$

$$\vec{m}_3 = \left[1 + \frac{B^2_{323}}{\left(\Lambda^2_{32}\right)^2}\right]\vec{e}_3 - \frac{\Lambda^4_{33}}{\Lambda^2_{32}}\vec{e}_4; \qquad \vec{m}_4 = -\frac{\Lambda^2_{34}}{\Lambda^2_{32}}\vec{e}_2 + \frac{B^2_{324}}{\left(\Lambda^2_{32}\right)^2}\vec{e}_3 + \vec{e}_4.$$

Эти векторы в общем случае линейно независимы. Потребуем линейную зависимость этих векторов, получим: $\Lambda^2_{34}\left\{\Lambda^4_{32}\left[\left(\Lambda^2_{32}\right)^2 + B^2_{323}\right] - \Lambda^2_{32}\Lambda^4_{33}B^2_{322}\right\} = 0$.

Следовательно: а) $\Lambda^2_{34} = 0$, т.е. $\Lambda^2_{34} = -k^4_3$ – третья кривизна линии ω^4 равна нулю. (9)

$$\text{б)}\ \Lambda_{32}^4 = \Lambda_{32}^2 \Lambda_{33}^4 B_{322}^2 \Big/ \left(\left(\Lambda_{32}^2 \right)^2 + B_{323}^2 \right). \qquad (10)$$

Геометрический смысл последнего равенства заключается в следующем: $k_2^4 = \dfrac{-k_1^2 k_1^3 \cdot \left(\vec{e}_2 d_2 \vec{k}_{12} \right)}{\left(k_1^2 \right)^2 - \left(\vec{e}_3 d_3 \vec{k}_{12} \right)}$,

где $\vec{k}_{12} = \Lambda_{22}^3 \vec{e}_3 = -\Lambda_{32}^2 \vec{e}_3$ – вектор первой кривизны линии ω^2, k_1^2 – первая кривизна линии ω^2, k_1^3 – первая кривизна линии ω^3 циклической сети Френе Σ_4, d_i – символ дифференцирования вдоль линии ω^i. Таким образом, доказана следующая теорема.

Теорема 1. Частичное отображение $f : \Omega \to \Omega_3^2$ является вырожденным тогда и только тогда, когда выполнено одно из условий (9), (10).

Рассмотрим случай а. Линии $\ell, \tilde{\ell} = f(\ell)$ называются двойными линиями отображения f, если касательные к ним, взятые в соответствующих точках X и $f(X)$ пересекаются, либо параллельны [3]. Линия ℓ называется двойной линией пары (f, Δ_2), где Δ_2 – двумерное распределение в области Ω, если она является двойной линией отображения f и принадлежит распределению Δ_2 [3]. Найдем касательный вектор $\vec{\tilde{\ell}}$ к линии $\tilde{\ell} = f(\ell)$: $\vec{\tilde{\ell}} = \ell^3 \vec{e}_3 + \ell^4 \vec{e}_4$. Учитывая (12), (13), (14) получим, что векторы $\vec{\ell}, \vec{\tilde{\ell}}, \overrightarrow{XF_3^2} = -\left(1 \Big/ \Lambda_{32}^2 \right) \vec{e}_3$ компланарны, следовательно, линия ℓ является двойной линией пары (f, Δ_2), где $\Delta_2 = \Delta(X, \vec{e}_3, \vec{e}_4)$. Таким образом доказана

Теорема 2. Если отображение $f : \Omega \to \Omega_3^2$ вырожденное, то любая линия ℓ, принадлежащая двумерному распределению $\Delta_2 = \Delta(X, \vec{e}_3, \vec{e}_4)$, является двойной линией пары (f, Δ_2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базылев В.Т. О многомерных сетях в евклидовом пространстве // Литовский математический сборник. – 1966. – Т. VI. – № 4. – С. 475–491.

2. Фиников С.П. Метод внешних форм Картана в дифференциальной геометрии. – М.-Л.: Госттехиздат, 1948. – 432 с.

3. Базылев В.Т. Многомерные сети двойных линий // В кн: Дифференциальная геометрия многообразий фигур. –Москва, 1975. – вып.6. – С. 19–25.

4. Матиева Г. Геометрия частичных отображений, сетей и распределений евклидова пространства. – Ош: Издательский цент «Билим», 2003. – 151с.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕЩЕНИЯ ГАЗОВЫХ ИНФРАКРАСНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ НА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОТОПЛЕНИЯ

В.И. Максимов, Т.А. Нагорнова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Г.В. Кузнецов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Tania@tpu.ru

INFLUENCE OF PLACEMENT GAS INFRARED EMITTERS ON THE ENERGY-EFFECTIVENESS OF THEIR APPLICATION IN THE HEATING SYSTEMS

V.I. Maksimov, T.A. Nagornova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.V. Kuznetsov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Tania@tpu.ru

Results of numerical simulation of free-convective heat transfer in closed rectangular region heated by infrared emitter are presented. Is carried out the comparative analysis of heat transfer regimes in the considered region for three different mounting options height of infrared emitters.

Газовые инфракрасные излучатели (ГИИ) особенно перспективны при локальном нагреве рабочих зон малых размеров в крупногабаритных производственных помещениях, отопление которых традиционными системами [1] экономически не оправдано. Но применяются ГИИ пока достаточно редко. Скорее всего, это обусловлено недостаточной проработкой методической базы использования ГИИ. Метод расчета температурных полей в [2, 3] проиллюстрирован на примере варианта расположения ГИИ непосредственно на верхней границе области нагрева. В реальной практике такое положение излучателя в большинстве случаев не рационально (значительная доля теплоты отводится в верхние перекрытия помещения). Представляет интерес оценка энергоэффективности применения газовых инфракрасных излучателей в условиях расположения последних на определенном расстоянии от верхней границы помещения, в котором расположена нагреваемая при работе ГИИ локальная рабочая зона (рис. 1).

Анализ энергоэффективности применения любых источников и систем отопления наиболее целесообразно проводить с использованием информации по температурным полям рабочей зоны. Поэтому анализ энергоэффективности ГИИ проводился по результатам расчета температурных полей. Для решения задачи теплопереноса в системе «ГИИ – область, заполненная воздухом – ограждающие конструкции» использовалась математическая модель [2, 3]. При постановке задачи принималось, что повышение температуры в области моделирования происходит в первую очередь за счет естественной конвекции, обусловленной движением нагретого у нижней границы $H_{\text{Н}}$ (рис. 1) воздуха вверх. Система нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных решена аналогично [4].

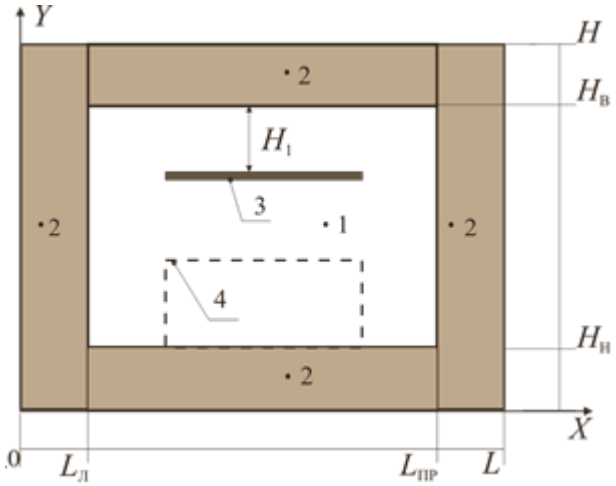
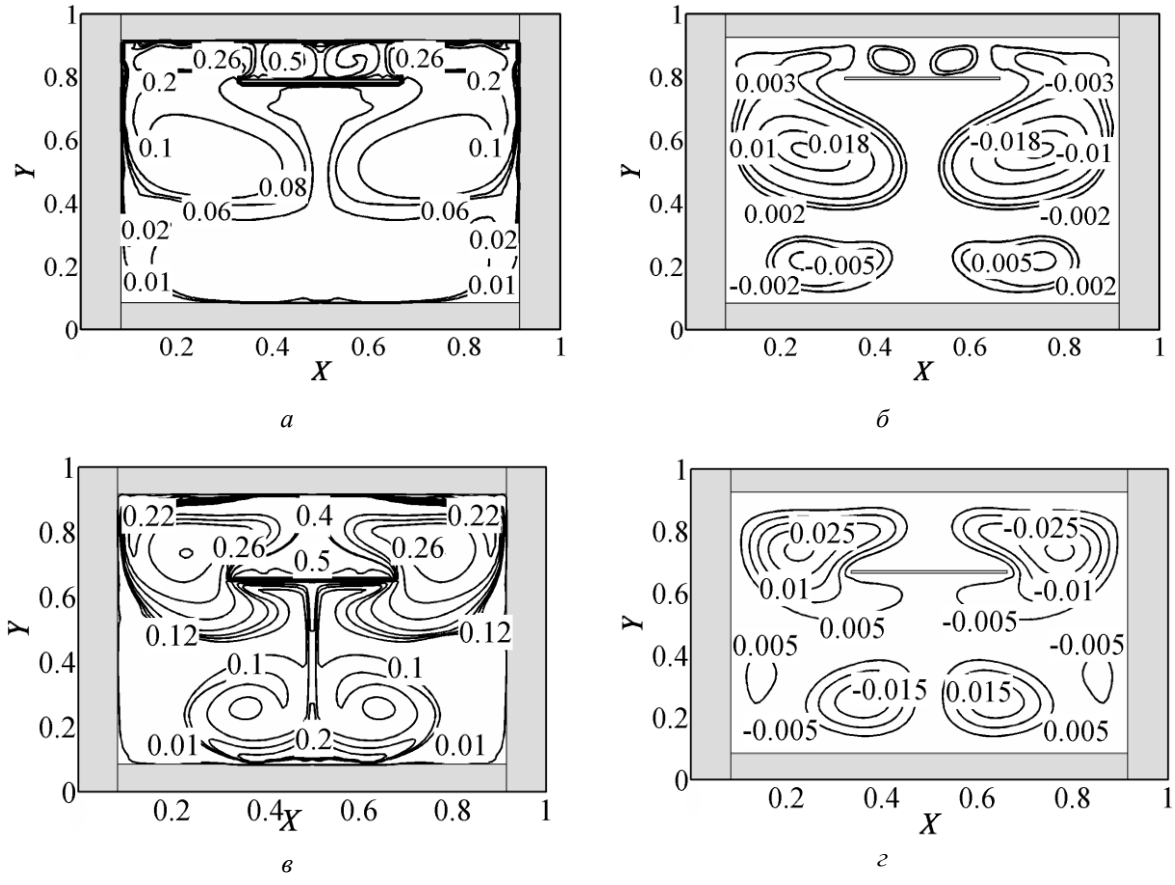


Рис. 1. Область решения рассматриваемой задачи: 1 – воздух; 2 – ограждающие конструкции; 3 – инфракрасный излучатель, 4 – рабочая зона; L – ширина области решения; H – высота области решения; H_1 – расстояние от ГИИ до верхнего перекрытия; индексы: л, пр, н, в – соответственно левая, правая, нижняя и верхняя границы раздела сред.

Изотермы (рис. 2) хорошо иллюстрируют, что область наиболее высоких температур в помещении, обогреваемой ГИИ, в случае расположения нагревателя Ну=0.15Н (рис. 2, *а*, *б*), формируется далеко за пределами рабочей зоны (расположенной вблизи нижнего перекрытия).



а *б*

в *г*

Рис. 2. Поля температур (а, в) и изолинии функции тока (б, г) для условий естественной конвекции в замкнутой области для τ=18000 при различных H_1: H_1=0.15Н (а, б), H_1=0.33Н (в, г).

По существу, в значительной степени, ГИИ работает на нагрев воздуха в верхней части помещения и плит верхнего перекрытия. Очевидно, что значительная часть энергии, выделенной излучателем, поглощается верхней ограждающей конструкцией, потому что воздух достигает их с максимально возможной температурой (рис. 2). Потери тепловой энергии при этом велики.

Сравнивая результаты численных исследований для различных вариантов расположения излучателя

относительно верхней ограждающей конструкции, можно отметить, что при H_1=0.33Н происходит значительно более интенсивная циркуляция воздушных потоков (рис. 2 *в*, *г*) как выше так и ниже излучателя. В свою очередь это приводит к интенсификации теплообмена в рассматриваемой области и соответственно к увеличению средних по выделенной области (4) значений температур (табл.1).

Следует отметить, что температуры вблизи верхней ограждающей конструкции снижается. При дальнейшем увеличении расстояния между ГИИ и верхней ограждающей конструкцией приводит к формированию вблизи нижнего перекрытия широкой области изотермы Θ=0,1 и снижению температур в верхней области над ГИИ. Существенно больший эффект по созданию комфортных условий в рабочей зоне под ГИИ достигается при его минимально возможном расположении относительно нижней ограждающей конструкции.

Таблица 1. Значения средних температур Θ для выделенной рабочей зоны 4 (рис. 1)

τ	H_1=0.15Н	H_1=0.33Н
14400	0.0419	0.0671
18000	0.0487	0.0792

Анализ результатов численного моделирования рассматриваемых процессов дает основание также и для выводов о возможной оптимизации схем обогрева рабочих мест с использованием инфракрасных излучателей. Так, например, очевидна возможность существенного снижения оттока тепла в верхнюю ограждающую конструкцию и соответственно снижению энергопотребления.

Работа выполнена в рамках НИР Госзадания «Наука» (Шифр федеральной целевой научно-технической программы 2.1321.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пырков В. В. Особенности современных систем водяного отопления - 2-е изд., перераб и доп. - К.: ДП "Такі справи", 2003. – 176 с.

2. Кузнецов Г.В., Куриленко Н.И., Максимов В.И., Мамонтов Г.Я., Нагорнова Т.А. Свободно-конвективный теплоперенос в отапливаемых с использованием газовых инфракрасных излучателей производственных помещениях // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2013. – № 1–2. – С. 18–25.

3. Kuznetsov, G.V., Kurilenko, N.I., Maksimov, V.I., Mamontov, G.Ya., Nagornova, T.A. Heat transfer under heating of a local region of a large production area by gas infrared radiators // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2013. – P. 1 – 6.

4. Kuznetsov, G.V., Maksimov, V.I., Sheremet, M.A. Natural convection in a closed parallelepiped with a local energy source // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, 2013 – V. 54. – № 4. – P. 588 – 595.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАДИАЦИОННОГО НАГРЕВА ПОМЕЩЕНИЯ С УЧЕТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ ПО ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ И ВЕРТИКАЛЬНЫМ ОГРАЖДАЮЩИМ КОНСТРУКЦИЯМ

А.Э. Ни, Т.А. Нагорнова
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. Г.В. Кузнецов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nee_alexander@mail.ru

MATHEMATICAL SIMULATION OF THE PROCESS OF RADIANT HEATING OF PREMISES WITH ACCOUNTING HEAT FLUX DISTRIBUTION ALONG HORIZONTAL AND VERTICAL BUILDING ENVELOPE

A.E. Nee, T.A. Nagornova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.V. Kuznetsov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nee_alexander@mail.ru

Mathematical simulation of unsteady convective-conductive heat exchange in premises, heated by infrared radiant heater is passed. Heat flux density from infrared radiant heater was calculated accounting energy distribution along horizontal and vertical building envelope Comparison between steady and unsteady radiation intensity was done.

Анализ лучших мировых достижений в области теплоснабжения и отопления большого ряда категорий зданий и сооружений показал целесообразность применения автономных газовых малоинерционных систем лучистого отопления и обогрева [1].

Современные методики расчета тепловых режимов зданий, основанные на балансных моделях [2], не дают полной картины теплового состояния системы теплоэнергопотребления. Перспективным для таких задач является математическое моделирование процессов кондуктивно – конвективного теплопереноса в сопряженной постановке [3, 4]. Известен алгоритм расчета систем лучистого отопления помещений [5], который не учитывает конвективную составляющую процесса теплопереноса и аккумуляция тепловой энергии ограждающими конструкциями. В математической модели [6] принималось, что интенсивность излучения распределена равномерно. В действительности, поток излучения распределён по поверхности ограждающих конструкций неравномерно.

Целью данной работы является численное исследование процесса теплообмена в помещениях, обогреваемых газовыми инфракрасными излучателями с учетом распределение тепловых потоков по горизонтальным и вертикальным ограждающим конструкциям.

В большинстве случаев, производственные цеха представляют собой помещения в форме параллелипипедов с высокими потолками. Область решения рассматриваемой задачи представлена в виде прямоугольника. Геометрическая постановка приведена на рисунке 1.

Область решения состоит из 5 прямоугольников. Ограждающие конструкции выполнены из железобетона. Воздух рассматривается как несжимаемая ньютоновская жидкость в приближении Буссинеска. Принято допущение, что теплофизические свойства воздуха и железобетона не зависят от температуры. Воздух абсолютно прозрачен для теплового излучения. Режим течения жидкости ламинарный. При постановке задачи предполагалось, что суммарный лучистой поток представлен в виде суммы тепловых потоков q_1, q_2 и q_3, которые вычислялись с учетом угловых коэффициентов излучения [7].

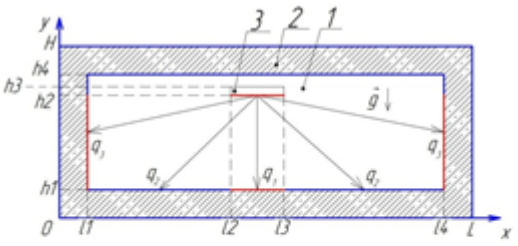


Рис. 1. Область решения задачи: 1) Воздух; 2) Ограждающие конструкции; 3) Газовый инфракрасный излучатель (условное обозначение).

Исследуемый процесс описывается нестационарными уравнениями Навье – Стокса для воздуха и уравнением теплопроводности для ограждающих конструкций. Безразмерные уравнения Буссинеска в переменных «вихрь скорости – функция тока – температура » имеют вид [3,6]:

$$\frac{\partial \Omega_1}{\partial \tau} + U\frac{\partial \Omega_1}{\partial X} + V\frac{\partial \Omega_1}{\partial Y} = \sqrt{\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Ra}}}\cdot\nabla^2\Omega_1 + \frac{1}{2}\frac{\partial \Theta_1}{\partial X}, \quad (1)$$

$$\nabla^2\Psi_1 = -\Omega_1, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \Theta_1}{\partial \tau} + U\frac{\partial \Theta_1}{\partial X} + V\frac{\partial \Theta_1}{\partial Y} = \frac{1}{\sqrt{Ra\cdot \mathrm{Pr}}}\cdot\nabla^2\Theta_1, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Theta_2}{\partial Fo_2} = \nabla^2\Theta_2. \quad (4)$$

где: Θ – безразмерная температура; Ω – безразмерный аналог вихря скорости; X,У – безразмерные координаты; ∇ – безразмерный оператор Набла; Ψ – безразмерный аналог функции тока; Ra – число Рэлея; Pr – число Прандтля; Fo – число Фурье.

Начальные и граничные условия для уравнений (1) – (4):

$$\Psi_1(X,Y,0)=0;\ \Omega_1(X,Y,0)=0;\ \Theta_1(X,Y,0)=0;\ \Theta_2(X,Y,0)=0;$$

$$X=0,\ X=1,\ 0<Y<1:\ \frac{\partial \Theta_2(X,Y,\tau)}{\partial X}=0;$$

$$Y=0,\ Y=1,\ 0<Y<1:\ \frac{\partial \Theta_2(X,Y,\tau)}{\partial Y}=0.$$

На внутренних границах твердой стенки и воздуха, параллельных осям ОХ и ОУ ставились граничные условия 4 рода вида:

$$\Psi_1=0,\ \frac{\partial \Psi_1}{\partial Y}=0,\ \begin{cases}\Theta_1=\Theta_2,\\ \dfrac{\partial \Theta_1}{\partial X}=\dfrac{\lambda_2}{\lambda_1}\cdot\dfrac{\partial \Theta_2}{\partial X}+Ki_i,\ \text{где } i=0..3\end{cases},\ \begin{cases}\Theta_2=\Theta_1,\\ \dfrac{\partial \Theta_2}{\partial X}=\dfrac{\lambda_1}{\lambda_2}\cdot\dfrac{\partial \Theta_1}{\partial X}+Ki_i,\ \text{где } i=0..3.\end{cases}$$

Индексы для числа Кирпичева соответствуют значениям плотности тепловых потоков q_1, q_2 и q_3. Индекс 0 означает, что число Кирпичева равно нулю.

Уравнения (1) – (4) с соответствующими начальными и граничными условиями решались методом конечных разностей[8]. В качестве граничного условия для вектора вихря использовалось условие Вудса.

Принимались следующие значения безразмерных критериев: число Рэлея $Ra=10^6$, число Прандтля

Pr=0,71, числа Кирпичева $Ki_1 = 2,\ Ki_2 = 0,4, Ki_3 = 0,3.$ Результаты численного моделирования представлены на рисунке 3. Размеры по осям координат отложены в метрах.

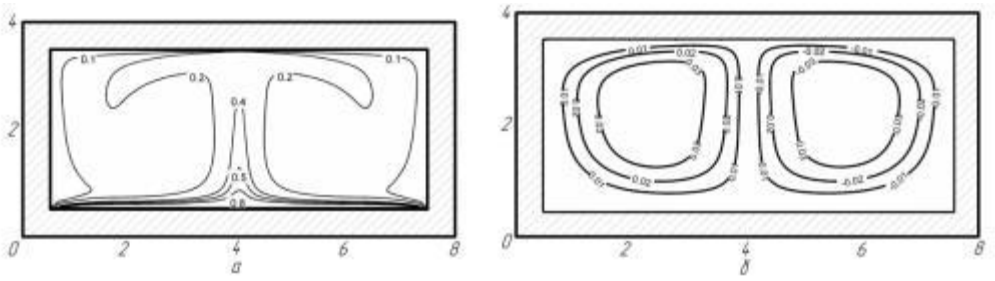


Рис. 2. Изолинии температур (а) и функции тока (б) (t= 3600 секунд), постановка [6]

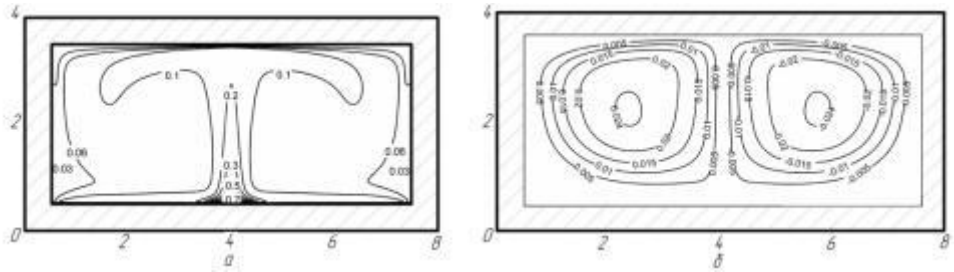


Рис. 3. Изолинии температур (а) и функции тока (б) (t= 3600 секунд)

Проведено сравнение результатов, полученных при допущении, что тепловой поток распределен равномерно (рис.2) и неравномерно (рис.3). Можно сделать вывод, что характер течения воздуха не имеет особых различий, но поля температур отличаются. Из рисунка 3 видно, что значительная доля энергии поглощается областью x=h1, l2<y<l3, параллельной ГИИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roth K. Infrared radiant heaters// ASHRAE, Journal, June 2007.

2. Богословский В.Н. Строительная теплофизика. – М.: Высшая школа, 1970. – 376 с.

3. Kuznetsov G.V., Sheremet M.A. Mathematical modeling of complex heat transfer in a rectangular enclosure // Thermophysics and Aeromechanics. – 2009. – V. 16. – № 1. – P. 119–128.

4. Kuznetsov G.V., Sheremet M.A. New approach to the mathematical modeling of thermal regimes for electronic equipment // Russian Microelectronics. – 2008. – V. 37. – № 2. – P. 131–138.

5. Бухмиров В.В., Крупенников С.А., Солнышкова Ю.С. Алгоритм расчета систем лучистого отопления помещений // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. – 2010. – Вып. 4. – С. 23–25.

6. Kuznetsov G.V., Maksimov V.I., Nagornova T.A., Kurilenko N.I., Mamontov G.Ya. Heat transfer under heating of a local region of a large production area by gas infrared radiators // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2013. – V. 86. – № 3. – P. 519–524.

7. Stevenson J.A., Radiation Heat Transfer Analysis for Space Vehic es, Rept SID-61-91,North American Aviation (AFASD TR-61-119, pt.1), Sept.9, 1961.

8. Пасконов В. М., Полежаев В.И. Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука, 1984. – 288 с.

MATHEMATICAL MODELING HEAT TRANSFER IN CLOSED TWO-PHASE THERMOSYPHON

A.E. Nurpeiis
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.V. Kuznetsov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nurpeiis_atlant@mail.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ЗАМКНУТОМ ДВУХФАЗНОМ ТЕРМОСИФОНЕ

А.Е. Нурпейис
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Г.В. Кузнецов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nurpeiis_atlant@mail.ru

Проведен численный анализ теплопереноса в замкнутом двухфазном термосифоне цилиндрической формы в условии подвода теплоты на нижней крышке. Для описания исследуемого процесса предложена упрощенная математическая модель, отличающаяся от известной описанием только процессов теплопроводности в системе «корпус термосифона – паровой канал – пленка конденсата». Сформулированная краевая задача решена методом конечных разностей. Получены поля температур в термосифоне для типичных тепловых нагрузок и режимов работы.

Heat pipes [1] and thermosyphons [2] are perspective systems of cooling for different equipments. But while thermosyphons are used rarely. It is related to lack of general theory heat transfer convection processes in such systems, which provides possibility of their practical elaboration. Mathematical models [3,4], used for description [2] of processes of convection in a steam channel and membrane of refrigerant in thermosyphons, are difficult. It is expediently to elaborate less difficult (as compared to [3,4]) models, taking into account the thermal effects of evaporation and condensation of refrigerant, and also heat conductivity.

The aim of this work is a mathematical simulation of temperature fields of closed two-phase thermosyphons.

Is examined thermosyphon the principle layout of which is shown on figure 1. Energy of source of heat emission, which is located near-by the lower lid of thermosyphon, enters in zone of evaporation of refrigerant through the border $z=z_1$. As a result of intensive vaporization there is drop in pressure. Steams quickly move to the high bound of steam channel, temperature of which below temperature of condensation of the material which used as refrigerant. Steam condenses. An appeared liquid under influence of gravity flows down on vertical walls of steam channel and spreads on surface of lower lid of thermosyphon. Processes of evaporation and condensation continue during the period of addition of heat on a low bound and taking from the high bound of lid of thermosyphon. Phase transitions on scopes of section of phases provide taking of warmth from equipment that gives of warmth. In majority practically meaningful applications thermosyphons work during the protracted periods of time in stationary modes. Therefore at raising of task of heat transfer, row of assumptions is possible. The followings are basic.

1. Characteristic times of motion of steams in the channel of thermosyphon much less than characteristic times

of heat conductivity in liquid membrane on lower and overhead lids of thermosyphon, therefore the processes of motion of steam in channel of thermosyphon are not examined.

2. In the stationary modes descriptions of process of motion of membrane of condensate on the side of steam channel do not depend on time, therefore a thickness of membrane of refrigerant can be accepted as permanent at raising of task.

Formulated assumptions do not give important limits on raising of task. In the complex of processes of heat–mass transfer in thermosyphon during its work basic are phase transitions on low and overhead bounds of steam channel. At permanent intensity of evaporation of liquid (and also condensation of steams on overhead lid) condensate will go back into zone of admission of warmth under action of gravity with speed, which is not depend on speed of its evaporation on the low bound of steam channel. With growth of intensity of vaporization in channel (2) drop in pressure increases (fig.1) and speed of uplift of steams to surface of condensation also. It is always possible to estimate limit values of parameters of motion membrane of runback, under reaching which can be a crisis of "complete boil-off of refrigerant" on lower lid of thermosyphon. Pursuant, to design within of Navier –Stoks [3,4] or Prandtl's [2] models of motion of steams in channel (2) and membrane of runback (3), cannot in several practically meaningful cases give substantial changes of integral descriptions of heat transfer during thermosyphon's work.

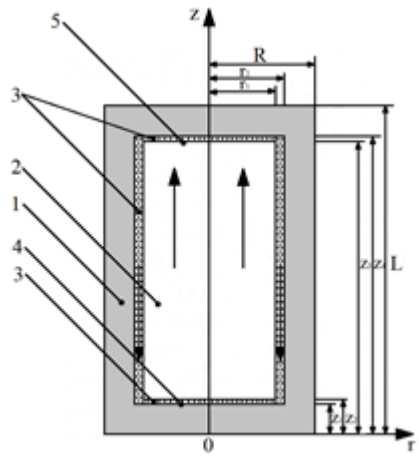
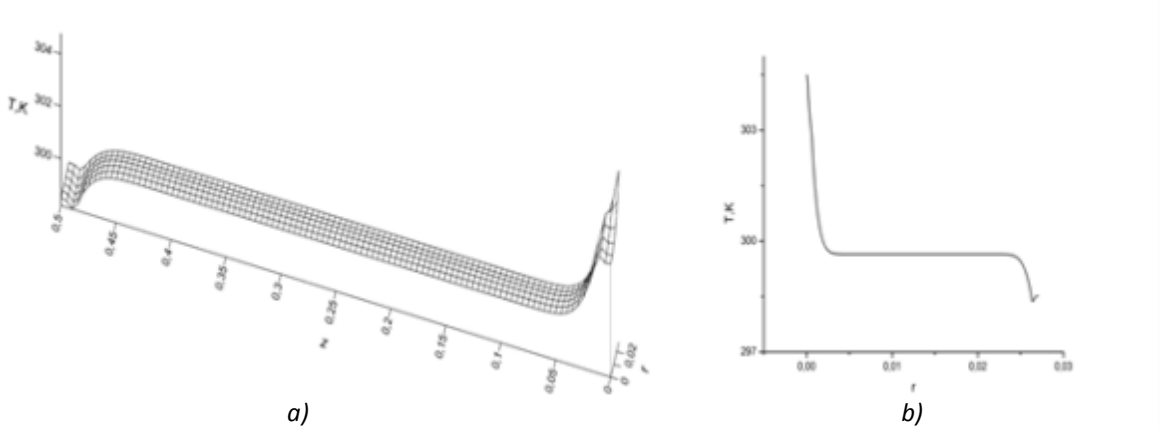


Fig. 1. Chart of the closed thermosyphon: 1 – metallic corps; 2 – steam channel; 3 – membrane of liquid; 4 – surface of evaporation; 5 – surface of condensation. Vertical pointers show directions of motion of steam and liquid.

Also decision of complete system equalization of viscid liquid [3,4] at description of motion of steam in a channel (2) can result to increase of time of calculations. Even passing to model of boundary layer [1] is attended with the protracted calculations at decision of task of heat transfer in thermosyphons. Therefore chosen assumptions at raising of task are creates objective pre-conditions for substantial decline of expenses of time at its decision in condition of account of basic meaningful factors and processes.

The process of heat transfer in examined thermosyphon (fig.1) within of accepted physical model is described by system of differential equalizations of heat conductivity in partial derivative with proper boundary conditions.

The system of differential equalizations in partial derivative with nonlinear boundary conditions decided by the method of eventual differences. For decision of more complicated problems of heat transfer in conditions of attended heat exchange in multiply connected areas was used an iteration algorithm [5,6].



a) *b)*

Fig. 2. a) temperature field of thermosyphon; b) distributing of temperature for ()

Evidently, gradients of temperatures in the direction of coordinate z do not exceed 12 K/m. In transversal direction temperature drops do not exceed 6 K.

The developed mathematical model differs from known by possibility of calculation of temperatures of surface of lower lid in any cross section. The last is important at analysis and estimation of limit thermal loadings on thermosyphons. Malfunctions of work are possible in conditions of overheat and subsequent complete drainage of surface of lower lid. The developed handling to analysis of thermal modes of thermosyphons allows calculating parameters of limit terms their work.

REFERENCES

1. Kuznetsov G.V., Sitnikov A.E. Numerical analysis of basic regularities of heat and mass transfer in a high–temperature heat pipe // High Temperature. – 2002. – V. 40. – № 6. – P. 898-904.

2. Kuznetsov G.V., Al-Ani M.A., Sheremet M.A. Numerical analysis of convective heat transfer in a closed two-phase thermosyphon // Journal of Engineering Thermosyphon. – 2011. – V. 20. – № 2. – P. 201–210.

3. Kuznetsov G.V., Sheremet M.A. Mathematical modeling of complex heat transfer in a rectangular enclosure // Thermophysics and Aeromechanics. – 2009. – V. 16. – № 1. – P. 119–128.

4. Kuznetsov G.V., Sheremet M.A. New approach to the mathematical modeling of thermal regimes for electronic equipment // Russian Microelectronics. – 2008. – V. 37. – № 2. – P.131–138.

5. Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. The influence of heat transfer conditions at the hot particle-liquid fuel interface on the ignition characteristics // Journal of engineering Thermophysics. – 2009. – V. 18. –№ 2. – P. 162–167.

6. Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Transient heat and mass transfer at the ignition of vapor and gas mixture by a moving hot particle // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2010. – V. 53. – № 5–6. – P. 923–930.

АЛГОРИТМ КЛАСТЕРИЗАЦИИ K-СРЕДНИХ И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЯ В СРЕДЕ MATLAB

О.Е. Ооржак
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. И.В. Баранова
Сибирский федеральный университет, Институт математики и фундаментальной информатики,
Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041,
E-mail: mag13om@mail.ru

CLUSTERING ALGORITHM K-MEANS AND ITS IMPLEMENTATION IN MATLAB

O.E. Oorzhak
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. I.V. Baranova
Siberian Federal University, Institute of Mathematics and Computer Science,
Russia, Krasonyarsk,Svobodny pr., str.79, 660041, Krasnoyarsk, Russia
E-mail: mag13om@mail.ru

This article describes the clustering algorithm "K-means"and the application of this algorithm using the visualization of the results in MATLAB.

Под кластеризацией понимается разбиение заданной совокупности объектов (данных) на различные подмножества, называемые кластерами, таким образом, чтобы кластеры были непересекающимися и состояли из схожих по свойствам объектов, при этом объекты разных классов отличались. Кластер – группа объектов, схожих между собой по определенным признакам. В качестве признаков рассматриваются некоторые количественные характеристики объектов.

Формализуем математически процесс кластеризации. Пусть дан набор данных $X_n = \{x_1, ..., x_n\} \subset X, x \in N$ и функция, определяющая степень сходства объектов, в большинстве случаев это функция расстояния между объектами $\rho(x_i, x_j)$. Требуется разбить последовательность X_n на непересекающиеся подмножества (кластеры) так, чтобы каждый кластер состоял из объектов, близких по метрике ρ, а объекты разных кластеров существенно отличались. Алгоритм кластеризации – это функция $A: X \to Y$ которая любому объекту $x \in X$ ставит в соответствие метку кластера $y_i \in Y$. Чаще всего множество Y заранее не известно и дополнительной задачей является определение оптимального числа кластеров с точки зрения того или иного показателя качества кластеризации [1].

Одним из наиболее известных приложений кластеризации является классификация растений или животных в отдельные группы или виды. Упрощение исходных данных осуществляется заменой координаты каждой точки в кластере координатами описательной точки кластера («центра масс» кластера) [2].

Наиболее популярным методом кластеризации является метод k-средних (k-means method). Алгоритм данного метода стремится минимизировать сумму квадратов расстояний всех точек, входящихв кластерную область, до центра кластера. Число кластеров K заранее определяется. Алгоритмсостоит из следующих шагов [3].

Шаг 1. Выбираются K исходных центров кластеров $z_1(1), z_2(1), ..., z_K(1)$. Этот выбор производится произвольно, и обычно в качестве исходных центров используются первые K результатов выборки из

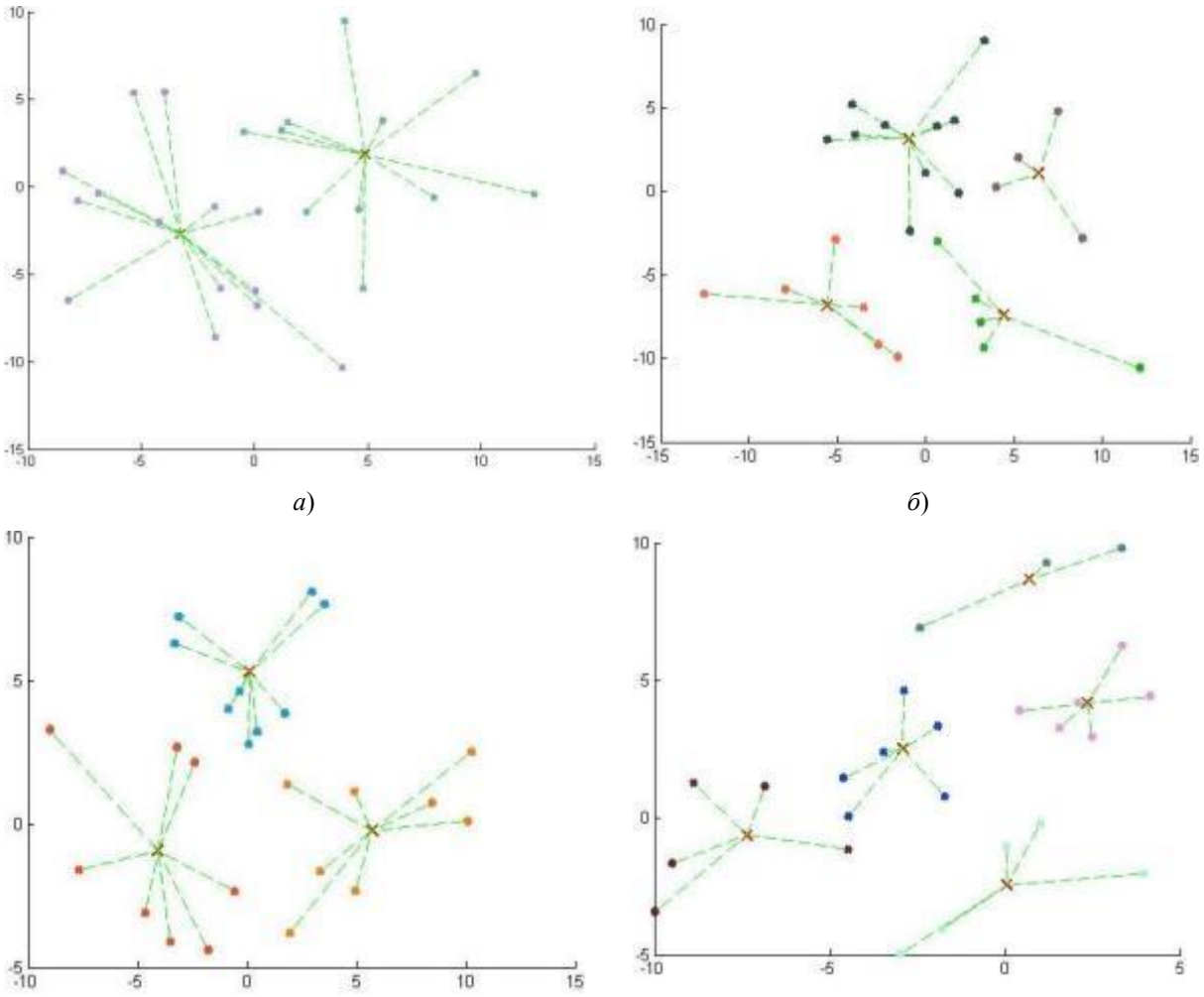
заданного множества образов.

*Шаг 2.*На *k*-ом шаге итерации заданное множество образов $\{x\}$ распределяется по *K* кластерам по следующему правилу: $x \in S_j(k)$, если

$$\|x - z_j(k)\| < \|x - z_i(k)\| \qquad (*)$$

для всех $i = 1,2,..,K, i \neq j,$ где $S_j(k) -$ множество образов, входящих в кластер с центром $z_j(k)$. В случае равенства в (*) решение принимается произвольным образом.

Шаг 3. На основе результатов шага 2 определяются новые центры кластеров $z_j(k+1),$ $j = 1, 2, ..., K,$ исходя из условия, что сумма квадратов расстояний между всеми образами, принадлежащими множеству $S_j(k)$, и новым центром кластера должна быть минимальной. Другими словами, новые центры кластеров $z_j(k+1)$ выбираются таким образом, чтобы минимизировать показатель качества $M_j = \sum_{x \in S_j(k)} \|x - z_j(k+1)\|^2,\ j = 1, 2, ..., K.$



а) *б*)

в) *г*)

Рис. 1. Результаты кластеризации для 25 случайных точек и заданного количества центров: а) K=2; а) K=3; а) K=4; а) K=5

Центр $z_j(k+1)$, обеспечивающий минимизацию показателя качества, является, в сущности, выборочным средним, определенным по множеству $S_j(k)$. Следовательно, новые центры кластеров определяются как $z_j(k+1)=\frac{1}{N_j}\sum_{x\in S_j(k)} x,\ j=1,\ 2,\ ...,\ K,$ где N_j- число выборочных образов, входящих во множество $S_j(k)$. Очевидно, что название алгоритма «*k*-средних» определяется способом, принятым для последовательной коррекции назначения центров кластеров.

Шаг 4. Равенство $z_j(k+1)=z_j(k)$ при $j=1,\ 2,\ ...,\ K$ является условием сходимости алгоритма, и при его достижении выполнение алгоритма заканчивается. В противном случае алгоритм повторяется от шага 2.

Иллюстрация результата работы алгоритма в MATLAB. В качестве среды визуализации работы предложенного алгоритма *k*-средних был выбран пакет MATLAB версии R2013a. На встроенном языке программирования MATLAB была написана программа циклического вычисления «центров масс» (заранее заданного количества, например, *K*=3) кластеров и определения расстояний (евклидова метрика) от этих центров до точек («образов»), случайно «разбросанных» в прямоугольной системе координат функцией randn(). В результате программы каждый кластер обретает свой цвет, центры кластеров обозначены крестиками, расстояния от точек до центров обозначены пунктиром. На рис. 1 представлены результаты кластеризации для 25 случайных точек и заданного количества центров.

Недостатком алгоритма является его медленная работа на больших объемах данных.Также применение метода *K*-средних предполагает наличие гипотезы о наиболее вероятном количестве кластеров. Выбор числа *K* может базироваться на результатах предшествующих исследований, теоретических соображениях или интуиции. Хотя для этого алгоритма общее доказательство сходимости неизвестно [3], следует отметить, что при произвольном задании большого числа *K*, а также неудачного выбора исходного положения начальных центров (например, расположить их очень близко к друг другу в евклидовой метрике) алгоритм может не сойтись вовсе. Стандартная рекомендация – создать два кластера (*K*=2), затем 3, 4, 5 и т.д., и, сравнивая полученные результаты, выбрать оптимальный вариант.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Граничин О.Н., Шалымов Д.С. Исследование и рандомизация алгоритмов устойчивой кластеризации на основе индексов // Нейрокомпьютеры: разработка, применение. – 2009. – №3. – С. 58–64.

2. Ванс Фабер. Кластеризация и непрерывный алгоритм данных[Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.masters.donntu.edu.ua/2012/fknt/dryndik/library/article10.html

3. Дж.Ту, Р. Гонсалес. Принципы распознавания образов. – М.: Мир, 1978. – 413 с.

ГАРАНТИРОВАННОЕ ОЦЕНИВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТАЦИОНАРНОЙ АВТОРЕГРЕССИИ

И.Е. Паршевников
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.В. Конев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: vanvan2@mail.ru

GUARANTEED FIXED PERIODIC STATIONARY AUTOREGRESSIVE

I.E. Parshevnikov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Konev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: vanvan2@mail.ru

We consider the problem of estimating the unknown parameters of an autoregressive process of order m, time-varying with period p. For the parametric estimation of an unknown periodic function proposed sequential procedure with a special stopping rule observations , providing a parametric estimation of unknown periodic functions with a given mean square accuracy. The results of numerical simulation model examples. Sequential estimates can be used to solve problems of adaptive prediction. This is illustrated on real data from hydrology.

Известно, что в задачах теории управления, фильтрации, идентификации, обработки временных рядов успешно используются авторегрессионные модели.

Модели периодической регрессии часто возникают в приложениях, например, в гидрологии, геофизике, метеорологии, эпидемиологии, эконометрике, экономике. То есть в процессах, в которых наблюдаются временные ряды характеризуются сезонными колебаниями как в средней и ковариационной структуры. Важный класс стохастических моделей для описания периодически стационарных временных рядов являются периодические модели AR модели, в которых параметры модели могут изменяться в зависимости от сезона. Периодические модели ARMA начинали разрабатываться Траутманом [1], Пагано [2], Саласом [3].

Эта статья обеспечивает способ оценки параметров, с гарантированной среднеквадратичной точностью. Рассмотрим периодический авторегрессионный процесс порядка m с периодом p :

$$Y_t = \sum_{i=1}^{m} \theta_i(t) Y_{t-i} + \mathrm{E}_t, \text{ где } \begin{matrix} \theta_i(t) = \left[\theta_{i,1}(t) \quad \theta_{i,2}(t) \quad \ldots \quad \theta_{i,m}(t)\right], \theta_i(t+p) = \theta_i(t), \\ Y_k = (y_k, \ldots, y_{k-m+1}), \mathrm{E}_k = (\varepsilon_k, \ldots, \varepsilon_{k-m+1}) \end{matrix} \qquad (1)$$

где $\{\varepsilon_k\}_{k\geq 1}$ последовательность независимых одинаково распределенных случайных величин с нулевым средним и единичной дисперсией. $y_0, y_{-1}, \ldots, y_{-m+1}$ - начальные значения. Требуется оценить параметры $\theta_1(1), \ldots, \theta_m(1)$ по наблюдениям $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$. Оценки, полученные с помощью обычного МНК, для θ по наблюдениям $Y_i, i = 1, n$ определяются формулой

$$\hat{\theta}_N(l) = M_{l,n}^{-1} \sum_{k=1}^{[N/p]+1} Y_{pk+l} y_{pk+l+1}, \quad (2)$$

$$M_{l,n} = \sum_{k=1}^{[N/p]+1} Y_{pk+l} Y_{pk+l}', l = 1, m \quad (3)$$

Используя оценки МНК, построим последовательные оценки для неизвестных параметров.

Применяя лемму о норме смещения оценки, для каждого положительного числа $h_i > 0$ введем момент остановки $\tau_i = \tau_i(h_i) = \inf\{n_i \geq n_{i,0} : \|M_{i,n}^{-2}\|^{1/2} \leq h_i^{-1}\}, i = 1, \ldots, p$. Определим последовательную оценку МНК для параметра $\hat{\theta}$ по формуле

$$\hat{\theta}_N(h_i) = \tilde{M}_{i,\tau_i(h_i)}^{-1} \sum_{k=1}^{\tau_i h_i)} \beta_{pk+i} Y_{pk+i} z_{pk+i}, \quad (4)$$

$$\tilde{M}_{i,\tau(h)} = \sum_{k=1}^{\tau_i(h_i)} \beta_{pk+i} Y_{pk+i} Y_{pk+i}', \beta_{pk+i} = \begin{cases} 1, k_i < \tau_i(h_i) \\ \alpha_i(h_i), k_i = \tau_i(h_i); \end{cases} \quad (5)$$

число $0 < \alpha_i(h_i) \leq 1$, находится из уравнения

$$\left\| \left(\sum_{k=1}^{\tau_i(h_i)-1} Y_{pk+i} Y_{pk+i}' + \alpha_i(h_i) Y_{\tau_i(h_i)} Y_{\tau_i(h_i)}' \right)^{-2} \right\|^{1/2} = h_i^{-1} \quad (6).$$

Модельный пример. Рассмотрим периодическую авторегрессию порядка 2 с периодом 12 и параметром для определения шага остановки h=500. Полученные с помощью последовательной процедуры для периодических авторегрессионных процессов, результаты представлены на рис. 1. Синим цветом обозначены модельные данные, красным – вычисленные с помощью процедуры (4)-(6).

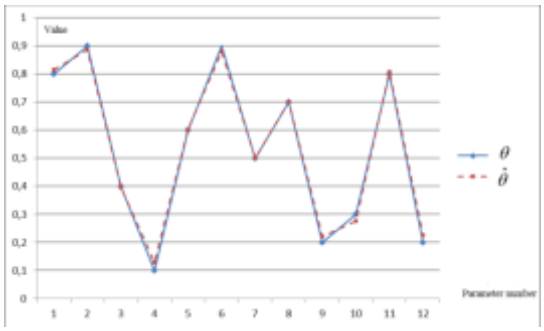


Рис. 1. Оценка параметров периодической авторегрессии

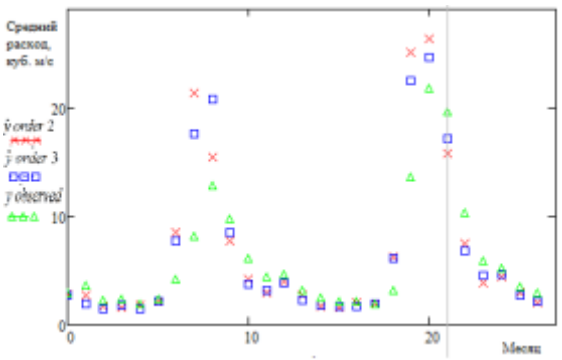


Рис. 2. Реальные данные (треугольники) и прогноз среднего расхода воды для различных моделей: m= 2 (крестики), m=3 (квадраты)

Пример на реальных данных. Рассмотрим периодическую модель с p=12 для оценки среднего расхода реки Фрайзер (Британская Колумбия, Канада) на основе данных с октября 1912 года по ноябрь 2007 года [8] и построить прогноз. Данные ежемесячных измерений среднего расхода воды получены в формате кубический метр в секунду ($м^3/с$). Среднеквадратические ошибки по итогам 95 лет наблюдений для моделей 1, 2 и 3 порядка приведены в табл. 1. Построенный прогноз на 28 месяцев вперед и реальные данные приведены на рис. 2.

Таблица 1. Среднеквадратические ошибки для моделей 1, 2 и 3 порядка, м^3/с

Месяц	m = 1	m = 2	m = 3
1	1,359	1,145	1,206
2	1,41	0,802	0,870
3	0,787	0,618	0,702
4	0,700	0,681	0,723
5	0,689	0,699	0,763
6	2,450	1,525	1,639
7	7,308	2,574	2,827
8	5,685	3,256	3,691
9	4,296	3,214	3,622
10	4,890	2,099	2,368
11	2,933	1,456	1,597
12	1,680	1,389	1,478
по всем	3,511	1,844	2,053

Модели периодической регрессии со специальной процедурой оценивания могут применяться для описания реальных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Траутман В.В. Некоторые результаты в периодической авторегрессии // Биометрика. – 1979. – № 66. – Т. 2 – С. 219–228.

2. Пагано М. Периодическая и мультипликативная регрессия // Анналы статистики. – 1978 – № 6. – Т. 6 – С. 1310–1317.

3. Салас Х. Д., Деллюр Д. В., Евьевич В., Лейн В. Л. Использование моделирования в гидрологических временных рядах // Изучение водных ресурсов. – 1980 – № 3. – Т. 2 – С. 410–421.

4. Кашковский Д.В., Конев В.В. Последовательная идентификация динамической системы со случайными параметрами // Автоматика и телемеханика. – 2008. – № 8. – С. 82–95.

5. Модели периодических временных рядов / Под ред. Ф.Х. Франсес. – Оксфорд: Оксфордская университетская литература, 2002. – 162 с.

6. Кашковский Д.В., Конев В.В. Последовательная идентификация динамической системы со случайными параметрами // Автоматика и телемеханика. – 2008. – № 8. – С. 82–95.

7. Лопес-де-Лакалль Х. Периодический авторегрессионные временные ряды в R: пакет partsm // Journal of Statistical Software. – 2005 . – № 8. – С. 180–196.

8. Введение в многомерный статистический анализ / Т. Андерсон – М.: Физматгиз, 1963. – 500 с.

9. Люткеполь Х. Новое введение в анализ многомерных статических рядов. Берлин: Спрингер, 2005. – 754 с.

10. Тесфайе Й.Г., Миршарт М.М., Андерсон П.Л. Идентификация периодической авторегрессии со скользящим средним и ее приложения к моделированию потока реки // Изучение водных ресурсов. – 2006. – № 42. – С. 11–24.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФЛУКТУАЦИЙ ОГИБАЮЩЕЙ УЗКОПОЛОСНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

С.М. Пастухова[1], В.П. Мамышев[2]

Научные руководители: д.ф-м.н., профессор В.Г. Астафуров[1], к.ф-м.н., зав. группой С.Л. Одинцов[1, 2]

[1]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

[2]Институт оптики атмосферы имени В.Е.Зуева СО РАН, Томск, площадь Академика Зуева, 1, 634021

E-mail: sun1ight@bk.ru

STATISTICAL MODEL OF ENVELOPES OF NARROWBAND ACOUSTICAL SIGNALS

S.M. Pastukhova[1], V.P. Mamyshev[2]

Scientific Supervisors: Dr. V.G. Astafurov[1], Ph.D. S.L. Odintsov[1, 2]

[2]Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

[2]V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Russia, Tomsk, Academician Zuev square, 1, 634021

E-mail: sun1ight@bk.ru

Statistical characteristics of envelopes of acoustic signals propagating at short near-surface paths are analyzed . Experimental data are processed to study the density of probability distribution of envelopes. The repetition of the considered distributions is determined, and their correlation with turbulence is estimated.

При распространении звуковых волн в атмосфере происходит их искажение за счет влияния таких метеорологических параметров, как ветер и температурное поле. Эти параметры являются случайными. Поэтому и характеристики звуковых волн, прошедших через атмосферу и регистрируемых приемной системой, будут случайными. В частности, будет случайной амплитуда узкополосных звуковых сигналов. Существующая теория распространения узкополосных звуковых сигналов в случайно-неоднородной атмосфере имеет в своей основе гипотезу, утверждающую, что распределение огибающей A узкополосных звуковых сигналов подчинено нормальному закону распределения. В то же время отмечается (см., например, [1]), что статистика огибающих звуковых сигналов может существенно отличаться от нормального распределения.



Рис. 1. Схема эксперимента

В докладе приводятся результаты статистического анализа огибающих узкополосных звуковых сигналов, полученных по измерениям на короткой (84 м) приземной трассе. Эксперименты проводились в Институте оптики атмосферы в сентябре 2009 г. над ровной поверхностью с травяным покрытием при небольших скоростях приземного ветра. Схема эксперимента приведена на рисунке 1.

При обработке данных проверялись гипотезы о принадлежности огибающих следующим законам распределений: нормальному (1), экстремальных значений (2), гамма (3) и логнормальному (4) [2].

Для проверки выдвинутых гипотез о виде распределения использовался критерий согласия Колмогорова-Смирнова, основанный на вычислении статистики D_n [2], значения которой сравнивались с порогом γ для уровня значимости α. Если $D_n > \gamma$, то гипотеза о виде гипотетического распределения отклоняется. В результате обработки данных было установлено, что:

1. не всегда можно при заданном уровне значимости подобрать выше перечисленные распределения;
2. одновременно могут быть справедливы несколько распределений.

В таблице 1 представлены результаты обработки – повторяемость законов распределения огибающих. В колонке 3 таблицы приведено суммарное число выборок, где огибающие подчинялись какому-либо из выше перечисленных распределений, или одновременно нескольким распределениям. В колонке 4 приведено число выборок, подчиняющихся только распределению (2). Распределения (1), (3) и (4) в таблицу не включены, поскольку их повторяемость не велика. В колонках 5–7 приведено число выборок, когда одновременно выполнялось распределение (2) и какое-либо другое распределение. В колонке 8 приведено количество выборок, когда одновременно выполнялись распределения (2), (3) и (4), а в колонке 9 – число выборок, когда одновременно выполнялись все распределения.

Таблица 1. Повторяемость законов распределения огибающих $A(f_i)$

Несущая частота f_i, Гц	Уровень значимости $\alpha(\gamma)$	Число выборок, подчиняющихся распределениям (1)–(4)	Распределения (номера формул)					
			(2)	(2) и (1)	(2) и (3)	(2) и (4)	(2), (3) и (4)	Все одновременно
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
500	0,1 (0,0353)	56	16	3	0	5	19	6
	0,05 (0,0392)	67	16	5	1	6	20	11
5 000	0,1 (0,0353)	85	8	1	2	9	60	4
	0,05 (0,0392)	90	4	1	1	11	64	7

Согласно таблице, преобладающим является распределение экстремальных значений (2). Часто встречаются гамма-распределение (3) и логнормальное распределение (4) одновременно с каким-либо другим распределением (в основном – с распределением экстремальных значений). Наиболее часто встречается одновременное выполнение распределений (2), (3) и (4), особенно для частоты 5 000 Гц. Нормальное распределение (1) встречается редко (как самостоятельно, так и совместно с другими распределениями).

Основной причиной флуктуаций огибающих звуковых сигналов является турбулентность приземного слоя атмосферы. Была проверена связь статистик Колмогорова-Смирнова с величинами среднеквадратических отклонений температуры воздуха σ_T и скорости ветра σ_V. Влияние σ_T на

статистику Колмогорова-Смирнова практически отсутствует. Но статистики имеют определенную связь с σ_V. Это видно из рисунка 2, на котором представлены оценки статистики в зависимости от σ_V. Горизонтальными линиями на рисунке указаны значения порогов для $\alpha = 0.1$ и $\alpha = 0.05$. На частоте 500 Гц рост σ_V приводит к уменьшению количества выборок, где возможно выполнение рассматривавшихся распределений.



Рис. 2. Зависимость статистик D_n от среднеквадратических отклонений скорости ветра σ_V для частоты 500 Гц. Соответствие символов законам распределений (1) и (2) указано на рисунке.

Для более детального анализа статистики огибающих необходимо проведение исследований с расширенным набором частот, на различных длинах трасс распространения и при более широких диапазонах изменений среднеквадратических отклонений скорости ветра.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН «Фундаментальные основы акустической диагностики искусственных и природных сред», проект №3.10.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collier S. L., Wilson D. K. Performance bounds for passive sensor arrays operating in a turbulent medium: Plane-wave analysis // J. Acoust. Soc. Am. 2003. V.113. №5. P. 2704–2718.
2. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. М.: Физматлит, 2012. 816 с.

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ РАБОЧЕЙ КАМЕРЫ ПЕЧИ В СРЕДЕ MATLAB

А.Ю. Паюсов, А.Ю. Агеев
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Б.М. Кербель
Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,
Россия, г.Северск, пр. Коммунистический, 65, 636036
E-mail: AYAgeyev@mephi.ru

CALCULATION OF THE OPTIMAL PARAMETERS OF FURNACE CHAMBER IN MATLAB

A.Yu. Payusov, A.Yu. Ageyev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. B.M. Kerbel
Seversk Institute of Technology - branch of National Research Nuclear University «MEPhI»
Russia, Seversk, Communist Avenue, 65, 636036,
E-mail: AYAgeyev@mephi.ru

A model of the temperature field workspace was work out for a shaft furnace. As a development environment was selected mathematical package MatLab. Model allows identifying the basic physical laws of distribution of temperature fields and analyzing changes in the temperature inside the furnace chamber.

Разработка технических объектов и систем всегда преследует достижение вполне определенного набора целей. Достижение целей может быть гарантировано лишь в том случае, когда при проектировании системы были достаточно полно учтены все особенности ее настоящего и будущего функционирования. Именно для использования возможностей такого учета и выполняется математическое моделирование.

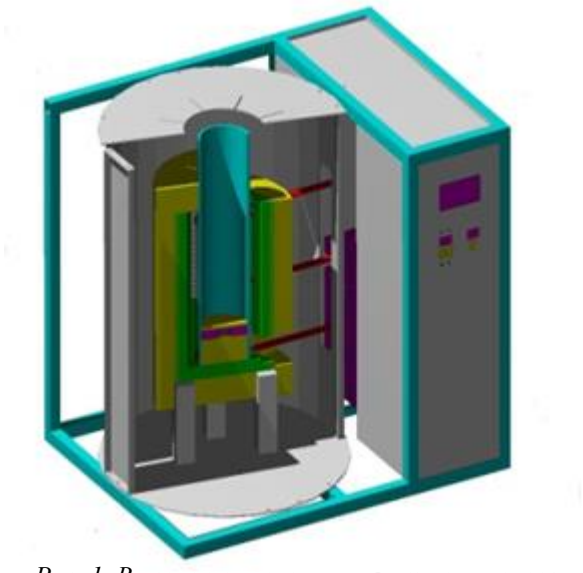


Рис. 1. Высокотемпературная печь шахтного типа

В настоящей работе под технической системой понимается высокотемпературная лабораторная печь шахтного типа [1], имеющая некоторое распределение теплового поля в замкнутом пространстве рабочей камеры. Схематичное изображение конструкции исследуемой печи представлено на рис. 1.

Отличительными особенностями конструктивного исполнения данной печи являются относительно небольшие габаритные размеры, верхняя граница рабочего диапазона температур 1200°С, возможность программного управления процессом выхода печи на рабочий режим и автоматического поддержания этого режима.

Кроме этого, к особенностям конструкции печи следует отнести двухзонный нагрев вдоль рабочей камеры и отсутствие нагрева по торцам (в верхней части (крышка) и в нижней части (дно)), а также наличие теплоемкой «подушки» на дне камеры. Основные технические характеристики исследуемой печи: диаметр 100 мм, высота 300 мм, внешние

габариты печи (ДхВ) 540х600 мм, максимально допустимая температура 1350 °С, точность поддержания температуры, не хуже ±2 °С.

Исследуемая лабораторная печь является опытным оборудованием, на котором отрабатываются этапы технологического процесса непрерывного твердофазного синтеза (НТС) нанопорошков различного назначения, например, порошков люминофоров [2, 3].

Определяющим моментом в эффективной реализации технологии НТС является обеспечение требуемого температурного режима в рабочей зоне печи. Проведенные исследования показали, что температура синтеза оказывает превалирующее влияние на дисперсность синтезируемой фазы. Поэтому критическим условием протекания технологического процесса производства нанопорошка является строгое соблюдение температурного режима на протяжении всего цикла спекания и обеспечение безградиентного температурного поля в рабочей зоне печи [4].

Необходимость проведения экспериментов по спеканию различных по объему навесок порошков по технологии НТС предопределила необходимость оценки параметров безградиентной по температуре зоны (БГЗ) в рабочей камере печи.

Традиционно количественное описание процесса теплообмена производится на основе теории математической физики, с помощью системы дифференциальных уравнений в частных производных, с налагаемыми на эту систему необходимыми граничными (коэффициенты Неймана) и начальными (коэффициенты Дирихле) условиями [5].

Дифференциальное уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{1}{c\rho}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\frac{\partial t}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\frac{\partial t}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\frac{\partial t}{\partial z}\right)\right]+\frac{q_\upsilon}{c\rho}, \text{ или}$$

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{1}{c\rho}div\left(\lambda\cdot grad(t)\right)+\frac{q_\upsilon}{c\rho}.$$

Данное уравнение получено с учетом следующих допущений:

- тело однородно и изотропно;
- физические параметры постоянны;
- деформация рассматриваемого объема, связанная с изменением температуры, очень мала по сравнению с самим объемом;
- внутренние источники теплоты в теле, которые в общем случае могут быть заданы как $q_v = f(x, y, z, \tau)$=0,т.е. отсутствуют.

Полученные формулы были использованы для построения модели с применением программы PDE Tool MatLab, изображенной на Рис. 2 [6].

Особенностью программы является файловая совместимость PDE Tool MatLab для всех используемых платформ. Многоцелевая направленность программы (то есть реализация в ней средств для расчета отклика системы на воздействия различной физической природы) позволяет использовать одну и ту же модель для решения таких междисциплинарных задач, как прочность при тепловом нагружении, взаимодействие потока с конструкцией и др.

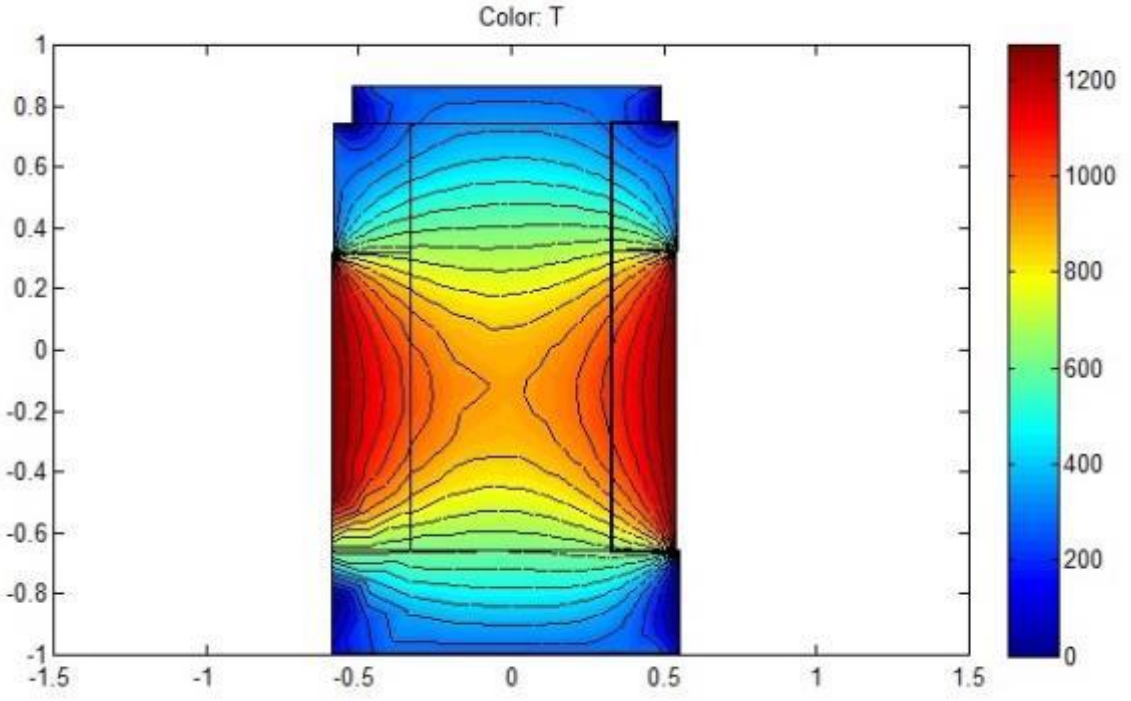


Рис. 1. Модель температурного поля шахтной печи

Построенная модель позволяет визуально оценить температурное поле шахтной печи и выбрать необходимый режим для конкретного технологического процесса, что снижает вероятность ошибки и повышает качество продукции. При визуализации возможно изменение геометрии печи, материалов и температуры, что способствует быстрой адаптивности модели для различных условий и печей. Это делает модель достаточно гибкой в использовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электропечь камерная ИТМ 3.1350. Руководство пользователя. г. Томск, 2008.

2. Кацнельсон Л.М.,Кербель Б.М., Непрерывный твердофазный синтез ультра- и наноструктурных порошков оксидных материалов для производства высококачественной функциональной керамики. // Цветные металлы, №1, 2012. – с. 70–74.

3. Кацнельсон Л.М.,Кербель Б.М., Буйновский А.С., Синтез люминофоров по непрерывной твердофазной технологии / Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России. // Материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013», 19-21 ноября 2013г.: сборник докладов / под редакцией Б.М. Кербеля. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013.

4. Кацнельсон Л.М.,Кербель Б.М., Производство технологически равновесных оксидных функциональных материалов с повышенными электрофизическими параметрами. [Электронный ресурс], Южно-сибирский научный вестник. 2013. – №1(3). – с. 34-46.

5. Лаптев Г.И., Лаптев Г.Г. Уравнения математической физики. М.: 2003. – 463 с.

6. The Partial Differential Equation Toolbox™ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.mathworks.com/products/pde/. – 10.03.14.

ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЕФОРМАЦИЙ, СКОРОСТЕЙ ДЕФОРМАЦИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Н.В. Позднышева, Е.В. Ильина, А.С. Зелепугин
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.А. Зелепугин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nadin_04@mail.ru

CONSTITUTIVE RELATIONS FOR METALS AND ALLOYS WITHIN WIDE RANGE OF STRAINS, STRAIN RATES AND TEMPERATURES

N.V. Pozdnysheva, E.V. Ilina, A.S. Zelepugin
Scientific Supervisor: Prof., DSc. S.A. Zelepugin
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050
E-mail: nadin_04@mail.ru

Johnson-Cook and Zerilli-Armstrong constitutive relations for numerical simulation of metals and alloys plastic deformation are considered in the study. Constants of those models are given for some materials.

Компьютерное моделирование имеет важное значение при прогнозировании параметров технологических операций механической обработки металлов и сплавов и позволяет снизить стоимость и время экспериментальных исследований. Ключевую роль при моделировании динамических процессов в рамках механики сплошной среды играет выбор определяющей модели (constitutive relations) поведения обрабатываемого материала для описания реальных условий деформирования.

Определяющая модель (определяющие соотношения) описывает пластическое поведение материала и включает функциональную зависимость динамического предела текучести σ от эквивалентных пластических деформаций ε_{eq} и скоростей деформаций $\dot{\varepsilon}_{eq}$, температуры T.

Получение определяющих соотношений основывается на обработке кривых деформирования, полученных путем испытаний на растяжение (сжатие) или сдвиг различными методами.

Определяющие модели основываются на ряде допущений, вызванных сложностью функциональных связей, и описывают поведение материала в широком диапазоне деформаций, скоростей деформаций и температур. Успешность применения моделей зависит от того, насколько эффективно они описывают внутренние связи рассматриваемого явления. Наибольшее распространение получили эмпирические, а в последнее время и полуэмпирические зависимости. Среди них модель Джонсона-Кука (Johnson-Cook) [1] и Зерилли-Армстронга (Zerilli-Armstrong) [2]. Благодаря своей простоте (небольшому количество констант) и способности достаточно хорошо описать качественный вид кривых деформирования в широком диапазоне температур и скоростей деформаций эти уравнения получили распространение в практических расчетах по компьютерному моделированию процессов механической обработки.

Модель Джонсона-Кука представляет собой эмпирическую зависимость динамического предела текучести от эквивалентных пластических деформаций, скоростей деформаций (по Губеру – Мизесу) и температуры:

$$\sigma = (A + B\varepsilon_{eq}^{n})(1 + c\ln(\dot{\varepsilon}_{eq})^{*}(1 - \theta^{r}), \qquad 0 \le \theta \le 1{,}0,$$

где $(\dot{\varepsilon}_{eq})^{*} = \dot{\varepsilon}_{eq}/\dot{\varepsilon}_{0}$ – безразмерная эквивалентная скорость пластических деформаций ($\dot{\varepsilon}$ =1,0 с$^{-1}$), $\theta=(T-T_0)/(T_m-T_0)$, T_0 и T_m – соответственно начальная температура и температура плавления материала. A, B, n, c, r – константы модели. Следует отметить, что при достижении температуры плавления (θ = 1,0) динамический предел текучести стремится к нулю для всех деформаций и скоростей деформаций.

На основе квазистатических и динамических испытаний при различных температурах [1, 3, 4] определены константы модели Джонсона-Кука, представленные в табл. 1.

Таблица 1. Константы модели Джонсона-Кука

Материал	T_m, K	A, МПа	B, МПа	n	c	r	Метод испытаний
Медь (99,99 %)	1356	90	292	0,31	0,025	1,09	растяжение/ вращение [1]
		65	356	0,37	0,013	1,05	растяжение [3]
		145	230	0,34	0,034	0,80	вращение [3]
Армко-железо	1811	175	380	0,32	0,06	0,55	растяжение/ вращение [1]
		233	468	0,42	0,047	0,42	вращение [3]
		171	426	0,30	0,047	0,47	кручение [3]
Сталь 4340	1793	792	510	0,26	0,014	1,03	растяжение/ вращение [1]
Алюминиевый сплав 6061-Т6	922	201	471	0,327	0,0124	0,498	сжатие [4]
Вольфрамовый сплав (0,07N)	1723	1506	177	0,12	0,016	1,0	вращение [1]
Титановый сплав ВТ-6	1923	881	468	0,122	0,039	7,0	тест Тейлора [4]

Модель Зерилли-Армстронга основана на теории дислокаций, что потенциально делает ее предпочтительней других эмпирических соотношений. Более того, предполагается, что каждый тип микроструктуры материала (ГЦК, ОЦК, ГПУ) имеет свою зависимость. С другой стороны, более сложная форма соотношения предполагает более сложный способ получения констант.

Модель Зерилли-Армстронга для ГЦК металлов [2]:

$$\sigma = C_0 + C_2\varepsilon_{eq}^{1/2}\exp(-C_3T + C_4T\ln(\dot{\varepsilon}_{eq})^{*}),$$

C_0, C_2, C_3, C_4 – константы. При этом начальное значение динамического предела текучести C_0 не зависит от скорости деформаций и температуры, но зависит от размера зерна:

$$C_0 = \sigma_a + k_\varepsilon / d^{1/2},$$

где σ_a – атермическая компонента динамического предела текучести, связанная с исходной микроструктурой материала, d – средний диаметр зерна, k_ε – константа.

Для ОЦК металлов [2]:

$$\sigma = C_0 + C_1\exp(-C_3T + C_4T\ln(\dot{\varepsilon}_{eq})^{*}) + C_5\varepsilon_{eq}^{n}.$$

В данной модели шесть констант C_0, C_1, C_3, C_4, C_5, n. При этом динамическому пределу текучести не обязательно стремиться к нулю при достижении температуры плавления.

Значения констант для двух металлов приводятся в табл. 2.

Таблица 2. Константы модели Зерилли-Армстронга

Материал	C_0, МПа	C_1, МПа	C_2, МПа	C_3, $К^{-1}\cdot10^{-3}$	C_4, $К^{-1}\cdot10^{-4}$	C_5, МПа	n	Метод испытаний
Армко-железо (ОЦК)	65	3214		9,73	3,21	332	0,42	растяжение [3]
Алюминий 6061-Т6 (ГЦК)	292,2		11,82	13,7	2,44			сжатие [5]

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13–08–98104, 14-08-31208, 14-03-00666.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson G.R., Cook W.H. A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures // Proceedings of the 7th Int. Symp. on Ballistics. – 1983. – P. 541–547.
2. Zerilli F.J., Armstrong R.W. Dislocationmechanics-based constitutive relation for material dynamics calculations // Journal of Applied Physics. – 1987. – P. 1816–1825.
3. Holmquist T.J., Johnson G.R. Determination of constants and comparison of results for various constitutive models // J. de Phys. IV, Coll.C3, suppl. au J. de Phys. III, 1991. – P. 853–860.
4. Chung D-T., Rhee I., Joo B.Y., Jin D.H., Rim O.K., Park K.J. Development of a soft recovery system of supersonic projectiles // 7th Int. Symp. on Impact Engn., 2010. – P. 171–177.
5. Vaziri R., Delofosse D., Pageau G., Poursartip A. High-speed impact response of particulate metal matrix composite materials – An experimental and theoretical investigation // Int. J. Impact Engng, 1993. – P. 329–352.

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТАКТИЧЕСКОГО И СТРАТЕГИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННОМ ПРЕДПРИЯТИИ

М.Г. Пономарева
Научный руководитель: профессор, д. т. н. М.Ю. Катаев
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: loyiver9@gmail.com

USING MATHEMATICAL MODELS OF TACTICAL AND STRATEGIC PLANNING ON INDUSTRIAL ENTERPRISES

M.G. Ponomareva
Scientific Supervisor: Professor, Dr. Sci, M.Yu. Kataev
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: loyiver9@gmail.com

In article, it is told about application of the developed dynamic model of tactical and strategic planning and management at the enterprise. Some examples are given. The model was developed by means of the Simulink program.

Быстрая динамика современной среды экономики и управления на предприятии предъявляет довольно высокие требования к гибкости управления. При росте качества функционирования системы принятия управленческих решений в условиях увеличения количества обрабатываемой информации, необходимо стремиться к снижению времени обработки данных [1-2]. Чтобы этого добиться, необходимо использовать такие формализованные процедуры и подходы к принятию решений, чтобы максимально уменьшить затрачиваемое руководящим звеном время на анализ производственной ситуации. Но, тем не менее, не стоит пренебрегать глубиной исследования производственных процессов. Увеличения скорости принятия решения можно достигнуть за счет разработки и применения определенных математических моделей (преимущественно динамических), а также за счет использования соответствующих инструментов моделирования. Данное сочетание позволит оптимизировать подготовку и планирование решений, принимаемых руководящим звеном, в современных условиях постоянно увеличивающейся сложности структуры и процессов предприятия [3].

В данном докладе предлагается пример использования разработанной нами модели оценки эффективности тактического и стратегического планирования на предприятии с процессно-ориентированным подходом (на основе последовательности взаимосвязанных бизнес-процессов) к управлению и отмечены преимущества данного подхода, а также представлены результаты внедрения на предприятии. У каждого процесса на предприятии имеется ряд параметров – это стоимость процесса, время его выполнения и используемые ресурсы [4]. Значения данных параметров изменяются во время реализации процесса. При моделировании используемые ресурсы входят в понятие стоимости, поэтому получаемый в итоге график показывает распределение стоимости относительно времени.

Модель была создана с помощью графической среды имитационного моделирования Simulink (MATLAB). Simulink позволяет при помощи блок-диаграмм в виде направленных графов строить динамические модели, включая дискретные, непрерывные и гибридные, нелинейные и разрывные системы.

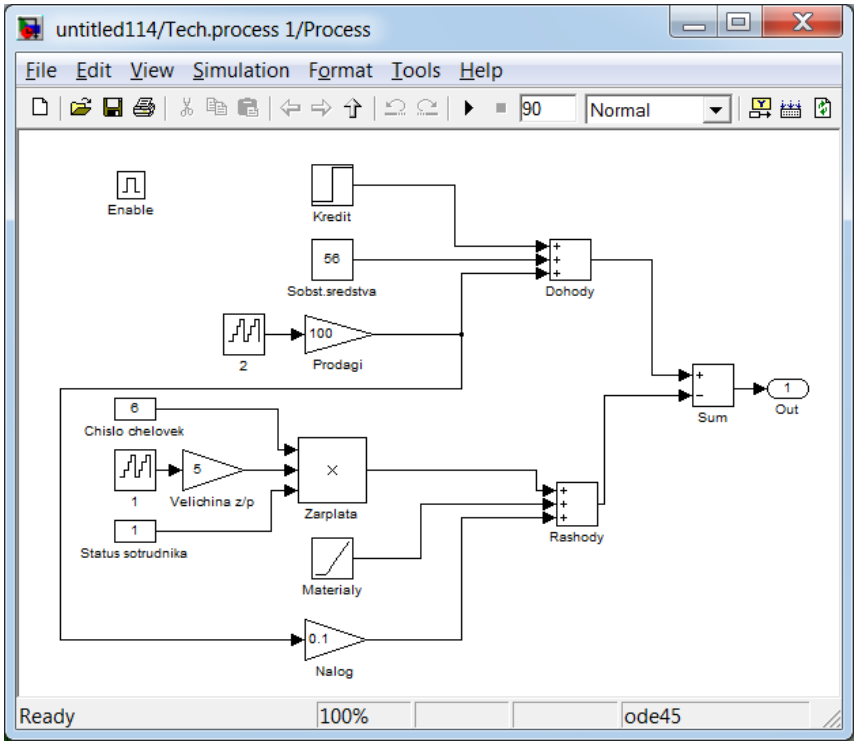


Рис. 1. Модель в Simulink для 90-дневного производственного цикла

Построенная динамическая модель представлена на рис. 1.

Данная модель отражает общий принцип структуры предприятия. Она подчиняется следующим правилам:

- продажи растут по

линейному закону,

- собственные средства постоянны,
- кредит взяли 1 раз в середине года,
- материалы - постоянная величина,
- налоги = 10% от продаж,
- в качестве единичного временного отрезка используется один календарный день.

Так как на любом производственном предприятии существует множество бизнес-процессов с различными длительностями и изменяющимся объемом ресурсов, то исследование предполагает увеличение числа бизнес-процессов в модели, вариацию различных характеристик процессов, а также добавление дополнительных блоков. Особенно актуально это для предприятий с большим объемом выпуска разнообразной продукции, так как при выпуске всего лишь одного нового вида продукции создаются десятки, а то и сотни соответствующих бизнес-процессов.

В среде Simulink добавление неограниченного числа бизнес-процессов в имитационную модель возможно благодаря использованию подсистем (блок Subsystem).

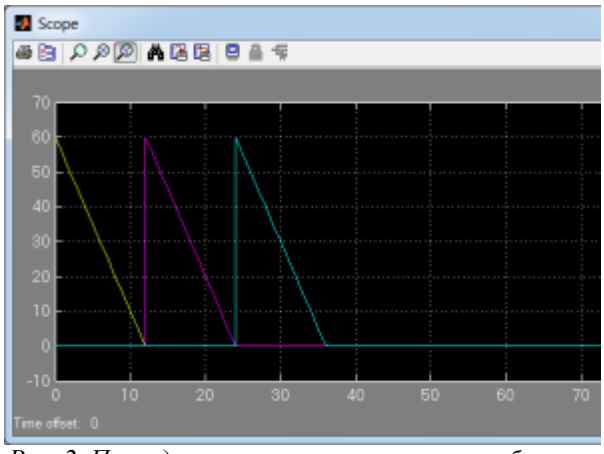


Рис. 2. Последовательное выполнение трех бизнес-процессов

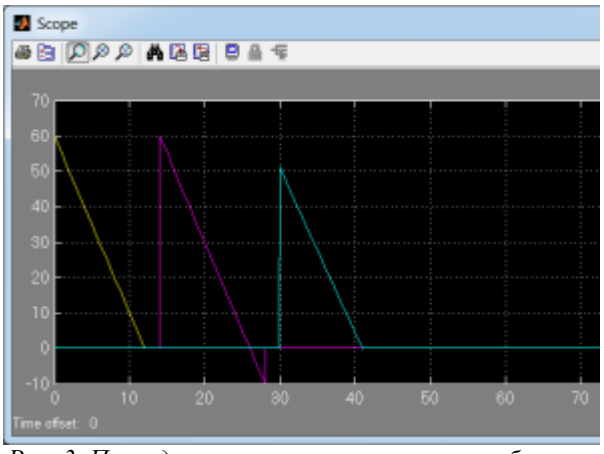


Рис. 3. Последовательное выполнение трех бизнес-процессов с различной длительностью с учетом выходных

На рис. 2 в виде графика представлен результат работы построенной имитационной модели. В качестве примера было задано три последовательно выполняющихся бизнес-процесса с одинаковыми начальными значениями производственных ресурсов и стоимости, потраченной на выполнение процессов. Можно проследить, что происходит постепенная трата ресурсов каждые 12 дней (один производственный цикл).

В качестве дальнейшего исследования построенная динамическая модель была усложнена. Длительности каждого из бизнес-процессов отличаются друг от друга, а также дополнительно введены выходные – это временной отрезок, в течение которого расходования средств не происходит. На рис. 3 видно, что если расход денежных средств в одном бизнес-процессе становится выше нормы (в графике появляются отрицательные числа), то при выполнении следующего в цепочке бизнес-процесса необходимо сначала компенсировать получившиеся расходы, и только потом продолжать производственный процесс.

Предложенный подход к управлению на предприятии отличается от классического, в котором используются лишь показатели стоимости предприятия. В разрабатываемой модели имеется возможность

оценивать текущее финансовое состояние предприятия в каждый момент времени. В связи с этим появляется возможность корректировать план последующих бизнес-процессов с учетом текущих затрат, и делать это в режиме реального времени. В дальнейшем планируется добавить в модель функцию склада, а также функции дополнительных смещений во времени и блок корректировки параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dumas, M., La Rosa, M., Mendling, J., Reijers, H.. Fundamentals of Business Process Management. - Springer 2013. – 399 p.
2. Забелин П.В., Моисеева Н.К. Основы стратегического управления: Учеб. пособие.– М.: Информационный центр «Маркетинг», 2007. – 195 с.
3. Репин В.В., Елиферов В.Г. Процессный подход к управлению. Моделирование бизнес-процессов. – М.: РИА «Стандарты и качество», 2004. – 408 с.
4. Рухалков М.И. Внутрифирменное планирование. - М.: ИНФРА-М, 2003. – 290 с.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТАКТИЧЕСКОГО И СТРАТЕГИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННОМ ПРЕДПРИЯТИИ

М.Г. Пономарева
Научный руководитель: профессор, д. т. н. М.Ю. Катаев
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: loyiver9@gmail.com

MATHEMATICAL MODEL OF TACTICAL AND STRATEGIC PLANNING AT INDUSTRIAL ENTERPRISES

M.G. Ponomareva
Scientific Supervisor: Professor, Dr. Sci, M.Yu. Kataev
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: loyiver9@gmail.com

In article, it is told about development of such algorithm of management by business processes at the enterprise, which would allow to estimate the actual efficiency of the executed business processes and to pick up such parameters of the subsequent, which will make possible achievement of the established strategic and tactical targets of the enterprise. Differences of developed approach from used by managers now are also shown.

В наше время довольно актуальна разработка такого алгоритма управления бизнес-процессами на предприятии, который бы позволял оценить фактическую эффективность выполненных бизнес-процессов и подобрать такие параметры последующих, которые сделают возможным достижение установленных стратегических и тактических целей предприятия [1-2].

В разрабатываемой нами математической модели оценки деятельности предприятия можно оценивать

текущее финансовое состояние предприятия в каждый момент времени. В связи с этим появилась возможность корректировать план последующих бизнес-процессов с учетом текущих затрат, и делать это в режиме реального времени. Это значит, что руководящее звено будет обладать информацией о том, какие произошли отклонения от ранее утвержденного плана работ и по какой причине.

Очевидно, в этом и заключается отличие предлагаемой модели от показателей финансового анализа предприятия. Показатели финансового анализа непременно опираются на финансовую и бухгалтерскую отчетность, поэтому расчет таких показателей возможен только после составления отчетности (например, квартальный отчет), что не позволяет оперативно реагировать на изменение производственного процесса в рамках технологического цикла.

Экономическая эффективность производства в самом общем виде означает результативность происходящего производственного процесса [3]. Это выражается в соотношении между достигнутыми результатами и затратами труда, отражающими степень совершенства производственных ресурсов и эффективность их использования. Можно сказать, что эффективность производства характеризует отношение экономического эффекта (результата) к ресурсам (затратам), обусловившим этот эффект.

Такими результатами могут быть объёмы готовой продукции в натуральном либо ценовом выражении, а также прибыль. Но сама же по себе величина этих результатов не даёт возможности делать выводы про эффективность или неэффективность работы предприятия, поскольку неизвестно, какие усилия были затрачены для получения этих результатов. Отсюда для получения объективной оценки эффективности предприятия необходимо также учесть оценку тех затрат, которые дали возможность получить те или другие результаты. Здесь следует упомянуть о рентабельности. Показатели рентабельности предприятия характеризуют эффективность производства (его доходность) или эффективность выпуска того или иного вида продукции. Различают несколько видов рентабельности, например рентабельность производства или рентабельность оборота. В любом случае, рентабельность является характеристикой эффективности производства.

Применяемые в наше время на практике модели оценки производственной деятельности предприятия обладают рядом особенностей: отличаются высоким уровнем субъективизма, не позволяют определить зависимость эффективности бизнес-процесса от конкретного вида ресурсов [3]. Кроме того, получаемая сейчас эффективность привязана к усредненным данным плановой финансовой отчетности, чего явно недостаточно для принятия оперативных решений. Руководству сложно принять рациональное управленческое решение, опираясь на усредненные показатели. Создаваемые менеджерами бизнес-планы довольно статичны, привязаны к текущей финансовой отчетности, недостаточно оперативны и вследствие этого имеют низкую эффективность.

Описанная выше проблема обосновывает необходимость разработки модели оценки деятельности предприятия, основанной на непосредственных параметрах бизнес-процессов и позволяющей учесть перечисленные особенности. Именно с помощью научно обоснованного подхода к оценке деятельности и планированию возможно повысить эффективность финансово-хозяйственной деятельности предприятия, а также сформировать последовательность действий, необходимую для достижения стратегических и тактических целей. Впоследствии разработанная модель должна помогать руководящему звену глубже вникать непосредственно в само производство, чтобы выявить причину простоя или задержки сразу же после возникновения.

Как известно, процессы, происходящие на предприятии, делятся на основные и вспомогательные [4]. К основным процессам организации следует относить процессы, увеличивающие ценность продукции для потребителя. Примерами таких процессов являются: проектирование продукции, снабжение, производство, хранение, сбыт, сервисное обслуживание.

Вспомогательные процессы также являются затратными по своей сути, однако они не увеличивают стоимость продукции напрямую. К таким процессам обычно относят управление персоналом, финансовое и бухгалтерское обеспечение деятельности организации, аудиторская отчетность, обеспечение безопасности, административно-хозяйственное обеспечение и т. д.

Разрабатываемая модель оценки производственной деятельности предприятия основана на оценке финансовых, временных и ресурсных показателей.

$$\begin{cases} R_i = R_i^{осн} + R_i^{всп} \\ S_i = S_i^{осн} + S_i^{всп} \\ T_i = T_i^{осн} + T_i^{всп} \end{cases}.$$

На рис. 1 представлена цепочка из трех бизнес-процессов (БП) в их общем понимании. Выполнение производственных процессов в данном случае происходит последовательно. Переменные T_1, T_2, T_3 – временные отрезки выполнения цепочки, для исследуемого примера они равны.



Рис. 1. Последовательное выполнение бизнес-процессов

В процессе моделирования рассматриваются такие ситуации, как:

1. Ресурсы и стоимость основных процессов не изменяются, изменяется время выполнения процессов и возрастает стоимость вспомогательных процессов.

$$\begin{cases} (S_{осн}, R_{осн}) \to const \\ T, S_{вспом} \ изменилось \end{cases}$$

2. Изменение времени выполнения бизнес-процессов влечет за собой изменения в ресурсах и стоимости основных процессов.

Изменение T влечет за собой изменение $(S_{осн}, R_{осн})$.

Также должны быть учтены различные случаи смещения во времени; как самих бизнес-процессов, так и технологических циклов. Как упоминалось ранее, параметр стоимости бизнес-процессов складывается из двух составляющих: это стоимость основных процессов (производство) и стоимость вспомогательных процессов (бухгалтерия, заработная плата руководящему звену). Выразим это в формулах:

$$\begin{cases} S = S_{осн} + S_{вспом} \\ S_{вспом} = \alpha * S \\ S_{осн} = (1-\alpha) * S \end{cases}$$

Здесь α – это множитель, определяющий долю стоимости вспомогательного процесса в стоимости общей. Для наших расчетов $0 \le \alpha \le 1$.

В ходе дальнейшей работы предполагается разработать такой алгоритм управления бизнес-процессами, использование которого позволяет проводить корректировку тактического плана предприятия в соответствии с фактически достигнутыми целями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dumas, M., La Rosa, M., Mendling, J., Reijers, H.. Fundamentals of Business Process Management. – Springer, 2013. – 399 p.

2. Забелин П.В., Моисеева Н.К. Основы стратегического управления: Учеб. пособие. – М.: Информационный центр «Маркетинг», 2007. – 195 с.

3. Репин В.В., Елиферов В.Г. Процессный подход к управлению. Моделирование бизнес-процессов. – М.: РИА «Стандарты и качество», 2004. – 408 с.

4. Рухалков М.И. Внутрифирменное планирование. - М.: ИНФРА-М, 2003. – 290 с.

СХЕМОТЕХНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ НОРМИРОВАНИЯ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Г.Ю. Потанин, А.И. Кушнеров, А.И. Шишкин

Научный руководитель: профессор, к.т.н. А.И. Шишкин

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,

Россия, г.Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, 198095

E-mail: g.u.potanin@gmail.com

CIRCUIT SIMULATION TO NORMALIZE TECHNOGENIC LOAD ON WATER BODIES

G.Y. Potanin, A.I. Kushnerov, A.I. Shishkin

Scientific Supervisor: Prof. A.I. Shishkin

Saint-Petersburg State Technological University of plant polymers,

Russia, St-Petersburg, str. Ivana Chernyh, 4, 198095

E-mail: g.u.potanin@gmail.com

The paper presents a method of circuit simulation for valuation of technogenic pollution. Model was built for the Chernaya River on which the discharge of wastewater from the Camp. It was simulated and plotted the concentration distribution of petroleum products across the width and length of the river.

Жизненно важной проблемой современности является сохранение чистоты водных бассейнов, подверженных высокой техногенной нагрузке. В настоящее время для её нормирования могут применяться различные методы. Одним из методов является схемотехническое моделирование.

Схемотехническое моделирование наиболее часто применяется в электротехнике и электронике для моделирования электронных устройств. При этом применяются всевозможные средства автоматизации: программные продукты Micro-Cap, OrCAD, SwitcherCAD, Proteus, MatLab и т.д. Большинство из данных программных средств представляют собой систему схемотехнического моделирования, базирующуюся на основе моделей электронных компонентов, принятых в PSpice (Personal Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis).

Но не все программы могут быть эффективно применены в сфере экологического нормирования техногенного загрязнения. В общем случае, возможность создания электрических схем моделирования

процессов, протекающих в водной среде, определяется подобием их математических описаний. Модели, использующиеся при нормировании нагрузки, основываются на уравнениях конвективно-диффузионного переноса (КДП) и превращения веществ (ПВ).

Особенности протекания процесса КДП и ПВ зависят от водного объекта, в который осуществляется сброс сточных вод, от состава и параметров выпуска. Поэтому при построении математических моделей, которые могли бы быть использованы при нормировании техногенной нагрузки, необходима предварительная типизация и схематизация процесса.

Процесс моделирования осуществляется путём численного интегрирования. Каждый из имеющихся в наличии методов интегрирования зависит от способности модели определять производные её непрерывных состояний.

Для схемотехнического моделирования был использован пакет моделирования систем *Simulink*, входящий в состав MatLab. Данный пакет имеет в своём составе библиотеку различных блоков (блоки для задания начальных условий, блоки вычислений, переходные блоки, блоки вывода полученных результатов), позволяющих строить схемы моделирования.

Расчёт производных происходит в два этапа. Сначала каждая выходная величина блока вычисляется в порядке, определённом в процессе сортировки. На втором этапе вычисляются производные каждого блока для текущего момента времени, входные переменные и переменные состояния. Полученный вектор используется для вычисления нового вектора переменных состояния в следующий момент времени. По завершению вычислений, блоки данных и блоки, являющиеся обзорными окнами, обновляются.

В качестве примера в работе реализована двухмерная стационарная модель КДП и ПВ для консервативных примесей, которую можно представить следующим образом:

$$v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}\left(D_y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right), \quad (1)$$

где v_x – средняя скорость течения, м/с; C – концентрация загрязняющего вещества, мг/л; D_y – коэффициент поперечной диффузии, м^2/с; x – продольная координата, м; y – поперечная координата, м.

Таким образом, исследуемая двухмерная модель КДП и ПВ рассматривается относительно реки Чёрной Курортного района Санкт-Петербурга. Данная река образуется при слиянии двух рек: Гладышевки и Рощинки; имеет протяжённость 5,8 км и среднюю ширину 20 м. Средняя скорость течения 0,2 м/с. В реку осуществляется сброс хозяйственно-бытовых сточных вод от детского оздоровительного лагеря (ДОЛ) «Океан».

Далее в соответствие с выбранной схемой аппроксимации (в соответствии с уравнением КДП и ПВ и расположением источника сброса) осуществляется построение схемотехнической модели.

В соответствии с исходными данными была построена схема в пакете Simulink, которая показана на рис. 1. Каждый блок схемы выполняет определённую функцию. Блок Pulse Generator служит для задания источников в створах; блок Constant – для задания постоянных, которые получаются при решении уравнения (1); блок Product – для перемножения величин; блок Intergator – для задания концентраций веществ в сточных водах; блок Subsystem служит для создания и более удобного и компактного использования повторяющихся компонентов схемы; блок Scope – для построения зависимостей получаемой величины от времени (концентрации вещества в воде); блок Workspace передаёт данных в рабочую область MatLab, где могут быть построены графические зависимости получаемой величины в трёхмерной системе координат.

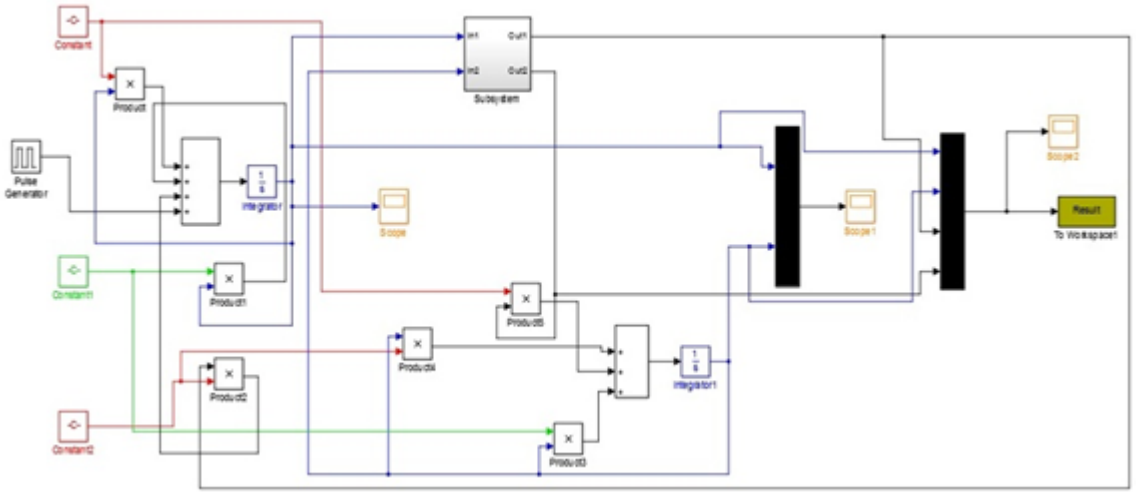


Рис. 1. Схема моделирования для реки Чёрной

Результатом моделирования будут являться графики распределения концентраций загрязняющих веществ во времени по ширине и длине реки, пример одного из которых приведён на рис. 2: ni – количество расчётных элементов по ширине реки и mi – количество расчётных элементов по длине реки.

Последующий анализ полученных результатов позволяет решать так называемые «обратные задачи» по обоснованию допустимых норм и квот для водопользователей [1, 2]. Для этого задаются новые значения концентраций загрязняющих веществ в сточных водах и вновь проводится моделирование.

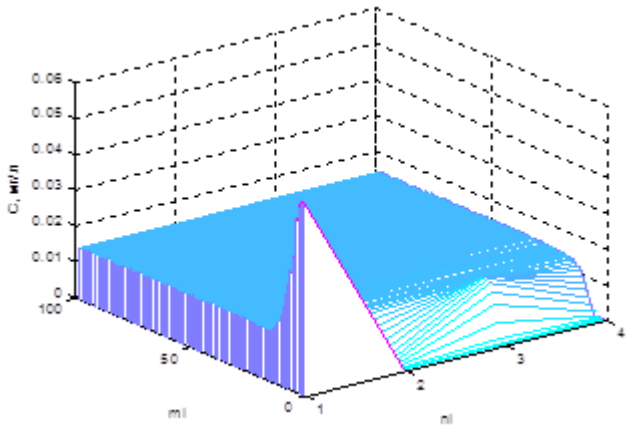


Рис. 2. Результирующий график распределения концентрации нефтепродуктов по сечениям реки Чёрной

Таким образом, могут быть установлены нормативы допустимого сброса (НДС) для водного объекта.

В случае, если в водоток осуществляется сброс сточных вод более, чем от одного источника воздействия, то на схеме будут добавлены необходимые блоки, и задача будет решаться аналогичным образом. В результате может быть установлен норматив НДВ для всего речного бассейна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунов Н.Е., Шишкин А.И. Применение пакета MatLab для имитационного моделирования распределения концентраций в реке Луга // Проблемы сбросов и выбросов загрязняющих веществ, размещение отходов: Материалы XII межотраслевой научно-практической международной конференции 23-24 апреля 2002 г. – СПБ, 2002. – с. 66–71.

2. Горбунов Н.Е., Епифанов А.В., Шишкин А.И. Управление качеством окружающей среды с применением геоинформационных систем / Учебное пособие - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – 292 с.

ОДНОМЕРНОЕ УРАВНЕНИЕ ФИШЕРА–КОЛМОГОРОВА–ПЕТРОВСКОГО–ПИСКУНОВА С НЕЛОКАЛЬНОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ И АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИЕЙ

А.А. Прозоров

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Ю. Трифонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: prozorov_a_a@mail.ru

NONLOCAL ONE-DIMENSIONAL FISHER–KOLMOGOROV–PETROVSKII–PISKUNOV EQUATION WITH ABNORMAL DIFFUSION

A.A. Prozorov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.Yu. Trifonov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: prozorov_a_a@mail.ru

Analytical solutions are constructed for the nonlocal space fractional Fisher–Kolmogorov–Petrovskii–Piskunov equation with abnormal diffusion. Such solutions allow us to describe quasi-steady state patterns. Special attention is given to the role of fractional derivative. The resulting solutions spread faster than the classical solutions and may exhibit asymmetry, depending on the fractional derivative used. Results of numerical simulations and properties of analytical solutions are presented. Influence of the fractional derivative on patterns ordered in space and time is discussed.

Эволюция популяций микроорганизмов одного вида с эффектами дальнодействия моделируется нелокальными обобщениями классического уравнения Фишера–Колмогорова–Петровского–Пискунова (ФКПП) [1, 3], которое для плотности распределения популяции $u(x,t)$ в одномерном случае имеет вид

$$u_t(x,t) = D\Delta u(x,t) + au(x,t) - bu^2(x,t). \qquad (13)$$

Здесь D – постоянный коэффициент диффузии, процесс производства популяции происходит с постоянным темпом роста a и квадратичными по плотности конкурентными потерями с коэффициентом b.

В обобщенном уравнении ФКПП локальные квадратичные потери $bu^2(x,t)$ заменяются интегральным выражением $u(x,t)\int b_\gamma(x,y)u(y,t)dy$, учитывающим нелокальные взаимодействия в популяции посредством функции влияния $b_\gamma(x,y)$. Параметр γ характеризует эффективную область взаимодействия между особями популяции так, что при $\gamma \to 0$ справедливо $b_\gamma(x,y) \to b\delta(x-y)$, а нелокальные потери переходят в локальные $bu^2(x,t)$. Уравнение ФКПП с учетом квадратичных нелокальных потерь на отрезке $[-l,l]$

$$u_t(x,t) = Du_{xx}(x,t) + au(x,t) - \chi u(x,t)\int_{-l}^{l} b_\gamma(x,y)u(y,t)dy. \qquad (2)$$

Нелокальное уравнение ФКПП позволяет при соответствующем выборе параметров уравнения описать процесс образования структур, возникающих за счет нелокальных конкурентных потерь и

диффузии.

Рассмотрим уравнение (2) с разностным ядром $b_\gamma(x,y)=b_\gamma(x-y)$, $b_\gamma(x)$ предполагается четной:

$$u_t(x,t)=Du_\alpha(x,t)+au(x,t)-\chi u(x,t)\int_{-l}^{l}b_\gamma(x-y)u(y,t)dy, \tag{3}$$

где α – порядок дробной производной;. Разложим функцию $b_\gamma(x)$ и $u(x,t)$ в ряд Фурье запишем

$$b_\gamma(x-y)=\sum_{m=-\infty}^{\infty}b_m e^{i\pi m(x-y)/l},\qquad b_m=\frac{1}{2l}\int_{-l}^{l}b(\tau)e^{-i\pi m\tau/l}d\tau.$$

$$u(x,t)=\sum_{k=-\infty}^{\infty}\beta_k(t)e^{i\pi kx/l},\qquad \beta_k(t)=\frac{1}{2l}\int_{-l}^{l}u(z,t)e^{-i\pi kz/l}dz. \tag{4}$$

Тогда для формулы (4) $u_\alpha(x,t)$, согласно [2], будет определяться как

$$u_\alpha(x,t)=\sum_{k=-\infty}^{\infty}\left(\frac{ik\pi}{l}\right)^\alpha\beta_k(t)e^{i\pi kx/l},\quad i^\alpha=e^{i\pi\alpha/2}.$$

Теперь продифференцируем по времени соотношение (4), выразив $u_t(x,t)$ с учетом уравнения (3), получим

$$\dot\beta_k=\beta_k\left(D\left(\frac{ik\pi}{l}\right)^\alpha+a\right)-\chi\sum_{j=-\infty}^{\infty}\beta_{k-j}b_{k-j}\beta_j,\quad k=\overline{-\infty,\infty}. \tag{5}$$

Будем искать коэффициенты β_j в виде $\beta_j(t)=\beta_0(t)\delta_{j0}$. Получим

$$\dot\beta_0(t)=\beta_0(t)a-\chi\beta_0^2(t)b_0. \tag{6}$$

Решение уравнения (6), с учетом начальных условий $\beta_j|_{t=0}=\beta_{00}\delta_{j0}$,

$$\beta_0(t)=\frac{\beta_{00}e^{at}}{1+\frac{\chi b_0\beta_{00}}{a}(e^{at}-1)}. \tag{7}$$

Теперь решения уравнения (5) β_j ищем в виде

$$\beta_j(\theta,\tau,T)=\beta_j^{(0)}(\theta,\tau)+\frac{1}{T}\beta_j^{(1)}(\theta,\tau)+\ldots,\qquad \theta=\phi(\tau)T, \tag{8}$$

где $\beta_j^{(0)}$ определяется (7). Разложение (8) с учетом (4) индуцирует разложение

$$u(x,t)=u^{(0)}(x,t)+\frac{1}{T}u^{(1)}(x,t), \tag{9}$$

С учетом правила дифференцирования сложной функции запишем

$$\frac{d}{dt}=\frac{\partial\theta}{\partial t}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\tau}{\partial t}\frac{\partial}{\partial\tau}=\varphi_\tau\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial\tau}.$$

В результате система (5) примет вид

$$\left[\varphi_\tau\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial\tau}\right]\left(\beta_j^{(0)}+\frac{1}{T}\beta_j^{(1)}+\ldots\right)=\bar a_j\left(\beta_j^{(0)}+\frac{1}{T}\beta_j^{(1)}+\ldots\right)-\chi\sum_{p=-\infty}^{\infty}b_p\left(\beta_{j-p}^{(0)}+\frac{1}{T}\beta_{j-p}^{(1)}+\ldots\right)\left(\beta_p^{(0)}+\frac{1}{T}\beta_p^{(1)}+\ldots\right),$$

$\bar a_j=\left(D\left(\frac{ij\pi}{l}\right)^\alpha+a\right)$. Приравняв слагаемые при одинаковых степенях $1/T$, получим

$$\varphi_\tau\frac{\partial}{\partial\theta}\beta_j^{(0)}=\bar a_j\beta_j^{(0)}-\chi\sum_{p=-\infty}^{\infty}b_p\beta_{j-p}^{(0)}\beta_p^{(0)},\quad\text{и}\quad \varphi_\tau\frac{\partial}{\partial\theta}\beta_j^{(1)}=\bar a_j\beta_j^{(1)}-\chi\sum_{p=-\infty}^{\infty}b_p(\beta_{j-p}^{(1)}\beta_p^{(0)}+\beta_{j-p}^{(0)}\beta_p^{(1)})-\frac{\partial}{\partial\tau}\beta_j^{(0)},\ldots. \tag{10}$$

Положим $\varphi(\tau)=a\tau$. Тогда из (10) найдем

$$\frac{\partial}{\partial\theta}\beta_0^{(1)}=\beta_0^{(1)}-\frac{2\chi b_0}{a}\beta_0^{(0)}\beta_0^{(1)},\qquad \frac{\partial}{\partial\theta}\beta_j^{(1)}=\frac{\bar a_j}{a}\beta_j^{(1)}-\frac{\chi}{a}\beta_0^{(0)}(b_0\beta_j^{(1)}+b_j\beta_j^{(1)}). \tag{11}$$

Решая системы (10) и (11) учитывая, что $\frac{\partial}{\partial\tau}\beta_j^{(0)}=0$, найдем коэффициенты $\beta_j^{(0)}$ и $\beta_j^{(1)}$. Для случая

симметричного начального распределения с точностью до $O(1/T^2)$ получим

$$u(x,t)=\frac{\beta_{00}e^{at}}{1+\frac{\chi b_0\beta_{00}}{a}(e^{at}-1)}+\frac{1}{T}\sum_{j=-\infty}^{\infty}\frac{\beta_{1l}e^{\tilde{a}_j t}e^{ij\pi x/l}}{\left[1+\frac{\chi\lambda_0\beta_{00}}{a}(e^{at}-1)\right]^{(b_j+b_0)/b_0}}.$$

Можно заметить,что $\mathrm{Im}\left(u^{(1)}(x,t)\right)=0$. В качестве b_γ выберем $b_\gamma=b_0\exp\left\{-(x-y)^2/\gamma^2\right\}$.

Теперь рассмотрим, как меняется плотность популяции в зависимости от степени диффузии.

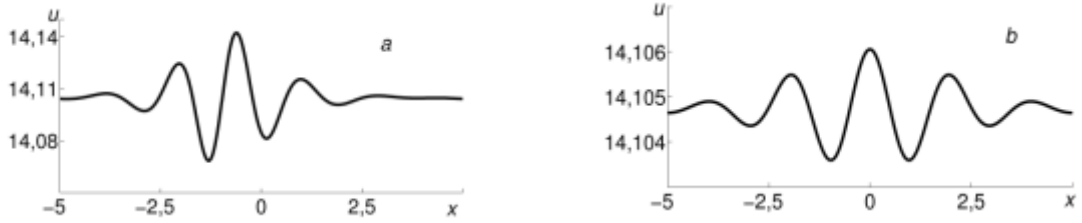


Рис. 1. График функции $u(x,t)$ *в моменты времени* $t=50$ *при* $\alpha=1.5$ *(a), 2 (b),* $a=0.5$, $b_0=\gamma=1$, $\chi=0.2$, $D=0.01$, $l=5$, $T=10$

Первый и второй моменты $u(x,t)$ при $\alpha=1.5$, вычисленные соответственно по формулам (рис. 2):

$$M(t)=\int_{-l}^{l}xu(x,t)dx,\qquad D(t)=\int_{-l}^{l}\left(x-M(t)\right)^2u(x,t)dx.$$

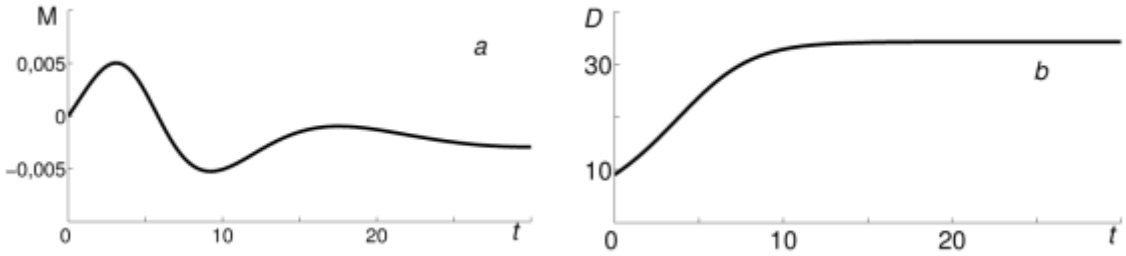


Рис. 2. График первого начального момента $M(t)$ *(a) и второго центрального момента* $D(t)$ *(b).*

Как видно из графиков (рис. 1), чем ниже порядок дробной производной, тем больше смещение центра и сильнее отклонение от стационарного состояния.

Работа поддержана Российским научным фондом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колмогоров А.Н., Петровский Н.Г., Пискунов Н.С. Исследование уравнения диффузии, соединенной

2. с возрастанием вещества, и его применение к одной биологической проблеме // Бюл. МГУ. Сер. А. Математика и Механика. — 1937. — Т. 1, № 6. — С. 1–16.

3. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. – Минск: Наука и техника, 1987. С. 38.

4. Fisher R.A. The wave of advance of advantageous genes // Annual Eugenics, 1937. V.7. P. 255.

TECHNOLOGY OF OPTIMIZATION OF PROTECTIVE PROPERTIES OF THE ORTHOTROPIC SHELL COVERING SOLID PROPELLANT

P.A. Radchenko, S.P. Batuev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Radchenko
Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya sq., 2, 634003 Tomsk, Russia
E-mail: radchenko@live.ru

ТЕХНОЛОГИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ОРТОТРОПНЫХ ОБОЛОЧЕК, ПОКРЫВАЮЩИХ ТВЕРДОЕ РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО

П.А. Радченко, С.П. Батуев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.В. Радченко
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: radchenko@live.ru

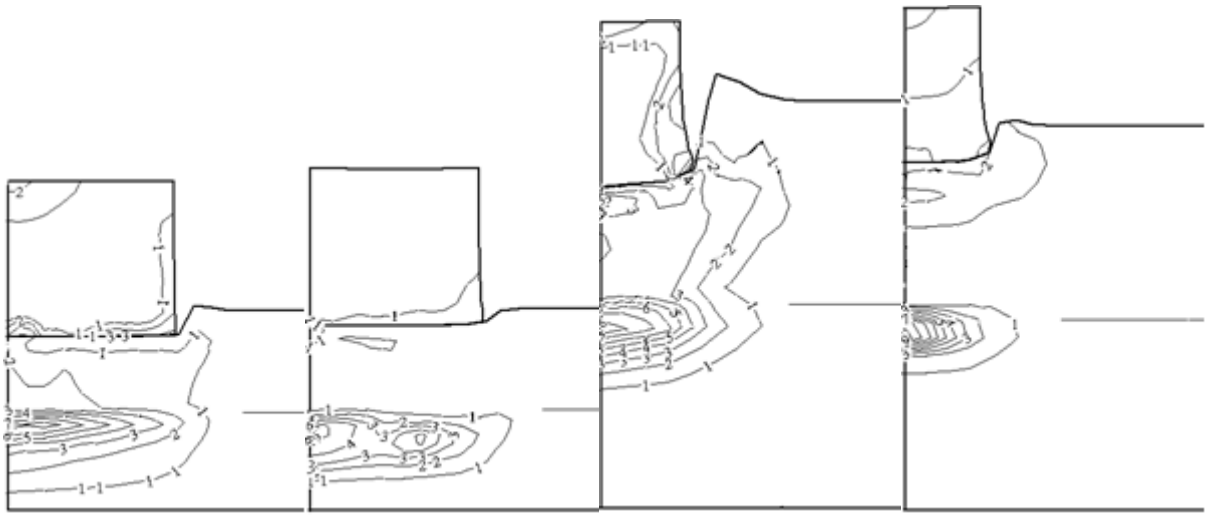
Моделируется напряженно-деформируемое состояние ракетного двигателя на твердом топливе при ударе. Материалов оболочки является ортотропный органопластик. Нормальное воздействие стального цилиндрического ударника рассматривается с учетом различных начальных скоростей взаимодействия. Численное моделирование выполнено в трехмерной постановке методом конечных элементов с подходом механики сплошной среды.

Оптимизация свойств материалов, обеспечивающая их эффективное использование в различных конструкциях, является в настоящее время актуальной задачей материаловедения и технологий получения материалов с заданными свойствами. Для того чтобы обеспечить эффективное использование свойств материала в различных конструкциях необходимо учитывать условия (нагрузки) при которых он будет функционировать и, исходя из этого, задавать свойства материала и их ориентацию. Учет направленности свойств материала особенно важен для конструкций работающих в экстремальных условиях, испытывающих интенсивные динамические нагрузки – авиационное и космическое оборудование, контейнеры для хранения и транспортировки взрывоопасных, токсичных веществ, противоударные конструкции – танковая броня, защитные элементы бронежилетов и т. п.

Рассмотрим взаимодействие двухслойной конструкции с различными типами стальных цилиндрических ударников: компактным (диаметр d_0 равен высоте l_0) массой 20г с размерами $d_0 = l_0 = 15$ мм, со скоростью $\upsilon_0 = 1000$ м/с и ударником массой 660г размерами $d_0 = 60$ мм, $l_0 = 28$ мм со скоростью $\upsilon_0 = 400$ м/с. Толщина оболочки H_0 составляла 18мм. Коэффициент Пуассона рассматриваемого топлива ν=0,495, соотношение плотностей материала оболочки ρ_2 и топлива ρ_3 составляет ρ_3/ρ_2=1,4. Так же, как и в предыдущем параграфе, рассмотрим два случая ориентации свойств ортотропного материала оболочки. Исходный материал – материал 1 и переориентированный материал 2.

На рис. 1а, б в сечении ZOX представлены конфигурации ударника массой 660г, элемента РДТТ и

изолинии давления для случаев, когда оболочка изготовлена из материала 1 (а) и материала 2 (б). В материале 2 скорость распространения звуковой волны в направлении Z больше, чем в направлении X (c_x / c_z=2.61), это приводит к тому, что ударная волна достигает границы "оболочка-топливо" значительно раньше, чем в материале 1. Уровень давлений, реализующихся в топливе, когда в качестве материала оболочки используется материал 1, более чем в два раза меньше, чем для материала 2. Такой эффект достигается за счет анизотропии свойств материала оболочки. В материале 1 $c_x > c_z$, это приводит к тому, что волны разгрузки, распространяющиеся с боковой поверхности ударника и лицевой поверхности оболочки, успевают достичь фронта ударной волны и ослабить ее. В материале 2, напротив, $c_x < c_z$ и боковые волны разгрузки не оказывают влияния на волну сжатия. Динамику изменения во времени напряженного состояния в топливе в точке прилегающей к границе "оболочка-топливо", лежащей на оси Z, можно проследить по кривым, приведенным на рис. 2а. Кривая 1 соответствует случаю, когда материал оболочки – материал 1, кривая 2 – материал 2.



a) υ_0=400м/с, t=12.5мкс b) υ_0=400м/с, t=8.5мкс c) υ_0=1000м/с, t=8.5мкс d) υ_0=1000м/с, t=4мкс

Рис 1. Распределение изолиний давления. а) 1 – 0.2, 2 – 0.6, 3 – 1,..., 9 - 3.4ГПа; б) 1 – 0.5, 2 – 1.5, 3 – 2.5,..., 8 – 7.5ГПа; в) 1 – 0.2, 2 – 0.4, ..., 8 – 1.6ГПа; г) 1 – 0.2, 2 – 1.2, 3 – 2.2,...,9 – 8.2ГПа.

Конфигурация ударника массой 20г и элемента РДТТ с распределением изолиний давления для двух случаев ориентации свойств материала оболочки приведены на рис. 1в, г. Соответствующие этому случаю графики изменения во времени давления представлены на рис. 2б. Качественно картина напряженного состояния в РДТТ для "тяжелого" и "легкого" ударников подобна. Но, несмотря на то, что скорость "легкого" ударника в 2,5 раза выше, уровень максимальных давлений, достигаемых в топливе, при этом незначительно отличается от случая удара "тяжелым" ударником. Это объясняется соотношением геометрических параметров ударников и оболочки. За счет того, что высота "тяжелого" ударника почти в 2 раза больше чем высота "легкого", волна разгрузки, возникающая на его тыльной поверхности, не успевает догнать фронт ударной волны во время ее прохождения по толщине оболочки. В случае с "легким" ударником, волна разгрузки с тыльной поверхности успевает ослабить ударную волну до момента выхода ее на топливо. Оценка возможности инициирования детонации топлива определялась по величине критического давления и критического диаметра (диаметр области, где давления превышают критическое). Для рассматриваемого типа топлива условия инициирования

детонации возникают, когда в качестве материала оболочки используется материал 2. В этом случае для всех рассмотренных типов ударников значения давлений и диаметров, на которых они действуют, превышают критические.

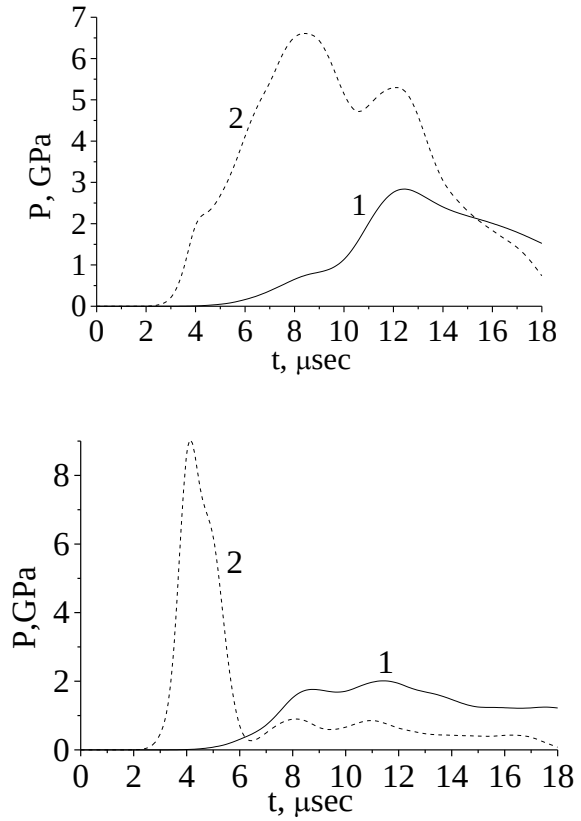


Рис. 2. Изменение во времени давления. а) υ_0=400м/с, б) υ_0=1000м/с.

Таким образом, в оболочке из материала 1 ослабление ударной волны обеспечивают два фактора: боковые волны разгрузки и волна разгрузки с тыльной поверхности ударника, в материале 2 ослабление ударной волны возможно только за счет тыльной волны разгрузки. Т.е. с точки зрения эксплуатационной безопасности выбор в качестве материала оболочки материала 1 является оптимальным.

REFERENCES

1. A.V. Radchenko, S.V. Kobenko, I.N. Marcenuk, I.E. Khorev, G.I. Kanel, V.E. Fortov. Research on features of behaviour of isotropic and anisotropic materials under impact // International Journal of Impact Engineering.–1999.–V. 23. – P. 745–756.

2. G.R. Johnson. High Velocity Impact Calculations in Three Dimension // Journal Applied Mechanics, 1977.–V. 3.– P. 95–100.

АНАЛИЗ ФИНАНСОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И ВЕРОЯТНОСТИ БАНКРОТСТВА ПРЕДПРИЯТИЯ

М.А. Романюк
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. О.Л. Крицкий
Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mary_an_elis@mail.ru

ANALYSIS OF FINANCIAL STABILITY AND PROBABILITY OF BANKRUPTCY OF THE COMPANY

M.A. Romanyuk
Scientific Supervisor: Associated Prof., PhD O.L. Kritski
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mary_an_elis@mail.ru

The present article is dedicated to studying the methods of financial statements analysis. Object of research is the Closed-stock company "Agrarian Group." The purpose of the research is to analyze the financial stability and the probability of bankruptcy of Closed-stock company "Agrarian Group" by means of the financial statements of the organization. Mathematical methods of research are coefficient analysis, Altman's model, Lis's model, Springate's model, Chesser's model , Saifullin-Kadykov's model. As a result, the analysis of financial stability and estimating the probability of bankruptcy of company were made, which were based on the use of its balance sheets from 2006 to 2013. Also the results were interpreted and conclusions about the possible causes of violations of financial stability were made.

Анализ финансовой отчетности – система исследований и прогнозирования финансового состояния и финансовых результатов, формирующихся в процессе осуществления хозяйственной деятельности организации в условиях влияния объективных и субъективных факторов и получающих отражение в бухгалтерской (финансовой) отчетности [1]. Финансовая устойчивость организации характеризует стабильность финансового положения организации, которая обеспечивается высокой долей собственного капитала в общей сумме используемых ею финансовых средств. Анализ *текущей финансовой устойчивости* базируется на анализе обеспеченности запасов источниками финансирования [2]. Анализ *долгосрочной финансовой устойчивости* ориентирован на оценку структуры капитала, поскольку именно соотношение собственных и заемных источников финансирования предопределяет платежеспособность организации в долгосрочной перспективе. Финансовую устойчивость организации с позиций долгосрочной перспективы принято оценивать достаточно большим количеством коэффициентов [1].

Кроме коэффициентного анализа существуют многочисленные авторские методики оценки вероятности банкротства, которые оперируют широким спектром показателей. Наиболее известными моделями оценки вероятности банкротства являются:

- Модели Альтмана [1];
- Четырехфакторная модель Лиса, которая подходит для российских предприятий с такой организационно-правовой формой, как ЗАО и ОАО с неликвидными акциями [1,3];
- Модель Чессера – наиболее распространенная в банковской практике модель оценки рейтинга

заемщика, которая предназначена для оценки надежности кредитов и прогнозирует случаи невыполнения клиентом условий договора о кредите [4,5];

- Модель банкротства предприятий Сайфуллина-Кадыкова – среднесрочная рейтинговая модель прогнозирования риска банкротства, разработанная российскими учеными, которая может применяться *для любой отрасли и предприятий различного масштаба* [6];
- Модель прогнозирования банкротства предприятия Спрингейта [7,8].

Таблица 1. Фрагмент коэффициентного анализа финансовой устойчивости ЗАО «Аграрная Группа» с I кв.2006г. по I кв. 2013г.

	Коэф. автономии	Коэф. фин. устойчивости	Коэф. фин. зависимости	Коэф. фин. активности	Коэф. обес. ОА СОС	Коэф. обес З СОС	Коэф. соотн ДЗ/КЗ	Коэф. фин. маневренности	Коэф финансирования	Коэф инвестирования
Дата	0,5-1	> 0,7	≤0,5	≤1	≥0,1	>0,6-0,8	≥2	≥0,2-0,6	≥1	>1
31.03. 2011	0,54	0,73	0,46	0,85	0,42	1,32	4,25	0,26	1,16	1,36
1.07. 2011	0,43	0,66	0,56	1,30	0,15	0,50	0,97	0,09	0,76	1,10
1.10. 2011	0,44	0,75	0,55	1,24	0,32	0,93	3,12	0,16	0,80	1,19
31.12. 2011	0,46	0,75	0,53	1,13	0,30	0,81	1,69	0,14	0,89	1,16
1.04. 2012	0,45	0,73	0,54	1,19	0,29	0,92	2,09	0,14	0,83	1,17
1.07 . 2012	0,46	0,74	0,53	1,14	0,25	0,73	2,45	0,12	0,87	1,13
1.10. 2012	0,44	0,69	0,55	1,26	0,02	0,07	2,00	0,013	0,79	1,01
31.12. 2012	0,43	0,67	0,56	1,27	0,03	0,07	2,06	0,016	0,78	1,01
1.04. 2013	0,41	0,63	0,58	1,43	-0,01	-0,04	1,54	-0,001	0,69	0,99

Посредством применения пяти ранее озвученных моделей и расчета необходимых для их реализации переменных по данным бухгалтерских балансов, были получены следующие результаты.

Таблица 2. Величины дискриминантной функции моделей

Дата	Модель Альтмана, Z	Модель Лиса, Z	Модель Спрингейта, Z	Модель Чессера, P	Модель Сайфуллина-Кадыкова, P
1 апреля 2006	1,35	0,07	0,94	0,89	1,11
1 апреля 2007	1,00	0,05	0,79	0,97	1,86
31 марта 2008	0,87	0,05	0,68	0,96	1,16
1 апреля 2009	1,01	0,06	0,72	0,96	1,44
31 марта 2010	1,21	0,06	0,69	0,91	1,21
31 марта 2011	1,24	0,06	0,64	0,87	1,13
1 апреля 2012	0,99	0,05	0,56	0,92	0,82
1 апреля 2013	0,78	0,04	0,49	0,94	0,11
Признак вероятности банкротства	Z< 1,23	Z< 0,037	Z<0,862	P <0,5	P<1

Примем во внимание информацию о том, что многие зарубежные модели рассчитаны исходя из условий, сложившихся в устойчиво функционирующих экономиках. Следовательно, они не соответствуют в полной

мере ситуации в российской экономике. Поэтому необходимо сделать выбор наилучшей модели из представленных с учетом ранее проведенных расчетов финансовой устойчивости в рассматриваемый период. Итак, сопоставляя ранее полученные результаты, представленные в табл. 1 и табл. 2, получили, что наиболее подходящей моделью оценки вероятности банкротства является модель Сайфуллина-Кадыкова, которая отражает реальные проблемы функционирования организации с 2012 года.

Для анализируемого предприятия наиболее неблагоприятный период наступил с 2012 года, и оно показало ухудшение ***всех 10*** относительных коэффициентов финансовой устойчивости в последний рассматриваемый квартал – I квартал 2013 г. В заключение целесообразно отметить, что существенное снижение финансовой устойчивости ЗАО «Аграрная Группа» явилось следствием и отражением таких важных внешних и внутренних процессов 2012 г., как вступление России во Всемирную торговую организацию (ВТО), что привело к давлению импорта (следствие – снижение цены на мясо свинины на 30%–40%); неурожай зерновых, приведший к удвоению цен на сырье для производства комбикормов; существенный прирост производства продукции отрасли свиноводства, что означает смену эпохи в свиноводческой отрасли: от заполнения дефицита к замещающей конкуренции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ финансовой отчетности: Учебник. – 2-е изд. / Под общ.ред. М.А.Вахрушиной. – М.:Вузовский учебник: ИНФРА—М, 2011. – 431с.

2. Пожидаева Т.А. Анализ финансовой отчетности: учебное пособие / Т.А.Пожидаева. – 3-е изд., стер. – М.: КНОРУС, 2010. –320с.

3. Четырехфакторная модель Р.Лиса оценки риска банкротства [Электронный ресурс] / сайт Финансовый анализ и инвестиционный анализ предприятия. Режим доступа: http://www.beintrend.ru/2011-12-05-17-20-28. – 7.09.2013.

4. Модель Чессера [Электронный ресурс] / сайт www.afdanalyse.ru – Анализ финансового состояния предприятия. Режим доступа: http://afdanalyse.ru/publ/finansovyj_analiz/1/model_chessera/16-1-0-142. – 7.09.2013.

5. Кабушкин С.Н. Управление банковским кредитным риском: Учебное пособие. – М.: Новое знание, 2004. –235 с.

6. Модель банкротства предприятий Сайфуллина-Кадыкова [Электронный ресурс] / сайт Финансовый анализ и инвестиционный анализ предприятия. Режим доступа: http://www.beintrend.ru/2011-06-20-17-05-06. – 7.09.2013.

7. Прогнозная модель платежеспособности Спрингейта [Электронный ресурс] / сайт www.afdanalyse.ru – Анализ финансового состояния предприятия. Режим доступа: http://afdanalyse.ru/publ/finansovyj_analiz/1/prognoznaja_model_platezhesposobnosti_springejta/13-1-0-39. – 7.09.2013.

8. Модель прогнозирования банкротства предприятия Спрингейта (1978).[Электронный ресурс] / сайт Финансовый анализ и инвестиционный анализ предприятия. Режим доступа: http://beintrend.ru/springate. – 7.09.2013.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ВСПЛЕСКОВ ЦЕН

Л.Г. Ставчук
Научный руководитель: к.ф.м.н., доцент М.Л. Шинкеев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: lyusbk93@gmail.com

RESEARCH STATISTICALLY SIGNIFICANT THE JUMPS OF PRICE

L.G. Stavchuk
Scientific Supervisor: PhD, Associate Prof. M.L. Shinkeev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lyusbk93@gmail.com

In fact, jumps play a very important role in the distribution of assets and in the risk management. Investors, who are not disposed to risks, will avoid investments with sharp unpredictable movements. Sharp jumps in the price changing process are of big interest for standard arguments, which are oriented to arbitrage operations and especially for the pricing derivatives. It is obvious that not all jumps are easy to identify, that's why the definite statistic methodology is required to identify them. This research investigates the within-day jumps of stocks rates and the number of jumps for certain stock which are estimated with the help of statistic methodology.

Проблема решения задачи о наличии непрерывных траекторий или ярко выраженных скачков у непрерывно-временного процесса, который моделирует экономический или финансовый временной ряд, становится все более и более важной. Визуальный осмотр такого временного ряда практически не обеспечивает ясное свидетельство для присутствия или отсутствия маленьких или средних размерных скачков. Впоследствии маленькие частые скачки должны определенно быть включены в модель, и, так как у моделей со скачками и без них действительно есть различные математические свойства и финансовые последствия, важно иметь определенные статистические методы, которые могут решить эту проблему [1].

Пусть цены пары $\{p_i(t+s)\}_{s\in[0,1]}$ представляют собой непрерывный логарифмический процесс, где целые числа$t= 1,2,3\ldots$ совпадают с концом дня,$i = 1, \ldots M$, M – номер валютной пары. На практике ценовой процесс доступен только в виде конечного числа точек во времени. Обозначим $M+1$ как число равноудаленных ценовых наблюдений каждый день $p_i(t-1), p_i(t-1+1/M),\ldots,p_i(t)$. Тогда *j-oe* внутридневное приращение $r_{i,t,j}$ для M приращений в день будет определяться следующей формулой:

$$r_{i,t,j} = p_i(t-1+j/M) - p_i(t-1+(j-1)/M),\ j=1,2,\ldots,M$$

Пусть $RV_{i,t}$ – реализованная вариация, которая определяется следующим равенством:

$$RV_{i,t} = \sum_{j=1}^{M} r^2{}_{i,t,j}$$

Она обеспечивает меру ежедневного фактического изменения. При $M \to \infty$ $RV_{i,t}$ оценивает полную вариацию, состоящую из интеграла дисперсии и суммы квадратов скачков. Полная вариация оценивается по формуле:

$$\lim_{M\to\infty} RV_{i,t} = \int_{t-1}^{t} \sigma^2{}_i(s)ds + \sum_{k=1}^{N_{i,t}} k^2{}_{i,t,k} ,$$

где $N_{i,t}$ – число внутридневных скачков на день *t*,

$k_{i,t,k}$ – размер k-го скачка.

Чтобы отдельно измерить два компонента, которые составляют полную вариацию, рассчитывается показатель квадрата вариации по следующей формуле:

$$BV_{i,t} = \mu_1^{-2}\left(\frac{M}{M-1}\right)\sum_{j=2}^{M}\left|r_{i,t,j}\right|\left|r_{i,t,j-1}\right|,$$

где $\mu_1 = \sqrt{2/\pi} \approx 0.7979$ В результате следует, что

$$\lim_{M\to\infty} BV_{i,t} = \int_{t-1}^{t} \sigma^2{}_i(s)ds$$

Таким образом, как таковой вклад в полную вариацию, может быть оценен как разность $RV_{i,t} - BV_{i,t}$, или показателем относительного скачка:

$$RJ_{i,t} = \frac{RV_{i,t} - BV_{i,t}}{RV_{i,t}}$$

Из этого следует, что при $M \to \infty$ $RJ_{i,t} > 0$ в дни, в течение которых есть, по крайней мере, один скачок. Для конечногоM $RJ_{i,t}$ может быть и отрицательным [2].

В данной работе используетсяBN-S (Barndorff-NielsenandShephard) методология для тестирования на скачки отдельной валютной пары.

Тестовая статистика, рассчитываемая по формуле:

$$z_{i,t} = \frac{RJ_{i,t}}{\sqrt{(v_{bb} - v_{qq})\frac{1}{M}\max\left(1, \frac{TP_{i,t}}{BV^2{}_{i,t}}\right)}},$$

где $v_{qq} = 2,\ v_{bb} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 + \pi - 3 \approx 2.6090,$

$$TP_{i,t} = \mu_{4/3}{}^{-3} M\left(\frac{M}{M-2}\right)\sum_{j=3}^{M}\left|r_{i,t,j}\right|^{4/3}\left|r_{i,t,j-1}\right|^{4/3}\left|r_{i,t,j-2}\right|^{4/3}$$

$$\mu_{4/3} = 2^{2/3}\Gamma\left(\frac{7}{6}\right)/\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \approx 0.8309,$$

близка к стандартному нормальному распределению $z_{i,t} \to N(0,1)$ согласно нулевой гипотезе, которая полагает отсутствие скачков. Данная статистика обеспечивает превосходное основание для одномерного выявления скачка [2].

Для исследования были взяты следующие данные: котировки валютных пар EUR/USDи USD/RUB за период с 18 декабря 2013 года по 30 января 2014 года.

Периодичность данных составила 10 минут, 5 минут и 1 минута. Для каждого из периодов были рассчитаны соответствующие внутридневные приращения, затем была вычислена реализованная вариация и показатель квадратичной вариации. Выдвигая статистическую гипотезу о наличии хотя бы 1 скачка и принимая во внимание нормальный закон распределения z-статистики, было оценено количество дней, в которых наблюдались значимые всплески цен (табл. 1).

Таблица 1. Количество дней со всплесками цен активов

	10 минут	5 минут	1 минута
EUR/USD	13	14	26
USD/RUB	17	21	32

Проведем статистическую проверку гипотез о наличии хотя бы 1 значимого скачка внутри торгового дня:

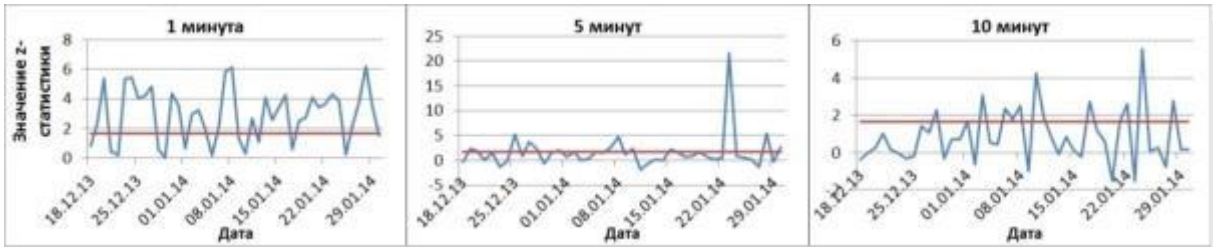


Рис. 1. Значения z-статистики для пары EUR/USD на различных временных интервалах: одна минута, пять минут, десять минут. Синей сплошной линией отмечены значения z-статистики, красной линией – критическое значение z-статистики с вероятностью 0,95



Рис. 2. Значения z-статистики для пары USD/RUB на различных временных интервалах: одна минута, пять минут, десять минут. Синей сплошной линией отмечены значения z-статистики, красной линией – критическое значение z-статистики с вероятностью 0,95

Анализ рис. 1 и 2 показывает увеличение числа значимых величин статистики при уменьшении временного интервала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barndorff-Nielsen, O., Shephard, N., Power and bipower variation with stochastic volatility and jumps. – Journal of Financial Econometrics. 2004. – № 2. – P. 1–37.

2. Bollerslev T., Hann Law T., Tauchen G. Risk, jumps, and diversification. Journal of Econometrics. 2008. – № 144. – P. 234–256.

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РЕШЕНИЯ БИСИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННЫХ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ. ОСОБЕННОСТЬ ПОЯВЛЯЕТСЯ НА ГРАНИЦЕ И ВНУТРИ КРУГА

Д.А. Турсунов
Ошский государственный университет, Кыргызстан, г.Ош, ул. Ленина, 331, 723500
E-mail: dosh2012@mail.ru

ASYMPTOTIC EXPANSIONS OF SOLUTIONS BISINGULAR PERTURBED ELLIPTIC EQUATIONS. SINGULARITY APPEARS AT THE BORDER AND INSIDE THE CIRCLE

D.A. Tursunov, PhD, Associated Prof.
Osh state university , Kyrgyzstan, Osh, Lenin str., 331, 723500
E-mail: dosh2012@mail.ru

The aim of the study is the development of the asymptotic method of boundary functions for bisingularly perturbed equations. Applying the generalized method of boundary functions, an asymptotic expansion of the solution bisingularly perturbed elliptic equations in the case when the limit equation has a singularity at the boundary points of the region. The problem is considered in the circle.

Постановка задачи. Рассмотрим задачу

$$\varepsilon\Delta u-(1-\rho)^n\rho^m u=f(\rho,\varphi,\varepsilon),\ (\rho,\varphi)\in D=\{(\rho,\varphi)|\ 0\le\rho<1,\ 0\le\varphi<2\pi\}, \quad (1)$$

$$u(1,\varphi,\varepsilon)=\psi(\varphi,\varepsilon), \quad (2)$$

где $\varepsilon>0$ – малый параметр, $\Delta=\frac{\partial^2}{d\rho^2}+\frac{\partial}{\rho d\rho}+\frac{\partial^2}{\rho^2 d\varphi^2}$, $\psi(\varphi,\varepsilon)=\sum_{k=0}^{\infty}\psi_k(\varphi)\varepsilon^k$, $\psi_k(\varphi)\in C^{\infty}[0,2\pi]$, $\psi(\varphi,\varepsilon)$, $f(\rho,\varphi,\varepsilon)$ – заданные функции, $u=u(\rho,\varphi,\varepsilon)$ – искомая функция.

U. Пусть $f(\rho,\varphi,\varepsilon)=\sum_{k=0}^{\infty}f_k(\rho,\varphi)\varepsilon^k$, $f_k(\rho,\varphi)\in C^{\infty}(\overline{D})$, $f(1,\varphi,0)\neq 0, f(0,\varphi,0)\neq 0$.

Пусть выполняется **U**. Тогда структура внешнего разложения решения задачи (1), имеет вид:

$$V=-\frac{1}{(1-\rho)^n\rho^m}\left(f_0(\rho,\varphi)+\frac{\varepsilon}{\left((1-\rho)^{n+2}\rho^{m+2}\right)}F_1(\rho,\varphi)+\ldots+\frac{\varepsilon^k}{\left((1-\rho)^{(n+2)}\rho^{(m+2)}\right)^k}F_k(\rho,\varphi)+\ldots\right)$$ при $\varepsilon\to 0$, где

$F_k(\rho,\varphi)\in C^{\infty}(\overline{D})$, $k\in\mathbf{N}$. Заметим, что при $\rho=1$ и $\rho=0$, на границе круга D и в центре круга все эти функции $v_k(\rho,\varphi)$ имеют нарастающие особенности вида: $v_k(\rho,\varphi)=O(1/((1-\rho)^{n+2}\rho^{m+2})^k)$.

Построение ФАР решения. Решение задачи (1)-(2) будем искать в виде [1]:

$$u=V(\rho,\varphi,\varepsilon)+\Pi(\tau,\varphi,\mu)+W(\eta,\varphi,\lambda), \quad (3)$$

где $V(\rho,\varphi,\varepsilon)=\sum_{k=0}^{\infty}v_k\varepsilon^k$, $\Pi(\tau,\varphi,\mu)=\sum_{k=-n}^{\infty}\pi_k(\tau,\varphi)\mu^k$, $W(\eta,\varphi,\lambda)=\sum_{k=-m}^{\infty}w_k(\eta,\varphi)\lambda^k$, $\tau=(1-\rho)/\mu$, $\eta=\rho/\lambda$, $\varepsilon=\mu^{n+2}$, $\varepsilon=\lambda^{m+2}$.

Подставляя (3) в (1) получим:

$$\sum_{k=0}^{\infty}(\Delta v_k\varepsilon-(1-\rho)^n\rho^m v_k)\varepsilon^k+\sum_{k=-n}^{\infty}\left(\frac{\partial^2\pi_k}{\partial\tau^2}+\mu\frac{\partial\pi_k}{(1-\mu\tau)\partial\tau}+\mu^2\frac{\partial^2\pi_k}{(1-\mu\tau)^2\partial\varphi^2}\right)\mu^{k+n}+$$

$$+\sum_{k=-m}^{\infty}\left(\frac{\partial^2 w_k}{\partial\eta^2}+\frac{\partial w_k}{\eta\partial\eta}+\frac{\partial^2 w_k}{\eta^2\partial\varphi^2}\right)\lambda^{k+m}-(\tau\mu)^n(1-\tau\mu)^m\sum_{k=-n}^{\infty}\pi_k(\tau,\varphi)\mu^k-(\eta\lambda)^m(1-\eta\lambda)^n\sum_{k=-m}^{\infty}w_k(\eta,\varphi)\lambda^k=$$

$$=f(\rho,\varphi,\varepsilon)-\sum_{k=0}^{\infty}h_k(\rho,\varphi)\varepsilon^k+\sum_{k=0}^{\infty}h_k(\rho,\varphi)\varepsilon^k. \qquad (4)$$

Здесь мы в правую часть уравнения прибавили и убавили одну и ту же функцию $H(\rho,\varphi,\varepsilon)=\sum_{k=0}^{\infty}h_k(\rho,\varphi)\varepsilon^k$, которую определяем ниже. А из граничного условия (2) имеем:

$$u(1,\varphi,\varepsilon)=V(1,\varphi,\varepsilon)+\Pi(0,\varphi,\mu)+W(1/\lambda,\varphi,\lambda)=\psi(\varphi,\varepsilon),$$

Отсюда получим:

$$\pi_{-k}(0,\varphi)=0,\ k=1,2,\ldots,\ n \qquad (5)$$

$$\pi_q(0,\varphi)=0,\ q\neq(n+2)k,\ k=0,1,\ldots \qquad (6)$$

$$\pi_{(n+2)k}(0,\varphi)=\psi_k(\varphi)-v_k(1,\varphi),\ k=0,1,\ldots \qquad (7)$$

$$w_k(1/\lambda,\varphi)=0,\quad k=-m,-m+1,\ldots \qquad (8)$$

Из (4) имеем: $-(1-\rho)^n\rho^m v_0=f_0(\rho,\varphi)-h_0(\rho,\varphi)$, или $v_0(\rho,\varphi)=-(f_0(\rho,\varphi)-h_0(\rho,\varphi))/((1-\rho)^n\rho^m)$, здесь мы определим неизвестную функцию $h_0(\rho,\varphi)$ так, чтобы $v_0(\rho,\varphi)\in C^\infty(\overline{D})$. Отсюда, $h_0(\rho,\varphi)=\left(\sum_{k=0}^{m-1}f_{0,k}(\varphi)\rho^k\right)(1-\rho)+\left(\sum_{k=0}^{n-1}\tilde{f}_{0,k}(\varphi)(1-\rho)^k\right)\rho$, где $f_{0,k}(\varphi)=\frac{1}{k!}\frac{\partial f_0^{(k)}(0,\varphi)}{\partial\rho^k}$ и $\tilde{f}_{0,k}(\varphi)=\frac{1}{k!}\frac{\partial f_0^{(k)}(1,\varphi)}{\partial\rho^k}$, теперь имеем $v_0(\rho,\varphi)\in C^\infty(\overline{D})$. Следовательно, можно записать следующее

$$v_0(\rho,\varphi)=-\frac{f_0(\rho,\varphi)-\left(\sum_{k=0}^{m-1}f_{0,k}(\varphi)\rho^k\right)(1-\rho)-\left(\sum_{k=0}^{n-1}\tilde{f}_{0,k}(\varphi)(1-\rho)^k\right)\rho}{(1-\rho)^n\rho^m},\ v_0(\rho,\varphi)\in C^\infty(\overline{D}).$$

Из (4) для функции v_1 имеем:

$$-(1-\rho)^n\rho^m v_1=f_1(\rho,\varphi)-h_1(\rho,\varphi)-\Delta v_0,\ \text{или}\ v_1=(h_1(\rho,\varphi)+\Delta v_0-f_1(\rho,\varphi))/((1-\rho)^n\rho^m).$$

$v_1(\rho,\varphi)\in C^\infty(\overline{D})$, при $h_1(\rho,\varphi)=\left(\sum_{k=0}^{m-1}g_{1,k}(\varphi)\rho^k\right)(1-\rho)+\left(\sum_{k=0}^{n-1}\tilde{g}_{1,k}(\varphi)(1-\rho)^k\right)\rho$,

где $g_1=f_1-\Delta v_0$, $g_{1,k}(\varphi)=\frac{1}{k!}\frac{\partial g_1^{(k)}(0,\varphi)}{\partial\rho^k}$, $\tilde{g}_{1,k}(\varphi)=\frac{1}{k!}\frac{\partial g_1^{(k)}(1,\varphi)}{\partial\rho^k}$.

Аналогично определяются остальные функции $v_k(\rho,\varphi)\in C^\infty(\overline{D})$ и $h_k(\rho,\varphi)$.

Учитывая условия (5)-(8), из (4) получим следующие задачи:

$$\frac{\partial^2\pi_{-n}}{\partial\tau^2}-\tau^n\pi_{-n}=f_0(1,\varphi),\ \pi_{-n}(0,\varphi)=0; \qquad (9)$$

$$\frac{\partial^2\pi_k}{\partial\tau^2}-\tau^n\pi_k=F(\pi_{k-1},\ldots,\pi_{-n},\varphi),\ \pi_k(0,\varphi)=0,\ k=-n+1,-n+2,\ldots,\ k\neq(n+2)k_1; \qquad (10)$$

$$\frac{\partial^2 \pi_k}{\partial \tau^2} - \tau^n \pi_k = F(\pi_{k-1},..., \pi_{-n}, \varphi),\ \pi_k(0,\varphi) = \psi_k(\varphi) - v_k(1,\varphi)0,\ k=(n+2)k_1,\ k_1=0,1,...; \quad (11)$$

$$\Delta_{\eta\varphi} w_{-m} - \eta^m w_{-m} = f_0(0,\varphi),\ \ w_{-m}(1/\mu,\varphi)=0; \quad (12)$$

$$\Delta_{\eta\varphi} w_k - \eta^m w_k = G(w_{k-1},..., w_{-m}, \varphi),\ w_k(1/\mu,\varphi)=0. \quad (13)$$

Для функции $\pi_k(\tau,\varphi)$ накладываем условие: $\pi_k(\tau,\varphi)\to 0$, $k=-n,-n+1,...$ при $\tau\to\infty$.

Из [2], нам известно, что задачи (9)-(5), (10)-(6), (11)-(7) имеют единственные решения, представимые через модифицированные функции Бесселя. Асимптотика решения задачи (9)-(5) при $\tau\to\infty$, имеет вид: $\pi_{-n}(\tau,\varphi)=O(\tau^{-n})$. Асимптотика решения задачи (12)-(8) при $\eta\to\infty$, имеет вид: $w_{-m}(\eta,\varphi)=O(\eta^{-m})$.

Мы доказали следующую теорему.

Теорема. Пусть выполняется условие **U**, тогда равномерное асимптотическое разложение решения задачи (1)-(2) с любой степенью точности представимо в виде:

$$u=\sum_{k=0}^{\infty} v_k \varepsilon^k + \sum_{k=-n}^{\infty} \pi_k(\tau,\varphi)\mu^k + \sum_{k=-m}^{\infty} w_k(\eta,\varphi)\lambda^k, \quad (14)$$

где $\tau=(1-\rho)/\mu, \eta=\rho/\lambda$, $\varepsilon=\mu^{n+2}$, $\varepsilon=\lambda^{m+2}$.

Обоснование ФАР (14). Пусть $u_k=\sum_{k=0}^{k} v_k \varepsilon^k + \sum_{k=-n}^{k(n+2)} \pi_k(\tau,\varphi)\mu^k + \sum_{k=-m}^{k(m+2)} w_k(\eta,\varphi)\lambda^k$, $R=u-u_k$.

Тогда для R получим задачу: $\varepsilon\Delta R-(1-\rho)^n\rho^m R=O(\varepsilon^{k+1})$, $R(1,\varphi)=O(\varepsilon^{k+1})$.

Отсюда получим $|R(\rho,\varphi)|\le c\varepsilon^{(k+1)-p/(p+2)}$, $p=\max(n,m)$.

Замечание. Рассмотренную задачу можно обобщить на n-мерный случай, т.е. аналогично стоиться асимптотическое разложение решение задачи

$$\varepsilon\Delta u(x,\varepsilon) - |x|^m q(x) u(x,\varepsilon) = f(x,\varepsilon),\ x\in D\subset \mathbf{R}^n,$$

$$u|_\Gamma = \psi(x,\varepsilon),\ \Gamma=\partial D,$$

где $f(x,\varepsilon)=\sum_{k=0}^{\infty} f_k(x)\varepsilon^k$, $\psi(x,\varepsilon)= =\sum_{k=0}^{\infty} \psi_k(x)\varepsilon^k$, $q(x), f_k(x)$, $\psi_k(x)\in C^\infty(D\cup\partial D)$, $q(x)>0$ в $D\cup\partial D$, D – некоторая ограниченная область, $\partial D\in C^\infty$, $m\in\mathbf{N}$.

Заключение. Обобщенным методом пограничных функций построено равномерное асимптотическое разложение решения задачи Дирихле для бисингулярно возмущенных эллиптических уравнений, когда особенность появляется одновременно внутри и на границе рассматриваемой области. Причем асимптотический ряд представляет собой ряд Пюйзе (ряд по дробным степеням малого параметра).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alymkulov K. Analog of Method of Boundary Layer Function for the Solution of the Lighthill's Model Equation with the regular Singular Point. American J. Math. & Statistics, 2013. – V. 3. – № 1. – P. 53–61.
2. Турсунов Д.А. Асимптотика решения бисингулярно возмущенных обыкновенных и эллиптических дифференциальных уравнений. – Ош: Билим, 2013. – 150 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ФИНАНСОВЫХ ПРОДУКТОВ СО ВСТРОЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ ОПЦИОНАМИ КЛАССА «KNOCK-IN»

М.Э. Фатьянова
Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент М.Е. Семёнов
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: margarett13@tpu.ru

MODELING OF THE STRUCTURED FINANCIAL PRODUCTS WITH THE BUILT IN BARRIER OPTIONS OF THE CLASS «KNOCK-IN»

M.E. Fatyanova
Scientific Supervisor: PhD, associate prof. M.E. Semenov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: margarett13@tpu.ru

Modeling results of the structured products with the built in barrier options was presented in article. The basic feature of barrier options is that its cost always cheaper standard options. This factor allows to increase the profitableness of the structured product. For estimation of the barrier options cost the Monte-Carlo method was used, which is realized in «Exotic Options Calculator» program.

На данный момент в России рынок стандартных опционов достаточно развит, оценку стоимости опционов можно осуществить, используя известные аналитические формулы. Однако рынок экзотических опционов и структурированных продуктов (СП), построенных на их основе, развит слабо. Главная причина состоит в том, для оценки стоимости таких опционов требуются специальные знания.

В данной статье будет рассмотрено использование метода Монте-Карло для оценки стоимости опционной составляющей (барьерных опционов) СП. Цель данной работы – моделирование структурированного финансового продукта со встроенными барьерными опционами класса «knock-in». Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: 1) составить алгоритм оценки стоимости опционов методом Монте-Карло; 2) определить основное преимущество использования барьерных опционов; 3) привести иллюстративный пример моделирования структурированного финансового продукта.

Барьерными называются опционы, доход по которым зависит от того, превысит ли цена базового актива за определенный период времени заранее установленный уровень (барьер) [1]. Для класса опционов «knock-in» существует барьер, при достижении которого опцион «включается» и как следствие выполняются условия по СП.

Будем понимать под СП сложный финансовый инструмент, сформированный посредством комбинации базовых (простых) инвестиционных инструментов и дающий возможность заработать больше, чем на банковских вкладах [2].

Оценка стоимости опциона методом Монте-Карло происходит по следующему алгоритму.

Шаг 1. Сгенерировать случайную будущую цену акции на дату истечения опциона, с использованием безрисковой ставки в качестве ожидаемой доходности акции.

Шаг 2. Расчитать выплаты по опциону при данной цене акции.

Примечание. Шаги 1 и 2 образуют одну итерацию. Результатом итерации является значение случайной величины, т.е. выплаты по опциону.

Шаг 3. Повторить шаги 1 и 2 многократно, например, 1000 раз.

Шаг 4. Рассчитать среднее значение выплаты по опциону.

Шаг 5. Дисконтировать среднее значение выплаты по безрисковой ставке, полученный результат будет оценкой справедливой стоимости опциона.

Таким образом, согласно алгоритму стоимость опциона – это дисконтированное значение математического ожидания выплаты по опциону, рассчитанное при ожидаемой доходности акции, равной безрисковой ставке. Метод Монте-Карло – это достаточно универсальный метод, который позволяет оценивать почти любые опционы, в том числе экзотические (азиатские, бинарные, барьерные и др.). Данный метод не слишком сложен в реализации. Однако для достижения высокой точности нужно совершить большое количество итераций, что требует больше времени по сравнению, например, с использованием аналитической формулы Блэка-Шоулза. Следует также отметить, что метод Монте-Карло не подходит для оценки американских опционов с возможностью досрочного истечения [3].

Приведем основные формулы для простейшего СП, состоящего из депозита и купленных опционов.

Величина, равная отношению доходности СП к доходности базового актива называется коэффициентом участия и рассчитывается по формуле:

$$PR=E\cdot Q/S, \quad (1)$$

где E – цена начала участия опциона, Q – количество встроенных опционов, S – сумма инвестиций.

Количество опционов, встраиваемых в продукт, определяется по формуле:

$$Q=\left\lfloor \frac{S\cdot(1-K)-D}{V_{B1}} \right\rfloor, \quad (2)$$

где K – это комиссия, сумма, размещаемая на депозит $D=S\cdot G\cdot\exp\{-R\cdot T\}$, (3)

G – степень гарантии возврата капитала, V_{B1} – оценка стоимости опциона методом Монте-Карло.

Сумма, потраченная на покупку опционов: $Sopt=S-D$ (4)

Формула доходности по депозиту $Dd=T\cdot rd\cdot 100\%$, где rd-депозитная ставка (5)

Формула выплат доходности по СП:

$Dsp=\max\{r\%,\ r+PR\cdot(P_1-P_s)/P_s\}$ [4], (6)

где P_1 – значение базового актива в момент истечения срока СП; P_s – текущая цена базисного актива; PR – коэффициент участия по СП; r – минимально гарантированная доходность СП, которая заранее фиксируется в договоре.

Предположим, что клиент ожидает роста цены базового актива – обыкновенных акций ОАО «Газпром» и готов принять на себя дополнительные риски для увеличения доходности в случае реализации своего прогноза. Как один из вариантов мы можем предложить данному клиенту продукт со встроенными барьерными опционами «call knock-in».

Моделирование структурированного продукта. Пусть E=125 руб.; G=100%; P_s=125 руб.; риск базового актива σ=30%; T=1 год.

Инвестор, приобретая СП, через год получит доходность, только в случае, если цена базового актива за срок продукта T достигнет заранее установленной в договоре барьерной цены $B1$ (барьера). В

противном случае инвестор получит назад всю сумму первоначально инвестированных средств.

Установим барьер на уровне $B1$=135 руб.При этом наблюдать за ценой базового актива с целью определения пробития барьера будем непрерывно в течение периода действия продукта. Используя оценку опционов «call knock-in» методом Монте-Карло получим стоимость барьерного опциона V_{B1}=18,9руб. Согласно формуле (3) инвестор размещает на депозит сумму 932 393,82 руб. Тогда для покупки опционов по формуле (4) остается 67 606,18 руб. При этом инвестор может купить 3 577 барьерных опционов call «knock-in». По формуле (1) получаем значение PR = 44,72%.

Стоимость обычного опциона «call», рассчитанная по классической формуле Блэка-Шоулза, составляет 19,01 руб. Коэффициент участия по СП с таким опционом составил 44,45%. При этом разница в значении коэффициента участия PR, вычисленной по методу Монте-Карло и формуле Блэка-Шоулза составляет всего 0,27%.

Инвестор приобрел СП со встроенными «knock-in» опционами, через год он получит доходность, аналогичную доходности простейшего СП, только в случае, если цена базового актива (акции ОАО «Газпром») за срок продукта достигнет заранее установленной в договоре барьерной цены $B1$.

Если на момент погашения P_1 = 130 руб. и базовый актив не пробил барьер $B1$ = 135 руб., то инвестор вернет только инвестированную сумму. В то время как в случае инвестирования в простейший продукт, инвестор получит согласно формуле (6)*:* Dsp= 44,45%· (130–125) /125= 1,78%. Если за период действия продукта базовый актив достигнет цены 135 руб., но на момент погашения цена оказалась равной 130 руб., то по формуле (6) инвестор получит доходность, равную*:* Dsp= 44,72%· (130–125) /125 = 1,79%
что ненамного больше, чем по стандартному продукту.

Отметим, что если цена базового актива P_1 составит 135 рублей и выше, барьер в любом случае будет пробит, и разница в доходностях по сравниваемым продуктам уже будет существеннее, что немаловажно для инвестора.

Основное достоинство барьерных опционов в том, что они всегда дешевле обычных. Такие характеристики делают их более выгодными по сравнению со стандартными опционами, что приводит к снижению стоимости барьерных опционов, а, следовательно, повышается коэффициент участия по структурированному продукту. В данной работе для оценки опционов методом Монте-Карло использована программа Exotic Options Calculator [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайн С. Опционы: Полный курс для профессионалов. – М.: Альпина Бизнес Букс, 2008. – 466 с.

2. Сундукова О.А. Понятие и сущность структурных финансовых продуктов // Теория и практика общественного развития. –2012. – № 11.– С. 328–330.

3. Расчет цен опционов методом Монте-Карло [Электронный ресурс] URL: http://window.edu.ru/resource/997/77997/files/sbornik_BT_3.pdf (Дата обращения: 27.02.14).

4. Омельченко В.В. Оценка стоимости розничных структурированных финансовых продуктов, диссертация … к.э.н. / ГУ ВШЭ. – Москва, 2010. – 173 с.

5. Exotic Options Calculator [Электронный ресурс] URL: www.mgsoft.ru (Дата обращения: 25.02.14).

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВЕРХОВОГО ЛЕСНОГО ПОЖАРА В СОПРЯЖЕННОЙ ПОСТАНОВКЕ

Е.С. Хапова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Перминов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ekaterinakhapova@mail.ru

NUMERICAL SOLUTION OF CROWN FOREST FIRE SPREAD PROBLEM IN CONJUGATE SETTING

E.S.Hapova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Perminov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ekaterinakhapova@mail.ru

This paper presents the conjugate formulation of the problem of the crown forest fire spread. It is taken into account the mutual influence of the combustion zone and the atmospheric boundary layer. The turbulent flows as well as physical and chemical processes of the forest canopy are considered. Discrete analogue obtained by finite volume method. The using of method of splitting into physical processes reduces the computing time for solving the problem. The distributions of the key functions in the area under consideration at different times allow to explore the spread of crown forest fire depending on the meteorological conditions and the characteristics of the forest (forest bulk and the moisture content of combustible materials, the presence of heterogeneities - roads, glades, etc.)

Лесной пожар – это стихийное, неуправляемое явление. В зависимости от того, где распространяется огонь, пожары делятся на низовые, верховые и подземные. В результате лесных пожаров ежегодно в Российской Федерации гибнет около 1 млн. га леса. Возникновение и распространение лесных пожаров зависит от различных условий: метеорологических: скорости ветра, температуры окружающей среды, состояния атмосферы, рельефа местности и других факторов. Наиболее опасным видом пожаров являются верховые. В этом случае горению подвержена крона деревьев. На долю данного вида пожаров приходится до 70% выгоревшей площади. В связи с тем, что экспериментальные исследования верховых лесных пожаров являются очень трудоемкими и дорогостоящими, представляет интерес использование методов математического моделирования. Считается, что:

1) течение носит развитый турбулентный характер и молекулярным переносом пренебрегаем,

2) плотность газовой фазы не зависит от давления из-за малости скорости течения по сравнению со скоростью звука,

3) среда находится в локально-термодинамическом равновесии,

4) известна скорость ветра над лесным массивом в невозмущенных условиях,

5) газодисперсная смесь бинарна и состоит из частиц конденсированной фазы, а также газовой фазы - компонентов кислорода, газообразных горючих и инертных компонентов.

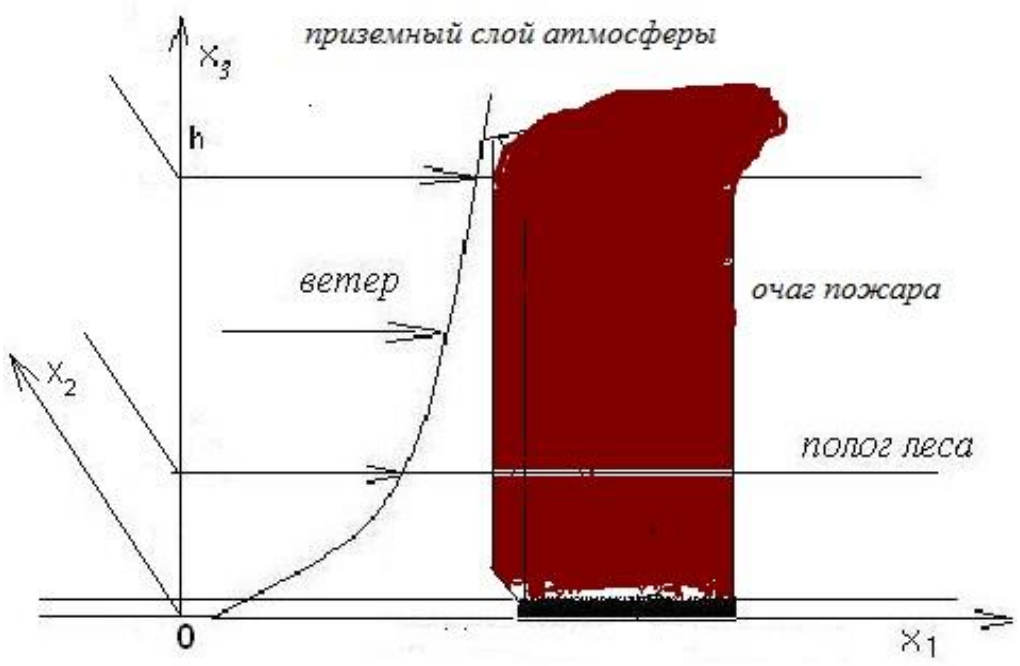


Рис. 1. Схема расчетной области

В данной работе, в отличие от [1] предлагается постановка задачи, в которой используются две системы уравнений для приземного слоя атмосферы и лесного массива. Это позволяет существенно сократить компьютерное время счета. Так как вертикальные размеры лесного массива значительно меньше горизонтальных, трехмерная система дифференциальных уравнений, описывающая процессы тепломассопереноса в лесном массиве [1, 2], может быть проинтегрирована по вертикальной координате x_3. То есть, рассматриваемая задача сводится к решению двумерной нестационарной системы дифференциальных уравнений. Приводя основную систему уравнений к дивергентному виду, проинтегрируем по высоте от напочвенного покрова до уровня верхней границы полога леса. Для описания процессов в приземном слое атмосферы будет использоваться система уравнений Рейнольдса для турбулентного реагирующего течения.

Сформулированная выше задача сводится к решению следующей системы уравнений:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j) = \dot{m},\ j = 1,2,3,\ i = 1,2,3; \tag{1}$$

$$\rho \frac{dv_i}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}(-\rho \overline{v_i' v_j'}) - \rho s c_d v_i \mid \vec{v} \mid -\rho g_i - \dot{m} v_i; \tag{2}$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_j}(-\rho c_p v_j' \overline{T'}) + q_5 R_5 - \alpha_v (T - T_s) + k_g (cU_R - 4\sigma T^4); \tag{3}$$

$$\rho \frac{dc_\alpha}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_j}(-\rho \overline{v_j' c_\alpha'}) + R_{5\alpha} - \dot{m} c_\alpha,\ \alpha = \overline{1,5}; \tag{4}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{c}{3k}\frac{\partial U_R}{\partial x_j}\right) - kcU_R + 4k_S \sigma T_S^4 + 4k_g \sigma T^4 = 0, k = k_g + k_S; \tag{5}$$

$$\sum_{i=1}^{4} \rho_i c_{pi} \varphi_i \frac{\partial T_S}{\partial t} = q_3 R_3 - q_2 R_2 + k_s (cU_R - 4\sigma T_S^4) + \alpha_V (T - T_S); \tag{6}$$

$$\rho_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -R_1, \rho_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = -R_2, \rho_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial t} = \alpha_C R_1 - \frac{M_C}{M_1} R_3, \rho_4 \frac{\partial \varphi_4}{\partial t} = 0; \tag{7}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{5} c_\alpha = 1,\ p_e = \rho RT \sum_{\alpha=1}^{5} \frac{c_\alpha}{M_\alpha}, \vec{v} = (v_1, v_2, v_3), \vec{g} = (0,0,g), \dot{m} = (1-\alpha_c)R_1 + R_2 + \frac{M_c}{M_1} R_3 + R_{53} + R_{64},,$$

$$R_{51} = -R_3 - \frac{M_1}{2M_2} R_5,\ R_{52} = \nu(1-\alpha_c)R_1 - R_5,\ R_{53} = \alpha_6 R_1,\ R_{54} = \frac{\alpha_4 v_{3*}}{v_3 + v_{3*}} R_3,\ R_{55} = 0,$$

$$R_1 = k_1 \rho_1 \varphi_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT_s}\right), R_2 = k_2 \rho_2 \varphi_2 T_s^{-0.5} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_s}\right),$$

$$R_3 = k_3 \rho \varphi_3 s_\sigma c_1 \exp\left(-\frac{E_3}{RT_s}\right), R_5 = k_5 M_2 \left(\frac{c_1 M}{M_1}\right)^{0.25} \frac{c_2 M}{M_2} T^{-2.25} \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right).$$

где x_i – координаты (рис.1); v_i - проекции скорости на оси x_i. Система уравнений (1) - (7) описывает процессы переноса в области лесного массива, который включает в себя пространство между подстилающей поверхностью и нижней границей полога леса, полог леса, и пространство над пологом. В нашей постановке мы будем рассматривать две отдельные системы уравнений, полученные из системы уравнений (1)–(7) для полога леса и приземного слоя атмосферы. Термодинамические, теплофизические и структурные характеристики соответствуют лесным горючим материалам соснового леса [1-3] обозначения и численные значения приведены в работах [1,2].

Система уравнений (1)-(7) с соответствующими начальными и граничными условиями, приведенными выше, для численного интегрирования редуцирована к дискретной форме с помощью метода контрольного объема Патанкара-Сполдинга [3]. Сеточные уравнения, возникающие в процессе дискретизации, разрешались с помощью метода *SIP* [2]. Алгоритм решения приведенной задачи включает в себя расщепление по физическим процессам, то есть вначале рассчитывались параметры, характеризующие течение смеси реагирующих газов, а затем решались уравнения химической кинетики и учитывались химические источники для скалярных функций. При этом шаг по времени для интегрирования системы обыкновенных уравнений выбирался автоматически, что позволяло корректно учесть процессы химических преобразований. Шаг в последнем случае уменьшался. Согласование полей скорости и давления осуществлялось итерационным образом в рамках алгоритма SIMPLE [3].

На основе изложенной математической постановки проводились численные расчеты по определению картины процесса возникновения и распространения верхового лесного пожара в результате зажигания полога леса от заданного очага горения. В результате численного интегрирования получены поля массовых концентраций компонент газовой фазы, температур, объемных долей компонентов твердой фазы в различные моменты времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришин А.М. Математические модели лесных пожаров и новые способы борьбы с ними. - Новосибирск: Наука, 1992. – 408 с.

2. Перминов В.А. Математическое моделирование возникновения верховых и массовых лесных пожаров: Автореф. дис. … докт. физ.-мат. наук. – Томск, 2011. – 39 с.

3. Патанкар С.В. Численные метода решения задач теплообмена и динамики жидкости. -М.: Энергоатомиздат, 1984. – 152 с.

КОНТРОЛЬ ДЕФЕКТНОСТИ ПО ПАРАМЕТРАМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОТКЛИКА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ОБРАЗЦА

П.Н. Хорсов, В.П. Суржиков
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков
Национальный исследовательский томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: horsov_petr@mail.ru

CONTROL OF DEFECTS ON THE PARAMETERS OF THE ELECTROMAGNETIC RESPONSE UNDER PULSED MECHANICAL EXCITATION OF THE SAMPLE

P.N. Khorsov, V.P. Surzhikov
Scientific Supervisor: Prof., Dr A.P. Surzhikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: horsov_petr@mail.ru

In this paper, the influence of electromagnetic emission response of the sample was research using the apparatus of multiple excitation of the sample by forming a random component dataset responses. It was shown that the standard deviations of random components, including electromagnetic emissions, are acceptable characteristic for assessing the deflected mode of solid dielectrics.

Обработка результатов измерений для оценки процессов, происходящих в материале под действием механических нагрузок, является актуальной задачей для неразрушающего контроля дефектности и прочности материалов в условиях напряженно-деформированного состояния. Широкое применение для неразрушающего контроля получили акустические методы контроля, среди которых можно выделить метод акустической эмиссии (АЭ). Недостатком указанного метода является невозможность давать оценку концентрации дефектов, которые при данной нагрузке не развиваются. В Томском политехническом университете в течение ряда лет разрабатывается метод неразрушающего контроля, основанный на явлении механоэлектрических преобразований (МЭП) в композитных диэлектрических материалах. Суть метода заключается в возбуждении образца механическим импульсом заданной формы. Акустически волны возбуждения распространяются по образцу, отражаются от его границ и взаимодействуют с источниками механоэлектрических преобразований образца, которые представляют собой двойные электрические слои на границах раздела разнородных материалов или пьезоэлектрические включения (например, кварцевый песок в бетонах). На указанных источниках акустические колебания преобразуются в электромагнитный сигнал, который может быть зарегистрирован индуктивными или емкостными датчиками. Опыт применения метода МЭП показал его чувствительность к дефектам и степени напряженно-деформированного состояния объекта исследования. Исследования показали, что в отклике при импульсном калиброванном возбуждении материала практически отсутствует шумовая составляющая, связанная с его структурой, при условии ее неизменности от внешних воздействий. Это обстоятельство позволило усовершенствовать метод МЭП. Была разработана аппаратура, позволяющая производить многократное возбуждение образца

высокостабильными импульсами заданной формы при фиксированных внешних воздействиях, регистрировать отклики и затем производить обработку сигнала отклика путем синфазного сложения полезной составляющей сигнала [1]. Использование такого подхода позволило существенно повысить отношение сигнал/шум, а, следовательно, дало возможность оценивать весьма малые изменения дефектности и степени напряженно-деформированного состояния.

При исследованиях с использованием аппаратуры многократного возбуждения при одноосном сжатии образца наблюдались, кроме детерминированной составляющей отклика и шума, характерные выбросы, некоторые из которых можно было наблюдать визуально. Подобные пики наблюдали и другие авторы [2]. Ими же было показано, что такие острые всплески электромагнитной эмиссии сопровождаются временным спадом напряженно-деформированного состояния. Это свидетельствует о том, что источником таких импульсов являются локальные разрушения. Естественно ожидать, что и в шумовой составляющей откликов присутствует электромагнитная эмиссия, связанная с дефектностью и НДС.

Целью настоящей работы является исследование составляющей электромагнитной эмиссии сигналов в шуме отклика при импульсном возбуждении для дальнейшей выработки критерия оценки структурных изменений материала в условиях напряженно-деформированного состояния.

В качестве объекта исследования был использован образец из эпоксидной смолы с заполнителем в виде речного песка, включающего кварцевые песчинки. Размеры образца составляли 60x80x100 мм^3. Образец помещался в пресс, где подвергался ступенчатому одноосному сжатию со ступенькой давления в 4,2 МПа до разрушающего давления 85 МПа. К боковой грани образца крепился пьезоэлектрический преобразователь, на который с высокостабильного генератора подавалась серия из 140 импульсов заданной формы с интервалом примерно 7 мс. Вблизи противоположной от преобразователя грани на небольшом расстоянии располагалась прямоугольная пластина емкостного датчика с размерами чуть меньше линейных размеров грани.

Отклики каждой серии возбуждения оцифровывались с частотой 625 кГц и записывались в виде единого файла. Для вычисления среднего была составлена программа (Mathcad 14), позволяющая с точностью до 1 дискрета по времени вычислять интервалы между соседними откликами. В основу программы была положена корреляционная функция фрагментов откликов, по которой выбирались временные интервалы по наибольшему ее значению. Затем программным путем совмещались начальные моменты всех откликов для данной нагрузки, после чего формировалась матрица откликов размером 4100 по вертикали (временные реализации для каждого отклика) и 140 по горизонтали (номера возбуждений). Всего таких массивов было сформировано 28 (по количеству ступеней нагружения).

Визуальный анализ откликов показал, что при достаточно большой нагрузке (выше 38 МПа) заметны выбросы с острым фронтом длительностью менее 1,6 мкс и спаданием в течение примерно 300 мкс. Для каждой нагрузки по совокупности откликов вычислялись их средние значения.

На рис. 1 показаны фрагмент исходного отклика во временной области при нагрузке 78 МПа, на котором виден выброс. Естественным является предположение, что кроме визуально наблюдаемой может быть эмиссия, уровень которой соизмерим с уровнем шума.

При условии стационарности шума, не связанного с исследуемым процессом, оценку эмиссии можно оценивать по изменению среднеквадратичных отклонений (СКО) случайных составляющих отклика от нагрузки.

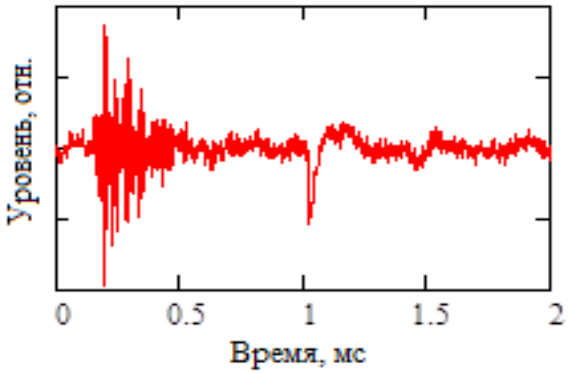


Рис. 1. Отклик при импульсном возбуждении

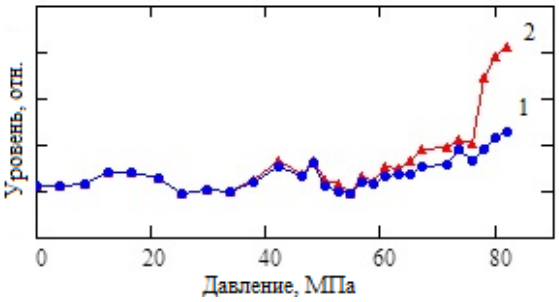


Рис. 2. Зависимость СКО от уровня нагрузки: 1 – с учетом выбросов; 2 – без их учета

Для выделения случайных составляющих отклика из каждого отклика при заданной нагрузке вычитались соответствующие средние значения откликов. Затем для каждой нагрузки было рассчитано СКО по совокупности случайных составляющих из 140 откликов.

Анализ СКО откликов показал, что визуально видимые выбросы оказывают большое влияние на их величину. Поэтому был сделан расчет по указанной выше процедуре, но при этом визуально видимые выбросы программным способом были заменены средними значениями СКО.

На рис. 2 показаны зависимости СКО от нагрузки с учетом влияния видимых выбросов (2) и без их учета (1).

Как видно из рисунка, видимые выбросы вносят существенных вклад в СКО случайной составляющей отклика, начиная с нагрузки 77 МПа. Электромагнитная эмиссия малого уровня также вносит свой вклад в шумовую составляющую, СКО которой устойчиво растет от нагрузки, начиная с уровня 55 МПа. В целом делаем вывод, что среднеквадратичные отклонения случайной составляющей отклика, связаны через электромагнитную эмиссию с дефектностью и является информативными для контроля последней в условиях напряженно-деформированного состояния материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суржиков В.П., Хорсов Н.Н., Хорсов П.Н. Мультисенсорная система для исследования дефектности диэлектрических материалов // Контроль. Диагностика. – 2011 – № 11 – С. 17–20.

2. Яковицкая Г.Е. Методы и технические средства диагностики критических состояний горных пород на основе электромагнитной эмиссии – Новосибирск: Параллель, 2008. – 315 с.

АНАЛИЗ РЕЖИМА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СЕТИ НА ОСНОВЕ ВЕРОЯТНОСТНО–СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Е.С. Черкашина, И.Н. Николаенко
Научный руководитель: к.т.н. Л.В. Толстихина
Саяно-Шушенский филиал Сибирского Федерального университета
Россия, г. Саяногорск, п.г.т.Черёмушки, д. 46, 655619
E-mail: cherkashina.ekaterina@gmail.com

THE ANALYSIS OF THE MODE OF ELECTRICAL SUPPLY ON THE BASIS IT IS PROBABLE-STSTISTICAL MODEL

E.S. Cherkashina, I.N. Nikolaenko
Scientific Supervisor: Ph.D. L.V. Tolstihina
Sayano-Shushenski branch of Siberia Federal University, Russia, Sayanogorsk, Cheremushki 46, 655619
E-mail: cherkashina.ekaterina@gmail.com

The probabilistic model of the calculation of the established mode of the electric supply which allows to predict power losses reasonably is offered. It will lead to considerable economic effect.

Целью работы является построение вероятностно-статистической модели расчета установившегося режима электрической системы (ЭС), которая позволяет определить допустимый запас по потерям ЭС. Данная модель позволяет прогнозировать потери и планировать экономичный режим работы ЭС.

Процессы, влияющие на режим электрической сети, как правило, носят случайный характер, который предсказать невозможно. Это приводит к определенному перерасходу затрат по сравнению с детерминированным режимом. Учет вероятностного характера информации важен с точки зрения снижения этого перерасхода.

Уравнения состояния ЭС в форме баланса мощности принимают вид [1]:

$$\overline{S} = \overline{U}_g Y \overline{U} - M[\dot{U}_g Y \dot{U}] + \overline{U}_g Y U_б,$$

где $\overline{U}_g$ – диагональная квадратная матрица математических ожиданий (МО) напряжений; $\overline{U}$ – вектор МО напряжений; Y – квадратная матрица проводимостей; $U_б$ – базисное значение напряжения.

Элементы вектора $M[\dot{U}_g Y \dot{U}]$ равны сумме произведений взаимных и собственных проводимостей узлов на корреляционные моменты напряжений.

Матрица корреляционных моментов напряжений определяется по выражению:

$$K_{2U} = J^{-1} K_{2S} J_t^{-1},$$

где K_{2S} – матрица корреляционных моментов мощностей (МКМ); J^{-1} – обращенная матрица Якоби; J_t^{-1} – транспонированная обращенная матрица Якоби.

Для формирования матрицы МКМ задаем средние квадратические отклонения (СКО) мощностей узлов σ. Т.к. матрица МКМ симметрична, то ее заполняют только наполовину. Корреляционные моменты K_{ij} определяют по выражению:

$$K_{P_1P_2} = \frac{1}{n \cdot 1}\sum_{i=1}^{n}(P_{1i} - \overline{P}_1)(P_{2i} - \overline{P}_2),$$

где $\overline{P}_1 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} P_{1i}$; $\overline{P}_2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} P_{2i}$; n – число опытов.

Если случайные величины попарно некоррелированны, т.е. $K_{ij} = 0$ при $i \neq j$, то матрица будет диагональной. Уравнение узловых напряжений в форме баланса мощности для генерирующего узла, например второго (рис.1), запишутся [2]:

$$\omega_{P2} = \overline{P}_{2(0)} - g_{22}(\overline{U}_{a2}^2 + \overline{U}_{r2}^2) + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq 2}}^{n+1}[(\overline{U}_{a2}\overline{U}_{aj} + \overline{U}_{r2}\overline{U}_{rj})g_{2j} + (\overline{U}_{a2}\overline{U}_{rj} - \overline{U}_{r2}\overline{U}_{aj})b_{2j}] -$$

$$-(D_{U_{a2}} + D_{U_{r2}})g_{22} + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq 2}}^{n+1}[(K_{U_{a2}U_{aj}} + K_{U_{a2}U_{aj}})g_{2j} + (K_{U_{a2}U_{rj}} - K_{U_{r2}U_{aj}})b_{2j}] = 0,$$

$$\overline{U}_2^2 + D_{U_2} = \overline{U}_{a2}^2 + \overline{U}_{r2}^2 + D_{U_{a2}} + D_{U_{r2}}.$$

Для определения вероятностных потерь мощности необходимо сформировать матрицу корреляционных моментов напряжений K_U. Примем проводимости ветвей величинами постоянными, а значения мощностей в узлах зададим через их МО, приняв при этом их СКО ±5%. Выражение для потерь мощности запишется:

$$\Delta\overline{P} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n+1}\sum_{j=1}^{n+1}\{[(\overline{U}_{ia} - \overline{U}_{ja})^2 + (\overline{U}_{ir} - \overline{U}_{jr})^2]g_{ij} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(D_{U_i} + D_{U_j} - 2K_{U_iU_j})\}g_{ij}.$$

Пример. Рассмотрим участок сети ОАО «Хакасэнерго», схема размещения приведена на рис. 1.

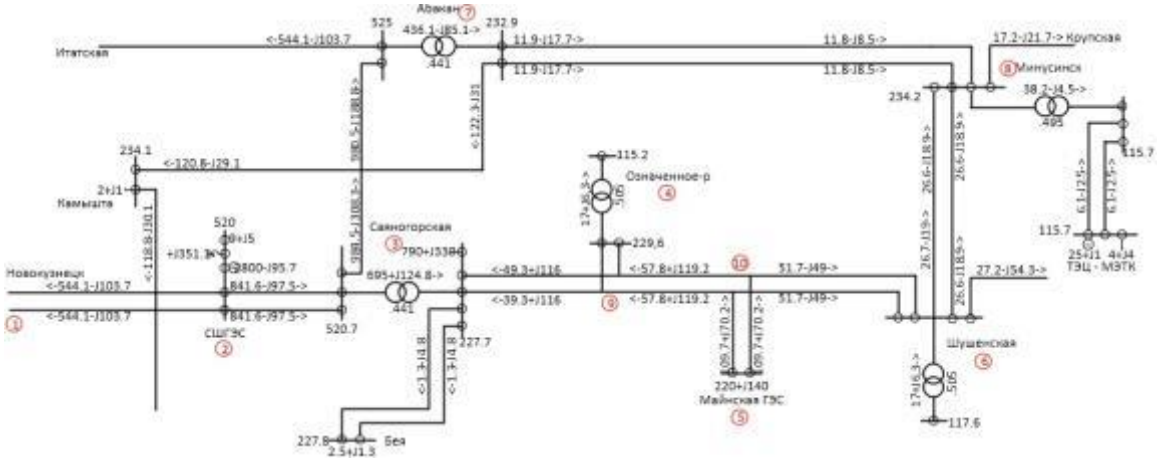


Рис. 1. Схема замещения

Результаты расчетов установившегося режима в детерминированной постановке представлены в табл. 1. Результаты расчета установившегося режима в вероятностной постановке представлены в табл. 2. Потери электроэнергии за год и экономическая выгода представлены в табл. 3.

Таблица 1. Результаты расчетов напряжений в узлах и потери мощности

№ п/п	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9
U, кВ	113,2	118,8	215,3	225,9	230,8	230,8	228,8
ΔP, кВт	10,11	1,48	0,48	0,57	4,00	0,21	3,53

Таблица 2. Результаты расчетов в вероятностной постановке

№ п/п	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9
U, кВ	113,8	119,1	215, 6	224,1	230, 4	230,4	227,9
ΔP, кВт	9,98	1,36	0,42	0,56	3,99	0,2	3,41

Таблица 3. Результаты потерь электроэнергии за год и экономическая выгода

№ п/п	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9
Э, кВт·ч	1138,8	1051,2	525,6	87,6	87,6	87,6	1051,2
Руб.	1283,4	1184,7	592,4	98,3	98,3	98,3	1184,7

Предложенная модель позволяет прогнозировать обоснованно запас по потерям. Для рассмотренной схемы снижение потерь электроэнергии составляет 12%. Это приведет к значительному экономическому эффекту и, в конечном счете, к снижению цены единицы продукции, отпущенной потребителю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манусов В.З., Озерных И.Л., Медведков В.В. Модели и методы принятия решений в задачах электроэнергетики / Учебное пособие. – Новосибирский электротехнический институт, Новосибирск, 1987, 65с.

2. Электроэнергетические системы в примерах и иллюстрациях: Учеб. Пособие для вузов / Ю.Н. Астахов, В.А. Веников, Во. В. Ежков и др., под ред. В.А. Веникова. – М.: Энергоатомиздат, 1983. –504 с., ил

ЛОКАЛЬНЫЙ *∂*-ОПЕРАТОР КОМПЛЕКСНЫХ ПОРЯДКОВ ОДНОЙ ВЕЩЕСТВЕННОЙ ПЕРЕМЕННОЙ ДЕЙСТВУЮЩИЙ В ПРОСТРАНСТВАХ МНОГОМЕРНЫХ ФУНКЦИЙ

В.А. Чуриков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, д. 30, 634050

E-mail: vachurikov@list.ru

LOCAL *∂*-OPERATOR COMPLEX ORDER ONE MATERIAL VARIABLE ACTING IN SPACE MULTIVARIATE FUNCTION

V.A. Churikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vachurikov@list.ru

It is entered multivariate local operator fractional integration and fractional differentiation complex order one material variable, which is a generalization d-operator complex order.

В [1] был введён многомерный *∂*-оператор вещественных переменных и вещественных порядков. Здесь рассматривается более общий случай *∂*-оператора вещественных порядков, где порядки интегродифференцирования являются комплексными.

Вводимый *∂*-оператор имеет ряд важных особенностей. Данный оператор относится к локальным оператором, т. е. носит алгебраический характер, в отличие от нелокальных операторов дробного

интегродифференцирования, которые являются интегральными преобразованиями определёнными в рамках классического анализа, поэтому нелокальные операторы не выходят за его пределы. Для ∂-оператора выполняется *принцип простоты*, т. е. он является достаточно простым и действует в пространстве достаточно простых функций. И самое важное, это то, что для ∂-оператора строго выполняется *принцип соответствия*, т. е. в частном случае, для порядка интегродифференцирования равного 1, ∂-оператор переходит в операторы дифференцирования и интегрирования степенных функций по соответствующей переменной в классическом анализе функций нескольких вещественных переменных.

Определение. *Многомерным вещественным локальным оператором дробного интегрирования и дробного дифференцирования* $\partial^{\pm s_i} x_i$, комплексного порядка $s_i = \chi_i + i\gamma_i; \chi_i, \gamma_i \in \square; \chi_i, \gamma_i \geq 0; \chi_i, \gamma_i = \text{const};$ $i \in \{1, 2, ..., h\}; h \geq 1;$ действующий по одной вещественной переменной $x_i; x_i \in Ў$ в пространстве *многомерных степенных функций* $x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_h^{q_h} = \prod_{i=1}^{h} x_i^{q_i}$ с комплексными показателями $q_i = \mu_i + i\nu_i; \mu_i, \nu_i \in \square; \mu_i, \nu_i = \text{const} < \infty$, будем называть *многомерным вещественным ∂-оператором комплексного порядка по одной комплексной переменной* x_i, называется отображение определяемое равенствами

$$
\begin{cases}
\dfrac{\partial^{s_i}}{\partial x_i^{s_i}} : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} \equiv \partial^{-s_i} x_i : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} = \dfrac{\Gamma(q_i+1)}{\Gamma(q_i - s_i + 1)} x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i - s_i} ... x_h^{q_h} + C_{-s_i}(x_i); \\
\quad \neg[(q_i = -1, -2, -3, ...) \vee (q_i - s_i \neq -1, -2, -3, ...)]; \\
\int x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} d^{s_i} x_i \equiv \partial^{s_i} x_i : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} = \dfrac{\Gamma(q_i+1)}{\Gamma(q_i + s_i + 1)} x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i + s_i} ... x_h^{q_h} + C_{s_i}(x_i); \\
\quad \begin{cases} \neg[(q_i = -1, -2, -3, ...) \vee (q_i + s_i \neq -1, -2, -3, ...)]; \\ s_i \neq -q_i; \end{cases} \\
\dfrac{\partial^{s_i}}{\partial x_i^{s_i}} x_i : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} \equiv \partial^{-s_i} x_i : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} = \dfrac{(-1)^{-q_i-1}}{(-q_i-1)!\Gamma(-s_i - q_i + 1)} x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i - s_i} ... x_h^{q_h}; \\
\quad -q_i \in \Gamma; -s_i + q_i \neq -1, -2, -3, ...; \\
\int x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} d^{s_i} x_i \equiv \partial^{s_i} x_i : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} = \dfrac{(-1)^{-q_i-1}}{(-q_i-1)!\Gamma(s_i - q_i + 1)} x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i + s_i} ... x_h^{q_h} + C_{s_i}(x_i); \\
\quad \begin{cases} -q_i \in \Gamma; s_i + q_i \neq -1, -2, -3, ...; \\ s \neq m; \end{cases} \\
\int x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} d^{s_i} x_i \equiv \partial^{s_i} x_i : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_i^{q_i} ... x_h^{q_h} = x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... \ln_{s_i}(x_i) ... x_h^{q_h} + C_{1_i}; \;\; s_i = -q_i; \; s_i > 0; \;\; s_i \neq 0.
\end{cases}
\tag{1}
$$

Знак перед порядком s_i в операторе определяет тип операции. Если стоит знак минус, то это оператор дробного дифференцирования порядка s_i, а если перед порядком стоит знак плюс, то это соответствует оператору дробного интегрирования порядка s_i.

Первое равенство в операторе (1) определяет дробное дифференцирование порядка s_i, Дополнительные условия в этом равенстве исключают случаи дифференцирования, когда значения гамма-функции Γ(…) стоящая в числителе коэффициента оператора, попадают я полюс, т. е. обращаются в бесконечность, а значение гамма-функции в знаменателе в полюс не попадает.

Второе равенство определяет дробное интегрирование порядка $s_i \geq 0$, когда значение гамма-функции в числителе коэффициента не попадает в полюс. Первые дополнительные условия в данном равенстве

исключают случаи интегрирования, когда аргумент гамма-функции, стоящей в числителе коэффициента оператора, попадает в полюс, а аргумент гамма-функции знаменателя в полюс не попадает. Вторые дополнительные условия исключают интегрирование в логарифмических случаях.

Третье и *четвёртое* равенства определяют, соответственно, дифференцирование и интегрирование «в полюсах», когда показатели степени степенных функций имеют отрицательные целочисленные значения. Заметим, что для случаев попадания в полюс значений гамма-функций стоящих в знаменателе коэффициентов оператора, специальных дополнительных условий интегродифференцирования нет.

Пятое равенство определяет интегрирование в логарифмических случаях, которое определяется как $s_i = -q_i; s_i > 0; s_i \neq 0$.

Рассмотрим частные случаи возможных порядков интегродифференцирования.

Когда порядок $s_i = \chi_i = \gamma_i = 0$, то это соответствует *единичному оператору*, который действует по переменной x_i и переводит функции самих в себя, что можно записать $\P^{0_i} x_i = \mathbf{1}_i$.

Когда порядок интегродифференцирования вещественный, $s_i = \mathrm{Re}(s_i) = \chi_i > 0$, то если в равенствах (1) перед показателем порядка оператора s_i, стоит знак минус, то это будет соответствовать *оператору дробного дифференцирования вещественного порядка* χ_i, а если значение порядка оператора со знаком плюс, то это будет соответствовать *оператору дробного интегрирования вещественного порядка* χ_i.

Когда порядок интегродифференцирования мнимый, $s_i = i\,\mathrm{Im}(s_i) = i\gamma_i; \gamma_i > 0$, и если в равенствах оператора (1) перед показателем порядка оператора s_i, стоит знак минус, то это будет *оператор дробного дифференцирования мнимого порядка* γ_i, а если значение мнимого порядка со знаком плюс, то это будет *оператор дробного интегрирования мнимого порядка* γ_i.

Если порядок интегродифференцирования комплексный, $s_i = \chi_i + i\gamma_i; \chi_i, \gamma_i > 0$, а знак у порядка отрицательный, то это будет *дробное дифференцирование комплексного порядка*, а если знак положительный, то *дробное интегрирование комплексного порядка*.

Если знаки у вещественной и мнимой части порядка интегродифференцирования различаются, т. е. $s_i = -\chi_i + i\gamma_i$, или $s_i = \chi_i - i\gamma_i$, то такие порядки являются *смешанными комплексными порядками*. В этом случае нельзя говорить только о дифференцировании, или только об интегрировании. Если в операторе у смешанного порядка перед вещественной частью стоит знак минус, то формально будем говорить, что это *оператор смешанного дифференцирования комплексного порядка* s_i, а если знак плюс, то это *оператор смешанного интегрирования комплексного порядка* s_i. Тогда *оператор смешанного дифференцирования* (*интегрирования*) *комплексного порядка* $\pm s_i$ будет соответствовать *оператору смешанного интегрирования* (*дифференцирования*) *комплексного порядка* $\mp s_i$.

Функция $\ln_{s_i}(x_i)$ - логарифм порядка s_i по переменной x_i, который является функцией обратной для функции $\exp_{s_i}(x_i)$, которая названа *главной экспонентой порядка* s_i по переменной x_i и для этих функций выполняются равенства.

Для логарифмов и экспонент справедливы равенства: $\exp_{s_i}(\ln_{s_i}(x_i)) = \ln_{s_i}(\exp_{s_i}(x_i)) = x_i$

$C_{-s_i}(x_i)$ - *полиномы дифференцирования* порядка s_i по переменной x_i, а $C_{s_i}(x_i)$ - *полиномы интегрирования* порядка s_i по переменной x_i. Полиномы интегрирования являются обобщениями констант интегрирования классического анализа, а полиномы дифференцирования аналогами полиномов интегрирования для операции дробного дифференцирования.

Если такой оператор действует в пространстве одномерных степенных функций, то он совпадает с *d*-оператором комплексных порядков вещественной переменной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуриков В.А. Многомерный локальный оператор дробного интегрирования и дробного дифференцирования вещественных порядков вещественных переменных // Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых учёных: Перспективы развития фундаментальных наук. Россия, Томск, НИ ТПУ, 23 – 26 апреля 2013 г. (X International Conference “Prospects of fundamental sciences development”. Russia, Tomsk, April 23 – 26, 2013). – Томск: Изд-во ТПУ, – 2013, – С. 638–640.

МНОГОМЕРНЫЙ ∂-ОПЕРАТОР ИНТЕГРОДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ПОРЯДКОВ НЕСКОЛЬКИХ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

В.А. Чуриков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, д. 30, 634050

E-mail: vachurikov@list.ru

MULTIVARIATE ∂-OPERATOR INTEGRODIFFERENTIATION COMPLEX ORDER SEVERAL MATERIAL VARIABLE

V.A. Churikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vachurikov@list.ru

It is entered multivariate local operator fractional integration and fractional differentiation complex order material variable.

Для развития многомерного анализа необходим *многомерный оператор дробного интегродифференцирования*, которые действуют, на любое возможное число переменных многомерных степенных функций, а не на одну переменную, как в случае *локального ∂-оператор комплексных порядков одной вещественной переменной действующий в пространствах многомерных функций*.

Определение. Композицию (произведение) конечного количества *локальных ∂-операторов комплексных порядков одной вещественной переменной*, каждый из которых действует по одной вещественной переменной из переменных $x_1, x_2, ..., x_h$, будем называть *многомерным ∂-оператором интегродифференцирования нескольких вещественных переменных* $x_1, x_2, ..., x_h$ *комплексных порядков* $s_1, s_2, ..., s_h; s_i \in \square; s_i = \text{const}; \infty > |s_i| \geq 0$

$$\partial^{\pm s_1,\pm s_2,\ldots,\pm s_h}(x_1,x_2,\ldots,x_h)\equiv\prod_{i=1}^{h}\partial^{\pm s_i}x\ \equiv\partial^{\pm s_1}x_1:\partial^{\pm s_2}x_2:\partial^{\pm s_3}x_3:\ldots\partial^{\pm s_{h-1}}x_{h-1}:\partial^{\pm s_h}x_h.$$

Здесь введено обозначение многомерного локального оператора дробного интегродифференцирования:

$$\partial^{\pm s_1,\pm s_2,\ \ldots,\pm s_h}(x_1,x_2,\ldots,x_h).$$

Через h-мерные операторы можно выразить операторы любой размерности l, для которой $1\le l\le h$.

Определение. Композицию конечного числа частных локальных ∂-операторов дробного дифференцирования и дробного интегрирования по вещественным переменным $x_1,x_2,\ldots,x_l$ будем называть *l-мерным локальным оператором дробного интегродифференцирования* порядков $s_1,s_2,\ldots,s_l;h\ge l\ge 1;s_i\in\square;s_i=\text{const};\infty>|s_i|>0.$

Можно ввести l-мерный оператор ($l\le h$) как произведение l одномерных операторов или как h-мерный оператор, у которого l порядков отличны от нуля, а остальные равны нулю

$$\partial^{-s_i}x_i=\partial^{\pm 0_1,\pm 0_2,\ldots,\pm s_i,\ldots,\pm 0_h}(x_1,x_2,\ldots,x_h)=\partial^{\pm 0_1}x_1:\partial^{\pm 0_2}x_2:\ldots\partial^{\pm s_i}x_3:\ldots\partial^{\pm 0_{h-1}}x_{h-1}:\partial^{\pm 0_h}x_h.$$

В частности, можно ввести одномерный оператор, который можно выразить через h-мерный оператор. В этом случае все порядки интегродифференцирования h-мерного оператора будут равны нулю, кроме i-го

$$\partial^{-s_i}x_i=\partial^{\pm 0_1,\pm 0_2,\ldots,\pm s_i,\ldots,\pm 0_h}(x_1,x_2,\ldots,x_h)=\partial^{\pm 0_1}x_1:\partial^{\pm 0_2}x_2:\ldots\partial^{\pm s_i}x_3:\ldots\partial^{\pm 0_{h-1}}x_{h-1}:\partial^{\pm 0_h}x_h.$$

Частными случаями многомерных операторов являются многомерные операторы дифференцирования и операторы интегрирования многомерной функции $f(x_1,x_2,\ldots,x_h)$.

Определение. Композицию конечного количества одномерных ∂-операторов дробного дифференцирования по вещественным переменным $x_1,x_2,\ldots,x_h$, будем называть *многомерным локальным оператором дробного дифференцирования* порядков $s_1,s_2,\ldots,s_h$

$$\partial^{-s_1,-s_2,\ldots,-s_h}(x_1,x_2,\ldots,x_h)\equiv\prod_{i=1}^{h}\partial^{-s_i}x=\partial^{-s_1}x_1:\partial^{-s_2}x_2:\partial^{-s_3}x_3:\ldots\partial^{-s_{h-1}}x_{h-1}:\partial^{-s_h}x_h.$$

Определение. Композицию конечного количества частных одномерных ∂-операторов дробного интегрирования по вещественным переменным $x_1,x_2,\ldots,x_h$, будем называть *многомерным локальным оператором дробного интегрирования* порядков $s_1,s_2,\ldots,s_h$.

$$\partial^{s_1,s_2,\ldots,s_h}(x_1,x_2,\ldots,x_h)\equiv\partial^{s_1}x_1:\partial^{s_2}x_2:\partial^{s_3}x_3:\ldots\partial^{s_{h-1}}x_{h-1}:\partial^{s_h}x_h\equiv$$
$$\equiv\prod_{i=1}^{h}\partial^{s_i}x\equiv\frac{\partial^{s_1}}{\partial x_1^{s_1}}\frac{\partial^{s_2}}{\partial x_2^{s_2}}\ldots\frac{\partial^{s_i}}{\partial x_i^{s_i}}\ldots\frac{\partial^{s_{h-1}}}{\partial x_{h-1}^{s_{h-1}}}\frac{\partial^{s_h}}{\partial x_h^{s_h}}.$$

При многомерном дробном дифференцировании функции $f(x_1,x_2,\ldots,x_h)$ порядков $s_1,s_2,\ldots,s_h$, по переменным $x_1,x_2,\ldots,x_h$ действуем на неё повторными частными производными соответствующих дробных порядков по соответствующим переменным

$$\partial^{-s_1,-s_2,\ldots,-s_h}(x_1,x_2,\ldots,x_h):f(x_1,x_2,\ldots,x_h)\equiv\partial^{-s_1}x_1:\partial^{-s_2}x_2:\partial^{-s_3}x_3:\ldots\partial^{-s_{h-1}}x_{h-1}:\partial^{-s_h}x_h:f(x_1,x_2,\ldots,x_h)\equiv$$
$$\equiv\prod_{i=1}^{h}\partial^{-s_i}x:f(x_1,x_2,\ldots,x_h)=f^{(s_1,s_2,\ldots,s_h)}(x_1,x_2,\ldots,x_h)+C_{-s_1,-s_2,\ldots,-s_h}(x_1,x_2,\ldots,x_h).$$

Здесь $f^{(s_1,s_2,\ldots,s_h)}(x_1,x_2,\ldots,x_h)$ - *многомерная дробная производная* порядков $s_1,s_2,\ldots,s_h$ по переменным

$x_1, x_2, ..., x_h$; $C_{-s_1,-s_2,...,-s_h}(x_1, x_2, ..., x_h)$ - *многомерные полиномы дифференцирования*.

Многомерный локальный оператор дробного интегрирования по переменным $x_1, x_2, ..., x_h$ порядков $s_1, s_2, ..., s_h$ действующий на многомерную функцию $f(x_1, x_2, ..., x_h)$, можно представлять с помощью более привычных обозначений

$$\partial^{s_1, s_2, ..., s_h}(x_1, x_2, ..., x_h): f(x_1, x_2, ..., x_h) \equiv \underbrace{\int\int...\int}_{h} f(x_1, x_2, ..., x_h) \underbrace{d^{s_1}x_1 d^{s_2}x_2 d^{s_3}x_3 ... d^{s_{h-1}}x_{h-1} d^{s_h}x_h}_{h} =$$
$$= F^{(s_1, s_2, ..., s_h)}(x_1, x_2, ..., x_h) + C_{s_1, s_2, ..., s_h}(x_1, x_2, ..., x_h).$$

Здесь $F^{(s_1, s_2, ..., s_h)}(x_1, x_2, ..., x_h)$ - *многомерная базовая первообразная* функции $f(x_1, x_2, ..., x_h)$ по переменным $x_1, x_2, ..., x_h$ дробных порядков $s_1, s_2, ..., s_h$; $C_{s_1, s_2, ..., s_h}(x_1, x_2, ..., x_h)$ - *многомерный полином интегрирования* переменных $x_1, x_2, ..., x_h$ дробных порядков $s_1, s_2, ..., s_h$.

Интегропроизводные комплексных порядков $s_1, s_2, ..., s_h$ по переменным $x_1, x_2, ..., x_h$ будем определять как дифференцирование по одним переменным и интегрирование по другим переменным

$$\partial^{\pm s_1, \pm s_2, ..., \pm s_h}(x_1, x_2, ..., x_h): f(x_1, x_2, ..., x_h) \equiv$$
$$\equiv \prod_{i=1}^{h} \partial^{-s_i} x \equiv \partial^{\pm s_1} x_1 : \partial^{\pm s_2} x_2 : \partial^{\pm s_3} x_3 : ... \partial^{\pm s_{h-1}} x_{h-1} : \partial^{\pm s_h} x_h : f(x_1, x_2, ..., x_h) =$$
$$= f^{(\pm s_1, \pm s_2, ..., \pm s_h)}(x_1, x_2, ..., x_h) + C_{\pm s_1, \pm s_2, ..., \pm s_h}(x_1, x_2, ..., x_h) =$$
$$= F^{(\mp s_1, \mp s_2, ..., \mp s_h)}(x_1, x_2, ..., x_h) + C_{\pm s_1, \pm s_2, ..., \pm s_h}(x_1, x_2, ..., x_h).$$

Здесь $\partial^{\pm s_1, \pm s_2, ..., \pm s_h}(x_1, x_2, ..., x_h)$ - *многомерный оператор смешанного интегродифференцирования* порядков $s_1, s_2, ..., s_h$ по переменным $x_1, x_2, ..., x_h$, в котором, если перед порядком стоит знак «+», то по соответствующей переменной производится интегрирование, а если знак «-», то по соответствующей переменной производится дифференцирование; $f^{(\pm s_1, \pm s_2, ..., \pm s_h)}(x_1, x_2, ..., x_h) \equiv F^{(\mp s_1, \mp s_2, ..., \mp s_h)}(x_1, x_2, ..., x_h)$ - *многомерная базовая интегропроизводная* функции $f(x_1, x_2, ..., x_h)$ по переменным $x_1, x_2, ..., x_h$ дробных порядков $s_1, s_2, ..., s_h$, в которых если перед порядками стоит знак «+», то по соответствующей переменной данная функция является первообразной, а если знак «-», то по соответствующей переменной данная функция является производной; $C_{\pm s_1, \pm s_2, ..., \pm s_h}(x_1, x_2, ..., x_h)$ - *многомерный полином интегрирородифференцирования* по переменным $x_1, x_2, ..., x_h$ дробных порядков $s_1, s_2, ..., s_h$. Здесь аналогично, если перед порядком стоит знак «-», то по соответствующей переменной полином будет полиномом дифференцирования, а если знак «+», то полиномом интегрирования.

Для введённого оператора справедливо утверждение.

Теорема. *Многомерный локальный оператор дробного дифференцирования* при действии на многомерную степенную функцию, инвариантен относительно перестановки в нём частных локальных ∂-операторов дробного дифференцирования по разным переменным, с точностью до сложения с полиномами интегродифференцирования.

Из данной теоремы следует, что любая последовательность ∂-операторов интегродифференцирования

действующих по одной переменной

$$\partial^{\pm s_1, \pm s_2, ..., \pm s_h}(x_1, x_2, ..., x_h) : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_h^{q_h} = \prod_{i=1}^{h} \partial^{-s_i} x : x_1^{q_1} x_2^{q_2} ... x_h^{q_h},$$

будет приводить к одному результату в приближении нулевых полиномов интегродифференцирования.

Многомерный ∂-оператор интегродифференцирования комплексных порядков нескольких вещественных переменных является основным для развития *многомерного локального ∂-анализа* постоянных комплексных порядков, вещественных переменных, который обобщает одномерный локальный *d*-анализ [1]. Многомерный локальный ∂-анализ может найти применение для описания многомерных гомогенных фракталов у которых размерности по разным координатам постоянны и в общем случае отличны друг от дуга, а также физико-химических и иных процессов проходящих в таких фракталах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуриков В.А. 1. Дополнительные главы анализа. Дробное интегрирование и дробное дифференцирование на основе *d*-оператора: учебное пособие . – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, – 2010. – 118 с.

СЕМЕЙСТВО ФРАНКА АССОЦИАТИВНЫХ СЛУЧАЙНЫХ МНОЖЕСТВ СОБЫТИЙ

Л.Ю. Шангареева
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.В. Семенова
Сибирский Федеральный Университет, Институт математики и фундаментальной информатики
Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041
E-mail: mizkuzy@yandex.ru

FRANK FAMILY OF ASSOCIATIVE RANDOM EVENT SETS

L.Yu. Shangareeva
Scientific Supervisor: Docent, PhD D.V. Semenova
Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny str., 79, 660041
E-mail: mizkuzy@yandex.ru

In this work the Frank's family of associative eventological distributions of random sets of events are entered on the basis of known parametrical family of triangular norms. It is developed two theorems. In the first theorem formula is obtained and it determines associative random Frank's set with E-distribution of the II genre. In the second theorem it is determined N-ary covariations.

Многие из статистических систем природы и общества можно определить как случайное множество событий, образующих своеобразную структуру статистических взаимосвязей случайных событий друг с другом. Случайное множество событий — это случайный элемент со значениями из множества всех подмножеств конечного множества выделенных событий. Основная идея современной теории случайных множеств состоит в том, что структура статистических взаимозависимостей подмножеств конечного

множества полностью определяется распределением случайного множества, заданного на множестве всех его подмножеств. Таким образом, изучение структур статистических взаимосвязей случайных событий означает, в итоге, изучение вероятностных распределений соответствующих случайных множеств событий.

Рассмотрим всеобщее вероятностное пространство (Ω, F, P). Пусть $X \subset F$ - конечное множество событий, выбранное из алгебры F этого пространства. Рассмотрим случайное множество событий $K(\Omega, B)$, заданное под $|X|$. Вероятностное распределение *случайного множества событий* K можно представить несколькими эквивалентными распределениями вероятностей, порождённых этим множеством событий [1]:

- эвентологическое распределение (Э-распределение) I-го рода – набор из $2^{|X|}$ вероятностей вида $\{p(X), X \subseteq X\}$, где $p(X) = P\left(\bigcap_{x \in X} x \cap \bigcap_{x \in X} \bar{x}\right)$;
- Э-распределение II-го рода – набор из $2^{|X|}$ вероятностей вида $\{p_X, X \subseteq X\}$, где $p_X = P\left(\bigcap_{x \in X} x\right)$.

В работе [1] был предложен удобный инструмент анализа структур эвентологической зависимости – ковариация. Для множества событий $X \subseteq X$ $|X|$-арная ковариация определяется по формуле:

$$Kov_X = P\left(\bigcap_{x \in X} x\right) - \prod_{x \in X} P(x), X \subseteq X.$$

Ковариация Kov_X обращается в нуль, когда события из X независимы; больше нуля, когда события из множества X статистически притягиваются; и меньше нуля, когда когда события из множества X статистически отталкиваются [1].

В работе [2] было введено определение ассоциативного случайного множества событий и его Э-распределения.

Определение 1. *Ассоциативным случайным множеством событий* K *под конечным множеством избранных событий* X *с Э-распределением II-го рода* $\{p_X, X \subseteq X\}$, *где для всех* $X \subseteq X, |X| > 1$ *вероятности пересечения множеств событий* p_X *определяются рекурентным соотношением при известных вероятностях событий* $p_x = P(x), x \in X$ *и известной ассоциативной функции*

$$AD: [0,1]^2 \to [0,1]$$
$$p_{xy} = P(x \cap y) = AD(p_x, p_y),$$
$$p_{xyz} = P(x \cap y \cap z) = AD(p_{xy}, p_z) = AD(AD(p_x, p_y), p_z),$$
$$p_X = P\left(\bigcap_{x \in X} x\right) = AD(p_{X \setminus y}, p_y), y \in X,$$

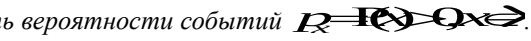
при условии, что соответствующее Э-распределение I-го рода будет легитимным.

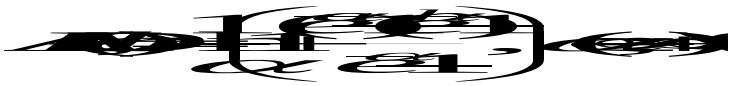
В теории множеств случайных событий под ассоциативной функцией мы понимаем непрерывную t-норму [5, 7], удовлетворяющей условию Липшица, или, что эквивалентно, ассоциативную, коммутативную копулу [6, 7]. Э-распределения, определяемые функциями AED будем называть *ассоциативными Э-распределениями* [2, 3, 4]. Таким образом, ассоциативное случайное множество

событий полностью определяется своим ассоциативным Э-распределением.

Особенность подхода описания вероятностных распределений множества случайных событий [1] с помощью аппарата ассоциативных функций [5, 6, 7] заключается в том, что для определения вероятностного распределения случайного множества событий достаточно знать всего $|X|$ вероятностей событий и вид ассоциативной функции, тогда как в общем случае вероятностное распределение случайного множества событий определяется $2^{|X|}$ параметрами. Заметим еще раз, что в теории множеств случайных событий [1] под ассоциативной функцией понимается непрерывная *t*-норма, удовлетворяющая условию Липшица [5, 7], или, что эквивалентно, ассоциативную, коммутативную копулу [6, 7]. В [5] доказаны теоремы о том, что случайные множества событий с основными структурами зависимостей событий [1] (вложенная, независимая, Фреше-граничная) являются ассоциативными случайными множествами событий. В [3, 4] введено параметрическое семейство Али-Михаэля-Хака случайных множеств событий на основе соответствующей треугольной нормы.

В данной работе введено параметрическое семейство Франка случайных множеств событий на основе соответствующей треугольной нормы. Доказаны следующие теоремы.

Теорема 1. *Пусть вероятности событий*  . *Тогда ассоциативная функция*



определяет ассоциативное случайное множество Франка с Э-распределением II рода:



Доказательство теоремы проводится индукцией по мощности множества $|X|$.

Теорема 2. *Для ассоциативного случайного множества Франка, все арные ковариации*  *имеют вид*



Знак ковариации определяется знаком параметра 

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asina S., Frank M., Schveizer B. Associative functions Triangular Norms and Copulas. - World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006. – 238c.

2. Klement E.P., Mesiar R., Pap E. Triangular norms. – Boston: Kluwer Academic Pub., 2000. – 220c.

3. Семёнова Д.В., Кочанова Ю.С. Примеры семейств ассоциативных случайных множеств // Труды XII международной конференции ФАМЭБ'2013 конференции. – Красноярск, 2013. – С. 291–296.

4. D. Semenova, L. Shangareeva Associative Ali-Mikhail-Haq's random set // Материалы республиканской научно-практической конференции "Статистика и её применения 2013". Под ред. профессора А.А.Абдушукурова. – Ташкент, НУУз, 2013. – С. 88–94

5. Семёнова Д.В., Кочанова Ю.С. Эвентологические распределения случайных множеств событий на

основе ассоциативных функций // Труды XII международной конференции ФАМЭБ'2013 конференции. – Красноярск, 2013. – С. 286–290.

6. Roger B. Nelsen An Introduction to Copulas (Second Edition). - New York: Springer Scince + Business Media, Inc., 2006. – 276 с.

7. Воробьёв О.Ю. Эвентология. – Красноярск: Сибирский Федеральный Университет, 2007. – 435 с.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ ТОРГОВЫХ СТРАТЕГИЙ

С.Г. Щербицкий

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент М.Е. Семёнов

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: sherbickii.serge@mail.ru

STATISTICAL EVALUATION OF TRADING STRATEGIES

S.G. Sherbicky

Scientific Supervisor: PhD, Associate prof. M.E. Semenov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: sherbickii.serge@mail.ru

In investigation a statistical evaluation of the five trading strategies were carry out. Profit, open and close drawdowns for each of them were defined. Backtesting and optimization of parameters the 'Stoch RSI"trading strategy helped to increase profits and trade efficiency.

Введение. Статистическое оценивание торговых стратегий предполагает поиск оптимального поведения кривой капитала (график изменения депозита) с учетом возможных убытков. Без статистически надежных исследований с учетом риска невозможно выбрать лучшую (единственную) среди конкурирующих стратегий, а также оценить, насколько результаты работы стратегии в будущем будут соответствовать историческим [1]. При тестировании торговой стратегии необходимо рассматривать множество параметров (эффективность торговых сигналов, текущие и зафиксированные убытки, количество прибыльных и убыточных сделок, волатильность рынка и т.д.), которые могут оказать влияние на принятие решения.

Торговая стратегия – сочетание алгоритмов, которое позволяет принимать решения об открытии и закрытии позиции и сопровождении сделки. Для создания механической (автоматизированной) торговой стратегии (ТС) можно использовать различные подходы. В наших исследованиях мы будем использовать компьютерные индикаторы, среди которых отметим *скользящую среднюю* (moving average, *MA*) и *индекс относительной силы* тренда (relative strength index, *RSI*). *MA* представляет собой усложненный тип линий сопротивления или поддержки. С помощью *RSI* определяют силу тренда и вероятность его смены.

На основании взаимного расположения МА и графика цены можно сформулировать простейшую ТС: если линия *MA* находится ниже ценового графика, то ценовой тренд является растущим, а если выше, то тренд – падающий. При пересечении графика цены со *MA* ценовой тренд меняет направление. В моменты пересечения графиков *MA* и цены поступает сигнал на открытие (закрытие) позиции.

Длиной позицией (L) будем называть покупку базового актива в предположении роста цены в будущем, короткой позицией (S) – продажа актива в предположении падения цены в будущем.

При проведении тестирования и оптимизации торговых стратегий необходимо уделять особое внимание эффективности торговых сигналов стратегии и управлению рисками. Эффективность сигналов определяется на основании эффективности входа и выхода в каждую отдельно взятую позицию. *Эффективность сигнала на вход* в позицию определим как $E_i^{entry} = \left(p_i^{\max} - p_i^{entry} \right) / \left(p_i^{\max} - p_i^{\min} \right)$, $i = 1, 2, \ldots, n$, где p_i^{entry} – цена входа в позицию, $p_i^{\max}$ ($p_i^{\min}$) – максимальная (минимальная) цена, которая наблюдалась во время удержания позиции, n – общее количество сигналов, *эффективность сигнала на выход* из позиции определим как $E_i^{exit} = 1 + \left(p_i^{exit} - p_i^{\max} \right) / \left(p_i^{\max} - p_i^{\min} \right)$, $i = 1, 2, \ldots, n$, где p_i^{exit} – цена выхода в позицию, итоговую *эффективность сигнала по отдельно взятой сделке* определим $E_i = \left(p_i^{exit} - p_i^{entry} \right) / \left(p_i^{\max} - p_i^{\min} \right)$, $i = 1, 2, \ldots, n$, тогда *эффективность торговых сигналов стратегии* в целом будем определять как среднее значение среди эффективности сигналов всех сделок $E_S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} E_i$. Для оценки риска торговой стратегии вычислим текущие и зафиксированные убытки стратегии и определим максимальные среди них [2]. Под *текущими убытками стратегии* будем понимать уменьшение денежного баланса за счет убыточных позиций, открытых на данный момент времени. В момент закрытия убыточных позиций текущие убытки становятся *зафиксированными*.

Вычислительный эксперимент и обсуждение результатов. Для тестирования выбраны пять встроенных в программу Metastock стратегий (табл. 1). Параметры ТС по умолчанию: размер исходного депозита 10 000 руб., накладные расходы 0,0448% от оборота (комиссии брокера 0,0413%, биржи 0,0035%) [3, 4], при поступлении сигнала позиция открывается (закрывается) на 100 лот по рыночной цене в следующий, после поступления сигнала, момент времени; открытая позиция не сокращается и не расширяется, маржинальное плечо и эффект проскальзывания не учитываются. Базовый актив – акции обыкновенные ОАО «Сбербанк» (SBER); дневные цены закрытия (close) с 12.03.2013 по 06.03.2014.

В табл. 1, 2 использованы следующие обозначения: L+ (L–) – количество прибыльных (убыточных) длинных позиций, S+ (S–) – количество прибыльных (убыточных) коротких позиций, *ODD* – максимальные текущие убытки стратегии в процентах от депозита на момент открытия позиции, *CDD* – максимальные зафиксированные убытки стратегии в процентах от депозита в момент закрытия позиции.

Стратегия *Equis Moving* имеет встроенные параметры оптимизации (окно усреднения для короткой и длинной скользящей средней соответственно), остальные стратегии по умолчанию не имеют таких параметров. Для сравнения приведены результаты консервативной инвестиционной стратегии *Buy and Hold*. Данная стратегия предполагает покупку базового актива по рыночной цене в первый день (12.03.2013) и его продажу по рыночной цене в последний день (06.03.2014).

Стратегия *Equis Moving* показала на исторических данных максимальную прибыль, равную 30,17% годовых и эффективность E_S = 56,4%, при значениях оптимизационных параметров 10 и 12. Встроенная стратегия *PS Stoch RSI* показала доходность 26,14% годовых и эффективность E_S = 46,5%. В ходе

моделирования на исторических данных обнаружено, что максимальные текущие (ODD, %) и зафиксированные (CDD, %) убытки стратегии *PS Stoch RSI* значительно меньше, чем у стратегии *Equis Moving*. Результаты, полученные при моделировании с использованием других стратегий (номера 3-5 в табл. 1), оказались значительно хуже. Было принято решение расширить возможности встроенной стратегии *PS Stoch RSI* с целью проведения оптимизации трех параметров: уровень линии перекупленности, уровень линии перепроданности и окно вычислений. В результате оптимизации параметров стратегии *mPS Stoch RSI* получены следующие оптимальные (в смысле доходности) значения параметров 30, 75 и 10 соответственно. При этих значениях параметров эффективность сигналов стратегии *mPS Stoch RSI* составила E_S = 62,41%, что позволило уменьшить текущие и зафиксированные убытки и, как следствие, прибыль возросла на 17,1% годовых по сравнению со встроенной стратегией (табл. 2). С использованием полученных оптимальных значений модифицированной стратегии *mPS Stoch RSI* было проведено моделирование на котировках обыкновенных акций ОАО «Газпром» (GAZP). На основании полученных результатов – стратегия *mPS Stoch RSI* показала отрицательный результат для GAZP (табл. 2) можно сделать вывод, что для каждого актива необходимо проводить оптимизацию параметров стратегии индивидуально.

Таблица 1. Результаты тестирования встроенных торговых стратегий

	Торговая стратегия	Прибыль/ убыток, %	Всего сделок	L+	S+	L–	S–	*ODD*, %	*CDD*, %	E_S, %
1	Equis Moving	30,17	18	8	7	2	1	–14,48	–12,77	56,40
2	PS Stoch RSI	26,14	12	3	6	2	1	–6,69	–2,35	46,50
3	PS Projection Oscillator 1	18,86	34	0	15	0	19	–6,12	–3,35	–0,68
4	PS Exponential Moving Average	5,38	54	3	19	11	21	–5,60	–2,54	–18,98
5	PS MESA Sine Wave	0,65	63	3	24	4	32	–6,24	–4,00	–13,34
6	Buy and Hold	–27,31	2	0	0	1	0	-96,12	-42,64	-99,51

Таблица 2. Тестирование модифицированной стратегии mPS Stoch RSI(30, 75,10)

Базовый актив	Прибыль/ убыток, %	Всего сделок	L+	S+	L–	S–	*ODD*, %	*CDD*, %	E_S, %
SBER	43,25	14	6	6	2	0	–3,74	–1,72	62,41
GAZP	–13,78	9	0	3	0	6	–20,74	–18,13	–7,88

Выводы. Результаты тестирования предоставляют статистические данные, на основании которых выбрана стратегия, проведена ее оптимизация. Вместе с тем, стоит отметить, что количество торговых сигналов в период с 12.03.2013 по 06.03.2014 недостаточно для статистически значимых выводов. Проведение тестирования на выборке большего объема позволит получить статистически достоверные результаты и оценить вероятность наступления убыточных и прибыльных сделок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pardo R. The Evaluation and Optimization of Trading Strategies. J. Wiley & Sons, 2008. – 431p.

2. Burghardt G., Duncan R., Liu L. "Understanding Drawdowns" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.intelligenthedgefundinvesting.com/pubs/rb-bdl.pdf. – 15.02.14.

3. Базовый тариф на фондовом рынке [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.onlinebroker.ru/services/stock/tariffs/. – 15.03.14.

4. Тарифы участия в торгах Московской биржи [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.micex.ru/markets/stock/participation/rates. – 15.03.14.

СПЕЦИФИКА ПРОГРАММНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ КОГНИТИВНЫХ СРЕДСТВ В ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ И ОБУЧАЮЩИХ СИСТЕМАХ

А.В. Ямшанов, Н.М. Кривдюк
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.Е. Янковская
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: yav@keva.tusur.ru

SPECIFICITY OF PROGRAM REALIZATION OF COGNITIVE TOOLS IN INTELLIGENT SYSTEMS FOR DIAGNOSTIC AND EDUCATION

A.V. Yamshanov, N.M. Krivdyuk
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.E. Yankovskaya
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: yav@keva.tusur.ru

Specificity of program realization of cognitive graphics tools in intelligent systems for diagnostic and education is described. One of cognitive graphics tools - 3-simplex which is invariant to problem areas- is given. Limitations of current realization and methods to correct them are considered.

Целесообразность применения когнитивных средств в интеллектуальных системах (ИС) диагностики объектов, явлений, процессов для различных проблемных и междисциплинарных областей, например, в медицине; образовании; геологии; проектировании; радиоэлектроники; социологии; психологии; психиатрии; экобиомедицине; экогеологии весьма очевидна. Однако, разработка когнитивных средств для каждой проблемной области чрезвычайно трудоёмка и затратна. В связи с этим был разработан ряд когнитивных средств, инвариантных к проблемным областям [1-5].

Специфика программной реализации этих когнитивных средств заключается в том, что их реализация для конкретной ИС не ориентирована на конкретную проблемную или междисциплинарную область, а реализуется в инструментальном интеллектуальном средстве (ИИС) ИМСЛОГ [6] в виде отдельных модулей (плагинов) для визуализации информационных структур и различного рода закономерностей: константные (принимающие одно и то же значение для всех образов), устойчивые (константные внутри образа, но не являющиеся константными), неинформативные (не различающие ни одной пары объектов из разных образов), альтернативные (в смысле включения в диагностический тест (ДТ)), зависимые (в смысле включения подмножеств различимых пар объектов), несущественные (не входящие ни в один безызбыточные безусловные ДТ (ББДТ)), обязательные (входящие во все ББДТ), псевдообязательные (не являющиеся обязательными, но входящие во все ББДТ, участвующие в принятии решений) признаки, сигнальные признаки первого рода (признаки, указывающие на переход из одного образа в другой), а также все минимальные и все (либо часть при большом признаковом пространстве) безызбыточные

различающие подмножества признаков, минимальные подмножества сигнальных признаков первого рода (минимальное подмножества признаков, указывающие на переход из одного образа в другой), являющиеся, по сути, минимальными ДТ и ББДТ; а также для визуализация принятия и обоснования принимаемых решений на основе 2-симплекса и 3-симплекса.

Рамки доклада не позволяют описать целиком реализацию и ее специфику для всех когнитивных от исследуемого объекта до образов (классов) и отношений между этими расстояниями [1]. средств. Наиболее значимым и востребованным является когнитивное средство, основанное на 3-симплексе и используемое как для принятия и обоснования решений в различных проблемных областях, а также в обучающе-тестирующих системах. Грани 3-симплекса (тетраэдра) сопоставляются образам (классам), а круги разных радиусов – объектам обучающей выборки и исследуемым объектам. Следует отметить, что визуализация принятия и обоснования решений на основе 3-симплекса позволяет наблюдать исследуемый объект и объекты обучающей выборки одновременно. При этом сохраняется свойство суммы расстояний

Прототип модуля визуализации 3-симплекса реализован с использованием языка C#.

Исходной информацией для визуализации исследуемого объекта и объектов обучающей выборки является текст, представленный на языке описания для 2- и 3-симплексов, который определяет содержание и внешний вид изображения. Далее исходную информацию будем называть описанием 3-симплекса, но этот язык описания подходит также и для 2-симплекса. Описание 3-симплекса отображается файлом на диске или областью в оперативной памяти. Язык описания 3-симплекса представляет собой специально разработанный декларативный язык для простого встраивания модуля визуализации в другие интеллектуальные системы и комплексы. Этот язык позиционируется как простой язык кодогенерации, но при этом достаточно мощный и наглядный для возможности создания и редактирования 3-симплексов пользователем.

Часть параметров визуализации 3-симплекса, такие как угол обзора или определение некоторых переменных, могут задаваться после считывания и разбора описания 3-симплекса. Результатом работы модуля является растровое изображение, отрисованное с применением интерфейса GDI+.

Для тестирования модуля визуализации было создано приложение, написанное с применением интерфейса Windows Forms, и которое визуализирует 3-симплекс. Приложение осуществляет мониторинг изменения входного файла данных и, при их изменении описания, автоматически обновляет изображение на экране. Задание угла обзора 3-симплекса осуществляется в интерактивном режиме с помощью мыши, способом похожим на drag'n'drop. На рис. 1 представлен 3-симплекс, приведён фрагмент его описания.

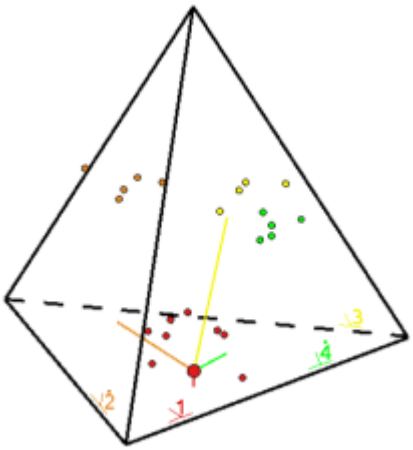


Рис. 1. Визуализация 3-симплекса

```
! Определяем внешний вид
SetMode 3d ! установить режим отображение в виде 3-симплекса
SetSize 200 ! установить размер для n-симплекса
SetWidth 3 ! установить ширину границ в 3 пикселя
DrawSimplex ! добавить n-симплекс с заданными параметрами
! в список примитивов (СП)
! Определяем изучаемый объект
SetWidth 12 ! установить размер для изучаемого объекта
SetColor #f00 ! установить цвет для изучаемого объекта
```

```
DrawPoint 60 10 30 60 ! добавить объект с координатами 60 10 30 60 в СП
! Определяем обучающую выборку
SetWidth 6 ! установить размер для обучающей выборки
SetColor #f44 ! установить цвет для обучающей выборки
DrawPoint 4 14 40 35 ! добавить объект с координатами 4 14 40 35 в СП
DrawPoint 2 16 21 65 ! добавить объект с координатами 2 16 21 65 в СП
```

Алгоритм построении изображения 3-симплекса включает в себя следующие шаги [6]:

– синтаксический анализ описания 3-симплекса, наполнение внутреннего списка примитивов;

– преобразование коэффициентов a_i ($i \in \{1, 2, 3, 4\}$) условной степени близости визуализируемого объекта к i-му образу в коэффициент h_i ($i \in \{1, 2, 3, 4\}$), представляющего собой относительное расстояние от объекта до граней 3-симплекса для каждого элемента из списка примитивов;

– преобразование коэффициентов h_i ($i \in \{1, 2, 3, 4\}$) в координаты x, y, z декартового пространства;

– преобразование координат в декартовом пространстве с применением матриц 3D преобразований;

– отрисовка 3-симплекса на растровом изображении.

Алгоритм перевода коэффициентов h_i ($i \in \{1, 2, 3\}$) в декартово пространство изложенный ниже подходит как для 3-симлекса, так и для 2-симплекса. Приведем пример перевода коэффициентов h_i ($i \in \{1, 2, 3\}$) в декартово пространство для 2-симплекса, изображенного на рисунке 2. Искомая точка лежит на пересечении 3-х отрезков l_1, l_2, l_3. Эти отрезки параллельны, соответственно, сторонам 1, 2, 3 2-симплекса и находятся от них на расстоянии h_1, h_2, h_3 соответственно. Поскольку коэффициенты h_i обладают свойством сохранения суммы расстояний от исследуемого объекта до образов (классов), то любой из отрезков всегда будет проходить через точку пересечения двух других отрезков, и задача сводится к нахождению координат точки, в которой пересекаются два любых отрезка. Найдем координаты пересечения отрезкой l_1 и l_2 путем сложения векторов v_1 и v_2. Длина векторов v_1 и v_2 вычисляется по формуле $v_i = h_i / \sin(\pi/3)$. Угол a_1 между вектором v_1 и осью x равен $\pi / 3$, а угол a_2 между вектором v_2 и осью x равен 0. При этом декартовы координаты искомой точки вычисляются по формулам:

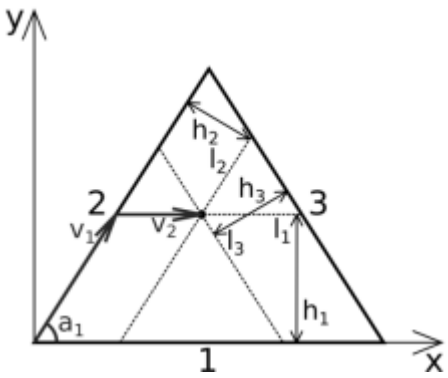


Рис. 2. Демонстрация перевода коэффициентов h_i в декартовы координаты для 2-симплекса

$$x = \frac{h_1 \cdot \cos(\pi/3) + h_2 \cdot \cos(0)}{\sin(\pi/3)} = \frac{h_1 \cdot \cos(\pi/3) + h_2}{\sin(\pi/3)}$$

$$y = \frac{h_1 \cdot \sin(\pi/3) + h_2 \cdot \sin(0)}{\sin(\pi/3)} = h_1$$

Используя этот же алгоритм, выводятся формулы для перевода коэффициентов h_i 3-симплекса в декартово пространство координат x, y, z.

Отрисовка 3-симплекса осуществляется с применением z-буфера. Невидимые ребра 3-симплекса отображаются пунктирной линией. Невидимым ребром считается ребро, расположенное между двумя невидимыми гранями. Грань считается невидимой, если перпендикуляр к плоскости имеет положительную z-координату (грань направлена от нас). Перпендикуляр к плоскости получается путём векторного умножения двух последовательно заданных рёбер грани.

Во время тестирования модуля выявлены ряд проблем текущей реализации:

– способ отрисовки с помощью z-буфера не может отображать полупрозрачные грани 3-симплекса;
– получаемое растровое изображение не содержит необходимой информации об объектах расположенных на нем, что ограничивает свободу в реализации интерактивных свойств модуля;
– отсутствует экспорт в векторный формат, более подходящий для такого типа изображений;
– отсутствует возможность оптимизации отрисовки, например, объединения наслаивающихся точек;
– отсутствует визуализация границ кластеров, образуемых объектами обучающей выборки.

Для решения этих проблем предлагается отказаться от использования растеризации и использования z-буфера в сторону разрабатываемого нами алгоритма группировки и сортировки примитивов по оси z с возможным разбиением примитивы на более мелкие примитивы, например, для корректного отображения отрезков, пересекающих полупрозрачную грань. Предлагаемый алгоритм позволит реализовать следующие весьма полезные свойства: предобработку и оптимизацию данных, расчет границ кластеров и другое; получение изображения в векторном виде; расчёт дополнительной информации для определения ближайшего объекта в любой точке или определения оптимального положения дополнительных надписей и легенд; рисование полупрозрачных граней.

Таким образом, нами выявлена специфика программной реализации когнитивных средств, инвариантных к проблемным областям, которая позволит значительно сократить временные и трудовые затраты на их разработку, и существенно усовершенствовать человеко-машинный интерфейс. Поскольку область обучения является наиболее широко распространенной и значимой, то наибольший экономический эффект будет достигнут именно в этой области, а именно в создании и применении обучающее-тестирующих систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 13-07-00373а, №14-07-00673 и № 13-07-98037р_сибирь-а) и гранта РГНФ (проект № 13-06-00709).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янковская А.Е. Логические тесты и средства когнитивной графики – Издательский Дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011– 87 с.
2. Yankovskaya A., Krivdyuk N. Cognitive Graphics Tool Based on 3-Simplex for Decision-Making and Substantiation of Decisions in Intelligent System // Proceedings of the IASTED International Conference Technology for Education and Learning (TEL 2013) – P. 463–469.
3. Yankovskaya A.E., Fuks I.L. Dementyev Y.N. Mixed Diagnoctic Tests in Construction Technology of the Training and Testing Systems // IJEIT – V. 3. – 2013. – P. 169–174.
4. Yankovskaya A.E., Yamshanov A.V., Krivdyuk N.M. Application of Cognitive Graphics Tools in Intelligent Systems // IJEIT – V. 3. – Issue 7, January 2014 – P. 58–65.
5. Янковская А.Е., Ямшанов А.В., Кривдюк Н.М. Средства когнитивной графики в интеллектуальных обучающе-тестирующих системах //Открытые семантические технологии проектирования интеллектуальных систем (OSTIS-2014): материалы IV междунар. науч.-техн. конф.– Минск, 2014 – С. 303–308.
6. Yankovskaya A. E., Gedike A. I., Ametov R. V., Bleikher A. M. IMSLOG-2002 Software Tool for Supporting Information Technologies of Test Pattern Recognition // Pattern Recognition and Image Analysis, 2003. – V. 13. – № 4. – P. 650–657.

СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИЯ:

- **строительство и архитектура,**
- **электротехника,**
- **геоинженерия,**
- **механика,**
- **информационные технологии**
- **Конкурс архитектурных проектов**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, РАБОТАЮЩИХ НА ИЗГИБ С КРУЧЕНИЕМ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И КРАТКОВРЕМЕННОМ ДИНАМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

С.А. Арзамасцев, А.Ю. Кудрявцев
Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.В. Родевич
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: jenero@sibmail.com

RESEACH OF REINFORCED ELEMENTS SUBJECTED BEND AND TORSION UNDER STATIC AND DYNAMIC LOADING

S.A. Arzamastsev, A.Yu. Kudryavtsev
Scientific Supervisor: Associate Professor., Ph.D. V.V. Rodevich
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: jenero@sibmail.com

The information presented in this paper are of testing technique of reinforced elements subjected bend and torsion. The paper then covers a variety of aspects that may be of concern in performing dynamic analyses and in the modeling of structures.

Каркасное домостроение в нашей стране зарекомендовало себя как самодостаточное направление строительной отросли, обладающее значительным количеством преимуществ. Это индустриальность, экономичность, снижение объема монолитных работ, возможность возведения в зимний период времени с резко отрицательными температурами и, разумеется, свобода планировочных решений.

Наряду с достоинствами каркасных зданий существуют сложные вопросы проектирования ответственных конструкций. К таким конструкциям относятся и несущие ригели перекрытия каркасных зданий, проектированию которых должно уделяться особое внимание. Данные конструкции могут работать не только на изгиб, но и в случае одностороннего загружения воспринимают крутящий момент. Известны работы, направленные на исследование железобетонных конструкций, подвергнутых сложному напряженно-деформируемому состоянию, обусловленному совместным воздействием крутящего и изгибающего моментов при статическом воздействии. Однако, сегодня вопрос динамического расчета конструкций актуален как никогда, и связано это с развитием строительства в сейсмоопасных районах.

Для исследования работы железобетонных элементов, работающих на изгиб с кручением, разработана программа экспериментальных исследований, предусматривающая испытание четырех серий образцов, по три образца в серии. Первая и вторая серии образцов испытаны на действие статической нагрузки, при этом отношение крутящего момента к изгибающему принято k_m=0,4 и k_m=0,8 соответственно. Третья и четвертая серии испытаны на действие кратковременной динамической нагрузки с отношением моментов k_m=0,4 и k_m=0,8 соответственно. Данные отношения выбраны при анализе проведенных ранее исследований [1-3].

Конструкция образцов для всех четырех серий выбрана одинаковой, и представляет собой железобетонный элемент прямоугольного сечения с размерами 200 х 100 мм и длиной 2030 мм см. рис. 1. Продольное армирование выполнено из 2 стержней диаметром 14 мм арматуры класса А500С в нижней

зоне и 2 стержней диаметром 8 мм арматуры класса А500С в верхней зоне. Поперечная арматура выполнена в виде замкнутых хомутов из арматуры диаметром 6 мм класса А200. Тело конструкции выполнено из тяжелого бетона класса по прочности В25 на сжатие. Образцы запроектированы с запасом по нормальному и наклонному сечениям с коэффициентом запаса 2 и 6,2 соответственно. Изготовление образцов выполнено на производственной площадке ООО «ЗКПД ТДСК» с точным воспроизведением всех обязательных технологических процессов, связанных с изготовлением железобетонных конструкций.

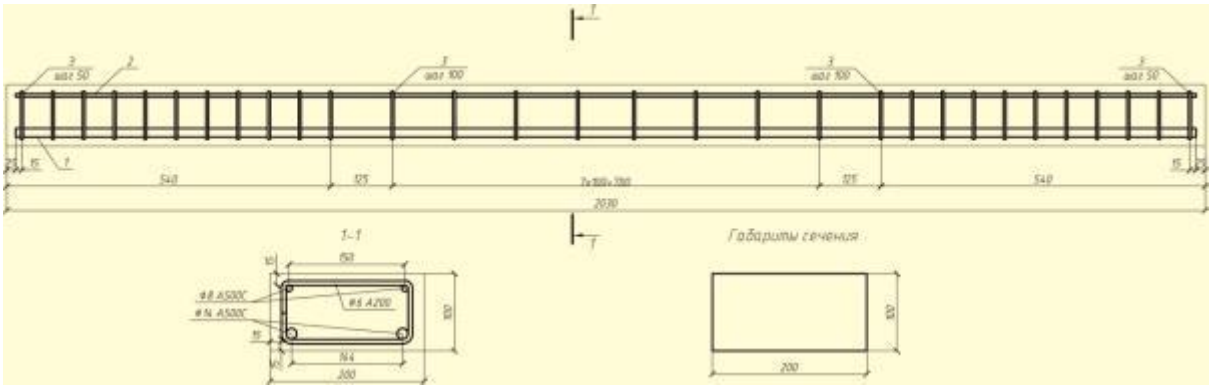


Рис. 1. Конструкция опытного образца

Проектирование образцов осуществлялось в соответствии с нормативными требованиями СП 63.13330.2012 «Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения», согласно которому максимальный крутящий момент, воспринимаемый сечением, зависит от величины изгибающего момента, вызванного этой нагрузкой:

$$T \le T_0 \sqrt{1-\left(\frac{M}{M_{ult}}\right)^2},$$

тогда определение расчетной разрушающей нагрузки происходит методом последовательного вычисления обоих параметров и сравнения с расчетной величиной.

Таблица 1. Определение разрушающей расчетной нагрузки

Нагрузка, Р (кН)	Изгибающий момент, М (кН·м)	Крутящий момент, Т (кН·м)	$T_0 \sqrt{1-\left(\frac{M}{M_{ult}}\right)^2}$, (кН·м)
9,72	5,832	2,43	2,459460439
9,74	5,844	2,435	2,454320396
9,76	5,856	2,44	2,449158967
9,78	5,868	2,445	2,443976016

Расчетная схема опытного образца представляет собой однопролетную шарнирно опертую балку с расчетным пролетом 1,8 м. Нагружение балки осуществляется через систему траверс, балок и тяжей, обеспечивающую приложение нагрузки с заданным эксцентриситетом для создания крутящего момента. Общий вид экспериментального стенда на статическое воздействие представлен на рис. 2. При испытании образцов производились измерения деформаций на боковых поверхностях бетона, а также на продольных и поперечных стержнях арматуры. Для измерения деформаций арматуры использованы тензометрические датчики марки КФ 5П1-20-100-Б-12 с базой 20 мм в количестве 12 штук, примененные в соответствии с известным устройством [4]. Измерение деформаций на

поверхности бетона производилось при помощи тензометрических датчиков марки PL-60-11 с базой 60 мм в количестве 6 шт. Также при испытаниях измерялись углы закручивания конструкции в двух сечениях при помощи двух пар прогибомеров. Экспериментальный образец был установлен на тензометрические опоры, что позволило определить опорные реакции в конструкции на всех этапах нагружения.



Рис. 2. Общий вид испытательного стенда на статическое воздействие

Полученные результаты экспериментальных исследований позволят определить напряженно-деформированное состояние железобетонных элементов, работающих на изгиб с кручением, при статическом и кратковременном динамическом загружении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коуэн Г.Д. Кручение в обычном и предварительно напряженном железобетоне. – М., 1972. – 104 с.

2. Меркулов Д.С. Прочность и деформативность составных железобетонных конструкций при изгибе с кручением: Дис… канд. техн. наук. – Курск, 2009. – 160 с.

3. Сафонов А.Г. Расчет прочности железобетонных конструкций при кручении с изгибом: Дис… канд. техн. наук. – Орел, 2009. – 166 с.

4. Пат. 76117 РФ. МПК8 G01B 7/016. Тензометрическое устройство для измерения деформаций арматуры железобетонных конструкций / В.С. Плевков, Г.И Однокопылов, Д.Ю. Саркисов, О.Ю. Тигай, Г.М. Исмаилов. Заявлено 07.04.2008; Опубл. 10.09.2008, Бюл. № 25. – 4 с.

СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОЙ КОНСТРУКТИВНОЙ ФОРМЫ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ ПРОМЫШЛЕННОГО ЗДАНИЯ

А.В. Барышников
Научный руководитель: профессор, к.т.н. И.В. Харламов
Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова,
Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, 656038
E-mail: Gepard.a@mail.ru

COMPARISON AND CHOICE OF THE RATIONAL STRUCTURAL FORM OF METAL INDUSTRIAL BUILDING

A.V. Baryshnikov
Scientific Supervisor: Prof., Cand. of Sc. I.V. Kharlamov
Altai State Technical University of I.I.Polzunov, Russia, Barnaul, Lenin str., 46, 656038
E-mail: Gepard.a@mail.ru

In this report we calculation and choice of a rational structural form of metal industrial building using software system PCMS.

С 1970-1980 гг. встала необходимость создания типовых решений строительных конструкций [2]. Однако с внедрением типовых серий снизилось качество архитектурно-эстетических решений, как правило, не учитывалась приведенная стоимость.

Постепенно стало уделяться большее внимание эффективности металлоконструкций. Решающими среди технико-экономических показателей являются минимальная масса и минимальная стоимость. Снижение массы возможно за счет изменения конструктивного решения, или увеличения прочности стали. Однако одно только снижение массы конструкции в большинстве случаев еще не является достаточным для применения более прочной стали. Другое непременное условие – получение экономического эффекта. Экономический эффект чаще всего рассматривается проектировщиками только на момент строительства, а период эксплуатации упускаются, что обусловлено сложностью и большой трудоемкостью расчетов. Это может привести к большим затратам, и оказаться решающим фактором при выборе рациональной конструктивной формы.

Анализ затрат на строительство и содержание зданий и сооружений необходимо проводить с учетом ремонтных и восстановительных работ, а так же с учетом антикоррозионной защиты и, при необходимости, огнезащиты.

В качестве инструмента для определения рациональной конструктивной формы металлоконструкций с учетом эксплуатационных затрат, разрабатывается универсальный программный продукт, в котором учитываются все факторы, влияющие на стоимость металлоконструкций. Решающими среди них являются: металлоемкость, форма сечений, материал, концентрация материала, тип и параметры защитного покрытия, и другие. На данный момент создана первая версия программного продукта и на него получен сертификат [3]. Программный комплекс позволяет оценить расходы на металлоконструкции на самых ранних стадиях проектирования.

Произведем сравнение и выбор рационального конструктивного решения блока одноэтажного промышленного здания размером 24 м на 12 м, воспользовавшись разрабатываемым программным продуктом. Сравнивать будем здания не целиком, а конструктивные блок-секции.

Для сравнительного анализа рассмотрим 5 возможных вариантов конструктивного решения. Вариант 1 (рис. 1, вар. 1) представляет собой блок-секцию, состоящую из 6-и двуветвевых колонн из швеллеров, 3-х ферм с шагом 6 м, с покрытием из профилированного листа, укладываемого на прогоны. Фермы были взяты из круглых труб типовой серии 1.460.3-17.

Вариант 2 (рис. 1, вар. 2) отличается от вар. 1 отсутствием прогонов, и профлистом СКН157х800х1.5, уложенным непосредственно на фермы. В этом варианте фермы из круглых труб будут труднореализуемыми, поэтому они были заменены на фермы из прямоугольных гнуто-сварных профилей пролетом 24м.

Вариант 3 (рис. 1, вар. 3) представляет собой блок-секцию тех же размеров, что и первые два варианта, однако шаг колонн взят 12 м. Для реализации этого варианта используются подстропильные фермы и стойки фахверка для крепления стеновых панелей. Покрытие имеет беспрогонную систему, где профлист, как и в предыдущем варианте укладывается на фермы из прямоугольных труб.

В вар. 4 (рис. 1) блок-секция имеет так же шаг колонн 6 м, но без использования подстропильных ферм, что приведет к увеличению сечения элементов ферм из-за большей нагрузки на них. Покрытие выполнено по прогонной системе с использованием профлиста Н60х845х0.6 и прогонов из двутавра 35ДБ1.

В вар. 5 (рис. 1) шаг колонн – 12 м, но с использованием подстропильных ферм, обеспечивающих шаг ферм 4 м. Это позволит понизить расчетную нагрузку на фермы, и уменьшить сечение элементов ферм. Покрытие имеет беспрогонную систему, т.к. профлист укладывается непосредственно на фермы, расположенные с шагом 4 м.

Условия эксплуатации были взяты одинаковые для всех вариантов. Среда эксплуатации в закрытых помещениях со слабой степенью агрессивности и влажностью воздуха 65%.

Произведем анализ не только эффективности самих решений блок-секций, но и подберем наиболее эффективный способ защиты от коррозии. При этом необходимо рассчитать все возможные варианты и сравнить их между собой, а для этого необходимо учесть все статьи затрат на создание и эксплуатацию этих конструкций. Для расчета необходимо задать конструктивные параметры блок-секций в расчетную программу PCMS. Для этого вводятся стержневые, плоские элементы, а так же области примыкания элементов друг к другу (рис. 2). Все данные заносятся автоматизировано с чертежей, выполненных средствами AutoCAD.

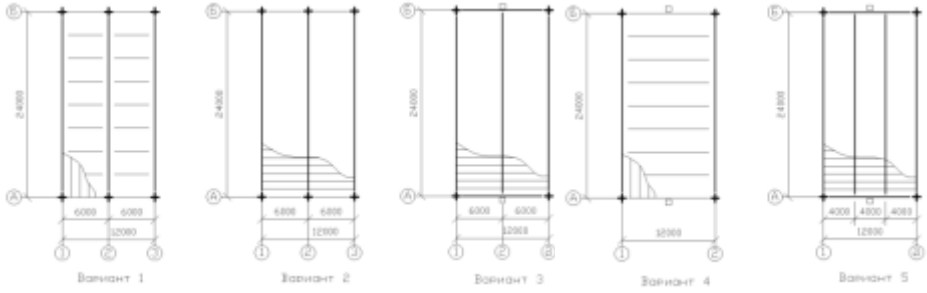


Рис. 1. Рассматриваемые варианты блок-секций здания

Расчетный срок эксплуатации здания примем 100 лет. Антикоррозионная защита предлагается трех видов: лакокрасочная (на основе полимеризационных смол с обработкой поверхности травлением), металлизация (холодное цинкование) и комбинированная (цинкование и лакокрасочное покрытие).

Все элементы конструкций разбиваются по группам. Защитное покрытие элементов каждой из групп будет восстанавливаться с разным промежутком времени, который определяется как минимальное время долговечности покрытия из всех элементов группы. Такой вариант восстановления позволяет избежать преждевременных затрат на еще «рабочие» защитные поверхности, но он более трудоемок и в расчетах, и

в организации работ, которые таким образом проводятся более часто. Если разбивку не использовать, то расходы на восстановление защитного покрытия будут значительно выше. Поэтому вариант с единовременным восстановлением всех элементов конструкций мы рассматривать не будем.

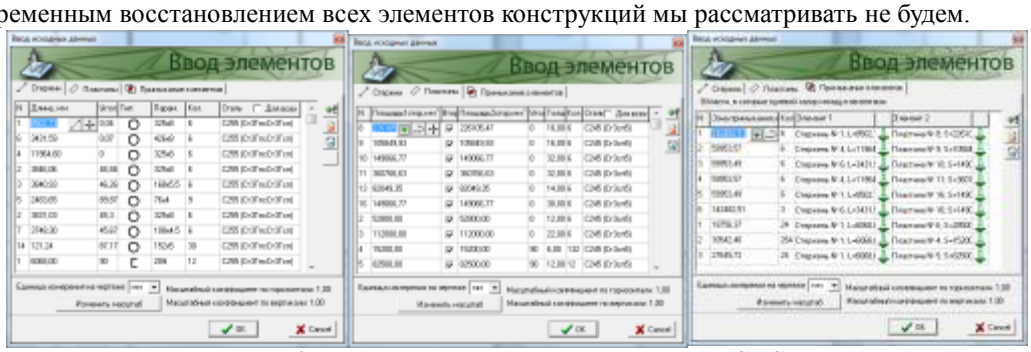


Рис. 2. Ввод исходных данных программу PCMS

Кроме конструктивных параметров и параметров защиты, задаем в программу экономические параметры, в виде сметы на каркас здания. Методика определения затрат и издержек, необходимых для расчета затрат, взята из работы В.И. Агаджанова [1] .

Таблица 1. Результаты расчета затрат вариантов блок-секций со сроком эксплуатации 100 лет

№	Вариант блок-секции и тип антикоррозионного покрытия	Стоимость до начала эксплуатации, млн. руб.			Сметная стоимость через 100 лет, млн. руб.		
		Лакокр. покр.	Металлиз. покр.	Комб. покр.	Лакокр. покр.	Металлиз. покр.	Комб. покр.
1	Вариант 1	1,30	1,32	1,35	5,56	6,08	5,21
2	Вариант 2	1,43	1,45	1,45	6,35	5,60	4,81
3	Вариант 3	1,66	1,69	1,71	7,11	6,36	5,66
4	Вариант 4	1,42	1,44	1,46	5,73	6,22	5,34
5	Вариант 5	1,76	1,79	1,82	7,65	6,92	6,18

Полученные результаты расчета (табл. 1) показали, что экономичным вариантом на момент строительства будет вар. 1 с лакокрасочным покрытием, но спустя 100 лет эксплуатации наиболее экономичным окажется вар. 2 с комбинированным защитным покрытием, и экономический эффект по сравнению с наименее выгодным вар. 5 с лакокрасочным покрытием составит 2,84 млн. руб.

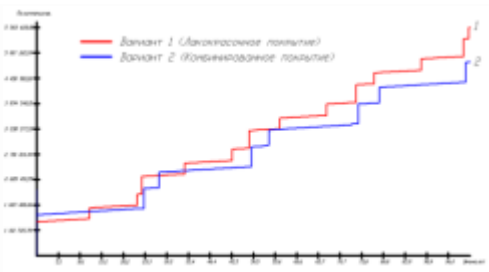


Рис. 3. Результаты сравнения вариантов

Сравнивая экономичный вариант на момент строительства (вар. 1 с лакокрасочным покрытием) и выгодный вариант спустя 100 лет эксплуатации (вар. 2 с комбинированным защитным покрытием), видно, что вар. 2 станет экономически эффективным уже спустя 12 лет эксплуатации (рис. 3).

Учитывая, трудоемкость ручной работы, многие проектировщики пренебрегают необходимостью поиска рациональной конструктивной формы металлоконструкций с учетом эксплуатационных затрат. А это в свою очередь влечет за собой увеличение затрат. Разрабатываемая методика позволяет избежать этих нежелательных результатов, а разрабатываемый программный продукт – быстро дает рекомендации проектировщику при выборе рациональной конструктивной формы конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаджанов В.И. Экономика повышения долговечности и коррозионной стойкости строительных конструкций. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1988. – 144 с.

2. Мельников Н.П. Металлические конструкции: Современное состояние и перспективы развития. – М.: Стройиздат, 1983. – 543 с., ил.

3. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2011618978 «Приведенная стоимость металлоконструкций (Present cost of metal structures)».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ШИРОКИХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ БАЛОК

Э.А. Бахышов

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.Г. Уткин

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: udg70@mail.ru

EXPERIMENTAL RESEARCHES OF LAYERED WIDE FERRO-CONCRETE BEAMS

E.A. Bahishov

Scientific Superviser: Docent, Can.Tech.Sc. D.G. Utkin

Tomsk state university of architecture and building, 634003, Russia, Tomsk, a square. Solyanaya, 2

E-mail: udg70@mail.ru

In this article the program and results of experimental researches of wide layered ferro-concrete beams on a static and dynamic bend is submitted. Substantive provisions by calculation of durability of such elements are resulted at static and short-term dynamic loads.

Практическое применение эффективных способов усиления и восстановления железобетонных конструкций с применением сталефибробетона позволяет снизить материалоемкость и повысить надежность и живучесть усиливаемых конструкций реконструируемых зданий и сооружений.

Из имеющихся литературных источников известно, что фибробетон обладает повышенными прочностными и деформативными характеристиками, как при статическом, так и при кратковременном динамическом нагружениях [1, 2]. Повышение трещиностойкости при усилении железобетонных конструкций достигается применением зонного армирования из стальной фибры в растянутой зоне элемента, а повышение прочности изгибаемых и сжато-изогнутых элементов - применением зонного фибрового армирования в сжатой зоне железобетонного элемента.

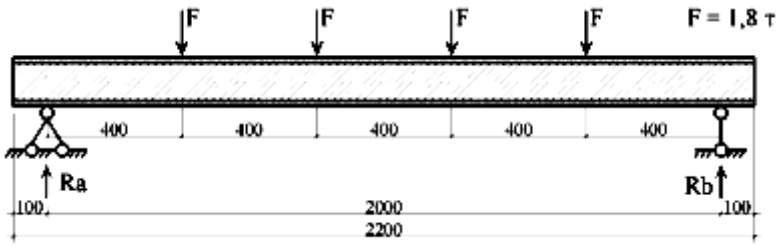
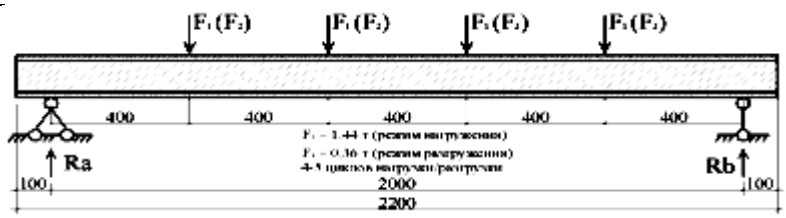
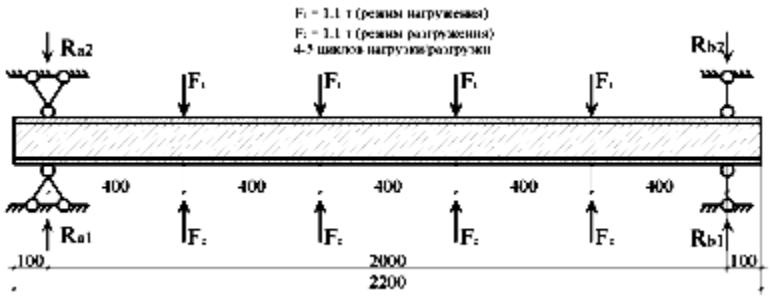
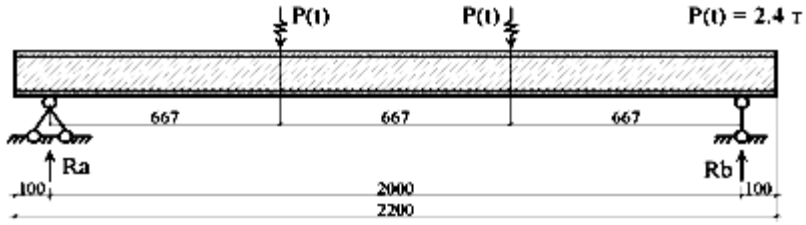
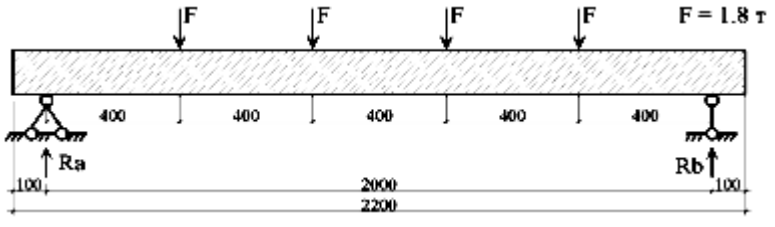
Наиболее приближенным к деформативным параметрам бетона видом дисперсного армирования является базальтовое и углеродное фиброволокно, обладающее высокой устойчивостью к проявлениям агрессивной среды, экологичностью, огнеупорностью, высоким сроком эксплуатации.

Однако, до сих пор, прочностные и эксплуатационные характеристики фибробетона из углеродной фибры остаются малоизученными, в литературных источниках встречается множество противоречивой информации, не отлажена технология введения базальтового и углеродного волокна в бетон: рекомендуемые производителем технологии производства такого фибробетона имеют существенные различия с технологиями, используемыми в работах отечественных и зарубежных исследователей. На

сегодняшний день в России не существует утвержденных нормативных и руководящих документов по созданию и расчету изделий и конструкций из фибробетона с углеродной фиброй.

В данной работе исследуются прочность, деформативность и трещиностойкость изгибаемых слоистых железобетонных балок, армированных слоями из фибробетона с углеродным фиброволокном с разрушением по нормальному сечению при статическом, циклическом и кратковременном динамическом нагружениях. Программа экспериментальных исследований представлена в табл. 1. Поперечное сечение балок с обозначением применяемого армирования показано на рис. 1.

Таблица 1. Программа экспериментальных исследований изгибаемых слоистых фиброжелезобетонных балок

№	Описание нагружения	Схема нагружения	Количество образцов
1	Однократное статическое нагружение до разрушения		1
2	Циклическое при нагрузке 0,8, при разгрузке – 0,2 от разрушающих значений		1
3	Знакопеременное при уровнях амплитуд – 0,6/0,6 от разрушающих значений при количестве циклов – не менее 3-х		1
4	Кратковременное динамическое нагружение		1
5	Однократное статическое нагружение до разрушения контрольного образца из железобетона		1

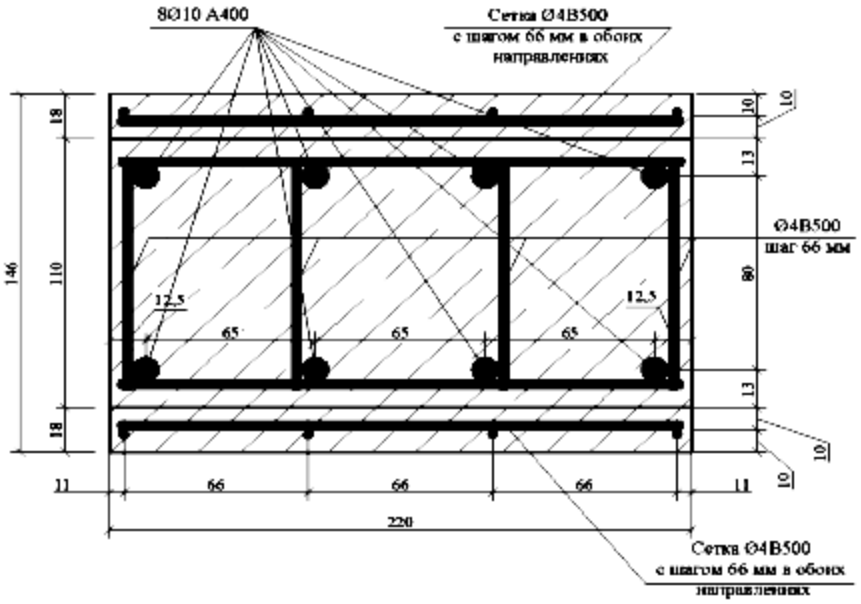


Рис. 1. Поперечное сечение широких слоистых балок и применяемое армирование

Процент фибрового армирования для балок составлял 0,5 % от массы вяжущего. Класс бетона экспериментальных образцов равен B20…B25. Испытание производилось через 28 суток твердения бетона балок в естественных условиях. Для фиксации всех контрольных параметров, при испытании балок использовался комплекс контрольно – измерительных приборов и датчиков: силоизмеритель для фиксации величины нагрузки, датчики перемещений для измерения прогибов в пяти равноудаленных друг от друга точек балки, тензорезисторы и тензометры для измерения деформаций бетона, фибробетона и продольной рабочей арматуры в процессе нагружения.

Проведенные экспериментальные исследования слоистых широких железобетонных балок с послойным армированием из углеродной фибры при статическом, циклическом и кратковременном динамическом нагружении позволили получить новые опытные данные, характеризующие процесс сопротивления фиброжелезобетонных конструкций: изменение деформаций бетона, арматуры и фибробетона в сечении, перемещения, ускорения (при динамическом нагружении), характер изменения статической и динамической нагрузки и опорных реакций на различных стадиях статического и динамического деформирования конструкции. Установлено, что применение послойного армирования широких балок из углеродного фибробетона повышает несущую способность и уменьшает прогибы по сравнению с аналогичной железобетонной балкой без применения слоев из фибробетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонтьев М.П. Экспериментальные исследования прочности, жесткости и трещиностойкости изгибаемых и внецентренно – сжатых железобетонных элементов с зонным сталефибробетонным армированием / М.П. Леонтьев // Известия вузов. Строительство и архитектура. – № 7. – 2002. – С. 146–152.

2. Уткин Д.Г. Совершенствование метода расчета прочности сжато-изогнутых железобетонных элементов с зонным армированием из стальной фибры при кратковременном динамическом нагружении / Д.Г. Уткин // Автореферат дис. канд. тех. наук. – Томск, 2009. – 24 с.

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТАЛОСТНАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТАЛИ 30ХГСН2А ПОДВЕРГНУТАЯ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ ИОНАМИ Zr^+

О. А. Богданов[1], И.В. Власов[1,2], В. В. Нейфельд[2]
Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.В. Панин[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634021
E-mail: magfer@mail.ru

STRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND FATIGUE LIFE STEEL 30KHGSN2A SUBJECTED TO ION-BEAM TREATMENT Zr^+ IONS

O.A. Bogdanov, I.V. Vlasov, V.V. Naidfeld
Scientific Supervisor: S.V. Panin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS, 634021, Tomsk, Russia
E-mail: magfer@mail.ru

The structure of modified surface layer of the high-strength 30CrMnSiNi2 steel was investigated by optical, scanning electron and transmission electron microscopy as well as X-ray diffraction methods. The tests on static and cyclic tension were performed for 30CrMnSiNi2 steel specimens in as supplied state and after subsurface layer modification by Zr+ ion beam treatment. Differences of the specimen deformation behavior and changes of their mechanical properties are analyzed. The reason for fatigue life increase of the samples after the treatment is discussed.

Введение. Высокопрочные стали являются высокотехнологичными металлургическим изделиями, повышенные физико-механические свойства которых достигаются как за счет высокой степени легирования, так и многоступенчатых термических обработок. Этот тип сталей не имеет проблем обеспечения прочности, однако важной особенностью стали в высокопрочном состоянии является повышенная склонность к хрупкому и квазихрупкому разрушению. Данный недостаток одновременно с низкой пластичностью и ограниченным количеством эффективных механизмов релаксации напряжений, приводит к низкому значению усталостной долговечности [1, 2].

С учетом указанных физических закономерностей перспективным направлением повышения усталостной долговечности высокопрочных сталей является модификация поверхностного слоя, прежде всего, с позиции снижения его твердости (возможно, пластификации), что при сохранении прочностных свойств материала сердцевины должно позволить сохранить прочность и несущую способность конструкционного материала, и, одновременно, существенно снизить пагубное влияние концентраторов напряжений на его поверхности.

Целью представленной работы является изучение влияния ионно-лучевой обработки на структуру, механические свойства и усталостную долговечность 30ХГСН2А.

Материал и методика исследования. Плоские образцы в форме прямоугольных пластин были

вырезаны из прутка стали 30ХГСН2А методом электроискровой резки. Размер образцов для усталостных испытаний составлял 65×8×1 мм. В качестве концентратора напряжений в образцах изготавливали отверстие диаметром 2 мм. Образцы подвергали закалке и последующему отпуску, согласно стандартному режиму, описанному в [2]. После этого образцы были разделены на 3 партии. Первую группу составляли образцы без обработки, вторую - образцы после ионно-лучевой модификации, в то время как в третью группу входили образцы, нагретые (высокий отпуск) в атмосфере аргона до 700°С на время, соответствующее времени обработки ионным пучком. Режим ионно-лучевой обработки образцов подробно описан в работах [3, 4]. Образцы испытывали в режиме многоцикловой усталости с коэффициентом ассиметрии цикла *Ra*=0.1, при максимальном уровне нагрузке 270 МПа.

Структурные исследования модифицированного поверхностного слоя. Проведённый рентгеноспектральный микроанализ подтвердил присутствие Zr на глубине не более 6 мкм. Методом скользящего рентгеновского пучка, в облученном образце выявлено наличие фаз интерметаллидных соединений, таких как: Zr_3Fe, $FeZr_2$, а так же ZrC.

С помощью 2 % раствора азотной кислоты был проведен металлографический анализ структуры образцов всех трёх типов. Для необработанного образца характерна мартенситная структура (рис 2,а), сформированная в процессе стандартной для этой стали термической обработки. В приповерхностном слое образца после обработки ионным пучком выявляется зёренная структура со средним размером структурных элементов порядка 2-5 мкм. У образца после нагрева до 700°С наблюдается структура сорбита, которая обычно формируется при нагреве выше 650°С с постепенным охлаждение. Также был сделан поперечный шлиф образца после обработки. В поверхностном слое глубиной до 35±4 мкм формируются ферритные зёрна.

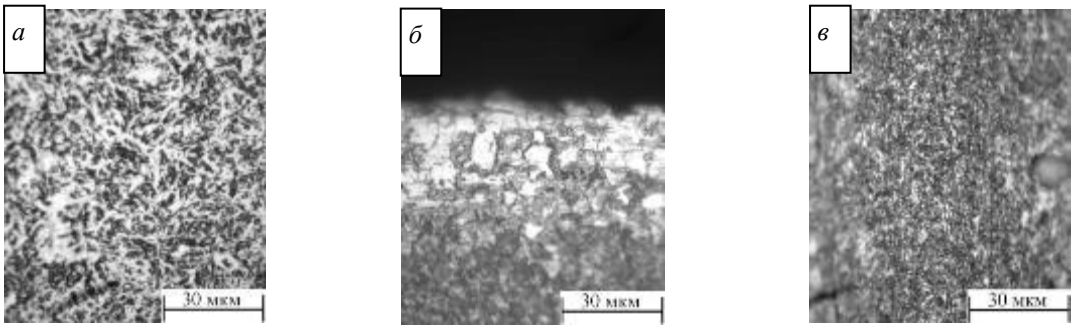


Рис. 2. а) оптические фотографии поверхности образца без обработки; б) после модифицирования поверхности (поперечный шлиф, слева направо от поверхности в глубь образца); в) после отпуска при 700°С;

Микротвёрдость стали 30ХГСН2А измерена на ПМТ-3 с использованием веса 100 г.. Микротвёрдость достигает максимума на глубине 150-180 мкм, после чего снижается и остаётся постоянной (5 ГПа). Предположительно углерод при ионно-лучевом воздействии на поверхность и образовании ферритных зёрен мог быть вытеснен на более глубокие слои, что и вызвало локальное упрочнение на глубине до 150-180 мкм.

Механические испытания. Проведены испытания на статическое растяжение образцов с отверстием, имеющих форму, аналогичную образцам для усталостных испытаний. Выявлено что в результате ионной обработки образцов стали 30ХГСН2А предел прочности снизился на 22 %, относительное удлинение повысилось на 25 %; в то же время у образцов после отпуска при 700°С предел

прочности снизился на 42 %, а относительное удлинение повысилось на 17 %.

В ходе испытаний на циклическое растяжение было определено количество циклов до разрушения всех типов образцов. Для образцов «без обработки» его среднее значение составляет порядка $Np=110\pm31*10^3$ циклов, для ионно-лучевой обработки $Np=330\pm40*10^3$ циклов. Образец после высокотемпературного отпуска разрушился после $Np=138\pm36*10^3$ циклов. Таким образом, поверхностная модификация ионным пучком Zr+ образцов стали 30ХГСН2А привела к повышению усталостной долговечности в 3 раза.

Заключение. В ходе проведённой обработки стали 30ХГСН2А пучком ионов Zr+, по мнению авторов, в приповерхностном слое на глубине до 6 мкм формируются интерметаллидные соединения системы Fe-Zr, а так же карбиды циркония. На глубине до 35 мкм от поверхности, вследствие влияния высоких температур происходит высокотемпературный отпуск, в результате чего формируется феррито-цементитная структура с характерным размером зерна порядка 2-5 мкм. Далее на глубине не более 100 мкм формируется структура сорбита, характерная для высокотемпературного отпуска при температурах выше 650°С. В то же время на поверхности модифицированных образцов температура значительно выше, что должно приводить к образованию зёренной структуры. Глубже 100 мкм в результате термоциклирования при ионно-лучевой обработке остаточный аустенит переходит в бейнит, в результате чего образуется бейнита-мартенситная структура, наличие которой приводит к незначительному повышение твёрдости по сравнению с аустенитно-мартенситной структурой образца после стандартной термической обработки.

Анализ полученных результатов показывает, что в образцах, подвергнутых ионной обработке, снижение предела прочности произошло вследствие разупрочнения поверхностного слоя, что одновременно, сопровождалось повышением относительного удлинения до разрушения.

В результате усталостных испытаний показано, что образцы после ионно-лучевой обработки имеют в 3 раза большее количество циклов до разрушения, чем образцы без неё. Основной причиной выявленных изменений является пластификация приповерхностного слоя, в то время как закаленные образцы являются крайне чувствительными к зарождению микротрещин, что завершается быстрым возникновением и ростом магистральной усталостной трещины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panin V.E. Topical problems of nonlinear plastic deformation and fracture dynamics // Physical Mesomechanics, Volume 14, Issues 5-6, September—December. – 2011. – P. 205–206.

2. Panin V.E., Egorushkin V.E. Deformable solid as a nonlinear hierarchically organized system // Physical Mesomechanics, Volume 14, Issues 5-6, September—December. – 2011. – P. 207–223.

3. Панин С.В., Власов И.В., Сергеев В.П. и др. Повышение усталостной долговечности стали 12Х1МФ наноструктурированием поверхности ионным пучком Zr+. Часть 1:Структура, свойства и характер разрушения // Физичекая мезомеханика . – 2012. – Т. 15. – № 6 – С. 93–106.

4. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. // Марочник сталей и сплавов. 2-е изд., доп. и испр. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТКАЗОУСТОЙЧИВОГО АСИНХРОННОГО ЭЛЕКТРОПРИВОДА

А.Д. Брагин
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Г.И. Однокопылов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: lflenylol@gmail.com

INVESTIGATION OF FAULT-TOLLERANT INDUCTION MOTOR DRIVE

A.D. Bragin
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Candidate of Engineering Sciences G.I. Odnokopylov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lflenylol@gmail.com

Three-phase asynchronous electric drive is studied in two-phase operation mode. Timing charts is presented.

Отказоустойчивое управление асинхронным электроприводом в аварийном неполнофазном режиме работы [1] предполагает применение скалярного управления асинхронным электроприводом. Целью данной статьи является моделирование асинхронного электропривода с векторной системой управления в аварийных и неполнофазных режимах работы с использованием структурного и функционального резервирования.

Рассматриваемая система векторного управления содержит регулятор потокосцепления и скорости, а также три регулятора тока (рис. 1). Сигнал задания на ток, вырабатываемый регуляторами потокосцепления и скорости поступает в координатный преобразователь, где происходит преобразование из вращающейся системы координат x, y в неподвижную a, b. Далее в зависимости от режима работы происходит преобразование в трехфазную систему координат.

Для моделирования был выбран двигатель АИР63А2.Оптимизация контуров производилась согласно методике, представленной в [2]. Расчет модели проводился в среде Matlab Simulink.

На рис. 2 представлены переходные процессы, протекающие в электроприводе с векторным управлением в случае обрыва фазы и 25 мс интервалом времени переключения структуры электропривода с подключением резервного элемента (полумоста преобразователя частоты).

На рис. 3 представлены переходные процессы по току, частоте вращения и моменту, протекающие в электродвигателе в случае возникновения аварии с использование алгоритма восстановления [3].

Возникновение аварийной ситуации в одной из фаз двигателя ведет к изменению электромагнитного момента, которое определяется следующими факторами. Во-первых, в воздушном зазоре машины возникает эллиптическое поле, которое создает дополнительный тормозной момент и уменьшает перегрузочную способность. Второй причиной является некорректная работа системы управления, которая рассчитана для трехфазного режима. Так, при переходе в двухфазный режим при выполнении двигателя по схеме с развязанными фазами сумма токов статора становится не равной нулю, что ведет к неверному координатному преобразованию в прямом координатном преобразователе. Все вышеперечисленные особенности приводят к неработоспособности электропривода в двухфазном режиме работы.

Из приведенных переходных процессов (рис. 2) видно, что в случае возникновение аварийной ситуации происходит увеличение токов, протекающих по обмотке статора, и опрокидывание двигателя, при этом электромагнитный момент меняет свой знак, т.е. становится тормозным.

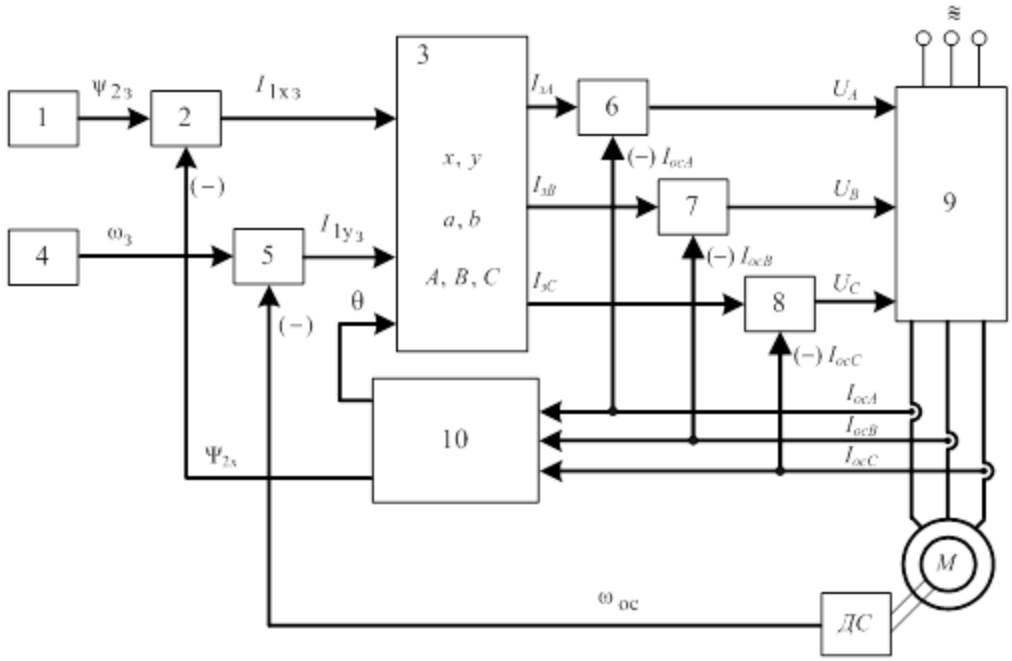


Рис. 1. Система векторного управления отказоустойчивым асинхронным электроприводом: 1 – задатчик потокосцепления ротора; 2 – регулятор потокосцепления ротора; 3 – координатный преобразователь тока; 4 – задатчик частоты вращения; 5 - регулятор частоты вращения; 6, 7, 8 – регуляторы тока статора; 9 – преобразователь частоты; 10 – блок вычисления потокосцепления

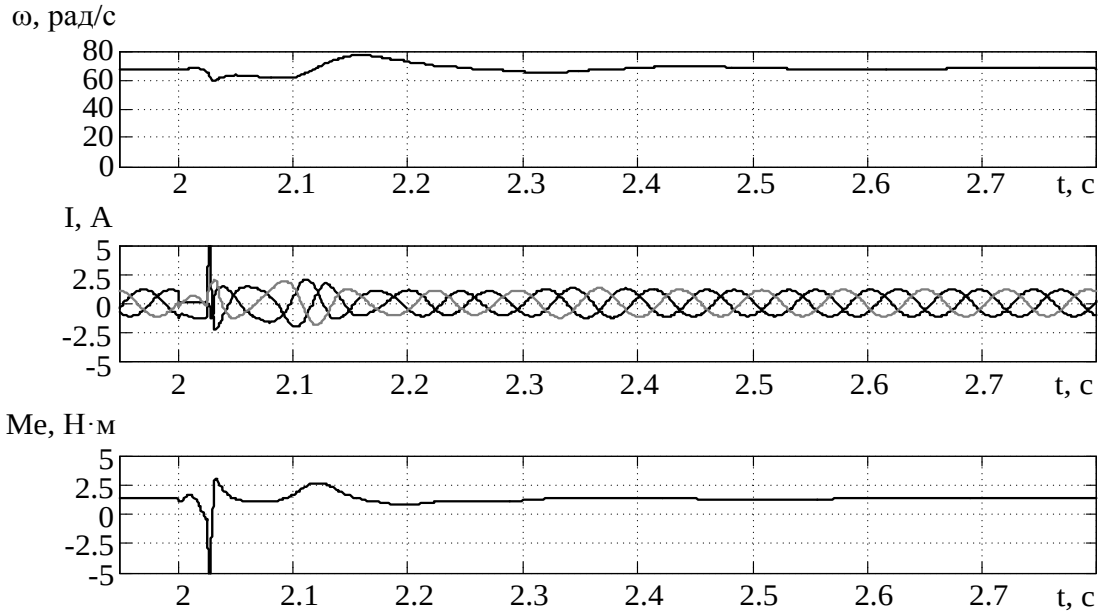


Рис. 2. Переходные процессы в электроприводе с векторным управлением при обрыве фазы статора и подключением структурного резерва

Использование структурного резерва (рис. 2) позволяет полностью восстановить работоспособность электропривода при возникновении аварийной ситуации типа «невключение» и «невыключение» силового ключа преобразователя частоты. Анализируя графики переходных процессов, видно, что после

переключения структуры электропривода наблюдается бросок тока, превышающий установившейся ток в 3,73 раза. Провал частоты вращения составляет 11,5% от установившегося значения.

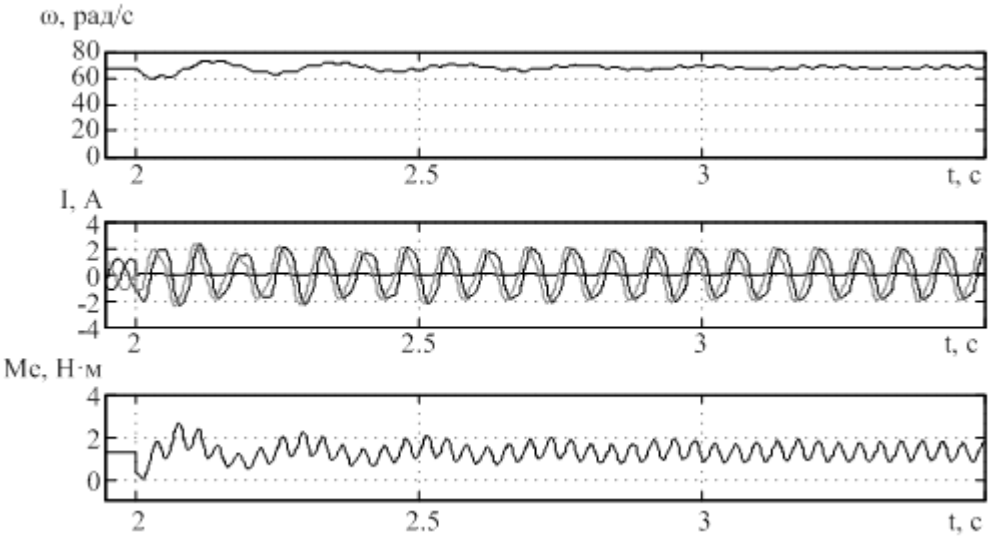


Рис. 3. Переходные процессы в электроприводе с векторным управлением при обрыве фазы статора и подключением функционального резерва

При задействование функционального резерва (рис. 3) происходит увеличение амплитуды тока, что обусловлено необходимостью компенсации недостатка мощности, возникшей вследствие обрыва фазы статора. Частота вращения носит колебательный характер и амплитуда колебаний не превышает 2,9% от заданной частоты вращения, при этом провал по частоте вращения во временя переходного процесса достигает 15,5% от заданной частоты.

Таким образом, использование алгоритмов восстановления позволяет сохранить круговое вращающееся поле в двигателе и обеспечить его работу, как при функциональном, так и при структурном резерве.

При использовании функционального резерва возникают колебания частоты вращения в установившемся режиме, а амплитуда тока в двухфазном режиме превышает амплитуду тока в трехфазном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Однокопылов Г.И., Однокопылов И.Г. Обеспечение живучести электродвигателей переменного тока: Монография. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 187 с.

2. Мальцева О.П. Системы управления электроприводов: учебное пособие / О.П. Мальцева, Л.С. Удут, Н.В. Кояин. – Томск: Издательство Томского Политехнического университета, 2007. – 152 с.

3. Однокопылов Г.И. , Брагин А.Д. Векторное управление отказоустойчивым асинхронным электроприводом // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. – 2013. – №. 2. – С. 327–330.

ИССЛЕДОВАНИЕ СРОКОВ СХВАТЫВАНИЯ И ПРОЧНОСТИ ГИПСА ПРИ ЦИКЛОВОЙ МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

Т.В. Васильева
Научный руководитель: профессор, к.т.н. В.Н. Сафронов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: v.n.safronov@mail.ru

SETTING TIME AND STRENGTH OF GYPSUM BINDERS DEPENDING ON MIXING WATER MAGNETIC ACTIVATION CYCLE

T.V. Vasil'eva
V.N. Safronov, PhD, Professor, Academic Adviser
Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia
E-mail: v.n.safronov@mail.ru

The paper presents experimental data on activated mixing water depending on the properties of gypsum binders. It is shown that a cycle magnetic activation of mixing water is efficient for this type of binders.

В настоящее время улучшение качества композиционных строительных материалов в большей степени связывается с разработкой электрофизических технологий активации их компонентов. В ТГАСУ получила свое развитие цикловая технология активации воды затворения вяжущих. В данной работе приведены результаты исследований свойств гипсового теста и камня, приготовленных на воде затворения активированной по цикловой технологии. Изменение сроков схватывания гипса от свойств омагниченной воды проведено при нормальной густоте гипсового теста. Омагничение воды осуществлялось через устройство в виде магнитной воронки в диапазоне циклов обработки от 0 до 25.

На рис. 1 приведены зависимости сроков схватывания гипса от количества циклов магнитной обработки воды затворения. Из приведенных зависимостей видно, что увеличение циклов магнитной обработки воды затворения приводит к уменьшению сроков схватывания, как начала, так и конца сроков схватывания. Из рис. 1 видно, что характер изменения начала и конца сроков схватывания в принятом диапазоне циклов обработки идентичен. Обращает внимание на себя существенное снижение сроков схватывания при использовании для затворения омагниченной воды при циклах обработки до 5. Действительно, так при времени магнитной активации равной 5 циклам обработки уменьшение начала и конца схватывания гипса имеет место в 1,59 и 1,54 раза соответственно. При дальнейшем увеличении циклов обработки воды затворения изменение сроков схватывания имеет более плавный характер. Следует отметить имеющуюся разность начала и конца сроков схватывания при различных циклах магнитной обработки воды затворения, что обеспечивает большую интенсивность течения процессов структурообразования теста.

Из рис. 1, видно, что при изменении циклов магнитной обработки воды достижимо регулирование процессов структурообразования. Причем технология магнитной активации воды приводит к ускорению процессов структурообразования. По видимому использование омагниченной воды стимулирует образование центров кристаллизации растворенных веществ, постепенно превращающихся в

мельчайшие кристаллики (по Шейкину А.Е. – субмикрокристаллы).

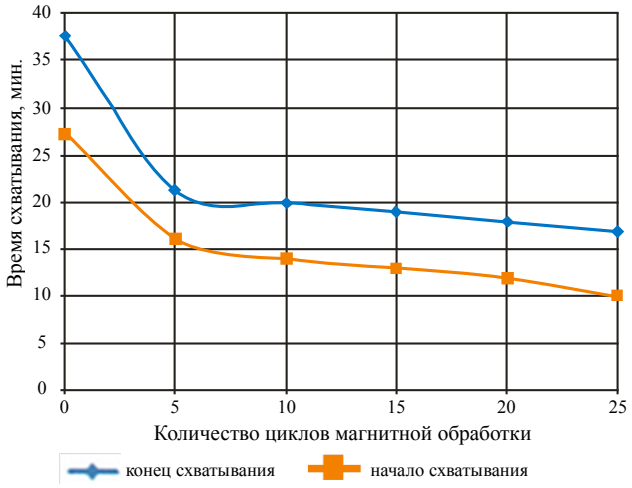


Рис. 1. Зависимость сроков схватывания гипсового теста от времени магнитной обработки воды

Проведены исследования по изменению сроков схватывания и процессов структурообразования строительного гипсового теста в зависимости от водогипсового отношения при постоянном цикле обработки воды затворения. Водогипсовое отношение менялось от 0,50 до 0,70. Количество циклов магнитной обработки принято равным 5. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Как видно из данных рис. 2 зависимости начала и конца сроков схватывания гипса, затворенного омагниченной водой, идентичны в качественном ходе. С ростом водогипсового отношения растут начало и конец схватывания. Изменение разности между началом и концом сроков схватывания в диапазоне водогипсового отношения 0,50…0,70 носит нарастающий характер с наличием максимальной разности при В/Г = 0,60 с проявлением волнового характера. Предположительно, можно считать, что полученная зависимость обязана различию при омагниченной воде адсорбции на поверхности субмикрокриталлов ионов из растворов и условий образования коллоидного раствора (золи).

Оценена прочность гипсового камня на образцах малой формы 20×20×20 мм приготовленных при различных режимах цикловой магнитной активации воды затворения гипсового вяжущего и временах выдержки равных 3,24 и 48 часов до затворения с повторной активацией (рис. 3).

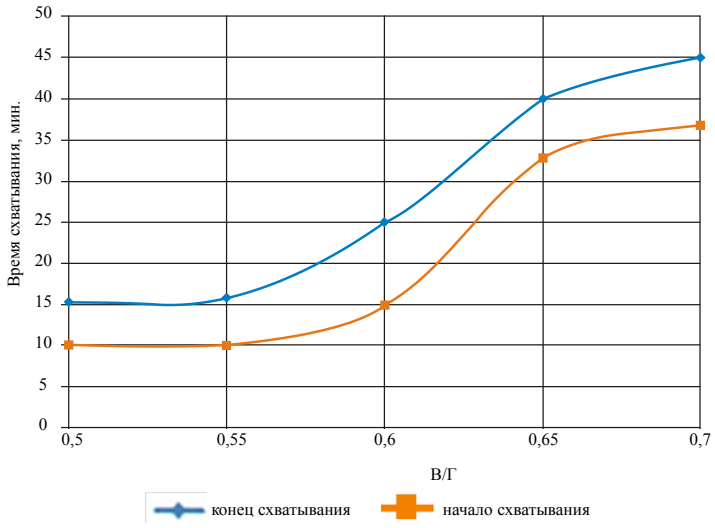


Рис. 2. Зависимость сроков схватывания гипсового теста от водогипсового отношения при магнитной активации воды затворения

Как видно из рис. 3 эффект от повторной магнитной обработки воды затворения взаимосвязан как с количеством циклов повторной магнитной обработки воды затворения, так и с временем ее выдержки после первого омагничевания. Так, при первоначальном количестве циклов омагничевания равным 10 и выдержки в течении 3 часов повторное омагничевание в течении 10 циклов обработки привело к снижению прочности гипсового камня. При таком же количестве циклов первоначального омагничевания и повторной обработки воды затворения с выдержкой равной 24 часа картина изменения прочности гипсового камня несколько иная. В этом случае, повторная магнитная обработка приводит к росту прочности гипсового камня. Для

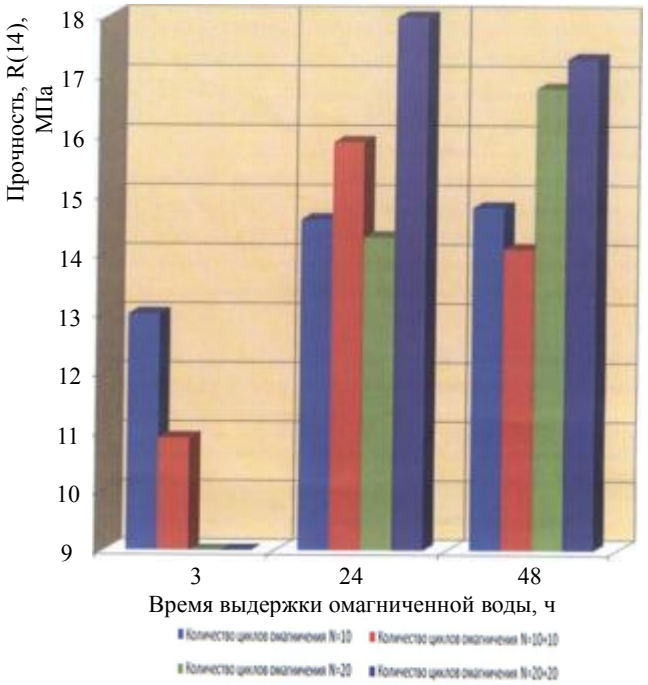


Рис. 3. Изменение прочности гипсового камня при повторной магнитной обработке воды при различных временах ее выдержки до затворения

случая первоначального количества циклов омагничения равного 20 и повторной магнитной обработки в течение 20 циклов наблюдается рост прочности гипсового камня как при выдержки омагниченной воды в течение 24 часов, так и при выдержке 48 часов. Прочность гипсового камня при повторной магнитной обработки с количеством циклов 20 и выдержкой первоначально омагниченной воды в течении 24 часов увеличивается на 26 %.

Таким образом, технология цикловой магнитной активации воды затворения воздушных вяжущих обеспечивает регулировку реологических свойств гипсового теста и прочности гипсового камня.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕЩЕНИЯ РАЗРУШЕННОГО МЕРЗЛОГО ГРУНТА

А.А. Вахрушев, Р.Н. Котик
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Устинов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: fylhtq79@maile.ru

ANALYSIS OF THE PROCESS OF THE DISPLACEMENT DESTROYED FROZEN SOIL

A.A. Vahrushev, R.N. Kotik
Scientific supervisor: associate professor, A.V. Ustinov
Tomsk state architectural-building University, Russia, Tomsk, pl. Solyanaya, 2, 634003
E-mai: fylhtq79@maile.ru

Urgency of the creation грунтоуборщиков is motivated In work for increasing of capacity civil-road machines on example of the trench chain excavator, is installed dependencies of the factors cleaner of a soil from parameter trench chain excavator and cut slots in frozen soil, is formed scheme effort, acting on scraper. It Is Determined horizontal power of the resistance to moving the soil acting on scraper.

В России в последние десятилетия наблюдается интенсивный рост объемов строительства, освоения природных ресурсов, обустройства нефтяных месторождений, газа и других полезных ископаемых, требующих достижения качественно нового уровня в капитальном строительстве, коренного улучшения качества работ на сооружаемых и реконструируемых объектах, разработки грунта с повышенной эффективностью.

Применение бесковшовых цепных траншеекопателей позволяет снизить энергозатраты на разработку мерзлого грунта, получить технологически подготовленную траншею, которую можно использовать для прокладки инженерных коммуникаций, нефтепромысловых трубопроводов, выемки целиков, пересадки деревьев, проведения взрывных и других видов работ.

Особенностью взаимодействия бесковшового цепного исполнительного органа с мерзлым грунтом при копании траншеи является то, что режуще-транспортирующие элементы (РТЭ) одновременно с рыхлением грунта транспортируют его из траншеи. Вынесенный на поверхность грунт осыпается в зазоры между исполнительным органом и боковыми стенками траншеи, затягивается в нее холостой ветвью режущей цепи и скапливается в нижней части исполнительного органа между РТЭ. Уплотняясь, он усложняет доступ резцов к забою, при этом увеличивается как усилие подачи, так и усилие протягивания режущей цепи.

Для повышения эффективности работы РТЭ необходимо снизить количество осыпающегося грунта с дневной поверхности путем удаления вынесенного грунта от исполнительного органа. Это в свою очередь позволит исключить подпрессовку грунта и обеспечить заданную производительность траншеекопателя по нарезке траншеи, особенно при использовании ее по технологическому назначению.

На основании проведенной классификации средств удаления грунта и анализа их работы нами предлагается использовать для этих целей скребковый грунтоуборщик [1].

Теоретической и методологической основой диссертации является анализ системы «бесковшовый цепной траншеекопатель – разрабатываемая среда» в вопросе совершенствования рабочего оборудования – скребкового грунтоуборщика. В работе использована теория подобия и размерностей, методы математического и физического моделирования рабочих процессов, теория транспортирования сыпучих материалов, статистические методы обработки экспериментальных данных.

Обстоятельное изучение механизма разрушения пород малой и средней крепости при резании проводились В.Д. Абезгаузом, В.И. Баловневым, Ю.В. Ветровым, А.Н. Зелениным, И.А. Недорезовым, П.С. Кучеровым и многими другими.

Начиная с 50-х годов, ведутся интенсивные исследования по разработке мерзлых грунтов механическим способом. Комплексные научно-исследовательские работы по созданию машин с цепным режущим органом применительно к разработке мерзлых грунтов осуществлялись под руководством О.Д. Алимова, И.Г. Басова, В.Г. Юдина, В.Б. Лещинер. На основе глубоких и обширных исследований процесса резания мерзлого грунта была обоснована необходимость выбора режимов работы бесковшового цепного исполнительного органа таким образом, чтобы производительность его по рыхлению мерзлого грунта не превышала производительности по удалению продуктов разрыхления из траншеи, то есть выполнялось условие

$$Q + q_ц = Q_п + q_п, \quad (1)$$

где Q – производительность исполнительного органа по рыхлению грунта в траншее; $q_ц$ – производительность затягивания грунта холостой ветвью в призабойное пространство; – количество грунта, проходящего в единицу времени в зазоры между прорезаемой щелью и плитами исполнительного органа.

При не соблюдении этого соотношения разрыхленный грунт скапливается в призабойном пространстве, вновь уплотняется – подпрессовывается и затрудняет рыхление грунта в массиве, что ведет к резкому увеличению потребляемой мощности.

Анализом режимов работы бесковшовых цепных траншеекопателей установлено, что режим подпрессовки начинается от величины срезаемой стружки $h = 20$ мм, при этом увеличивается энергоемкость разрушения грунта.

Для предотвращения появления подпрессовки необходимо убирать грунт от исполнительного органа путем использования дополнительного рабочего оборудования для разравнивания или буртования вынесенного грунта около прорезаемой траншеи.

Была установлена необходимость комплектования траншеекопателей устройствами для своевременного удаления с поверхности от прорезаемой траншеи разрушенного грунта, обеспечив циркуляцию в прорезаемой щели меньшего объема грунта и исключив обрушение его в прорезаемую траншею.

Для прямых скребков с различной шириной bc подсчитаны значения коэффициента заполнения Ψ: для скребка с bc = 240 мм – Ψ = 0,11; для скребка с bc = 300 мм – Ψ = 0,14; для скребка с bc = 360 мм – Ψ = 0,21.

Из полученных результатов [2] следует, что коэффициент заполнения межскребкового пространства зависит от геометрических размеров скребков, шага расстановки скребков на цепи, физико-механических свойств транспортируемого грунта и скоростей подачи и движения скребковой цепи.

Установлены зависимости показателей скребкового грунтоуборщика от параметров траншеекопателя и прорезаемой щели в мерзлом грунте, таких как скорость движения скребковой цепи

$$\upsilon_{ц} = \frac{4\upsilon_{П} \cdot t_{с} \cdot S_{пр}}{b_{с}^{2} \cdot h_{с} \cdot \mathrm{tg}\beta} = \frac{4\upsilon_{П} \cdot t_{с} \cdot S_{пр}}{b_{с}^{3} \cdot \mathrm{tg}\beta \cdot \mathrm{tg}\rho'}. \qquad (2)$$

Была составлена схема усилий, действующих на скребок (рис. 1). Вследствие сопротивления перемещению грунта по грунтовой постели скребок отклоняется от вертикального положения на угол ε, зависимость величины которого от высоты скребка h и натяжения цепи S в данной точке конвейера определяется из условия равновесия сил, действующих на скребок и ближние звенья скребковой цепи [3]. С учетом приведенного выше значения коэффициента заполнения межскребкового пространства усилие сопротивления перемещению грунта K приложено к скребку на расстоянии 0,6 h.

Из условия равновесия сыпучей среды горизонтальная составляющая силы сопротивления перемещению разрушенного мерзлого грунта массой G, действующей на скребок, определится

$$P_x = K \cdot \cos\varepsilon = 0{,}6h \cdot f^3 (G + Q - Py + F\text{тр} / f - W \cdot \cos\varepsilon)^2 / a^2 \cdot t \cdot S + f(G + Q - P_{у} + F_{тр} / f - W \cdot \cos\varepsilon), \qquad (3)$$

где G – масса грунта в межскребковом пространстве; Q – масса скребка с ближними звеньями; $P_{у} = S_{у} + S_{у1}$ – вертикальная составляющая силы натяжения звеньев цепи; Fтр – сила трения тела волочения о боковую сторону и постель призмы вынесенного грунта; $W = \mu \cdot Q \cdot \cos\varepsilon$ – реакция выносимого грунта на взаимодействие с материалом скребка; $a = \cos\varepsilon - f \cdot \sin\varepsilon$ – угловой коэффициент усилия K; f – коэффициент трения грунта о грунт; μ– коэффициент трения грунта о материал скребка; t – шаг расстановки скребков на цепи.

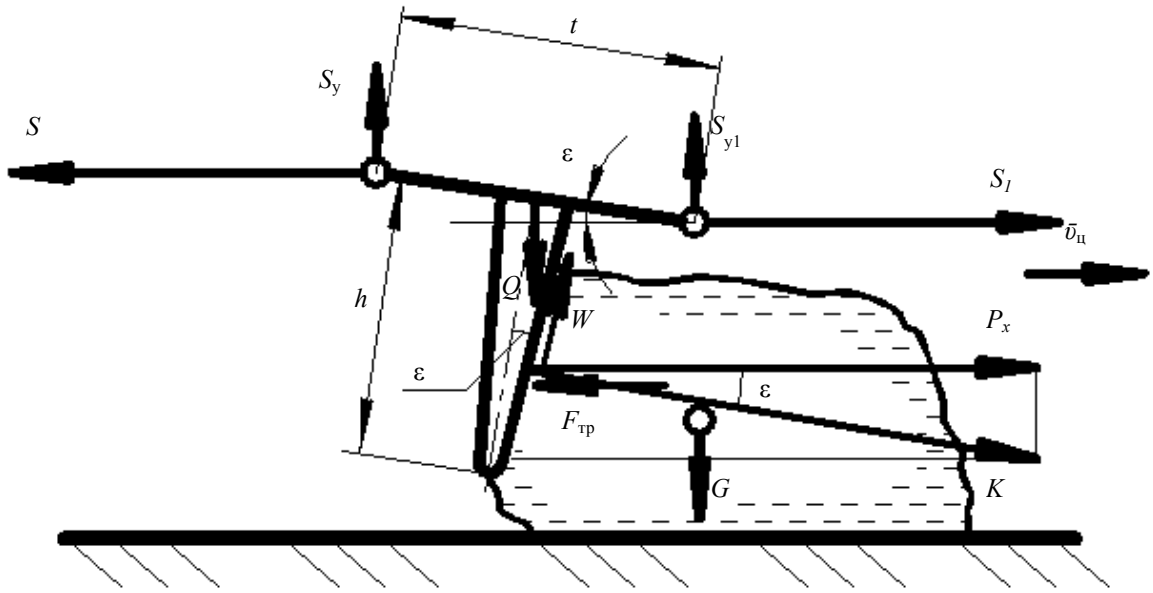


Рис. 1. *Схема усилий, действующих на скребок*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов А.В. Обзор существующих средств удаления грунта из зоны резания и обочины траншеи / А.В. Устинов // Механизация строительства, 2012. – № 4. – С. 6–9.

2. Устинов А.В. Удаление продуктов разрушения от прорезаемой траншеи цепным грунтоуборщиком / А.В. Устинов, А.Н. Щипунов // Изв. вузов. Строительство. – 2006. – № 11, 12. − С. 72–78.

3. Вартанов С.Х. Определение сопротивлений перемещению грунта скребковым конвейером траншейного экскаватора/ С.Х Вартанов, Б.А. Пустотин. – Москва, 1985. – 10 с. – Деп. В УНИИТЭстроймаш 29.12.85.

АНАЛИЗ ОБСЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ ЗАВОДА ОАО «ТАГМЕТ»

Ю.О. Виселева, Е.В. Глыбина, Е. Ю. Пчелинцева
Научный руководитель: доцент, к.т.н. О.Н. Попов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, Россия, г. Томск, Соляная пл., 2
E-mail: MMO77@mail.ru

INSPECTION OF CONSTRUCTIONS OF BUILDING AND BUILDING PLANT OF ISC "TAGMET"

Yu.O. Viseleva, E.V. Glybina, E.Yu. Pchelintseva
The scientific chief: the senior lecturer, k.t.n. O.N. Popov
Tomsk state architectural - building university, 634003, Russia. Tomsk, Hydrochloric The area., 2
E-mail: MMO77@mail.ru

Article is devoted to inspection and examination of construction safety of shops of metallurgical tube rolling plant ISC TAGMET is Taganrog. Emergency situations and decisions, recommendation about their elimination are given. Works on repair and strengthening of metal and ferroconcrete designs, in particular were performed; ferroconcrete and metal columns; elements of rafter farms; knots of rafter and sub rafter farms; elements of communications of a covering; ferroconcrete and metal sub crane beams; communications on sub crane beams; knots of brake designs of sub crane beams; covering plates.

В г. Таганроге на трубопрокатном металлургическом завода ОАО «ТАГМЕТ», сотрудниками ЦНИИСК им. Кучеренко проводится обследование и экспертиза промышленной безопасности строительных цехов. Этот завод является объектом с опасным промышленным производством (рис. 1).



Рис. 1. Завод «ТАГМЕТ»



Рис. 2. Каркас здания завода

Сотрудничество началось с аварии в трубосварочном цехе №3 (ТСЦ-3), где произошло лавинообразное прогрессирующее обрушение покрытия цеха, площадь которого составила 12000 м^2.

Важнейшей составляющей в решении проблемы конструктивной безопасности здания является учет их эксплуатационного износа и повреждения. Одной из многочисленных причин обрушения цеха стало недостаточное количество горизонтальных связей между стропильными фермами (отсутствие распорок по нижним и верхним поясам ферм) при некачественном прикреплении к верхним поясам ферм железобетонных ребристых плит покрытия, обеспечивающих жесткий диск [1] Смещение колонн

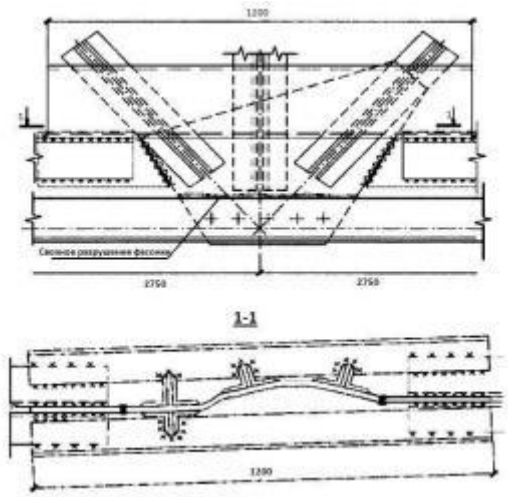


Рис. 3. Укрепление узлов нижнего пояса

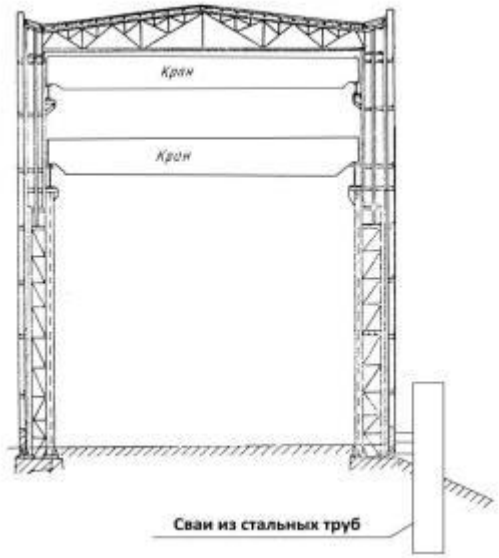


Рис. 4. Установка свай из стальных труб

привело к изгибу фермы, что повлекло за собой создание дополнительной нагрузки. Изъятие одной из плит при ремонте цеха привело к нарушению этого жесткого диска, а отсутствие распорок по поясам ферм способствовали лавинообразному разрушению (рис. 2). Учитывая, что износ основных фондов в России по отдельным категориям зданий 60 % и более, важность решения задачи этого направления очевидна.

Сотрудниками ЦНИИСК им. Кучеренко проведено обследование и на их основе [2, 3] выданы заключения экспертизы промышленной безопасности на все крупные цеха завода. Особое внимание было уделено Мартеновскому цеху. Металлические конструкции в старых пролетах цеха клепаные и сварные. Просевшие со временем старые клепаные колонны основного пролета цеха привели к опусканию покрытия до уровня, когда тележки мостовых кранов стали задевать горизонтальные связи по нижним поясам ферм. После укрепления колон было осуществлено решение по поднятию покрытия цеха и установки его на специальные столики.

В Мартеновском цехе были обнаружены повреждения несущих конструкций (в частности, подстропильных ферм), которые могли привести к разрушению пролета здания или всего здания. Коррозия узлов нижнего пояса подстропильных ферм с открытой наружной стороны цеха привела к отделению решетки ферм от пояса. Были приняты срочные меры по укреплению узлов (рис. 3)

При устройстве с наружной стороны цеха ямы окалины произошла осадка ряда колонн до 28 см. Это привело к разрушению вертикальных связей между колоннами и прогибу подкрановых балок, а следовательно, и невозможности использовать мостовые краны. Было выполнено усиление просевших фундаментов колонн сваями из стальных труб с инъектированием цементно-силикатным раствором образовавшихся пустот, усилили верхние пояса строительных ферм, заменили вертикальные связи между колоннами (рис. 4).

При обследование пролетов трубосварочных цехов и копрового цеха были обнаружены трещины в тормозных конструкциях подкрановых балок и подкрановых балках в уровне верхних полок. Тормозные конструкции должны давать возможность перемещения верхнего пояса подкрановых балок от горизонтальных нагрузок при торможении тележки крана, а каркас здания должен быть достаточно жестким, чтобы воспринимать все горизонтальные усилия, действующие в цехе. В открытых крановых

эстакадах, где вообще отсутствуют связи по покрытию, самая большая опасность-это появление трещин в подкрановых балках в уровне верхних полок при повреждении или отсутствии тормозных связевых конструкций. Учтено воздействие температуры. Были приняты меры по усилению каркаса здания и установлены дополнительные связи [1, 5].

Заключение. Для создания основ конструктивной безопасности необходимы: анализ повреждений конкретных типов зданий, накопление качественных и количественных результатов, статических данных об уязвимости конструктивных систем. Эти данные позволят оценить потенциальную опасность прогрессирующего обрушения и разработать адаптационные механизмы для смягчения последствий внезапных аварий.

Устройство горизонтальных связей покрытия должно выполняться строго в соответствии с современными строительными нормами и правилами.

По возможности использовать, взамен железобетонных плит покрытия, покрытия из металлических щитов и настилов.

Необходимо осуществлять регулярные освидетельствования состояния сварных швов.

Защита зданий от запроектных воздействий при чрезвычайных ситуациях должна строиться на вероятностной основе с объективным сочетанием понятий риска и стоимости обеспечения временной живучести здания в случае аварийной ситуации.

С целью возможности передачи горизонтального усилия от тележки мостового крана на каркас здания нужно устанавливать тормозные упоры подкрановых балок с зазорам к колоннам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Икендиров В.Г., Гукова М.И. Роль горизонтальных связей в работе конструкций каркасов зданий. [Текст] / ЦНИИСК им. Кучеркнко. 80 лет. Сб. статей. – М., 2007. – С. 56–57.

2. РД 11-589-03. Положение о проведении экспертизы промышленной безопасности опасных металлургических и коксохимических производственных объектов. – М.: НТЦ «Промышленная безопасность», 2004.

3. Карпенко Н.И., Колчунов В.И. О концептуально-методических подходах к обеспечению конструктивной безопасности. – М., 2007. – С. 4–8.

4. Глыбина Е.В. Исследование напряженно деформированного состояния подкрепленных пластин с учетом изменения свойств материала от воздействия температуры / Т.А. Трепутнева, Д.С. Бухтояров, Е.В. Глыбина, М.О. Моисеенко, О.Н. Попов // ПМТС-2013 – Материалы первой Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием, 21-25 октября 2013г. – Томск, 2013. – С. 155–158.

5. Виселева Ю.О. О причинах обрушения высотного складского комплекса и мероприятиях при восстановлении обеспечивающих его несущую способность / Ю.О. Виселева, Е.В. Глыбина, Е.Ю. Есин, О.Н. Попов, М.О. Моисеенко // Материалы 59-ой НТК студентов и молодых ученых. – Томск: ТГАСУ, 2013. – С. 89–95.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТИТАН-НИОБИЙ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОЙ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

И.А. Глухов, М.А. Химич, А.М. Майрамбекова
Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. Ю.П. Шаркеев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4 (8/3), 634020
E-mail: gia@ispms.tsc.ru

OBTAINING ALLOYS OF TITANIUM-NIOBIUM SYSTEM BY OF THE HIGH-ENERGY BEAM POWDER METALLURGY METHOD

I.A. Glukhov, M.A. Khimich, A.M. Mairambekova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev
Institute of Strength Physics and Materials Science of the SB RAS,
Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4 (8/3), 634020
E-mail: gia@ispms.tsc.ru

The alloys of Ti-Nb system with different content of Nb were obtained by method of high-energy beam powder metallurgy. Alloys were product in the form of layers on Ti substrates thickness of which were up to 3 mm. It was shown that the thickness of the Ti-Nb alloys layer and the concentration of Nb increase linearly with the number of cycles. The phase composition of formed Ti-Nb layers were analyzed.

В настоящее время к современным материалам для медицинских имплантатов предъявляются все большие требования по биосовместимости и соответствию их механических свойств свойствам костной ткани [1-5]. Наиболее распространенным материалом для имплантатов, устанавливаемых на длительный срок, является технически чистый титан, так как в нем отсутствуют вредные для организма примеси; титан как и другие вентильные металлы (Nb, Zr, Ta, Hf) является биоинертным [1-5]. Основной недостаток заключается в высокой величине модуля упругости по сравнению с костной тканью[2, 5, 6]. На сегодняшний день проводятся активные исследования по применению сплавов из биоинертных металлов с низким модулем упругости в медицине. В частности, сплавы системы титан-ниобий, при определенном содержании ниобия, имеют модуль упругости 55-60 ГПа, что сопоставимо с модулем упругости для кортикальной (плотной) костной ткани [2, 5, 6].

Проблема получения подобных сплавов состоит в том, что компоненты являются тугоплавкими и имеют существенное различие в температуре плавления [7, 8]. Одним из методов решения этой проблемы является применение метода электроннолучевой плавки. В работе мы использовали метод высокоэнергетической электроннолучевой порошковой металлургии. В качестве источника энергии применен выпущенный в атмосферу электронный пучок с энергией электронов 1,4 МэВ [9]. Такой пучок пронизывает достаточно толстые слои материала [10-12] (пробег электронов с такой энергией в металлах составляет 1,5 мм), в которых и выделяется энергия луча. Выделяемая энергия достаточная для быстрого нагрева поверхностного слоя до температуры плавления. Пучок электронов через систему выпуска попадает в атмосферу и, проходя путь до подложки, достигает диаметр ~ 1 см. Поскольку диаметр электронного пучка значительно меньше размеров подложки используют сканирование пучком в пределах подложки и ее одновременное перемещение в перпендикулярном направлении. Изменяя число

наплавок и состав наносимых порошков можно менять концентрацию элементов в наплавке и толщину наплавленного слоя.

Для получения наплавки в виде сплава титан-ниобий использовали титановую подложку размером 50х100 мм. Амплитуда сканирования электронного луча составляла 5 см, а частота сканирования – 50 Гц. Скорость перемещения подложки была равна – 1 мм/с. В качестве наплавочного материала использовали смесь порошков Nb (48 мас.%), Ti (12 мас.%), а в качестве флюса – смесь фтористых солей: CaF_2 (27 мас.%) и LiF (13 мас.%). С целью получения различных концентраций Nb и Ti применяли одно-, двух- и трехкратную наплавку. Состав наносимых порошков Ti и Nb а также порошков флюса и режим наплавки для каждого цикла были идентичными. Металлографические изображения образцов получали на микроскопе МИМ-9 на поперечных шлифах. Элементный состав определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе NitonXL3t. Измерения микротвердости проводили на поперечных шлифах образцов на приборе ПМТ – 3М.

На рис.1. представлены оптические изображения поперечных сечений образцов с 1-ой, 2-мя и 3-мя наплавками. На всех изображениях можно четко выделить три зоны. Первая зона содержит сплав титан-ниобий. Вторая зона – это зона термического влияния (ЗТВ). Затем идет подложка. Отметим, что для всех образцов ширина зоны термического влияния остается примерно равной независимо от количества наплавленных слоев.

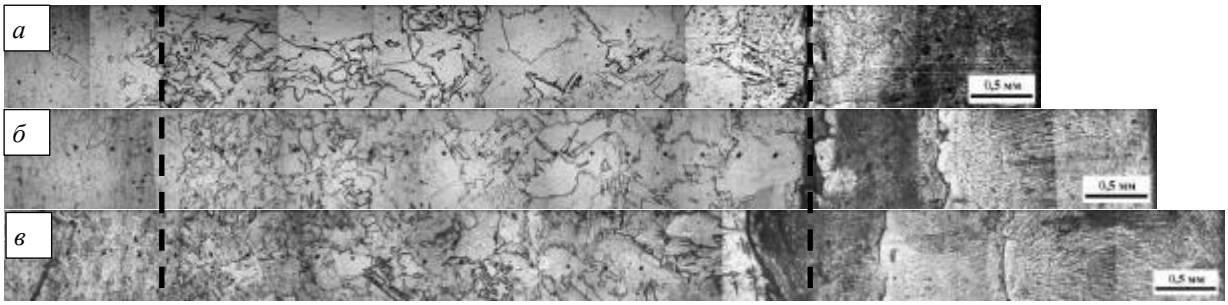


Рис. 1. Структура в поперечном сечении образцов после одной, двух и трех наплавок с различной концентрацией ниобия в наплавленном слое (ат. %): а – 18, б – 29; в – 41; пунктирными линиями показаны границы между подложкой, зоной термического влияния и наплавленным слоем

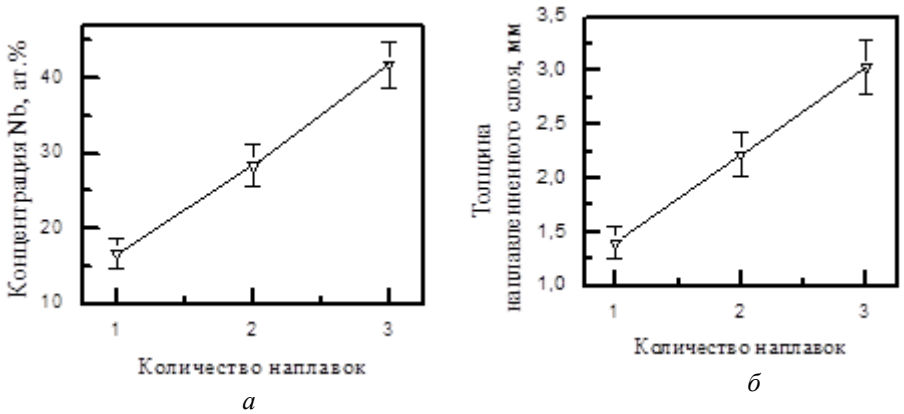


Рис. 2. Зависимости максимальной концентрации ниобия в наплавленном слое (а)и толщины слоя (б) от количества наплавок

На рис. 2, а. приведена зависимость содержания ниобия в наплавленном слое от количества наплавок. Из представленных данных видно, что в полученных, при выбранном составе наносимых порошков, сплавах концентрация ниобия в зависимости от числа наплавок варьирует от 18 до 41 ат. %.

Концентрация ниобия растет линейно с увеличением количества наплавок. Суммарная толщина наплавленного слоя возрастает от 1,5 до 3 мм также линейно (рис.2, б).

На рис. 3 представлены данные рентгеновской дифрактометрии. Видно, что после первой наплавки на рентгенограмме выявляются мартенситные α' и α"-фазы. Увеличение количества наплавок ведет к появлению β-фазы. Это связано с увеличением концентрации ниобия. В зоне термического влияния на всех образцах присутствует только α-фаза титана.

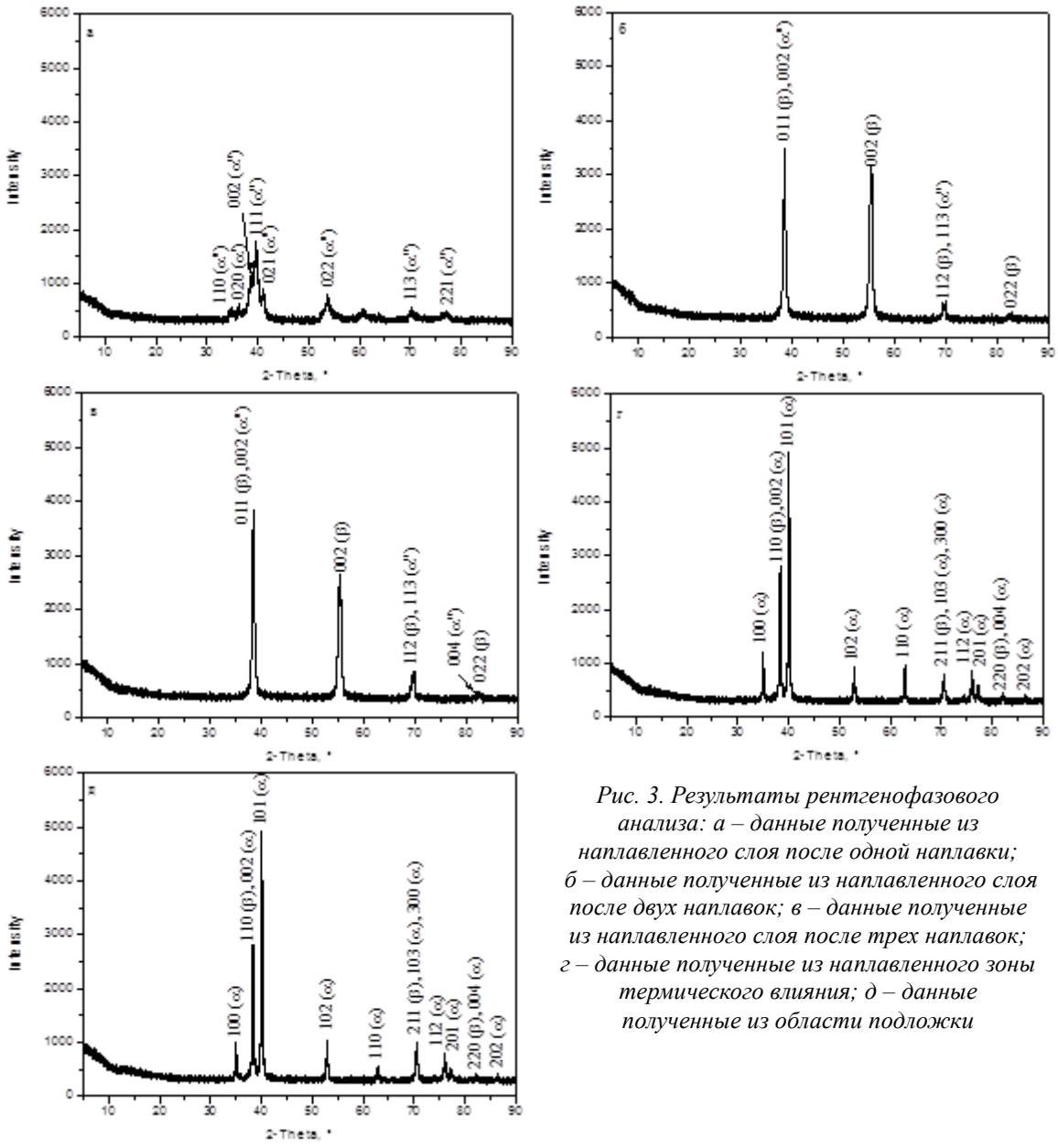


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа: а – данные полученные из наплавленного слоя после одной наплавки; б – данные полученные из наплавленного слоя после двух наплавок; в – данные полученные из наплавленного слоя после трех наплавок; г – данные полученные из наплавленного зоны термического влияния; д – данные полученные из области подложки

Выводы.

1. Метод высокоэнергетической электронно-лучевой порошковой металлургии позволяет получать сплавы системы Ti-Nb с варьируемым элементным составом и различной толщиной. Наплавленный материал системы Ti-Nb может стать источником для последующей металлургической плавки с целью получения сплава однородного состава с заданным составом.

2. Изменение количества электроннолучевых наплавок от одной до трех приводит к увеличению суммарной толщины наплавленного слоя системы Ti-Nb от 1,5 до 3 мм и концентрации ниобия от 18 до 41 ат. %.

3. При однократной наплавке формируются мартенситные α' и α"-фазы. Увеличение количества наплавок ведет сопровождается образованием β-фазы за счет роста концентрации ниобия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН проект 8.21; Программы фундаментальных исследований СО РАН, 2013-2016гг., проект III.23.2.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. XU Li-juan, XIAO Shu-long, TIAN Jing, CHEN Yu-yong, HUANG Yu-dong. Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2009. – № 19. – P. 639–644.

2. Lee C.M., Ju C.P., Chern lin J.H. Structure property relationship of cast Ti-Nb alloys // Journal of Oral Rehabilitation. – 2002. – № 29. – P. 71–77.

3. Васин С.Л., Немец Е.А., Перова Н.В. и др. Биосовместимость / Под ред. В. И. Севастьянова. – М.: 1999. – 368 с.

4. Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Hieda. Development of new metallic alloys for biomedical application // Acta Biomaterialia. – 2012. – № 8. – P. 3888–3903.

5. Иванова М.С., Пирожкова М.А. Перспективы по практическому применению сплавов циркония в ортопедической стоматологии // Российский стоматологический журнал. – 2008. – № 3. – С. 40–44.

Фигурска М. Структура компактной костной ткани // Российский журнал биомеханики. – 2007. – Т. 11. – № 3. – С. 28–38.

6. Ниобий и тантал и их сплавы. / Пер. с англ. А.М. Захарова, Р.С. Минц, Г.Ф. Беляева / Под ред. Проф. Е.М. Савицкого. – М.: Металлургия, 1966. –332 с.

7. Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал. / Пер. с нем. – М: Металлургия, 1968. – 331 с.

8. Голубенко Ю.И., Вейс М.Э., Куксанов Н.К. и др. Ускорители электронов серии ЭВЛ: состояние, применение, развитие. – Новосибирск.: ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, 1997. – 32 с.

9. Golkovsky M.G., Zhuravina T.V., Bataev I.A., Bataev A.A., Veselov S.V., Bataev. V.A., Prikhodko E.A. Cladding of Tantalum and Niobium on Ti-tanium by Electron Beam, Injected in Atmosphere // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 314-316. – P. 23–27.

10. Golkovski M.G., Bataev I.A., Bataev A.A., Ruktuev A.A., Zhuravina T.V., Kuksanov N.K., Salimov R.A., Bataev V.A. Atmosferic electron-beam surface alloying of titanium with tantalum // Material Science & Engineering A. – 2013. – № 578. – P. 310–317.

11. Голковский М.Г. Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. / LAP Lambert academic publishing. – 2013. – 318 с.

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОЛОНН ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ РАЗРУШЕНИЯ КОНТАКТНЫХ СТЫКОВ ПРОФЕССОРА Б.С. СОКОЛОВА

М.Е. Гончаров
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.С. Плевков
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: Goncharov-84@mail.ru

ESTIMATION OF DURABILITY OF CONCRETE COLUMNS AT SHORT-TERM DYNAMIC LOADING USING THE THEORY OF DESTRUCTION CONTACT JOINTS PROFESSOR B.S. SOKOLOVA

M.E. Goncharov
Scientific Supervisor: Professor, DSc. V.S. Plevkov
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya Pl., 2, 634003
E-mail: Goncharov-84@mail.ru

In presented article the work of the joints of precast concrete columns on dynamic effects. The results of experimental studies of the joints of concrete columns at short-term dynamic effects were compared with theory Sokolova B.S.

В последнее время вопросы оценки прочности и деформативности стыков конструкций, в том числе и стыков колонн сборных железобетонных каркасов зданий и сооружений при статическом и кратковременном динамическом воздействиях становятся все более актуальными.

На стадии изготовления и монтажа стыков сборных железобетонных колонн часто допускаются дефекты в виде смещений колонн от проектного положения по вертикали и в плане, замены ванной сварки на дуговую с накладками в стыках колонн, недостаточного армирования и некачественного обетонирования стыков колонн, пониженной прочности бетона и т.п. Все это приводит к возникновению дополнительных изгибающих моментов, появлению больших эксцентриситетов продольных усилий в рабочей арматуре, а так же вызывает внецентренное сжатие в колоннах, что может привести к отказу отдельных несущих железобетонных конструкций или здания в целом с повреждениями дорогостоящего оборудования, травмами и даже гибели людей.

Так же актуальность данного исследования подтверждается тем, что динамические воздействия могут воспринимать конструкции и их стыки, которые ранее не рассчитывались на динамические нагрузки, что обусловлено повышением сейсмичности для многих регионов России и, особенно для городов Западной Сибири [1].

Для исследования работы стыков колонн при кратковременном динамическом нагружении были проведены испытания трех видов образцов: железобетонной колонны (исходный образец), стык железобетонных колонн без усиления и стык железобетонных колонн, усиленный металлической обоймой [2, 3]. Образцы были выполнены в масштабе 1:4 по отношению к натурным. Армирование экспериментальных образцов для проведения испытаний на кратковременные динамические нагрузки

выполнено одинаковым: в виде продольной из 8∅8 А400 и поперечной (хомуты и сетки) арматуры. В образцах колонн и их стыках четыре угловых арматурных стержня проходят по всей длине образца, чем имитируется ванная сварка, которая делает сечения равнопрочными. Четыре других стержня, установленные между угловыми стержнями, так же проходят по всей длине образца – для образцов колонн или имеют разрыв по длине в середине образца - для образов со стыками. Во всех образцах в приопорных зонах имеется косвенное армирование из пяти сеток, установленных с шагом по высоте 20 мм. Ячейка сеток – 17 мм. Так же косвенное армирование в виде десяти сеток имеется в зоне стыка образцов, отдельные образцы данного косвенного армирования не имели и считаются дефектными.

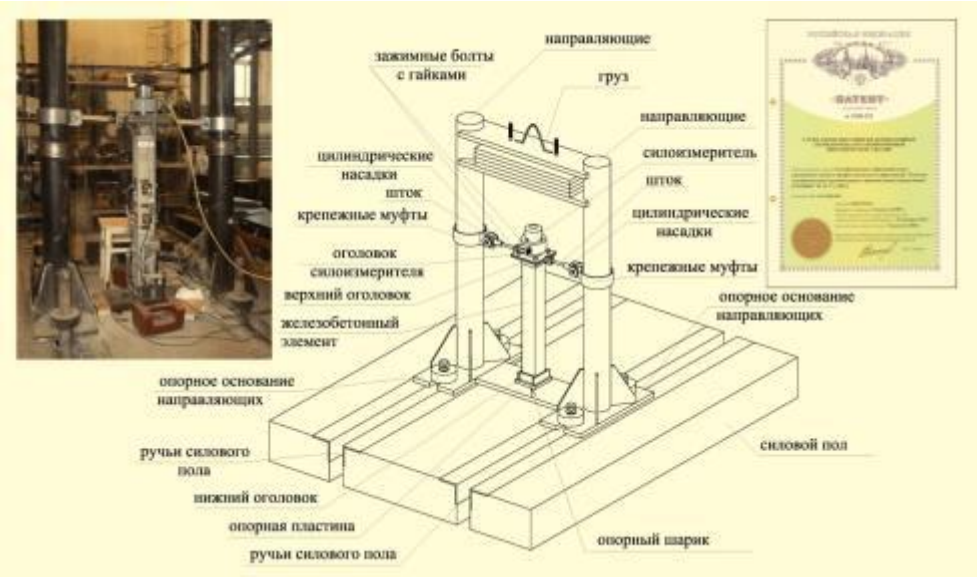


Рис. 1. Стенд для испытания железобетонных колонн и их стыков на кратковременную динамическую нагрузку

Испытания экспериментальных образцов проводились в лаборатории кафедры «Железобетонные и каменные конструкции» Томского архитектурно-строительного университета по схеме осевого сжатия элементов на специально разработанном стенде [4], представленном на рис. 1. Стенд представляет собой копровою установку, размещенную на силовом полу, позволяющий создавать кратковременную динамическую нагрузку.

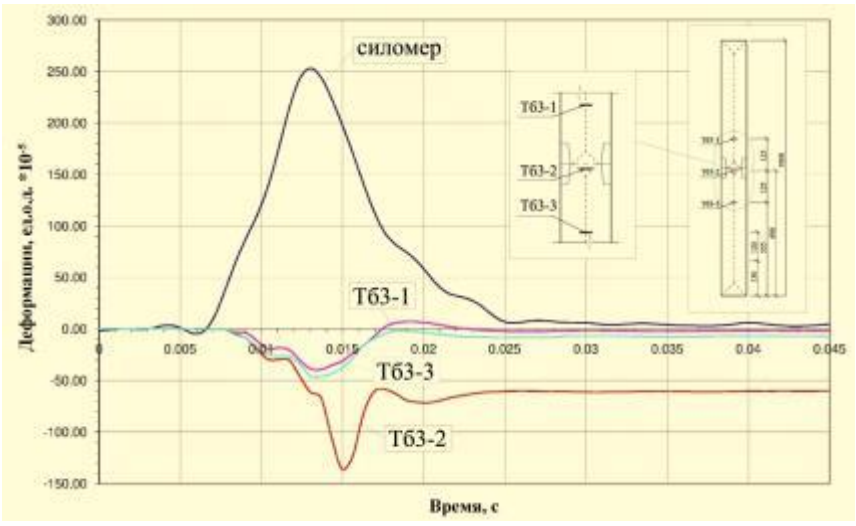


Рис. 2. График зависимости поперечных деформаций бетонав уровне стыка экспериментального образца СК-1-2 от времени

В результате проведения динамических испытаний были определены характер деформирования и трещинообразования, а так же разрушающая нагрузка экспериментальных образцов. На рис. 2 приведены характерные графики поперечных деформаций бетона экспериментального образца со стыком и

сопоставление их с характером нагружения динамической нагрузкой. Из графиков, приведенных на рис. 2 видно, что поперечные деформации бетона в зоне стыка изменяются в зависимости от расположения точки их измерения по высоте элемента. Так поперечные деформации, измеренные при помощи тензорезистора Тб3-2, установленного непосредственно около стыка экспериментального образца, по величине больше, чем поперечные деформации, измеренные при помощи тензорезисторов Тб3-1 и Тб3-3, установленных на расстоянии 125 мм по высоте образца от тензорезистора Тб3-2. Сопоставление поперечных деформаций, измеренных при помощи тензорезисторов Тб3-1, Тб3-2 и Тб3-3, показывает наличие клина в зоне стыка, что соответствует теории разрушения контактных стыков, предложенной Соколовым Б.С. Согласно данной теории, разрушение контактных стыков (стыков колонн) вызвано действием уплотнений бетона в виде клиньев или конусов, в зависимости от формы грузовых площадок, которые, внедряясь в тело элемента, приводят к его разрушению от преодоления сопротивления бетона отрыву, сдвигу и раздавливанию [5].

Кроме экспериментальных исследований работы стыков колонн при кратковременных динамических нагрузках были выполнены статические расчеты стыков колонн без усиления и усиленных металлическими обоймами, что так же позволило выявить наличие клина в зоне стыка и получить хорошую сходимость полученных результатов с теорией Соколова Б.С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плевков В.С., Балдин И.В., Гончаров М.Е. Прочность и деформативность железобетонных колонн и их стыков при статических и динамических воздействиях. // Том. гос. архит.-строит. ун-т – Томск, 2008 – 25 с. – Библиогр.: 5 назв.-Рус.-Деп. в ВИНИТИ РАН 05.02.2008, № 79-В2008.

2. Плевков В.С., Балдин И.В., Гончаров М.Е., Максимов В.Б., Ботьева И.А. Методика и результаты экспериментальных исследований стыков железобетонных колонн, усиленных металлическими элементами // Том. гос. архит.-строит. ун-т – Томск, 2010 – 43 с. –Ил.:26.-Библиогр.: 10 назв.-Рус.-Деп. в ВИНИТИ РАН 25.01.2010, № 25-В2010.

3. Плевков В.С., Гончаров М.Е. Исследование работы стыков железобетонных колонн, усиленных металлическими элементами, при статическом и кратковременном динамическом нагружениях // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 2. – С. 154–165.

4. Патент РФ на изобретение № 2401424. МПК G01N 3/30 (2006/01). Стенд для испытания железобетонных элементов на кратковременное динамическое сжатие / В.С. Плевков, Г.И. Однокопылов, И.В. Балдин, Д.Ю. Саркисов, М.Е. Гончаров, П.В. Дзюба; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГАСУ» – 2009131954/28 заявл. 24.08.2009; опубл. 10.10.2010; Бюл. № 28.

5. Соколов Б.С., Никитин Г.П. Прочность горизонтальных стыков железобетонных конструкций: Монография / Казанский государственный архитектурно-строительный университет. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010. – 104 с.

DIE PHOTODYNAMISCHE THERAPIE

E.P. Gornykh
Wissenschaftliche Begleiterin und Sprachberaterin: Fr. Dr. E.K. Prochorets
Polytechnische Universität Tomsk, Russland, Tomsk,
Lenin-Prospekt, 30, 634050
E-mail: dranik99@mail.ru, lenpro@tpu.ru

ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ

Е.П. Горных
Научный руководитель: доцент, кандидат педагогических наук Е.К. Прохорец
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, 634050
E-mail: dranik99@mail.ru, lenpro@tpu.ru

В данной статье рассказывается о фотодинамической терапии – неинвазивном методе лечения кожных и онкологических заболеваний, представлены требования к источникам излучения, которые используются в данном методе. Так же подробно рассмотрен лазер на парах бромида меди, как наиболее подходящий для лечения сосудистых заболеваний.

Trotz größer Fortschritte in Diagnostik und Therapie gibt es bis heute noch Erkrankungen, die sehr schwer zu behandeln sind, ganz zu schweigen von einer kompletten Remission. In der letzten Zeit ist in der ganzen Welt ein aktives Wachstum sowohl von Hautkrankheiten, als auch onkologischer Krankheiten zu verzeichnen. Es gibt verschiedene Methoden der Behandlung dieser schweren Krankheiten. Zum Beispiel ist, nach Meinungen vieler Forscher, die photodynamische Therapie am meisten effektiv.

Zum ersten Mal wurde der photodynamische Effekt von O. Raab im Labor H. von Tappeiner an der Universität München im Jahre 1900 beschrieben [1]. Es wurde festgestellt, dass die Paramecien bei Sonnenlichtbestrahlung mit der Anwesenheit von Akridin-und anderen Farbstoffen absterben, während bei Sonnenlichtbestrahlung und Abwesenheit der Farbstoffe oder mit Farbstoffen in Dunkelheit die Paramecien doch überleben. Der Begriff photodynamische Reaktion wurde von H. von Tappeiner im Jahre 1904 eingeführt und bezeichnet eine spezifische photochemische Reaktion, die zu einem Sturz des biologischen Systems bei Anwesenheit von Licht, Farbstoffen, absorbierender Lichtstrahlung und Sauerstoff führt. Die Neuzeit der Verwendung von PDT in der Onkologie begann mit der Publikation von R. Lipson in den 60-er Jahren des 20.Jhds, in der dargestellt wurde, dass der bösartige Tumor nach einer inneren Injektion einer Mischung von Hämatoporphyrin-Derivat (HpD), durch charakterliche Fluoreszenzbestrahlung stichweise gesammelter Porphyrinen sichtbar wird. Am Anfang der 80-er Jahren begann man die PDT in der Behandlung von Bronchial-[2], Magenkrebs, Kopf-,Hals-Tumoren [3-4]. J.Mc Caughan et al. hat als erster die photodynamische Therapie für die Zerstörung der choroideal melanome (Augenkrebs) gebraucht.

Professoren C. S. Betz, A. Leunig der Klinik für Hals-, Nasen- und Ohren-Heilkunde der Ludwig-Maximilians-Universität München, Klinikum Großhadern, behaupten, dass die photodynamische Therapie (PDT) ein Verfahren ist, bei dem neoplastisches Gewebe nach Verabreichung tumorselektiver

Photosensibilisatoren und gezielter Lichtbestrahlung eine toxische Schädigung erfährt und zugrunde geht [5].

PDT durchläuft zwei Stufen. Zuerst wird der Photosensibilisator intravenös injiziert, eine Substanz, die in der Lage ist, unter der Wirkung des Sonnenlichts zu reagieren. Nach bestimmter Zeit sammelt sich das Präparat in den erkrankenden Geweben. Nach der Sammlung des Präparates wird eine bestimmte Zeit hindurch eine Gewebebestrahlung mit bestimmter Wellenlänge durchgeführt. In den durch Sensibilisator enthaltenden Bereichen der Tumoren entwickeln sich photochemische Reaktionen, die zu dem Absterben der Krebszellen führen. PDT zerstört die Krebszellen gerichtet und schont dabei das normale kräftige Gewebe, auch Trägerstruktur der Gewebe und Organe- und Kollagenfaser. Danach verlaufen während der 2-4 Wochenlangen Bestrahlungen das Absterben der malignen Gewebe und die Wiederherstellung der erkrankten Bereiche. Die PDT entwickelte sich in solchen Ländern wie England, Frankreich, Deutschland, Italien, Japan, China, in anderen Ländern, und ab 1992 auch in Russland. Die PDT lässt auch die allgemein ungünstige Einwirkung auf den Organismus während der Chemotherapie vermeiden, indem die Lichtwirkung nur auf die erkrankenden Gewebe orientiert ist [6].

Es gibt viele Quellen für diese Methode. In der klinischen Dermatologie werden je öfter Laser auf Kupferbromid-Dämpfen gebraucht, dass mit dem Absorptionsspektrum des Hämoglobins verbunden ist.

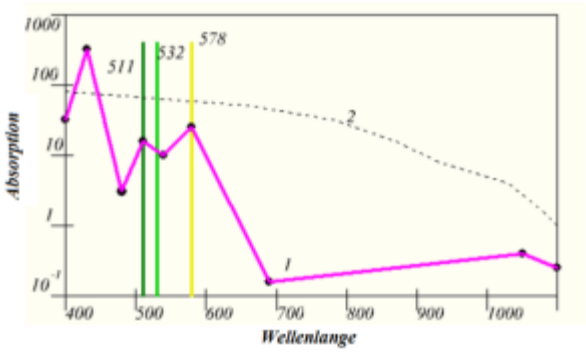


Abb.1. Lichtabsorptionsspektrum der Chromophore: (1) Hämoglobin, (2) Melanin

Wie man aus dem Bild sieht, hat das Absorbierungsspektrum des Hämoglobins drei Höhepunkte und in zwei Fällen generiert der Kupferbromiddampflaser. Diese Wellenlängen sind ideal für die Behandlung der Gefäßkrankheiten. Dabei ist der Gebrauch von lichtempfindlichen Präparaten unnötig.

Zu solchen Lichtquellen wird eine Reihe von Forderungen gestellt, die von dem Charakter und Spezifik der Erkrankung abhängen. Erstens muss das Gerät über eine bestimmte Ausgangskapazität, von 1 bis 2.5 Watt, verfügen. Die dargestellten Angaben hängen von dem Umfang der erkrankenden Gewebe und der für die Prozedur bestimmte Zeit ab. Im Falle von vielen, und insbesondere umfangreich erkrankenden Geweben, kann eine schwache Ausgangskapazität zu einer Verzögerung der Prozedur auf mehrere Stunden führen, dass eine ungünstige Einwirkung auf die Strahlenquelle hat. Außer den elektronischen Parametern spielen auch die optischen Eigenschaften des Bündels eine große Rolle: Energieverteilungsgrad auf dem Bündel, sein Diameter, Divergenz, u.a. muss die Quelle eine lange Betriebsdauer haben. Es sei betont, dass infolge hoher Preise der Lasergeräte und wegen der kurzen Betriebsdauer der Lichtquellen die Selbstkostenpreise für die Behandlung steigen [7].

All diesen oben angeführten Anforderungen entsprechen Laser mit Kupfer-Übergang, im Besonderen Kupferbromiddampflaser, die nicht nur als Lichtquellen gebraucht werden können, sondern auch als Geräte für die Sichtbarmachung der Wechselwirkungsbereiche. Die Generation verläuft in zwei Spektrallinien: grüne mit der Wellenlänge 510,6 nm und gelbe- 578,2 nm. Diese Ausstrahlungen werden durch erregte Kuprumatome emittiert, wenn sie vom Resonanzzustand zu dem metastabilen Zustand übergehen [7-8].

Eine charakterliche Eigenschaft solcher Laser, als ein Vertreter der Gaslaser mit atomarer Gleitschritt, ist die

hohe Qualität des Bündels, die nah zu der gebeugten Grenze liegt. Solch eine Qualität kann man nur durch den Gebrauch von einem haltlosen Resonator erreichen. Dieser Laser ist für die Konvertierung zu roten Wellenlängenbereichen mithilfe von verschiedenen Farbstoffen effektiv.

Für einen effizienten Gebrauch der Kupferbromiddampflaser im Bereich der Medizin ist die Entwicklung von Lasern notwendig, die in der Lage sein könnten, die beanspruchende Energie der Ausgangsstrahlen zu verschaffen. Dabei muss die Divergenz sehr klein sein, was mit dem Gebrauch von einem haltlosen Resonator zu verschaffen ist. Die Möglichkeit der Generationssteuerung führt auch zur Erweiterung des Anwendungsbereichs solcher Laser [8].

PFT unterscheidet sich günstig von den traditionellen Behandlungsmethoden der maligner/ bösartigen Tumoren, und auch angeborene Gefäß- Defekte hoher Affektion, das Risikoabwesenheit chirurgischer Eingriffe, schwerer endemischer und systematischer Folgekrankheiten der Behandlung, Möglichkeit einer mehrfachen Wiederholung von medizinischer Behandlung.

Aufgrund der Analyse der im Artikel erwähnten Literaturquellen können die Schlussfolgerungen gezogen werden, dass die PDT eine schonende und relativ neue Behandlungsmethode ist, und dabei über ein breites Anwendungsspektrum verfügt. Man kann dabei vermuten, dass alle oben angeführten Angaben und Ergebnisse mit Hilfe von Gebrauch des Kupferbromiddampflasers verwirklicht werden können. Zur Zeit werden die experimentellen Untersuchengen zu diesem Thema aktiv durchgeführt.

QUELLENVERZEICHNIS

1. Raab O. Über die Wirkung fluorescierender Stoffe auf Infusorien Biol. – 1900. – 39. – S. 524–529.
2. Hayata Y., Kato H. Ableitung von Hematoporphyrin und Laserphotoradiation in der Behandlung des Lungenkrebses//Chest. – 1982. – 81. – S. 269–277.
3. Hayata Y., Kato H. Laser und Krebstherapie// Gan To Kagaku Ryoho. – 1983. – 10. – S. 1387–1394.
4. McCaughan Jr. J.S.,Williams T.E. Photodynamische Therapie für endobronchial bösartige Krankheit: eine zukünftige vierzehnjährige Studie. J. Thorac. // Cardiovasc. Surg. – 1997. – 114. – S. 940–946.
5. Betz C.S. ,Leunig A. Möglichkeiten und Grenzen der Fluoreszenzdiagnostik und photodynamischen Therapie// Springer-Verlag. – 2004. –S. 175–191.
6. Stranadko E.Ph. Hauptstufen der Entwicklung und moderner Staat der Kunst der photodynamischen Therapie in Russland//Laser Medicine. – 2012. – 16. – S. 4-14.
7. Stranadko E.Ph., Armichev A.V., Geynits A.V. Quellen von Ligcht für die photodynamische Therapie//Laser Medicine. – 2011. – 15. – S. 63–69.
8. Gubarev F.A., Troitskiy V.O., M.V. Trigub M.V., Sukhanov V.B. Gain characteristics of large volume CuBr laser active media // Optics Communications Journal. – 2011. – № 284. – S. 2565–2568.

ТРОСОВЫЕ ОГРАЖДЕНИЯ НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГАХ

У.Ю. Гусева, А.В.Тур, М.О. Моисеенко
Научные руководители: к.т.н., доц. Д.Н. Песцов, к.т.н., доц. О.Н. Попов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2
E-mail: Y19n4ik@mail.ru

CABLE OF A PROTECTION ON HIGHWAYS

Y.Yu. Guseva, A.N. Tur, M.O. Moiseenko
The scientific chief: the senior lecturer, k.t.n D.N. Pescov, k.t.n O.N. Popov
Tomsk state architectural - building university, 634003, Russia. Tomsk, Hydrochloric The area., 2
E-mail: Y19n4ik@mail.ru

Now concrete blocks, profile protection and cable of a protection are applied to safety of movement of motor transport. As the practice shows, more economic and simple in use is cable a protection. Last development spent for high schools are given. The material for laboratory researches with elements of resistance of materials and theoretical mechanics is resulted.

Ущерб от аварий на дорогах России составляет 2,7% ВВП России (380 млрд. рублей ежегодно).

Наиболее опасные дорожно-транспортные происшествия (ДТП) – столкновения «лоб в лоб». Наиболее продуктивный метод борьбы с такого рода ДТП – применение центрального разделительного заграждения между встречными потоками. На сегодняшний день существуют три основных вида таких заграждений: профильное «отбойник, W-профиль», бетонное, тросовое. В США наиболее популярно было ограждение из бетонных блоков, в Европе, РФ – профильное. Тросовое ограждение практически не использовалось. Главная задача: снизить уровень травматизма и гибели в ДТП связанных с наездом на ограждение. Это достигается отнюдь не увеличением жесткости барьера. Поэтому актуален вопрос разработки тросовой системы ограждений.

В процессе удара тросовая система поглощает энергию удара и за счет динамического отскока возвращает транспортное средство на свою полосу движения. При этом сохраняется жизнь пассажиров и целостность автомобиля. Трос способен выдержать многократные удары. В случае повреждения прядей троса можно отрезать поврежденный участок и нарастить новый. Стоимость тросового ограждения оценивается на 50% меньше профильных и бетонных аналогов.

Тросовое ограждение состоит из двух-четырех тросов. На автомагистралях, как правило, используются три троса. Каждая жила троса оцинкована. В Московском автомобильно-дорожном государственном техническом университете (МАДИ) разработаны конструктивные схемы ограждений по заказу ФДА Минтранса России. На рис. 1 показан участок четырех тросового ограждения. Для обеспечения удержания грузовых автомобилей и автобусов массой до 16 т в МАДИ разработана конструкция ограждения, обеспечивающая уровень удержания У4 «300 кДж». Такая конструкция имеет четырех тросовое исполнение, три из которых располагаются по бокам сойки, а четвертый – по центру в пазу. По бокам стоек трос размещается на поддерживающих крюках. Важной особенностью предлагаемой конструкции являются перевивание двух средних тросов относительно стоек, как показано на схеме, что позволяет повысить демифирующую способность и надежность ограждения.

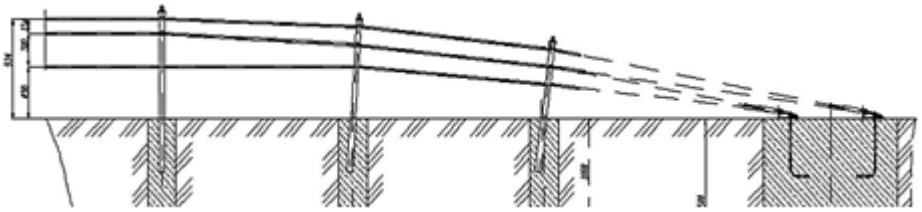
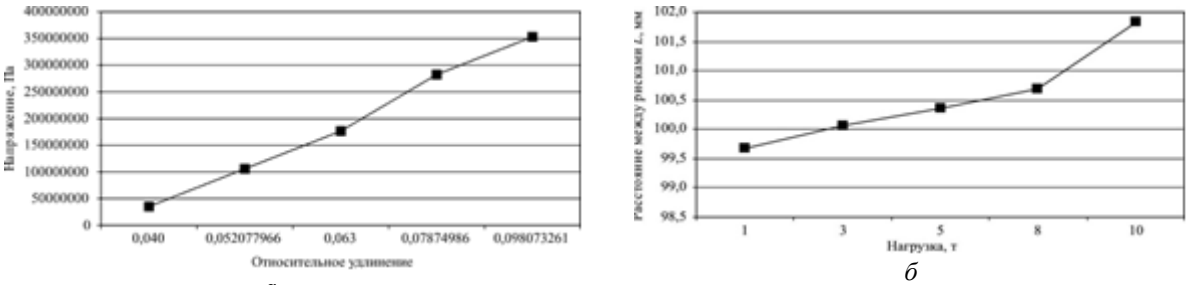


Рис 1. Тросовое ограждение (4 троса)

Для проведения оценки несущей способности элементов тросовых ограждений в лабораторных условиях были выбраны два вида испытаний – статическое и динамическое испытания соединения троса с цангой при поперечном силовом воздействии. При первом испытании проверялись качество обжима троса в концевой втулке и механические свойства троса. Второй вид испытаний необходим для обработки методики динамического расчета троса и сравнения конструктивных элементов системы.

Статические испытания проводятся на испытательной разрывной машине. Нагружения троса-образца осуществляется со скоростью нагружения 5 мм/ мин. На каждой ступени, через 20 кН, фиксируется величина перемещения активного захвата испытательной машины и величина продольного удлинения троса, а также, если это происходит, вытяжки троса из цанги. Испытание проводиться на десяти образцах. Составляется таблица из усредненных значений по 10 результатам и строятся диаграммы расстояния между рисками от нагрузки и напряжения от относительного удлинения (рис. 2).



а *б*

Рис 2. График зависимости: «а» −напряжение− относительное удлинение; «б»− расстояния между рисками − нагрузка

При испытании на статическое нагружения с помощью пишущего инструмента замеряется перемещение сечения троса на расстоянии 360 мм от левой заделки. При массе груза 900 кг перемещение составляет 68 мм (рис. 3). Графическим способом определяется статический прогиб в месте нагружения – 131 мм.

При испытании динамическим нагружением используется стенд для испытаний на вертикальный удар (рис. 4), путем свободного падения груза массой 900 кг с высоты 380 мм.

Замеряется перемещение сечения троса на расстоянии 340 мм от левой заделки – 96 мм оценивается коэффициент динамичности k_d. В процессе эксперимента фиксируется максимальный прогиб троса в сечении находящемся вне зоны контакта троса с падающим грузом, а так же в центре троса – 193 мм. После удара трос совершил одно колебательное движение с амплитудой 20 мм (рис. 4).

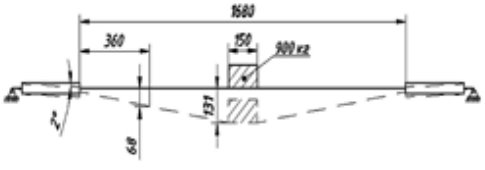


Рис. 3. Схема статического нагружения

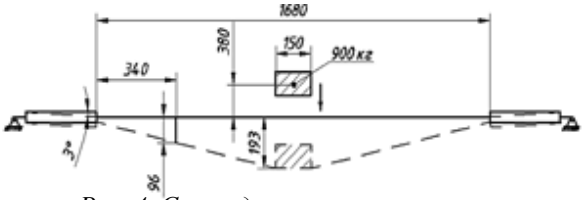


Рис. 4. Схема динамического нагружения

По результатам статического и динамического нагружений троса приближенно определяется коэффициент динамичности: $k_d = f_d / f_c$=193 / 131 = 1,47. Полученное низкое значение коэффициента динамичности свидетельствует о высокой энергопоглощаемости троса и демпфирующей способности.

Для того чтобы сравнить результаты, полученные при испытаниях, проводился контрольный расчет троса-образца при статическом и динамическом нагружении. На рис. 5 показана расчетная схема троса−образца. Вес 8820 Н, l=840 мм. Приведенный модуль упругости троса E = 11903,5 Па.

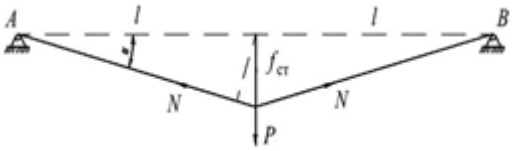


Рис. 5. Расчетная схема

Уравнение равновесия троса в деформированном состоянии: $2N \sin\alpha = P$, (1)
где N – продольная сила в тросе; P – сила приложенная к тросу. Удлинение троса $\Delta l = l (1-\cos\alpha) / \cos\alpha$. Уравнение связи между продольной силой и удлинением: $N l / E A = l(1-\cos\alpha) / \cos\alpha$. (2)

Выражая N из уравнений (1) и (2) и приравнивая правые части полученных равенств, находят значение $\cos\alpha$ = 0,99. Откуда $\alpha = 9^0$ и f_c = 120 мм

Определяют динамический прогиб − f_d от удара груза. На центре троса свободно падает груз массой 900 кг с высоты h = 380 мм. Расчет проводят при условии, что трос работает в зоне упругости, приведенный модуль упругости после предварительного напряжения E = 11903,5 МПа.

Потенциальная энергия падающего груза: $T = P h$. Приравнивая потенциальную энергию груза к потенциальной энергии деформации, выраженной через прогиб: $U = (2N/l)f^2 + (2EA/l^4)f^4$, определяют f_d = 202 мм.

Проведенные натурные испытания первого тросовой системы в условиях полигона МАДИ дали положительные результаты, что свидетельствует о перспективности предложенной разработки.

Заключение.

1. Направление исследований тросовых ограждений на прочность и жесткость является актуальным.
2. Как показывает статистика тросовое ограждение более безопасно, чем профильное. Барьерное ограждение менее безопасно, более дорогостоящее и проблематично в эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райнус Г.Э. Расчет многопролетных тросов и многопролетных ферм из тросов. − Л. : Стройиздат, 1968. − 135 с.

2. Демьянушко И.В. Моделирование работы тросовых дорожных удерживающих ограждений / И.В. Демьянушко, И.А. Карпов // Строительная механика и вопросы надежности на транспорте (с международным молодежным участием): Тезисы докладов 72 научно-метод. и научно-техн. конференции МАДГТУ (МАДИ). – М., 2014. − С. 16−17.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НА УДАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ С РАЗМЕРОМ КРУПНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ В БЕТОНЕ

А.А. Демихова, Т.В. Фурса
Научный руководитель: д.т.н. Т.В. Фурса
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: demikhova.anna@mail.ru

RESEARCH COMMUNICATION PARAMETERS ELECTRIC RESPONSE TO IMPACT EXCITATION WITH THE SIZE OF COARSE AGGREGATE IN CONCRETE

A.A. Demikhova, T.V.Fursa
Scientific Supervisor: Dr. T.V. Fursa
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: demikhova.anna@mail.ru

Investigated the influence of the size coarse aggregate on the parameters of the electric response in elastic shock excitation of samples heavy concrete. It is shown that increasing the size of coarse aggregate increases the total electrical energy spectral response, high dispersion of its values in multiple measurement and to reduce attenuation factor of electrical energy responses.

Известно, что состав и структура бетона предопределяют его физико-механические характеристики и зависят от свойств основных составляющих [1]. Свойства бетона зависят от вида и качества заполнителя, пористости цементного камня, качества контакта заполнителя с цементной матрицей, размера крупного заполнителя [2]. В процессе изготовления изделий из бетона в результате различных технологических факторов структурные характеристики бетона могут значительно отклоняться от проектных значений. Поэтому для решения проблем безаварийной эксплуатации бетонных сооружений необходимо осуществлять контроль структурных характеристик бетона.

Перспективным для этих целей является использование явления механоэлектрических преобразований при упругом ударном возбуждении гетерогенных неметаллических материалов [3-5].

Суть явления механоэлектрических преобразований состоит в том, что при воздействии акустических волн на источник механоэлектрических преобразований возникает переменное электрическое поле. Акустические волны формируются в образце конечных размеров при его ударном возбуждении. Электрическое поле возникает за счет появления зарядов на гранях пьезокварца, содержащего в мелком и крупном заполнителе «речном песке и гравии», при его деформации и за счет смещения этих зарядов и зарядов двойных электрических слоев, расположенных на границах компонентов в гетерогенном материале, относительно электрического приемника. В работе [3] показано, что в тяжелых бетонах основной вклад в генерирование электрического поля вносят пьезоэлектрические источники механоэлектрических преобразований. Электрический измерительный приемник располагается в непосредственной близости от образца, и находиться в зоне действия этого поля. Поэтому с одной стороны параметры электрического отклика связаны с характеристиками упругих волн и надежно отражают процессы их взаимодействия с внутренними структурными неоднородностями, а с другой

стороны с количеством и эффективностью источников механоэлектрических преобразований.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния размера заполнителя в бетоне на параметры электрического сигнала.

Исследования выполнены с помощью лабораторного комплекса, позволяющего производить импульсное механическое возбуждение материалов и регистрацию электрического сигнала. Импульсное механическое возбуждение образцов производится с помощью электромеханического ударного устройства с нормированной силой удара. Для регистрации электрической составляющей переменного электромагнитного поля, возникающего при импульсном механическом возбуждении образцов, используется дифференциальный электрический датчик. Сигналы с электрического датчика регистрируются с помощью многофункциональной платы ввода-вывода «NI PCI-6251», совмещенной с ЭВМ, позволяющей осуществлять оцифровку временной реализации электрического сигнала.

Для экспериментов использовались 8 цементно-песчаных образцов размерами 100x100x100 мм, с включением гравия размерами 2,8 – 5 мм, 5 – 10 мм, 10 – 15 мм, 15 – 20 мм.

Результатами рентгеноструктурного анализа показано, что в составе зерен заполнителя содержится различная концентрация кварца. Случайное расположение внутри образцов кварцевых зерен приводит к значительной неоднородности в откликах, зарегистрированных из различных областей образцов. Чем больше размер зерен, тем больше должны различаться отклики. В ходе экспериментов производилась регистрация откликов с разных сторон образца. Во всех случаях соблюдалась абсолютная идентичность геометрии эксперимента. Удар производился по центру образца, а приемный электрический датчик был закреплен на блок ударного устройства и тем самым находился на одном и том же расстоянии от поверхности и точки удара.

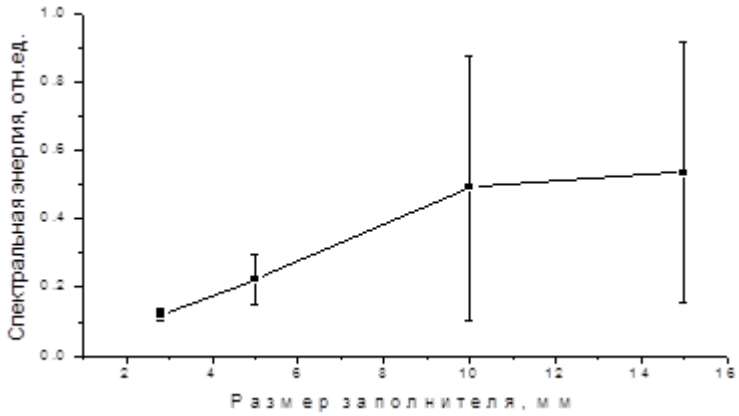


Рис. 1. Изменение суммарной спектральной энергии электрического отклика в зависимости от размера заполнителя

Как видно из рисунка 1, при увеличении размера зерен наблюдается возрастание спектральной энергии электрических откликов и дисперсии при многократных измерениях отклика из различных областей образца.

Многократное рассеяние акустических волн на зернах заполнителя приводит к затуханию энергии электрического отклика. В зависимости от размера и количества зерен «рассеивателей» характер затухания должен изменяться. Для определения динамики изменения коэффициента затухания энергии электрического сигнала из образцов бетона с различным размером зерен гравия был использован частотно-временной анализ, как это описано в работах [5, 6].

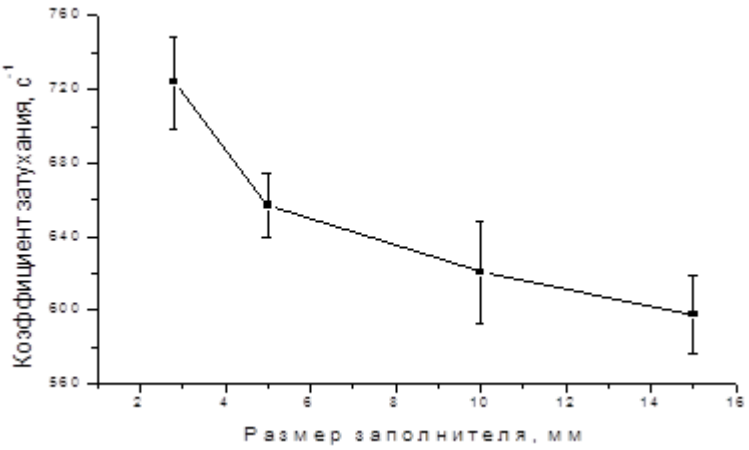


Рис. 2. График зависимости коэффициента затухания от размера заполнителя

При уменьшении размера зерен увеличивается их количество, а это приводит к возрастанию коэффициента затухания.

Следовательно, по величине суммарной спектральной энергии электрического отклика, ее дисперсии при многократных измерениях из разных точек образца и коэффициенту затухания электрического отклика можно судить о размере крупного заполнителя в бетоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiong Hu, Kejin Wang. Effect of coarse aggregate characteristics on concrete rheology // Construction and Building Materials. – 2011. – V. 3. – P. 1196–1204.

2. M. Szczesniak, T. Rougelot, N. Burlion, J.-F. Shao Compressive strength of cement-based composites: Roles of aggregate diameter and water saturation degree // Cement and Concrete Composites. – 2013. – V. 37. – P. 249–258.

3. Фурса Т.В., Данн Д.Д. Механоэлектрические преобразования в гетерогенных материалах, содержащих пьезоэлектрические включения // ЖТФ. – 2011. – Т. 91. – Вып. 8. – С. 53–58.

4. Фурса Т.В., Осипов К.Ю., Данн Д.Д. Разработка неразрушающего метода контроля прочности бетона с дефектной структурой на основе явления механоэлектрических преобразований // Дефектоскопия. – 2011. – № 5. – С. 39–47.

5. Фурса Т.В., Осипов К.Ю. Разработка метода определения глубины поверхностных трещин в бетоне по параметрам электрического отклика на упругое ударное возбуждение// Дефектоскопия. – 2013. – № 6. – С. 62–69.

6. Becker J., Jacobs L.J., Qu J. Characterization of cement-based materials using diffuse ultrasound // J. Eng. Mech. – 2003. – V. 129. – № 12. – P. 1478–1484.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РАСШИРЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ООО «ТОМСКНЕФТЕХИМ»

К.А. Дудникова
Научный руководитель: доцент, к.т.н. О.Р. Пахмурин
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: Lylium@mail.ru

MODERNISATION OF POLYPROPYLENE`S MANUFACTURE IN LLC «TOMSKNEFTECHIM»

K.A. Dudnikova
Scientific Supervisor Associate Professor Of., Dr. O.R. Pahmurin
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, pl. Solyanaya, 2, 634003
E-mail:Lylium@mail.ru

The article is devoted to the problem of new equipment installation in the functioning finished product store which is situated in building OJSC Publishing house «Red Flag». According to the results of the constructions examination and checking calculations a report was made on the constructions technical state and it was concluded if is permissible to install the new equipment.

В корпусе № 101 размещено производство полипропилена, здание представляет собой разноэтажное четырехпролетное строение, прямоугольной формы размером 153,0×24,0 м. В связи с увеличением мощности производства полипропилена, предполагается техническое перевооружение. С этой целью в осях «4–8, 9–11» корпуса 101 на отметке +17,960 м необходимо заменить подвесной кран грузоподъемностью 5 т на кран грузоподъемностью Q = 8 т.

В рассматриваемой части здание четырехэтажное и представляет собой пространственный блок размером 54,0×24,0 м, расположенный в осях «2–10, 1–19». Высота этажей 4,8 м. Отметка верха покрытия +19,020 м.

Сооружение каркасного типа. Жесткость и устойчивость здания в поперечном направлении обеспечивается железобетонными рамами с жесткими узлами. Колонны железобетонные сплошного сечения, ступенчатые. Установлены с шагом 6,0 м. До отметки +8,600 м поперечное сечение колонн 400 × 600 мм. От отметки +8,600 м до отметки +18,200 м поперечное сечение колонн 400 × 400 мм. В продольном направлении здания в осях «5–7» и «15–17» для повышения его устойчивости запроектированы и смонтированы вертикальные портальные связи по колоннам. Они установлены по осям «2», «4», «6», «8» и «10».

Междуэтажные перекрытия и покрытия выполнены сборными железобетонными ребристыми плитами, уложенными по ригелям фигурного профиля.

В поперечном направлении здания уложены ригели фигурного профиля. На опорах выпуски рабочей арматуры ригелей посредством ванной сварки соединены с выпусками арматуры из колонн. Таким образом, реализованы: жесткое сопряжение ригеля с колонной и неразрезность сборного ригеля. Сборные ребристые плиты перекрытия и покрытия уложены на полки ригелей.

Стеновые панели навесные, толщиной 400 мм и выполнены из керамзитобетона.

Осмотр железобетонных конструкций перекрытий: железобетонных ребристых плит, и ригелей на отметке +4,800, +9,600 и +14,400 м не выявил каких-либо дефектов, характеризующих снижение прочности и жесткости конструкций. Не установлено нормальных и наклонных трещин, которые могли бы характеризовать снижение прочности конструкций при действии изгибающего момента и поперечной силы. Не выявлено также трещин в бетоне ребер плит вдоль рабочей арматуры, наличие которых могло бы говорить о коррозии арматуры. Не установлено и трещин вдоль рабочей арматуры изгибаемых конструкций на участках их опирания на ригели. Наличие данных дефектов могло бы свидетельствовать о нарушении сцепления между бетоном и арматурой. В том числе отсутствуют трещины и деформации, которые могли бы свидетельствовать о просадках фундаментов.

В конструкциях, расположенных на пересечении осей «2» и «9», а также по оси «11» в осях «4–6» фиксируются следы протечек. Данные протечки привели к нарушению целостности известкового и штукатурного слоев. Необходимо исключить замачивание конструкций и выполнить восстановительный ремонт. Эксплуатационная надежность конструкций в настоящее время не нарушена.

Согласно СП 13-102-2003 [2] состояние железобетонных конструкций перекрытий: плит и ригелей на отметках +4,800, +9,600 и +14,400 м в осях «2–10, 1–19», а также колонн в рассматриваемых осях, можно квалифицировать как исправное.

С учетом, что здание возведено до 1986 г., согласно требованиям СП 13-102-2003 [2] арматура в обследуемых конструкциях должна совпадать с проектными данными по классу, диаметрам стержней, по их количеству и расположению. Проведенное вскрытие элементов каркаса и их сопряжение между собой показало полное совпадение с проектными данными.

Определение прочности бетона несущих конструкций здания производилось электронным измерителем прочности материалов ОНИКС 2.5.Таким образом, по результатам проведенных испытаний неразрушающими методами установлено следующее:

- бетон колонн первого, второго, третьего и четвертого этажей соответствует классу В30…В35 по прочности на осевое сжатие;
- бетон ригелей перекрытия соответствует классу В35…В40 по прочности на осевое сжатие;
- бетон плит перекрытия соответствует классу В30…В35 по прочности на осевое сжатие.

Металлоконструкции крановых путей крепятся к колоннам каркаса по рядам «8–2» в осях «9–11». Отметка низа монорельса кранового пути +17,960 м. Геометрические характеристики стальных балок определены в ходе визуально-обмерочных работ при обследовании. Согласно результатам обследования геометрия балок крановых путей полностью соответствует проектной документации. Марка стали в расчете принята согласно представленной заказчиком проектной документацией.

Статический расчет металлоконструкций крановых путей выполнен проектно-вычислительным комплексом «Лира», которыйреализует конечно-элементное моделирование статических и динамических расчетных схем, проверку устойчивости, выбор невыгодных сочетаний усилий, проверку несущей способности конструкций и подбор профилей металлоконструкций. На металлоконструкции крановых путей действуют постоянные нагрузки от собственного веса конструкций, массы тележки и крановая нагрузка ограниченная максимальной грузоподъёмностью.

Для расчета реализована пространственная схема металлоконструкций крановых путей. Все элементы

моделируются стержневыми конечными элементами. По результатам расчета устойчивость из плоскости главных подкрановых балок не обеспечена. Проверка крановых путей показала, что устойчивость их из плоскости не обеспечена. Превышение предела устойчивости составляет 60,0 %.

Расчет пространственного каркаса выполнен проектно-вычислительным комплексом «SCAD». Комплекс реализует конечно-элементное моделирование статических и динамических расчетных схем.

Обследование технического состояния железобетонных конструкций перекрытия корпуса 101, позволяет сделать следующие выводы:

1. В результате многолетней эксплуатации сооружения нарушены гидроизоляционные функции покрытия на отметке + 19,020 в осях «2–10, 9–11». Насыщение железобетонных конструкций атмосферными осадками может привести к коррозии бетона и, как следствие, к снижению его прочности. Для восстановления нормального режима эксплуатации конструкций необходимо восстановить гидроизоляцию покрытия здания в осях «2–10, 9–11» и исключить источники замачивания конструкций.
2. В результате проведенного обследования установлено, что состояние несущих конструкций здания: колонн, ригелей, плит, перекрытий в осях «2–10, 1–19» в соответствии с требованиями нормативного документа СП 13-102-2003[2] классифицируется как исправное. В конструкциях, подвергавшихся замачиванию необходимо восстановить защитный слой.

Расчетом установлено, что несущая способность колонн, ригелей и плит перекрытий с учетом вновь устанавливаемого кранового оборудования обеспечена:

- в колоннах минимальный запас прочности составляет от 55,2 % до 58,2 %;
- прочность ригелей от действия изгибающего момента обеспечена, при этом запас прочности составляет: в пролете – 13,3 %, опорного сечения – 24,4 %,по наклонным сечениям – 51,8 %;
- прочность плит перекрытия по изгибающему моменту обеспечена, при этом минимальный запас прочности составляет от 20,6 % до49,5 %.

3. Кран-балка грузоподъемностью Q = 8 т и таль весом 375 кг могут быть установлены на отметке +17,960 в осях «4–8, 9–11» без усиления железобетонных конструкций каркаса здания: колонн, ригелей и плит перекрытий. В качестве подкрановых путей согласно выполненным расчетам и требованиям ГОСТ 7890-93 следует принять двутавр № 45М из стали ст3сп5 . В качестве главных балок кранового пути требуется принять двутавр № 25Ш1 из стали ст3сп5.

При условии выполнения всех рекомендаций оценки технического состояния, будет возможно осуществление технического перевооружения и обеспечена надежная работа всех конструкций при дальнейшей эксплуатации корпуса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кумпяк О.Г., Галяутдинов З.Р., Пахмурин О.Р., Самсонов В.С. Железобенонные и каменные конструкции. Учебник – М.: Издательство АСВ, 2011. – 672 с.
2. СП 13-102-2003. Свод правил. Правила обследования несущих строительных конструкций зданий и сооружений/ Госстрой России. – М.: ГУП ЦПП, 2003. – 40 с.

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ПРИ ЦИКЛОВОЙ МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ ЦЕМЕНТА

Т.А. Ермилова
Научный руководитель: профессор, к.т.н. В.Н. Сафронов
Томский Государственный Архитектурно Строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: ermilovatatyana@icloud.com

EFFICIENT USE OF ACTIVE MINERAL ADDITIVES AT MIXING WATER MAGNETIC ACTIVATION CYCLE

T.A. Ermilova
Scientific Supervisor: V.N. Safronov, PhD, Professor,
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2,634003
E-mail: ermilovatatyana@icloud.com

The paper presents experimental data on strength of paste matrix with water-based active additives which were treated using cycle magnetic activation techniques. Silica fume and fly ash generated by heating and power plants were used as active additives to the paste matrix. The efficiency of suspensions has been detected in this paper.

В ТГАСУ разработана цикловая технология магнитной активации воды затворения, в которой реализован технологический приём увеличения парамагнитных веществ с положительной магнитной восприимчивостью в объекте обработки [1]. Подобный технологический прием обеспечивает эффективность данной технологии активации при затворении как портландцемента, так и портландцемента с минеральными добавками различных свойств [2].

В настоящее время все большее применение в технологии бетона находят комплексные добавки полуфункционального действия. Основным компонентом для большинства комплексных добавок является микрокремнезем (МК). МК является побочным продуктом производства кремния и ферросплавов, состоящий на 80-98% из SiO_2, имеет сферическую форму со средним диаметром 100Нм. В табл. 1 приведены результаты оценки прочности цементного камня с содержанием 10% микрокремнезёма при различном количестве циклов магнитной активации воды затворения и водотвердом отношении 0,55.

Из табл. 1 видно, что с увеличением количества циклов магнитной активации воды затворения портландцемента с добавкой 10% МК растёт прочность цементного камня и по отношению к режиму с количеством циклов активации равном 0 увеличивается до 1,9 раза (при количестве циклов 25). Однако, следует отметить, что данное значение прочности (26,9 МПа) практически равно прочности цементного камня без добавки (26,8 МПа) при 25 циклах активации. В этой связи применение МК взамен части портландцемента и предусматривающее только снижение расхода цемента может быть не совсем оправдано и выгодно, что отмечается и в литературных источниках.

Таблица 1. Влияние добавки микрокремнезема на прочность цементного камня в технологии цикловой магнитной активации воды затворения

Наименование сухой композиции	Прочность цементного камня (МПа) при количестве циклов магнитной активации водопроводной воды затворения					
	0	5	10	15	20	25
Портландцемент М 400 с 10% добавки микрокремнезёма взамен части портландцемента	14,2	15,0	24,2	23,1	24,0	26,9
Портландцемент М400 без добавки микрокремнезёма	23,5	29,2	24,0	26,3	25,2	26,8

Предлагается технология цикловой магнитной активации суспензии микрокремнезёма для затворения минеральных вяжущих. В качестве вяжущего принят портландцемент М 500-ДО. Добавкой микрокремнезёма в количестве 3% сверх 100% сухого вяжущего служил побочный продукт Братского алюминиевого завода. Количество циклов активации равно 10, водотвердое отношение составило 0,4. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл.2.

Таблица 2. Прочность цементного камня при различных условиях подготовки цементного теста

№ п/п	Технологический приём реализации микрокремнезёма (МК) при подготовке цементного теста	Прочность цементного камня в 28-суточном твердении, МПа
1	Цемент (Ц) + неактивированная вода затворения (H_2O)	59,5
2	Ц + (МК + неактивированная H_2O)	61,8
3	Ц + (МК + активированная в постоянном магнитном поле H_2O)	60,3
4	Ц + (МК + активированная вращающимся магнитным полем H_2O)	63,9
5	Ц + активированная по цикловой магнитной обработке суспензия (H_2O + МК)	72,5

Результаты табл. 2 свидетельствуют о том, что прочность цементного камня зависит от принятых технологических приёмах реализации МК и условий магнитной активации воды затворения теста. Обращает внимание на себя превышение прочности цементного камня при содержании добавок МК независимо от технологического приема его реализации над прочностью цементного камня без добавки МК. Применение при подготовке теста активированной при цикловой магнитной технологии суспензии (МК + H_2O) приводит к существенному росту прочности твердеющей композиции. В этом случае превышение прочности камня над прочностью цементного камня без добавки и активации воды затворения составило 1,24. Характерной особенностью структурообразования цементной композиции на основе активированной суспензии (H_2O + МК) по цикловой технологии является эффективное течение процесса набора прочности. Прочность при 7-суточном твердении составила 0,83 от прочности 28-суточного твердения. Отмеченное обязано содержанию в объектах обработки, наряду с вовлечённым кислородом, парамагнитных веществ с положительной магнитной восприимчивостью, которые имеются в принятой суспензии.

Таким образом, затворение портландцемента при использовании микрокремнезёма целесообразно осуществлять суспензией (H_2O + МК), обработанной по цикловой технологии активации. Подобное получено при цикловой магнитной активации цементнозольных композиций. Установлено

предпочтительное применение технологии цикловой магнитной обработки жидкой среды затворения при использовании технологического приема смешения добавки золы с водой затворения [3]. В развитии нами проведены экспериментальные исследования прочности цементнозольных образцов приготовленных на активированной суспензии. Количество добавки золы-уноса составляло 10% от массы цемента. Суспензия обрабатывалась по цикловой магнитной активации в диапазоне до 25 циклов с шагом равным 5 циклам. Установлено что зависимость прочности цементнозольного камня от количества циклов магнитной обработки жидкой среды затворения (суспензии вода+зола) носит волновой характер. Прочность активированных цементнозольных образцов превышают прочность образцов контрольной серии во всем принятом диапазоне циклов магнитной обработки принятой в исследованиях среды затворения. Наличие волнового характера обязано с одной стороны увеличение парамагнитных веществ в обрабатываемой жидкой среде что приводит к росту прочности а с другой стороны повышении величины поверхностного натяжения жидкой среды. Последнее приводит к снижению прочности цементнозольного камня. Изменению этих двух факторов в диапазоне количества циклов магнитной обработки среды (вода+зола) затворения 5-25 обязано наличию максимальных значений прочностей в полученной зависимости от количества циклов обработки. Значение этих прочностей состовляет 1,32-1,43 по отношению к прочности контрольных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронов В.Н., Кугаевская С.А. Технология цикловой магнитной обработки воды затворения в производстве строительных материалов // Сб. Статей Международной науч.-техн. конференции «Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоёмкие технологии в производстве строительных материалов». – Пенза: ПДЗ, 2008. – С. 190–193.

2. Кугаевская С.А., Мочалова Т.Ю., Сафронов В.Н. Прочность цементного камня при различном количестве циклов магнитной обработки воды затворения и минеральных добавок // Сб. Статей Международной научн.-техн. Конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». – Пенза:ПДЗ,2008. – С. 114–116.

3. Сафронов В.Н., Кугаевская С.А., Елистратова Е.Г. Прочностные свойства цементнозолистных композиций при применении технологий цикловой магнитной активации воды затворения // Сб. Научных статей Международной конф. «Использование отходов и местного сырья для производства строительных материалов и конструкций». – Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2008. – С. 30–33.

ОСОБЕННОСТИ РЕКОНСТРУКЦИИ СТАРИННЫХ ЗДАНИЙ В ТОМСКЕ (ЗДАНИЕ ПО ПРОСПЕКТУ ЛЕНИНА, 62)

Е.Ю. Есин, М.О. Моисеенко, Н.А. Фурсова
Научные руководители: к.т.н., доц. С.Н. Шильников, к.т.н., доц. О.Н. Попов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, Соляная пл., 2, 634003
E-mail: MMO77@mail.ru

FEATURES OF RECONSTRUCTION OF ANCIENT BUILDINGS IN TOMSK (BUILDING ON PROSPECTUS LENINA, 62)

E.Yu. Esin, M.O. Moiseenko, N.A. Fyrsova
The scientific chief: the senior lecturer S.N. Shilnikov, O.N. Popov
Tomsk state architectural - building university, Tomsk, Russia, Solyanaya Sq., 2, 634003
E-mail: MMO77@mail.ru

The inspection of a brick one-storeyed ancient building with socle by a floor is submitted and attached premises is located in a zone of historical building of. Tomsk on pr. Lenina, 62. The building is constructed in the end IXX - beginning XX of century. The inspection of a technical condition of building designs of walls, overlappings and roof of a building is caused by repair, spent for him. The inspection of a technical condition of designs of walls of overlappings and roof only in the basic two-storeyed part of a building of the recommendation for elimination of the revealed defects is executed.

К негативным факторам для процесса строительства в г. Томске относятся: длительный зимний период с низкими температурами с большим снежным покровом; короткий весенний период с обильным таянием снега и паводками; дождливое короткое лето и осень с ранним началом выпадения снега.



Рис. 1. Общий вид здания на момент обследования

Указанные факторы значительно затрудняют и увеличивают продолжительность проведения реконструкций. В этих условиях очень важен поиск оригинальных решений по комфортным условиям проведения строительных работ. С учетом большого количества уникальных зданий стариной постройки требующих ремонтных работ и реконструкций, необходим обобщающий опыт и индивидуальный подход. Именно такое интересное техническое решение было разработано строителями при проведении работ по реконструкции старинного здания по пр. Ленина, 62 (рис. 1). Требованием собственника для проведения строительных работ являлся очень короткий срок (месяц − сентябрь). Сентябрь в Томске является дождливым месяцем, затрудняющим проведение строительных работ. В таких условиях было очень трудно соблюсти график выполнения работ по реконструкции.

Необходимость реконструкции здания была определена специалистами при обследовании здания в

августе месяце. При обследовании было определено следующее. Обследуемое кирпичное одноэтажное старинное здание с цокольным этажом и пристроенными помещениями расположено в зоне исторической застройки г. Томска и предположительно построено в конце IXX - начале XX века. Общий вид помещений на 1 этаже показан на рис. 2.

В конструктивном плане обследуемое здание состояло из трех частей. Сначала была построена двухэтажная часть, как отдельно стоящее нежилое здание. Из-за поднятия культурного слоя здания первый этаж стал цокольным (заложено большинство оконных проемов), а второй стал первым. К зданию была пристроена угловая одноэтажная пристройка в уровне цокольного этажа. Здесь расположился банный комплекс с сауной. Конструкции пристройки не догружают конструкций основной части здания. Позднее с южной стороны здания был устроен навес для летнего кафе.



Рис. 2. Общий вид аварийных внутренних стен

Фундаменты – бутовые, из глинистых сланцев на известково-песчаном растворе, неглубокого заложения, общей высотой 750-850 мм. Стены – кирпичные из глиняного кирпича на известково-песчаном растворе с оштукатуриванием снаружи и изнутри. Наружные стены выложены в 3 кирпича а, внутренние в 2,5. Перемычки над проемами кирпичные клинчатые. Перекрытия – деревянные балочные. Крыша – чердачная четырехскатная, с деревянной стропильной системой и покрытием из листов оцинкованного кровельного железа. Стропильная система выполнена с опиранием всех подкосов на центральный лежень (бревенчатая балка), опирающийся на внутренние несущие стены. Общий вид аварийных внутренних стен с пробитыми проемами и неправильным обрамлением приведен на рис. 2.

Отметим, что за время эксплуатации здание претерпело множество реконструкций. По результатам обследования технического состояния (ТС) сформулированы основные выводы и рекомендации:

1. Инженерно-геологические условия площадки обследуемого здания, достаточно сложные (оползневые процессы). Ведутся противооползневые работы для их стабилизирования.

Западная часть здания получила большие осадки, чем восточная. Это привело к сквозным вертикальным трещинам в стенах с ослабленным сечением. Целостность установленных на трещины «маяков» указывает на относительную стабильность основания. ТС бутового фундамента можно признать ограниченно работоспособным.

2. Прочность кладочного цементно-песчаного раствора и керамических кирпичей в кладке несущих стен достаточно высокая. ТС кладки можно признать работоспособным.

3. ТС наружных участков стен с трещинами над оконными проемами ограниченно работоспособное. Необходимо выполнить их усиление путем устройства над проемами металлических накладок на сжимных болтах. Имеющиеся трещины расшить и инъектировать специальными пластифицированными растворами. В стенах на цокольном этаже необходимо произвести обрамление и закладку ослабленных проемов, выполнить вертикальную гидроизоляцию части кирпичных стен, ниже уровня земли.

4. Вследствие непродуманных ранее реконструкций здания на 1 этаже (расширение проемов во

внутренних несущих стенах), внутренние стены здесь пришли в аварийном состоянии. Их усиление и ремонт нецелесообразны, поскольку наблюдаются значительные повреждения (расслоения) кладки. Рекомендуется выполнить реконструкцию на 1 этаже с демонтажем существующих стен и устройством вместо них каркасных конструкций.

5. В конструкциях деревянных балочных перекрытий выявлены множественные дефекты: поражения древесины деструктивной гнилью, тление древесины, срез нижней полки в пазах, сверхнормативный прогиб балок, расслоения древесины с образованием глубоких продольных трещин и т.д. ТС перекрытий находится в аварийном состоянии. Перекрытия многократно ремонтировались.
6. ТС конструкций деревянной стропильной системы крыши можно признать работоспособным.
7. ТС кровли из листов кровельной оцинкованной стали, в целом, удовлетворительное.

На основании результатов обследования ТС были приняты следующие конструктивные и технические и решения для проведения строительных работ по реконструкции здания:



Рис. 3. Вид каркаса на 1 этаже после реконструкции

- в первую очередь выполняется замена междуэтажного деревянного балочного перекрытия на новое с установкой стальных двутавровых балок в существующие гнезда и устройством монолитных железобетонных плит между ними. Таким образом, раскрепляются несущие стены в уровне междуэтажного перекрытия;

- поскольку крыша и кровля здания находилась в работоспособном состоянии, то было принято решение ее не разбирать, а подвести под центральный лежень стропильной системы временные подпорные стойки по всей длине. Сам лежень был усилен с обрамлением бревна прокатными швеллерами на стяжных болтах. Стойки опирались на временную стальную балку, уложенную в уровне междуэтажного перекрытия с опиранием на внутренние несущие стены. Такое решение без разборки крыши позволило производить все работы по реконструкции стен на 1 этаже в сухих комфортных условиях, без зависимости от погоды и с искусственным освещением внутри здания. Это значительно повысило производительность труда и позволило уложиться в запланированные сжатые сроки;

- затем была выполнена разборка двух внутренних несущих стен с конструкциями обрамления проемов в уровне 1 этажа. Поверх внутренних стен (после разборки) установлены по 2 колонны из двутавров. Поверх колонн были смонтированы главные балки чердачного перекрытия с опиранием крайних балок на наружные стены. Балки были выполнены из двутавров (рис. 3). Центральный пролет балок подвели под лежень стропильной системы и включили в работу;

- по главным балкам смонтировали второстепенные балки из двутавров с шагом 1 м. Устроено утепленное чердачное перекрытие по деревянному настилу; производилась внутренняя отделка.

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА ЧЕРЕЗ СВЕТОПРОЗРАЧНЫЕ ОГРАЖДАЮЩИЕ КОНСТРУКЦИИ

И.А. Зайцев, А.Ш. Вяслев, Е.В. Петров
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Е.В. Петров
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: petrov1818@rambler.ru

HEAT TRANSFER THROUGH THE TRANSLUENT EXTERNAL STRUCTURE

I.A. Zaitsev, A. Sh. Vyaslev, *E.V. Petrov*
Scientific Supervisor: *Associate* Prof. Ph.D. *E.V. Petrov*
Tomsk State University of Architecture and Building,
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: petrov1818@rambler.ru

This article discuses methods of calculation of resistance to a heat transfer of transparent envelope buildings, taking into account various factors.

В нашей стране в качестве одной из приоритетных поставлена задача экономии топливно-энергетических ресурсов, поэтому проблемы энергосбережения при строительстве новых и реконструкции существующих зданий приобретают особую остроту. По оценкам специалистов около 43% всей вырабатываемой тепловой энергии расходуется в нашей стране на содержание жилых и общественных зданий. Для сравнения в западных странах на энергопотребление зданий расходуется 20…22% тепловой энергии. Эти цифры доказывают необходимость структурного изменения потребления тепловой энергии и актуальность мероприятий по теплосбережению в зданиях. Большая часть энергии, затрачиваемой на отопление зданий, фактически расходуется на компенсацию тепловых потерь через наружные ограждения [1].

Комплекс инженерно-технических мероприятий по повышению энергетической эффективности зданий предусматривает разработку рациональных объемно-планировочных решений, повышения уровня тепловой защиты, использование энергоэффективного оборудования и регулируемых систем энергообеспечения. Существенным звеном в решении задачи экономии топливно-энергетических ресурсов является разработка и внедрение в практику строительства новых конструкций светопрозрачных ограждений с высокими теплозащитными качествами [2].

В данной работе приведены результаты исследований влияния различных факторов на тепловые характеристики светопрозрачных ограждений и их количественная оценка, которые получены с использованием компьютерной программы Window 6.3 (рис. 1), так как расчетные модели позволяют провести анализ влияния различных факторов на теплоизолирующие свойства светопрозрачных конструкций [3]. Теплопередача через светопрозрачные конструкции представляет собой комбинацию различных способов теплопередачи: теплопроводность, конвективный теплообмен и тепловое излучение. Все эти процессы протекают во времени одновременно и влияют друг на друга.

Основной теплотехнической характеристикой наружных ограждающих конструкций является

сопротивление теплопередаче. Для повышения сопротивления теплопередаче светопрозрачных конструкций применяют стеклопакеты, которые представляет собой конструкцию из нескольких стекол, разделенных воздушным промежутком. Сопротивление теплопередаче светопрозрачной части стеклопакета R, (м^2·^{o}С)/Вт, можно определить по формуле (1):

$$R = \frac{1}{\alpha_н} + R_t + \frac{1}{\alpha_в}, \quad (1)$$

где $\alpha_н$ – коэффициент теплоотдачи с внешней поверхности стекла, Вт/(м^2·^{o}С); R_t – термическое сопротивление промежуточного пространства и слоев стекла, ограничивающих данное пространство, (м^2·^{o}С)/Вт; $\alpha_в$ – коэффициент теплоотдачи с внутренней поверхности стекла, Вт/(м^2·^{o}С);

Термическое сопротивление R_t определяется по выражению (2):

$$R_t = \sum \frac{1}{h_s} + \frac{d}{r}, \quad (2)$$

где h_s – теплопередача промежуточного пространства, Вт/(м^2·^{o}С); d – слагаемое толщины стекол, ограничивающих данное пространство, м; r – теплопроводность стекла, Вт/(м·^{o}С).

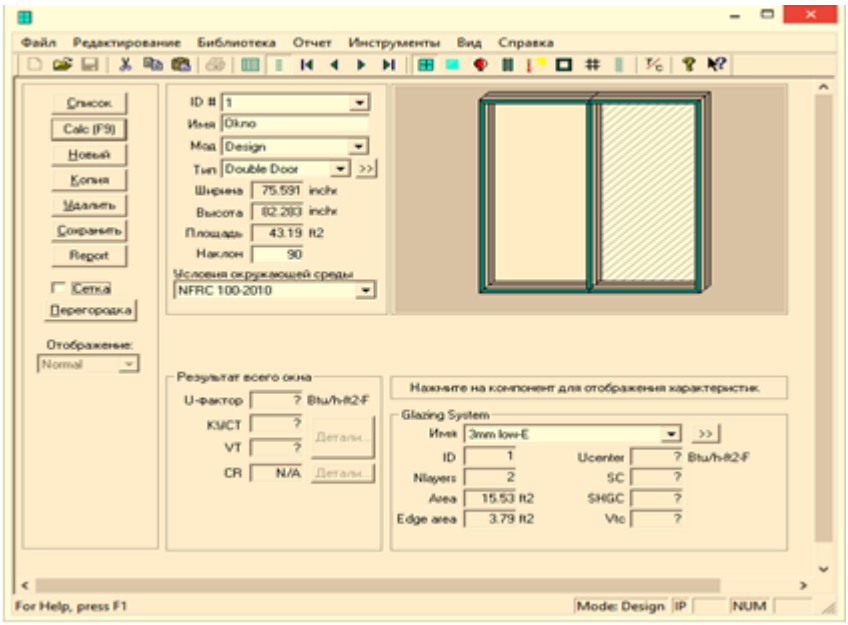


Рис. 1. Интерфейс расчетной программы

На теплозащитные характеристики светопрозрачных ограждений влияют следующие основные факторы: толщина межстекольного пространства между стеклами; теплоотражающие покрытия; заполнение межстекольного пространства газами и другие. Рассмотрим более подробно влияние каждого из факторов.

Одной из основных характеристик, влияющих на теплоизолирующие свойства стеклопакета, является толщина межстекольной прослойки. Результаты расчета с использованием программы [3], показывают значительный рост сопротивления теплопередаче стеклопакета с увеличением толщины межстекольной воздушной прослойки до 12…14 мм. В дальнейшем увеличение толщины прослойки ведет к некоторому снижению сопротивления теплопередаче, вызванное интенсификацией конвективного теплообмена, поэтому дальнейшее увеличение толщины стеклопакета нецелесообразно.

Другим направлением влияния на теплообмен в межстекольном пространстве является заполнение его различными газами, которые имеют иные теплофизические свойства, чем воздух, тем самым воздействуя на конвективную составляющую теплообмена в межстекольном пространстве [2]. Для уменьшения конвекции в настоящее время используют метод замены воздуха на инертные газы аргон, криптон, ксенон. Замена воздуха аргоном позволяет увеличить термическое сопротивление межстекольного пространства до 10% по сравнению с воздушным заполнением. В том случае, когда промежуточное пространство стеклопакета заполняется более плотным, по сравнению с воздухом газом, потери тепла, происходящие за счет конвекции в межстекольном пространстве, снижаются. При заполнении межстекольного пространства стеклопакета инертными газами следует отметить две особенности. Первая заключается в том, что, чем больше молекулярный вес инертного газа, тем значительней теплоизолирующий эффект по сравнению с воздухом. Другая особенность проявляется в смещении максимума сопротивления теплопередаче в сторону меньшей толщины прослойки для более плотных газов, то есть с увеличением молекулярного веса инертного газа. Так, например, для воздуха этот максимум соответствует 12 мм, для аргона – 10 мм, а для криптона – 8 мм.

Следующим эффективным способом повышения сопротивления теплопередаче стеклопакета является нанесение на стекло низкоэмиссионного теплоотражающего покрытия [2], которое позволяет уменьшить лучистую составляющую теплообмена. Стекло в диапазоне длин волн 0,3…2,5 мкм прозрачно для солнечного излучения, а в диапазоне 2,5…16 мкм непрозрачно для теплового излучения, идущего из помещения. При использовании теплозащитных покрытий происходит существенное уменьшение количества тепловой энергии, теряемой в виде инфракрасного излучения через поверхность стекла, что в свою очередь, обусловлено спектрально-селективными свойствами покрытия, пропускающим видимое и отражающим инфракрасное излучение. За счет снижения величины лучистой составляющей теплообмена тепловые потери через светопрозрачные конструкции уменьшаются. Однако теплоотражающие покрытия снижают коэффициент пропускания света. При применении теплоотражающего покрытия лучистый теплообмен между стеклами в стеклопакете существенно снижается, что позволяет увеличить сопротивление теплопередаче стеклопакета с покрытием по сравнению со стеклопакетом без теплоотражающего покрытия на 50% и более. При этом температура внутренней поверхности остекления с таким стеклом в зимний период в среднем на 5…6°С выше, чем у обычного остекления без теплоотражающего покрытия. Особенно целесообразным является совместное использование теплоотражающих покрытий в стеклопакете со специальными газовыми заполнениями, что одновременно позволяет уменьшить как лучистую, так и конвективную составляющую теплообмена в межстекольной пространстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СНиП 23–02–2003. Тепловая защита зданий / Госстрой России. – М.: ФГУП ЦПП, 2004. – 76 с.

2. Гныря А.И., Петров Е.В., Терехов В.И., Низовцев М.И. Термические сопротивления заполнений оконных блоков // Известия ВУЗов. Строительство. – 1998. – № 11 – 12. – С. 90 – 94.

3. Программа Window 6.3.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МАГИСТРАЛЬНОГО ТРУБОПРОВОДА ПРОХОДЯЩЕГО ЧЕРЕЗ ВОДНЫЕ ПРЕГРАДЫ

С.М. Исмагулова
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ж.Б. Байнатов
Казахский национальный технический университет им.К.И. Сатпаева, Республика Казахстан,
г. Алматы, ул. Сатпаева, 22, 050013
E-mail: saltusha_1990@mail.ru

METHOD OF CALCULATING THE PIPELINE PASSING THROUGH DIFFICULT SECTIONS

S.M. Ismagulova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Zh, B. Bainatov
Kazakh National Technical University named after K.I. Satpayev, Republic of Kazakhstan,
Almaty, Satpaev str., 22, 050013
E-mail: saltusha_1990@mail.ru

The article presents an accessible form methods for calculating the pipeline passing through the wetlands and water obstacles . The article is undoubtedly a new constructive solution to ensure stability of the pipeline with a strong wind flow . Stiffening hanging pipes is achieved by cross shaped arrangement of entire puffs on the bottom belt bridge. Puffs ends fastened to lateral brackets at the pylons supporting parts. Tightening in places free connection spans equipped with shock absorber springs and retainers.

In any direction the wind load and swing span all torque, located in different sides of the bridge, the only work in tension. Thus, the increased stability of the bridge against vibrations , saves materials due to rational work puffs , that is excluded principle of unilateral constraints .

Relevance of articles due to expansion of the network of pipelines in the country.

Проектирование, строительство и эксплуатация магистральных трубопроводов должны базироваться на фундаментальных научных исследованиях. Необходимо учитывать разнообразные природно-климатические, рельефно-геоморфологические, физико-химические и механико-технические особенности свойств грунтов по трассе трубопроводов.

Расчет магистральных трубопроводов на длительную прочность и устойчивость, как правило, проводят в два этапа. На первом этапе выбирают размеры поперечных сечений труб, исходя из условий производительности и прочности. На втором этапе расчета определяют внутренние силы, возникающие в трубопроводной системе от внешних воздействий. После того, как внутренние силы определены, проводится анализ напряженно-деформированного состояния в наиболее опасных частях и оценка прочности.

Часто магистральные линии трубопроводов пересекают каньоны крупных ущели и рек. Как известно вдоль рек ветры имеют самую высокую балльность, которые приводят к раскачке и разрушению конструкции трубопроводов. Используемые распорные тяги не в полной мере работают, т.е. при одном направлении ветрового потока тяги с наветренной стороны работают на растяжение, обеспечивая устойчивое положение трубопровода, а в это время тяги со стороны отсоса практически не работают. А когда ветер меняет направление на 180^0, то тяги работают наоборот, то есть каждый раз тросы то с одной то с другой стороны не работают.

Для повышения эффективности работы тросов с одновременным обеспечением устойчивого положения трубопроводов предлагаю новые схемы расположения канатов.

Повышение жесткости висячих трубопроводов достигается за счет крестобразного расположения целых затяжек по нижнему поясу моста. Концы затяжек закреплены на боковых кронштейнах на уровне опорных частей пилонов. Затяжки в местах свободного соединения с пролетным строением (середины пролета) снабжены пружинами-амортизатора и фиксаторами (рис. 1). При любом направлении ветровой нагрузки и колебании пролетного строения все затяжки, расположенные в разных сторонах моста, работают только на растяжение, таким образом, повышается устойчивость моста против колебаний, достигается экономия материалов за счет рациональной работы затяжек, т. е. исключен принцип работы односторонних связей.

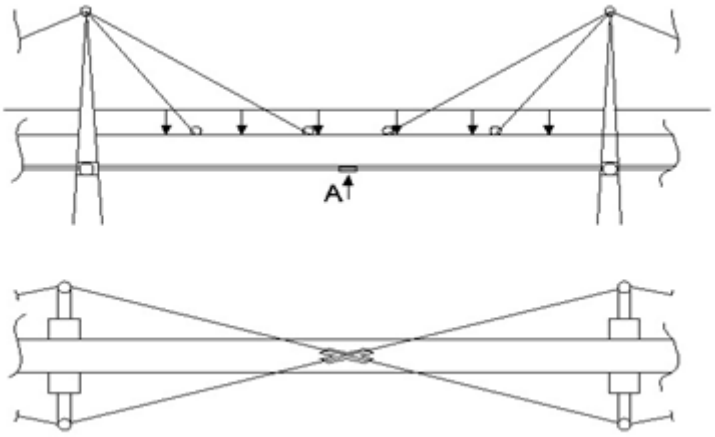


Рис. 1. Расчетные и конструктивные схемы обеспечения прочности и устойчивости трубопровода, проходящего через водные преграды

Рассмотрим расчет вантовой системы поддерживающий трубопровод проходящий через водную преграду (рис. 2, *а*). Ставим задачу определить усилия предварительного натяжения вант, обеспечивающие выравнивание абсолютных значений изгибающих моментов в местах присоединения вант и максимального момента в одном из промежуточных пролетов. Исходные данные: для балки *EJ, EF*; для вант $E_1 J_1$, $E_2 F_2$. Деформациями пилона и оттяжек, а также провисанием вант пренебречь. Эпюра моментов в балке, соответствующая требованию выравнивания моментов в заданных сечениях, (рис. 2, *б*). При данной нагрузке и принятых расстояниях между вантами максимальные моменты во всех промежуточных пролетах оказались равными. Усилия в вантах, обеспечивающее такое распределение, определим из рассмотрения равновесия соответствующих отсеченных частей системы (рис. 2, *в*).

$$S_1 = \frac{17qa}{16sin\alpha_1}; \quad S_2 = \frac{qa}{sin\alpha_2}. \qquad (1)$$

Усилия самонапряжения вант определим из расчета вантовой системы методом сил, приняв в качестве неизвестных усилия в вантах: $\delta_{11}S_{1c} + \delta_{12}S_{2c} + \Delta_{1P} = 0$; $\delta_{21}S_{1c} + \delta_{22}S_{2c} + \Delta_{2P} = 0$. (2)

Коэффициенты системы (2) определим с учетом влияния продольных усилий (необходимые для этого эпюры усилий приведены на рис. 2, *д-и*):

$$\delta_{12} = \delta_{21} = \frac{17a^3 \sin\alpha_1 \sin\alpha_2}{3EJ} + \frac{a\cos\alpha_1 \cos\alpha_2}{EF}; \delta_{22} = \frac{28a^3 \sin^2\alpha_2}{3EJ} + \frac{\cos^2\alpha_2}{EF} + \frac{4a}{E_2F_2\cos\alpha_2};$$

$$\Delta_{1P} = \frac{29qa^4 \sin\alpha_1}{3EJ}; \quad \Delta_{2P} = \frac{31qa^4 \sin\alpha_2}{2EJ}. \qquad (3)$$

После решения системы (2) определим усилия предварительного натяжения вант:

$$S_{1n} = S_1 - S_{1C}; \quad S_{2n} = S_2 - S_{2C}.$$

В целом, развитие трубопроводного транспорта республики является чрезвычайно актуальной проблемой, без которой невозможно эффективно освоить энергетические ресурсы месторождений нефти и

газа для обеспечения устойчивого развития страны. Решение существующих проблем открывают большие перспективы создания и становления целостной системы трубопроводного транспорта. Достаточно новых идей, научно-исследовательских и проектно-конструкторских коллективов, отдельных ученых и специалистов для претворения в жизнь открывающихся перспектив в реальном времени.

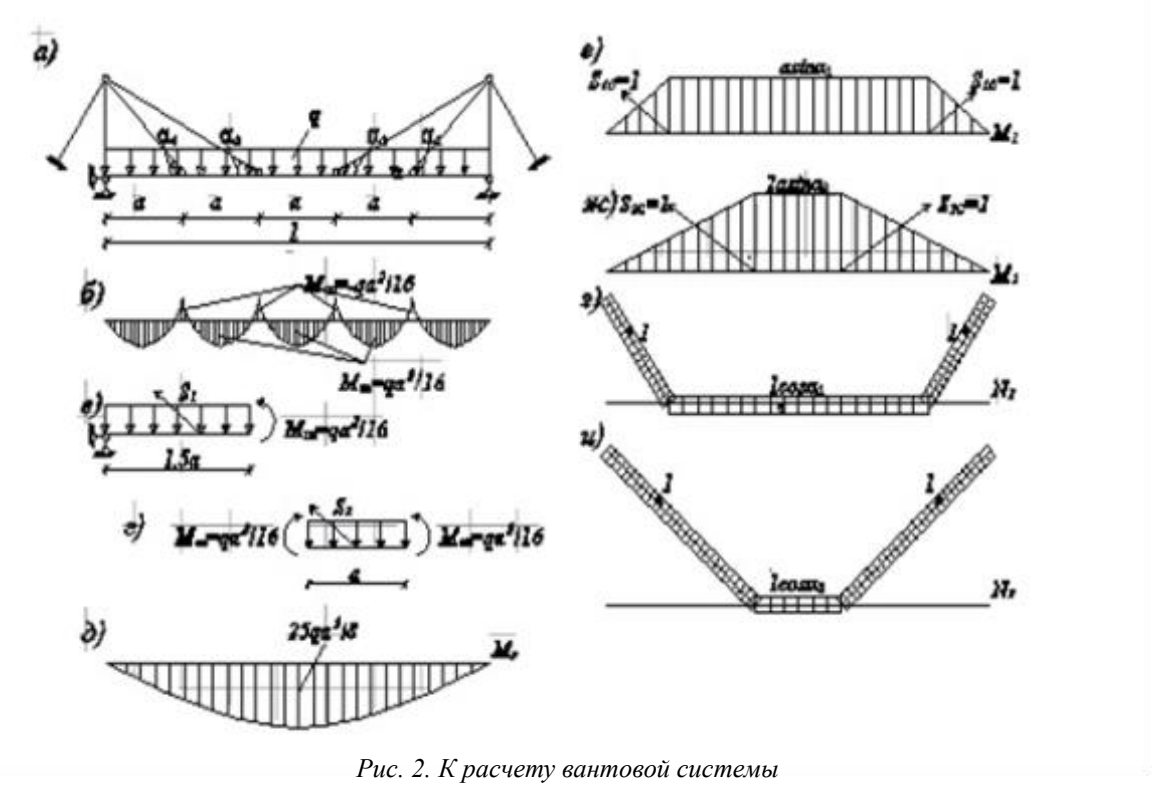


Рис. 2. К расчету вантовой системы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айталиев Ш.М., Ташев А.А., Божанов Е.Т. Трубопроводный транспорт Казахстана: проблемы, перспективы. // Транспорт Евразии: Взгляд в XX1 век. – 2000. – Т. 1. – № 4. – С. 19–20.

2. Трофимович В.В., Пермяков В.А. Проектирование предварительно напряженных вантовых систем. – Будивельник.: Киев, 1970. – 140 с.

3. Перельмутер А.В. Основы расчета вантово-стержневых систем. – М.: Стройиздат, 1969. – 191 с.

4. Избранные задачи по строительной механике и теории упругости / Под. ред. Н. П. Абовского. – М.: Стройиздат, 1978. – 184 с.

5. Качурин В. К. Статический расчет вантовых систем. – Ленинград: Стройиздат, 1964. – 142 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ МОБИЛЬНОГО ПОДЪЕМНИКА ПАНТОГРАФНОГО ТИПА

В.С. Калиниченко, В.Г. Ананин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Г. Ананин
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: kvs-2010@mail.ru

RESEARCH MOBILE LIFT-MAST OF PANTOGRAPH TYPE

V.S. Kalinichenko, V.G. Ananin
Scientific supervisor: Prof., Dr. V.G. Ananin
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, 2 square Solyanaya, 634003
E-mail: kvs-2010@mail.ru

The article presents the results of experimental studies lift pantograph type, including the use of thermal imaging (thermoelastic) method.

В настоящее время широко находят свое применение подъемники сопряженно-рычажного (пантографного) типа. Последнее десятилетие ножничные подъемники используются как самоходные строительные леса и площадки, для монтажных и других видов работ. Для складских помещений используются компактные ножничные подъемники, которые без затруднений проходят в стандартные дверные проемы при этом имеют достаточно просторные площадки (люльки) для рабочего персонала и грузоподъемностью от 300 кг. до 1000 кг.

Исследуя напряженно-деформированное состояние металлоконструкции опытного образца подъемника пантографного типа (рис. 1), одной из приоритетных задач была − повышение информативности процесса экспериментальных исследований подъёмно-транспортных, строительных и дорожных машин.



Рис. 1. Общий вид опытного образца подъемника

Основные параметры подъемника: база четырёхосный КАМАЗ, высота подъема 30 м, грузоподъемность 620 кг.

По разработанной программе и методике испытаний, поставленная задача решалась одновременным применением нескольких известных методов экспериментальных исследований напряженно-деформированного состояния металлоконструкций машин. Предварительно физико-математическим моделированием выявлены наиболее нагруженные точки металлоконструкции устанавливались первичные преобразователи измерительной информации, датчики деформаций (тензорезисторы), подключенные к измерительному комплексу регистрации и анализа измерительных данных.

Осциллограмму зафиксированных напряжений в месте установки тензорезисторов сопоставили с расчетными напряжениями в соответствующих точках физико-математической модели подъемника, рассчитанной методом конечных элементов. Результаты экспериментальных исследований нагружения первой секции

подъёмника, в виде выкопировки из осциллограммы, и карта напряжений этой секции после теоретического расчёта представлены на рис. 2.

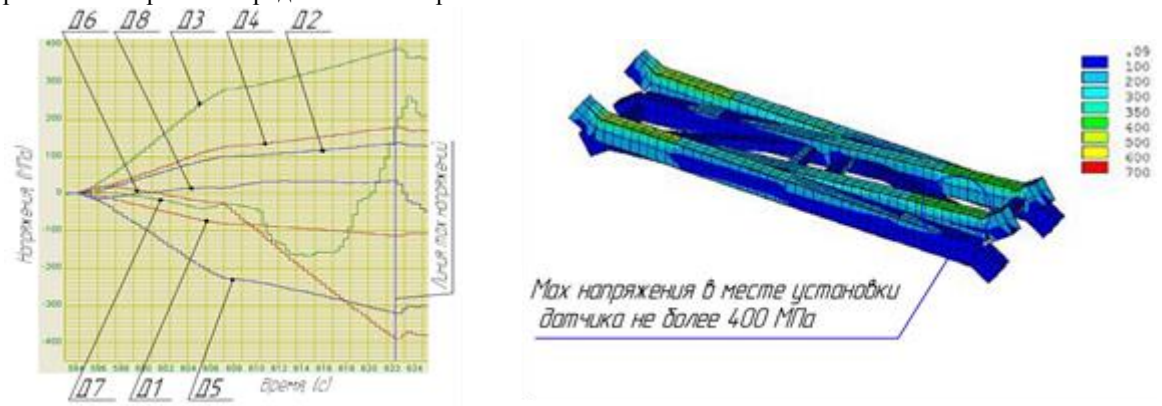


Рис. 2. Выкопировка из осциллограммы эксперимента и карта напряжений нижней секции подъемника после теоретического расчёта

Сравнение результатов теоретического расчёта и экспериментальных исследований методом тензометрии показал, что расхождения результатов не превышают ±20 МПа, что составляет от 5 до 11 % погрешности для различных точек измерения [1].

Современные научные достижения предполагают и позволяют более широко привлекать и развивать принципы и методологию нелинейного физико-математического моделирования процессов деформирования, повреждения и разрушения как конструкционных материалов, так и высокорисковых объектов. Несомненно, создание научно обоснованной фундаментальной базы по нелинейному физико-математическому моделированию повреждений и разрушения высокорисковых объектов позволит значительно продвинуться в решении проблем безопасности и живучести сложных технических систем. В рамках машиноведения и инженерной механики такая проблема до сих пор не решена [2].

При механическом сжатии или растяжении, а также при разрушении в твердых телах возникают температурные градиенты, обусловленные процессами преобразования механической энергии в тепловую. Выделение тепла может происходить либо вследствие механического гистерезиса, либо за счет пластической деформации[3].

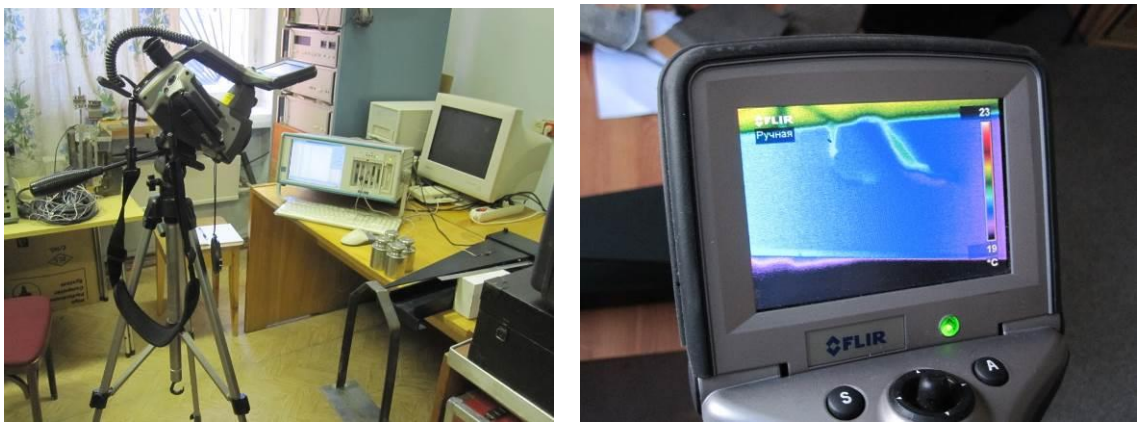


Рис. 3. Определение относительной единицы деформации, приходящейся на 0,1°С тепловой картины

В лабораторных условиях определили относительную единицу деформации, приходящуюся на 0,1°С тепловой картины. Для данного опыта были задействованы (рис. 3): измерительный комплекс регистрации и анализа измерительных данных MIC-400 к которому подключен тензорезистор из той же партии, что использовали при испытании опытного образца подъемника, смонтированный на

экспериментальную тензобалку; дистанционно тепловую картину регистрировали тепловизором. Из набранной статистики нагружений тензобалки эталонными гирями, после проведенных расчетов определили относительную единицу деформации, приходящуюся на 0,1°С тепловой картины: $\varepsilon_{0,1}{}^{o}{}_{C} = 71{,}4 \cdot 10^{-5}$ °С/оед .

На рис. 4, представлена одна из тепловых картин и фоторегистрация экспериментальных исследований мобильного подъемника пантографного типа.

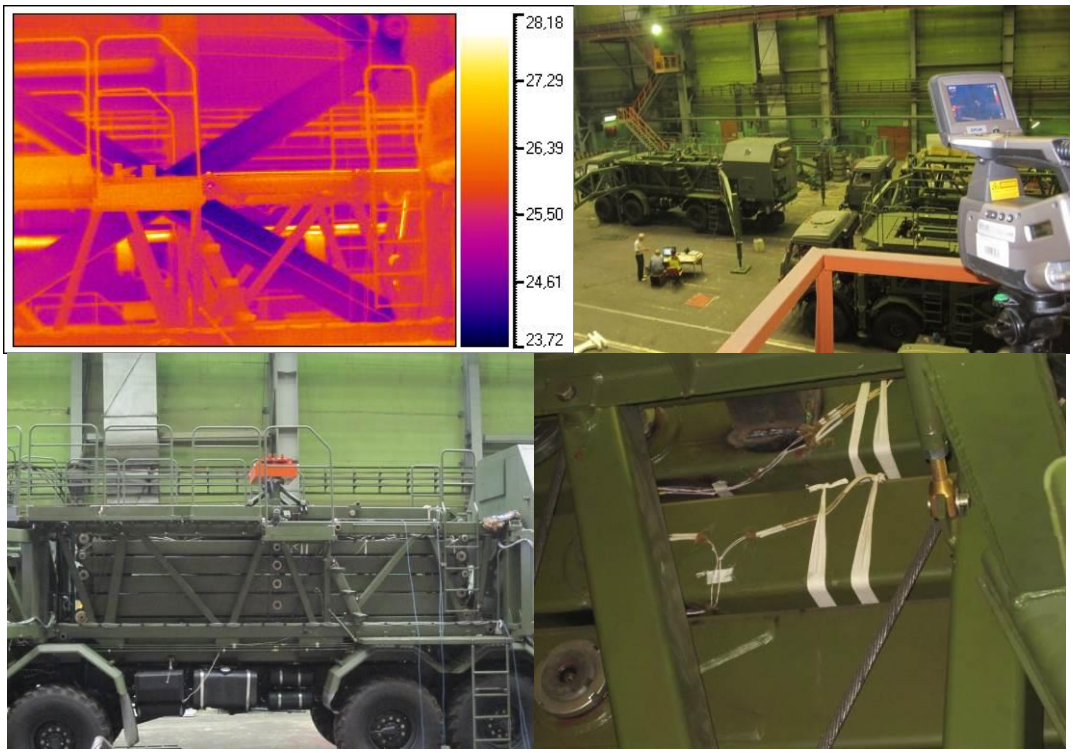


Рис. 4. Проведение экспериментальных исследований металлоконструкции подъемника в испытательном павильоне

Напряженно-деформированное состояние металлоконструкции одновременно регистрировали методом тензометрии (как в статике, так и в динамике) в отдельных точках элемента конструкции, термоупругим методом (как в статике, так и в режиме медленной динамики) по всей конструкции машины, и методом фототензометрии (в статике). Сочетание приведённых методов регистрации с учётом их ограничений, позволяет наиболее полно исследовать состояния элементов и конструкции машины в процессе испытаний. Анализ и обработка экспериментальных данных ведется в настоящее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калиниченко В.С., Ананин В.Г. Результаты экспериментальных исследований и анализ напряженного состояния металлоконструкции подъемника пантографного типа. ИНТЕРСТРОЙМЕХ-2012: материалы Международной научно-технической конференции, 2-4 октября 2012 г. − Ижевск, 2012. − С. 3−6.

2. Прочность, ресурс, живучесть и безопасность машин / Отв. ред. Н.А. Махутов. − М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008. − 576 с.

3. Вавилов В.П. Инфракрасная термография и тепловой контроль / В.П. Вавилов. − М.: ИД Спектр, 2009. − 544 с.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ТОРФА ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

А.В. Касаткина, О.В. Демьяненко
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Н.О. Копаница
Консультант: профессор, д.х.н. Ю.С. Саркисов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: kasatkina.alexandra@gmail.com

METHODS FOR PRODUCING OF CEMENT MIXES ADDITIVES BASED ON PEAT

A.V. Kasatkina, O.V. Demyanenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.O. Kopanitsa
Consultant: Prof., Dr. Yu.S. Sarkisov
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: kasatkina.alexandra@gmail.com

This paper discusses the various methods of processing of peat for making of additives. The basic selection criterion of the method of production is feedstock composition and required properties of the product.

Применение модифицирующих добавок для сухих строительных смесей, цементно-песчаных растворов и бетонов различного назначения в настоящее время стало неотъемлемой частью строительного производства. При этом стоимость конечного продукта в значительной степени зависит от стоимости добавок. Таким образом, создание новых эффективных модификаторов на основе доступного местного сырья является актуальной задачей. Для Томского региона таким источником сырья является торф: здесь расположено 1178 торфяных месторождений, их площадь составляет 35,5 % от территории области [1].

Состав торфа разнообразен и включает множество функциональных групп, среди которых присутствуют как органические, так и минеральные соединения. Традиционно торфяные залежи разделяют на три типа: низинный, переходный и верховой. От верховых к низинным видам торфа наблюдается уменьшение содержания битумов и углеводов, снижение кислотности, повышение степени разложения и зольности. Используя различные способы переработки, можно направленно воздействовать на определенные соединения торфа с целью получения на их основе модификаторов, обладающих заданными характеристиками. Известно, что торф верхового и переходного типов обладает повышенной кислотностью, высоким содержанием битумных групп, водоредуцирующих веществ и лигнина. При механотермической активации верхового или переходного торфа происходит термическое разложение его составных частей, при температурах 180-350 °С выделяются битумные вещества, используемые в качестве добавки для цементных систем, обладающей гидрофобизирующим эффектом [2]. В процессе химической переработки, как правило, активному воздействию подвергаются лигнин и целлюлоза [3], в результате чего синтезируется вещество, способное оказывать водоредуцирующий и упрочняющий эффекты в цементных системах. Низинный торф характеризуется нейтральной или щелочной реакцией, повышенным содержанием гуминовых веществ, и повышенной зольностью. Термоактивацию в этом случае рекомендуется проводить при более высоких температурах: 600-800 °С. Большая часть

органических веществ подвергается термической деструкции, продуктом реакции является высокоуглеродистое вещество, содержащее температуроустойчивые органоминеральные комплексы. В цементных системах полученное вещество обладает упрочняющим и гидрофобизирующим эффектом. Химические методы переработки низинного торфа открывают широкие возможности для получения полифункциональных комплексных добавок. Наиболее интересным объектом модифицирования являются гуминовые вещества, которым свойственны признаки полиэлектролитов и поверхностно-активных веществ. В зависимости от технологии переработки сырья, полученное вещество может обладать, флокулирующим, пластифицирующим эффектом, а также способностью регулировать скорость и объем водоотделения и сроки схватывания цементного теста.

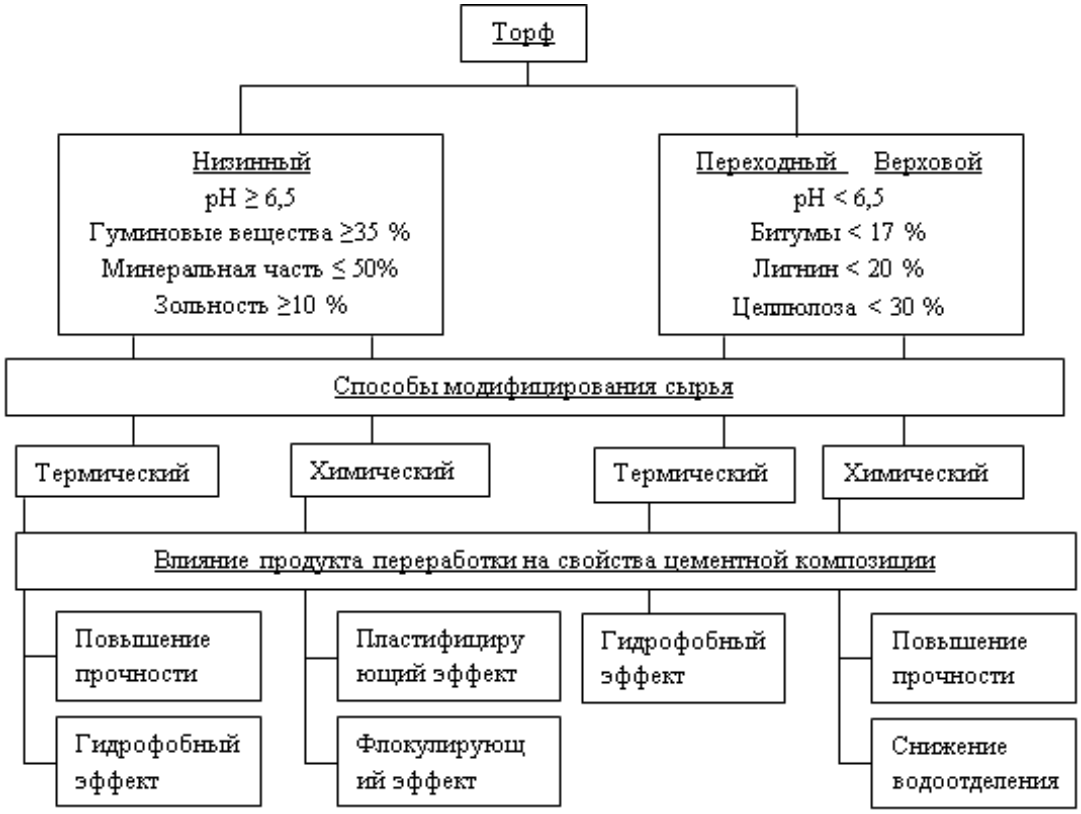


Рис. 1. Классификация торфяного сырья применительно к получению модифицирующих добавок для цементных систем

Таблица 1. Компонентный состав торфа

Место-рождение	Би-тумы, %	Водорастворимые и лег-когидролизуемые веще-ства, %	Гуминовые кислоты и фульвокислоты, %	Целлю-лоза, %	Лигнин, %	SiO_2, %	CaO, %	Al_2O_3, %
Согра	3,4	28,7	30,4/15,2	12,6	9,3	10,2	56,3	21,4

Таким образом, торф как сырье для получения модифицирующих добавок для цементных композиций можно классифицировать по типу залежи, компонентному составу, способу переработки и назначению полученного продукта (рис. 1). Ранее были исследованы возможности получения модифицирующих добавок методами термической и химической переработки низинного торфа. Для получения модифицирующих добавок использовался низинный торф месторождения Согра. Характеристика группового состава торфа приведена в таблице 1. Термическая активация проводилась при температурах 200-800 °С, в условиях открытого и ограниченного доступа воздуха. Установлено, что наиболее

эффективным способом активации является режим ограниченного доступа воздуха при температуре 600 °С [4].

Показано, что добавка, полученная методом термической активации торфа, повышает прочность цементного камня на 65 %. Увеличение прочности цементного камня объясняется разложением большей части органических веществ, формированием на цементных частицах оболочек из сорбированных компонентов органического вещества торфа, а также эффектом микроармирования структуры цементного камня. При этом наблюдается снижение величины водопоглощения цементного камня на 52 %, что связано с формированием более плотной структуры цементного камня при введении добавки. В процессе химического модифицирования торфяное сырье обрабатывалось реагентами, взаимодействующими с лигнином и целлюлозой. В работе осуществлялось комбинирование 2-х способов переработки: в кислой и щелочной среде, в результате чего прогнозировалось образование гипса и других минеральных вяжущих веществ и органоминеральных комплексов [5]. Добавка, полученная методом химического модифицирования торфа, повышает прочность цементного камня на 60 %. В результате взаимодействия клинкерных минералов, гипса и воды увеличивается концентрация новообразований эттрингита в твердеющем цементе, что на ранних стадиях гидратации способствует повышению прочности цементного камня. На более поздних сроках твердения присутствующие в добавке химические соединения препятствуют росту кристаллов, что позволяет избежать разрушения структуры цементного камня.

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что применение торфа в качестве основы для создания модифицирующих добавок для цементных систем возможно, при условии правильного выбора методов переработки с учетом особенностей исходного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Торфяные ресурсы Томской области и пути их использования в строительстве / Л.В. Касицкая, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко [и др.]. – Томск : SST, 2007. – 290 с.

2. Мисников О.С., Белугин Г.П. Свойства гидрофобно-модифицированных цементов и материалов на их основе // Современные технологии сухих смесей в строительстве / Сб. докл. 7 Междун. Науч. Техн. конф. С-Пб.:Алит, 2005, С.28-30.

3. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Катраков И.Б. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья // Ж. Рос. хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2011. – Т. LV. – № 1. – С. 4–9.

4. Влияние термомодифицированного торфа на свойства цементных систем / Н.О. Копаница, А.И. Кудяков, Ю.С. Саркисов, А.В. Касаткина // Сб. трудов «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов». – Белгород, 2010. – С. 65–68.

5. Касаткина А.В., Нельзина О.В. Комплексные добавки для цементных композиций на основе химически модифицированного растительного сырья // Перспективы развития фундаментальных наук: труды IX Международной конференции студентов и молодых учёных. – Томск, 2012. – С. 733–735.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГРУЗОПОДЪЕМНЫХ ЛЕБЕДОК, КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАГРУЗОК И ОЦЕНКИ ИХ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Р.Н. Кахиев, Д.П. Столяров, Д.Ю. Орлов
Научный руководитель: к.т.н., доцент Орлов Ю.А.
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл.Соляная, 2, 634003
E-mail: matiz-13@rambler.ru

ENERGY MONITORING OF ELECTRIC HOISTING WINCHES AS METHOD OF THEIR LOAD DETECTION AND ASSESSMENT

R.N. Kakhiev, D.P. Stolyarov, D.Yu. Orlov
Scientific Supervisor: Yu. A. Orlov
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia,Tomsk, Solanaya sq., 2, 634003
E-mail: matiz-13@rambler.ru

Energy monitoring of electric hoisting winches allows their load control during cargo movements and the assessment of their mechanical conditions.

На территории РФ широко применяются подъемные сооружения, как в жилищном фонде, так и в промышленности и коммерческих организациях. Всего по данным годового отчета о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору зарегистрировано в 2012 году 83921 предприятий, где эксплуатируются более 815 тысяч подъемных сооружений. Количество аварий при эксплуатации подъемных сооружений – 49, в которых было смертельно травмировано 85 человек. По причинам связанным с неисправностью технических устройств подъемных сооружений произошло 42% аварий. Общий материальный ущерб от аварий в 2012 году составил более 200 млн. руб.

Основной механизм подъемного сооружения, неисправность которого часто приводит к аварии с неблагоприятными последствиями, является грузоподъемная лебедка.

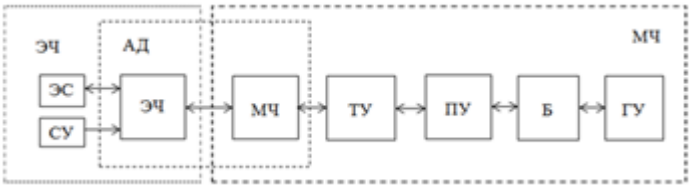


Рис. 1. Структурная схема грузоподъемной лебедки барабанного типа

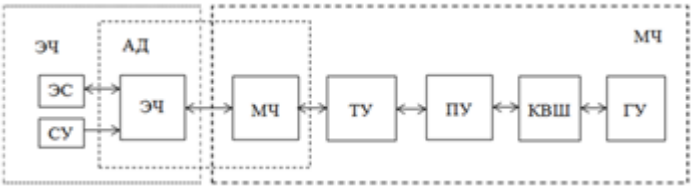


Рис. 2. Структурная схема грузоподъемной лебедки с канатоведущим шкивом

Перемещение груза в лебедки может происходить за счет жесткой связи между канатом (цепью) и барабаном рис. 1 или за счет силы трения возникающей между канатом и шкивом рис. 2, где ЭЧ – электрическая часть; ЭС – электрическая сеть; СУ – система управления; МЧ – механическая часть; АД – асинхронный двигатель; ТУ – тормозное устройство; ПУ – передаточное устройство, включающее в себя редуктор, полиспаст и связи между элементами механизма; Б – грузоподъемный барабан; КВШ – канатоведущий шкив; ГУ – грузозахватное устройство. В случае с канатоведущим шкивом к канату с одной стороны крепится груз, а к противоположенной стороне противовес – m_2, кг.

Один из путей снижения аварийности лебедки – это мониторинг (регистрация, хранение и анализ) параметров изменяющихся от нагрузок испытываемых лебедкой во время выполнения рабочего цикла. Целью мониторинга является контроль нагрузки и техническое состояние лебедки [1], определение наработки и остаточного ресурса механизма.

Источником информации является электрический приводной двигатель лебедки, а анализируемые параметры – это затраченная электрическая мощность P_3, Вт, частота вращения ротора n_2, об/мин, которые можно регистрировать благодаря существующим техническим решениям.

Известна формула (1) [2]

$$M_к = 9{,}55\frac{P_3 \cdot \eta_1}{n_2} \quad (1)$$

где $M_к$ – момент на валу двигателя, Н·м, η_1 – КПД двигателя

Момент $M_к$ создается на валу двигателя нагрузкой (масса перемещаемого груза, тормозной момент, и.т.д.), а это значит, что и затраченная электрическая мощность зависит от выше перечисленных нагрузок и их можно контролировать [1, 3]. На рис. 3 приведены зависимости $P_3 = f(m_{гр})$ и $n_2 = f(m_{гр})$ [5].

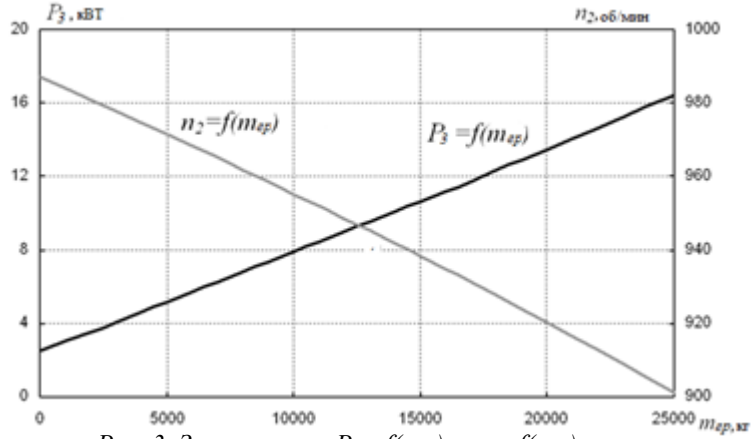


Рис. 3. Зависимость $P_3 = f(m_{гр})$ и $n_2 = f(m_{гр})$

При наличии данных о массе поднимаемого груза из двух источников, например, от установленного ограничителя грузоподъемности и полученных в результате энергетического мониторинга, повышается надежность системы за счет резервирования каналов информации [4]. Кроме того, есть возможность определения КПД (2), который характеризует техническое состояние механизма.

$$\eta_л = \frac{p_п}{P_з} \quad (2)$$

где $P_п$. – полезная мощность, Вт.

Для случая с барабанной лебедкой $P_п$. можно рассчитать по следующей формуле(3):

$$P_п = \frac{9{,}8 m_{гр} \cdot R \cdot n_3}{9{,}55} \quad (3)$$

где $m_{гр}$ – масса груза, кг, R – радиус барабана или шкива трения, м, n_3 – частота вращения барабана (шкив трения) об/мин.

Для лебедки с канатоведущим шкивом: расчет по формуле (4)

$$P_п = \frac{9{,}8(m_{гр} - m_2) \cdot R \cdot n_3}{9{,}55} \quad (4)$$

Разработанный метод энергетического мониторинга может быть использован для контроля режима работы лебедки и ее технического состояния. Идея может быть реализована как в отдельном устройстве, которое можно изолировать от неблагоприятных воздействий окружающей среды, так и интегрирована в существующие системы управления подъемным сооружением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Ю.А., Букреев В.Г., Орлов Д.Ю., Столяров Д.П., Кахиев Р.Н. Использование потребляемой активной мощности приводного электродвигателя для контроля работоспособности тормозного устройства грузоподъемной лебедки // Электромеханические преобразователи энергии: Материалы VI Междунар. науч.- техн. Конф. – Томск: ТПУ, 2013. – 32 6с.
2. Радин В.И. и др. Электрические машины: Асинхронные машины: Учеб. Для электромех. Спец. Вузов / Радин В.И., Брускин Д.Э., Зохорович А.Е.; Под ред. И.П. Копылова – М.: Высш шк., 1988. – 328с.
3. Патент № 2354604 на изобретение, МПК B66C 23/90, B66C13/16. Способ ограничения грузоподъемности крана мостового типа № 2007141135 Ю.А. Орлов, Д.Ю. Орлов, Г.И. Однокопылов, И.Г. Однокопылов, Д.П. Столяров.; Заявл. 06.11.2007; Опубл. 10.05.2008.
4. Брауде В.И. Надежность подъемно-транспортных машин/ В.И. Брауде, Л.Н. Семенов.- Л.: Машиностроение, 1986. – 182 с.
5. Столяров Д.П. Совершенствование системы защиты и контроля технического состояния крана мостового типа: Автореферат канд. тех. наук –Томск, 2010. – 22 с.

ДИАГНОСТИРОВАНИЕ СИСТЕМ ДВИГАТЕЛЬ-МАСЛО ЭКСПРЕСС-МЕТОДАМИ

А.В. Кожаев, М.В. Гаранькова
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.А. Аметов
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г. Томск, площадь Соляная, 2, 634003
E-mail: ametov@tsuab.ru

DIAGNOSTICS OF SYSTEMS OF ENGINE-OIL EXPRESS METHODS

A. Kozhaev, M. Garankova
Scientific Supervisor: dr. technical science, assistant-professor V. Ametov
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: ametov@tsuab.ru

The paper deals with the methodology for the application of rapid methods and portable diagnostic tools ℄hemmotology"systems with the purpose of increase of reliability and ecological compatibility of machines and effective use of lubricants at lower labor and material costs.

Анализ моторных и трансмиссионных масел для диагностирования известен достаточно давно, но он весьма трудоемок и затратен. Одним из путей решения этих недостатков является разработка экспресс-методов анализа масел, которые станут оперативными и малозатратными для диагностирования масел. Эти методы используются как при контроле качества свежих, так и работающих масел.

Масло, как и другие смазочные материалы, является полноправными конструкционным компонентом узлов трения, являясь при этом носителем информации о своем состоянии, состоянии систем агрегатов и механизмов машин. Его можно считать уникальным элементом любого агрегата, работающего в системе жидкой смазки, потому что оно одновременно контактирует не только со всеми поверхностями трения,

но и с другими поверхностями, которые, соединяясь между собой через уплотнения, образуют герметичный объем системы смазки механизма. Загрязнение масла охлаждающей жидкостью или (и) топливом имеют до 30 % машин в зависимости от времени года. Это приводит к снижению ресурса, например, двигателей внутреннего сгорания (ДВС) на уровне, не более 100 тыс. км. Важным условием поддержания высокой износостойкости узлов трения современных машин является мониторинг системы ДВС-масло, обеспечивающий применение работоспособного масла соответствующего типа и марки. Поэтому неисправности таких систем механизмов, как системы охлаждения, топливоподачи, очистки воздуха, а также уплотнительных устройств подвижных соединений, выполняющих функцию защиты от абразивных и других загрязнений, отражаются на состоянии и свойствах смазочного масла.

В процессе смазывания ДВС масло создает условия для оптимального функционирования пар трения за счет удаления крупных частиц износа и дорожной пыли, при этом сохраняя в своем составе их мелкую фазу. Размер, концентрация и морфология этих частицы износа непосредственно отражают процессы, которые имеют место в зоне фактического контакта трущихся поверхностей. Особую ценность получаемой диагностической информации по анализу масел заключается в возможности одновременной оценки процессов смазки, трения и изнашивания, протекающих на рабочих поверхностях деталей машин и механизмов. Анализ пробы работающего масла, правильно отобранной из картера ДВС, способен дать представление о состоянии системы ДВС-масло в целом, т.е. одновременно об исправности его отдельных систем, износе поверхностей трения, состоянии присадок и самого масла. Это возможно потому, что масло является не только чувствительным и ёмким приемником информации, поступающей от многих процессов, происходящих в ДВС и масле, а также носителем диагностической информации об условиях их функционирования.

Диагностика системы ДВС-масло по параметрам работающего масла (ПРМ), в сравнении с другими видами диагностики, дает наилучшие результаты по достоверности, спектру контролируемых показателей, имеющих разную физическую и химическую природу явлений и получаемому эффекту от повышения надежности диагностируемых объектов [1]. Во многих случаях (до 90 %) низкая надежность ДВС в условиях эксплуатации обусловлена неправильным назначением и использованием смазочных материалов. Данный метод позволяет выявлять снижение качества смазочных материалов, являющихся причинами отказов и повышенного износа деталей ДВС. Поэтому мониторинг состояния системы ДВС-мало целесообразно использовать как дополнительные контрольно-диагностические работы при техническом обслуживании (ТО) автотранспортных средств (АТС), позволяющие существенно снизить затраты на поддержание их в работоспособном состоянии. При этом ожидается существенное снижение потребности в запасных частях в 1,5...2,0 раза и расходе масел до 3-х раз [2].

Разработка экспресс-методов анализа масла сопряжена с выбором структурных и диагностических параметров, которых в работающем масле множество. Для распознавания состояния конкретного свойства масла или технического состояния ДВС необходимо выделить из общего количества информации только ту, которая необходима и достаточна для осуществления этой процедуры. При системном подходе к обоснованию методов необходимо выявить все значимые факторы и, таким образом, учесть действие внешней среды.

Для предупреждения снижения износостойкости узлов трения осуществляют контроль качества смазочных масел, который реализуется методами двух типов: аналитическими (стандартными) и экспресс

- методами. Создание аналитической лаборатории на предприятии для проведения мониторинга качества масел весьма затратно и доступно лишь крупным предприятиям. Это связано с высокой трудоемкостью анализов, дороговизной оборудования, расходных материалов и потребностью в персонале высокой квалификации. В то же время мониторинг состояния масел и агрегатов машин на основе экспресс-способов и портативных средств по затратам и стоимости доступен всем [3].

Анализ литературных источников и данных, полученных с сайтов Интернета, позволил выявить ряд комплектов портативных приборов. Из отечественных приборов можно отметить переносные комплекты контроля качества моторных топлив и масел КИ-28085, КИ-28090 и КИ-28105 ГОСНИТИ, экспресс-лаборатория ВИИТиН, портативный индикатор ПЭК-М, лаборатории ЛАМА-5 и 7 НПП «Диполь», лаборатории ПЛАМ ЦНИИ МФ, портативный комплект с условным названием КДМП-3 и др. К зарубежным комплектам относятся: прибор фирмы KOMATSU (Япония), MTU (Германия), экспресс-лаборатория KITTIWAKE, экспресс-лаборатория Chevron Lubricants, анализатор качества масла Lubri Sensor, США. Оценка их служебных свойств позволила установить, что в большей степени потребительским требованиям отвечают анализатор качества масла Lubri Sensor и прибор фирмы KOMATSU [4]. В тоже время для применения этих средств с целью оценки работоспособности системы ДВС-масло в настоящее время отсутствуют предельно-допустимые нормы значений браковочных и диагностических показателей для оценки состояния ДВС-масло при экспресс-диагностировании.

Следовательно, можно утверждать, что имеет место проблемная ситуация, в основе которой лежит противоречие между стремлением обеспечить требуемый уровень надежности и экологичности ДВС в процессе эксплуатации, с одной стороны, и отсутствием необходимой технологии и практических знаний в этой области технической диагностики, с другой.

В комплекс средств и методов экспресс-анализа работающего масла, на наш взгляд, должны входить:

1 - показатели, характеризующие неисправности системы ДВС по наличию в масле охлаждающей жидкости, топлива, абразивных частиц и продуктов износа;

2 – показатели, характеризующие эксплуатационные свойства работающего масла: вязкость, уровень моюще-диспергирующих свойств, водородный показатель (pH), щелочность, кислотность и т. п.

При этом можно выделить основные требования к портативному оборудованию для диагностирования системы ДВС-масло экспресс-методами:

1. Минимизация габаритов и массы портативных универсальных средств.
2. Возможность осуществления операций мониторинга как в стационарных, так и полевых условиях.
3. Увеличение количества одновременно выполняемых анализов проб масел.
4. Отсутствие требований к высокой квалификации диагноста.
5. Сокращение времени диагностирования за счет применения как качественных, так и количественных экспресс-методов.

Таким образом, на основании выявленной проблемы диагностирования систем ДВС-масло по анализу проб масла дан анализ существующих экспресс-методов и портативных средств. В то же время установлена необходимость разработки браковочных и диагностических показателей, полученных экспресс-анализом масла. Для выбора и расчета браковочных и диагностических показателей необходимо установление корреляционных связей на основе математической обработки данных о состоянии масла, полученных традиционными (стационарными) и экспресс-методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папок К.К. Химмотология топлив и смазочных масел / Науч. ред. А.Б. Виппер. – М.: Воениздат, 1980. – 192 с.
2. Скиндер Н.И., Гурьянов Ю.А. О необходимости систематического контроля качества работающих моторных масел // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 5. – С. 28–30.
3. Остриков В.В. Повышение эффективности использования смазочных материалов путем разработки и совершенствования методов, технологий и технических средств. Автореф. дис. .докт. техн. Наук. – Саратов, 2000. – 49 с.
4. Дунаев А.В., Хмелевой Н.М. Экспресс-контроль моторного масла при обслуживании автотракторных дизелей // Машинно-технологическая станция. – 2004. – № 1. – С. 47–49.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СТЕНДЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА КРАТКОВРЕМЕННОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

О.О. Кондратенко
Научный руководитель: к.т.н. Г.И. Однокопылов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: olg-kond@yandex.ru

AUTOMATED TEST BENCHES FOR TESTS OF BUILDING STRUCTURES ON THE SHORT-TERM DYNAMIC EFFECTS

O.O. Kondratenko
Scientific Supervisor: cand. of tech. sciences G.I. Odnokopulov
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya Pl., 2,634003
E-mail: olg-kond@yandex.ru

This article is devoted to peculiarities of conducting tests of building structures under dynamic loads. Developed technical solutions, which allow to automate the process of testing of building structures on the short-term dynamic loads at replicable form of programmable pulse

В связи с повышением требований нормативных документов (СНиП, ГОСТ, ТР, ОСТ, СТО, СТУ) к качеству выполняемых строительно-монтажных работ, проектирование, строительство и эксплуатация зданий и сооружений должны сопровождаться принципиально новыми методами количественного расчетно-экспериментального обоснования живучести, безопасности, рисков и защищенности от тяжелых аварий и катастроф (рис. 1). Поэтому существенное значение приобретает комплексный расчетно-экспериментальный анализ всей последовательности важнейших параметров «прочность → жесткость → устойчивость → ресурс → надежность→ живучесть → безопасность → риск → защищенность от катастроф» (рис. 2) [1].

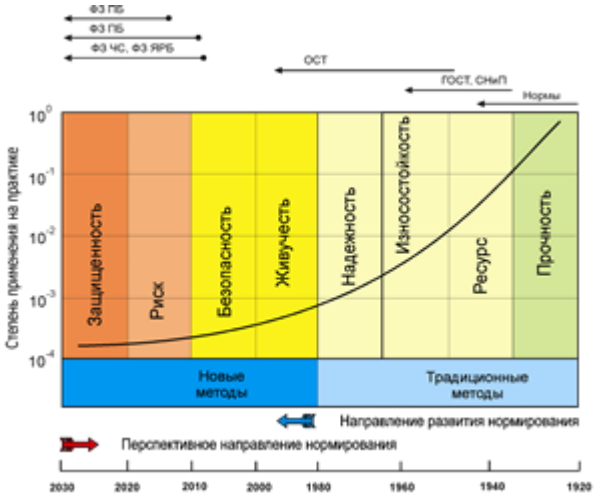


Рис. 1. Структура и развитие методов нормирования



Рис. 2. Структура анализа прочности, живучести и безопасности

Актуальной задачей является разработка технических решений, позволяющих осуществлять испытания различных видов строительных конструкций при воспроизводимой форме программируемого импульса (табл. 1). Такой подход позволяет получать точные и воспроизводимые результаты напряженно-деформированного состояния строительных конструкций при кратковременном динамическом воздействии, повысить прочностные и деформативные характеристики материала [2] при прежней материалоемкости конструкции с обеспечением свойства живучести, обеспечением безопасности работ при проведении испытаний.

С целью формирования импульса однократного динамического нагружения с программируемой формой и длительностью силового импульсного воздействия по первой группе предельных состояний или с программируемой формой прогиба конструкции по второй группе предельных состояний предлагается техническое решение на основе электромеханической установки [3].

Таблица 1. Значения импульсного воздействия

Воздействие	**Длительность импульсного воздействия, с**
Истребитель-бомбардировщик	0,07
Боинг	0,3
Удар автомобиля ГАЗ-24 «Волга»	0,015 при скорости 80км/ч
Детонационный взрыв	0,085
Дефлограционный взрыв	0,1
Сейсмический импульс	0.05…0,1

Электромеханическая установка (рис.3) содержит смонтированные на силовом полу 1 нагружающее устройство и опоры 2 для испытуемой строительной конструкции 3. Нагружающее устройство выполнено в виде регулируемого электропривода 4, установленного на силовом полу 1 или на дополнительно закрепленной на силовом полу 1 станине установки 5, и кривошипно-шатунного механизма, кривошип 6 которого одним концом жестко закреплен на валу электропривода 4, а вторым через шатун 7 связан с поршнем 8, установленным в сквозном корпусе 9 (рис. 3), неподвижно закрепленном на силовом полу 1 или на станине 5 с возможностью воздействия на испытываемую строительную конструкцию 3, установленную на опорах 2 шарнирно, конец поршня 8, обращенный к испытуемой конструкции 3, имеет сферическую форму. Это позволяет сосредоточить приложенную нагрузку и проводить испытания строительной конструкции по нормальному сечению. Для проведения испытаний строительных конструкций по наклонному сечению предусмотрен второй вариант электромеханической установки, содержащий траверсу 10 (рис. 4).

Для испытаний конструкций оболочек и плит предлагается электромеханический стенд, позволяющий формировать импульс однократного динамического нагружения с программируемой формой и длительностью силового импульсного воздействия по первой группе предельных состояний или с программируемой формой прогиба конструкции по второй группе предельных состояний.

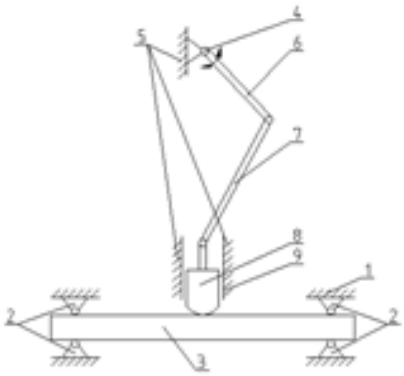


Рис. 3. Электромеханическая установка для испытаний строительных конструкций по нормальному сечению

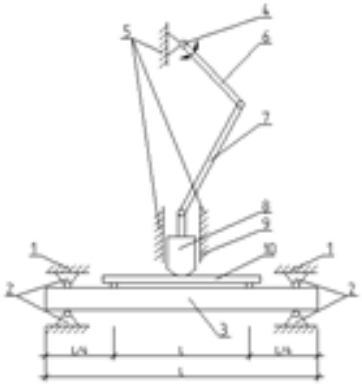


Рис. 4. Электромеханическая установка для испытаний строительных конструкций по наклонному сечению

Конструкция стенда состоит из железобетонной матрицы 1 для испытуемой модели 2, закрепленной на силовом полу 3, резинового мешка 4 с водой, уложенный сверху железобетонной матрицы 1 под испытуемой моделью 2, датчика 5 для контроля давления воды в резиновом мешке 4, подключенный к блоку регистрации 6, сварной рамно-стержневой пирамиды 7, ребра которой, например, через шаровые опоры 8, опираются на испытуемую модель 2, а вершина упирается в нагружающее устройство 10, выполненное в виде линейного регулируемого электропривода 9, подключенного к блоку регистрации 6, установленного на упорной раме 11, жестко закрепленной на силовом полу 3 (рис. 5).

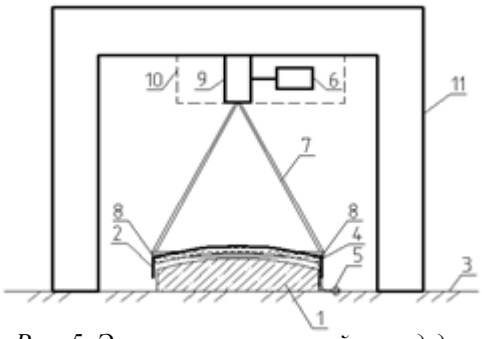


Рис. 5. Электромеханический стенд для испытания железобетонных оболочек и плит

Вывод. Предложены технические решения на основе электромеханической системы для формирования испытательного импульса однократного динамического нагружения с программируемой формой и длительностью силового импульсного воздействия по первой группе предельных состояний или с программируемой формой прогиба конструкции по второй группе предельных состояний. Представленная установка и стенд позволяют испытывать широкий класс конструкций, от стержневых элементов конструкций (балки, ригели, колонны) до пластинчатых элементов (плиты и оболочки покрытий зданий и сооружений). Применение электромеханической системы полностью автоматизирует процесс испытания, что значительно повышает точность результатов и обеспечивает безопасность процесса проведения испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махутов Н.А. Методы и нормы обеспечения безопасности стратегически важных зданий и сооружений // Предотвращение аварий зданий и сооружений. – 2010. – № 9. – С. 71–77.

2. Корчинский И.Л. Прочность строительных материалов при динамических нагружениях. – М.: Стройиздат, 1966. – 211 с.

3. Патент РФ на ПМ №137119, G01N 3/08. Электромеханическая установка для статических и

динамических испытаний строительных конструкций/ Г.И.Однокопылов, А.Д.Брагин, О.О.Кондратенко. - №2013141670/28; Заявл.10.09.2013; Опубл. 27.01.2014 Бюл.№ 3.

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА КРАТКОВРЕМЕННОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

О.О. Кондратенко

Научный руководитель: к.т.н. Г.И. Однокопылов

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: olg-kond@yandex.ru

ELECTROMECHANICAL INSTALLATION FOR TESTING OF BUILDING STRUCTURES ON THE SHORT-TERM DYNAMIC EFFECTS

O.O. Kondratenko

Scientific Supervisor: cand. of tech. sciences G.I. Odnokopulov

Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya Pl., 2, 634003

E-mail: olg-kond@yandex.ru

This article is devoted to peculiarities of conducting tests of building structures under dynamic effects. Developed a technical solution that enables tests of building structures on the short-term dynamic load when replicable form of programmable pulse

Последствия, возникшие в результате аварий и катастроф на опасных производственных объектах, сопряжены значительными стратегическими рисками обществу, экологии природной среды и инженерным инфраструктурам жизнеобеспечения. Прямые и косвенные ущербы от тяжелых аварий и катастроф на стратегически важных объектах могут достигать десятков и сотен миллиардов рублей.

К стратегически важным зданиям и сооружениям в нашей стране можно отнести крупнейшие производственные корпуса площадью более 2×104 м^2 и крановым оборудованием грузоподъемностью более 5×102 тонн в судостроительном, авиационном, ракетно-космическом комплексах, шельфовые установки для добычи нефти и газа, изотермические ёмкости для сжиженного природного газа, уникальные телерадиотрансляционные башни высотой более 5×10^2 м, железнодорожные и автомобильные мосты и тоннели длиной более 3×10^3 м на стратегических магистралях, крытые помещения различного назначения с большими массами посетителей (более 2×10^4 человек), мощные коридоры газо-нефтепроводов, морские магистральные трубопроводы, гидротехнические сооружения [1].

Целью настоящей статьи является разработка технического решения, позволяющего осуществлять испытания строительных конструкций при воспроизводимой форме программируемого импульса (табл. 1). Такой подход позволяет получать точные и воспроизводимые результаты напряженно-деформированного состояния строительных конструкций, обеспечить повышенные прочностные характеристики материала [2] при прежней материалоемкости конструкции с обеспечением свойства живучести, обеспечить безопасность работ при проведении испытания.

Таблица 1. Значения импульсного воздействия

Воздействие	Длительность импульсного воздействия, с
Истребитель-бомбардировщик	0,07
Боинг	0,3
Удар автомобиля ГАЗ-24 «Волга»	0,015 при скорости 80км/ч
Детонационный взрыв	0,085
Дефлорационный взрыв	0,1
Сейсмический импульс	0,05…0,1

Применение копровой установки (рис. 1) для имитации импульса разрушения строительной конструкции при динамических, ударных испытаниях позволяет сформировать импульс квазисинусоидальной формы с длительностью не более 0,001...0,03 с (рис. 2), однако форма и длительность импульса зависят от изменяющейся податливости испытуемой строительной конструкции в процессе разрушения, что не позволяет корректно моделировать форму импульса [3] разрушения при сопоставлении с результатами испытаний строительной конструкции (рис. 1).

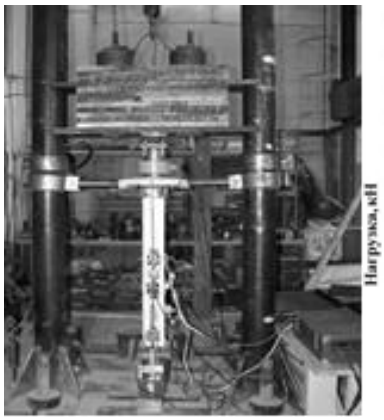


Рис. 1. Копровая установка со стендом, подготовленным для динамического испытания железобетонного элемента работающего на сжатие, масса испытательного груза 0,385 т

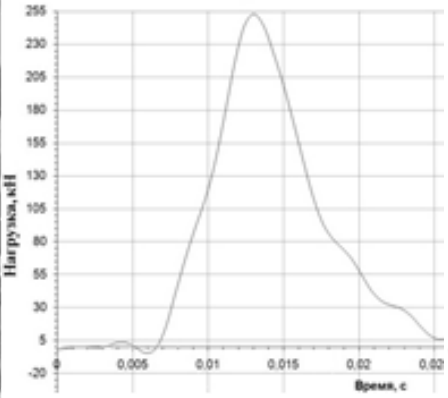


Рис. 2. Ударное разрушающее воздействие копровой установки на железобетонный элемент, работающий на сжатие, F (кН)

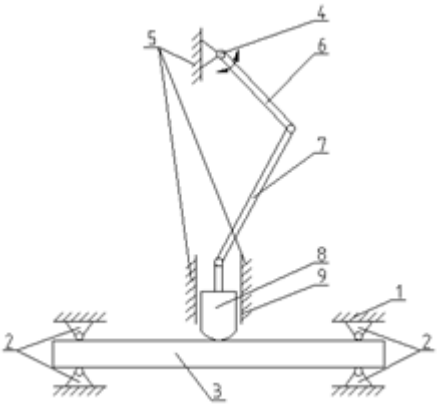


Рис. 3. Электромеханическая установка для статических и динамических испытаний строительных конструкций

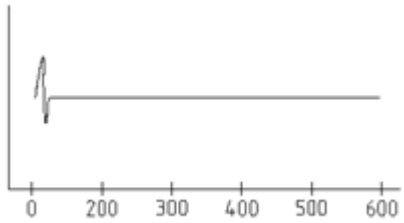


Рис. 4. Идеализированный сейсмический импульс

С целью формирования импульса однократного динамического нагружения (рис. 4) с программируемой формой и длительностью силового импульсного воздействия по первой группе предельных состояний или с программируемой формой прогиба конструкции по второй группе предельных состояний предлагается техническое решение на основе электромеханической установки [4].

Электромеханическая установка (рис. 3) содержит смонтированные на силовом полу 1 нагружающее устройство и опоры 2 для испытуемой строительной конструкции 3. Нагружающее устройство выполнено в виде регулируемого электропривода 4, установленного на силовом полу 1 или на дополнительно закрепленной на силовом полу 1 станине установки 5, и кривошипно-шатунного механизма, кривошип 6 которого одним концом жестко закреплен на валу электропривода 4, а вторым через шатун 7 связан с поршнем 8, установленным в сквозном корпусе 9, неподвижно закрепленном на силовом полу 1 или на станине 5 с возможностью воздействия на испытываемую строительную

конструкцию 3, установленную на опорах 2 шарнирно, конец поршня 8, обращенный к испытуемой конструкции 3, имеет сферическую форму. Это позволяет сосредоточить приложенную нагрузку.

Выводы.

1. Показано, что импульс разрушения, возникающий в результате удара физического тела, сейсмического или взрывного воздействия на строительную конструкцию, здание или сооружение, имеет сложный характер с длительностью импульса в интервале 0,02...0,3 с.
2. Применение копровой установки для имитации импульса разрушения строительной конструкции при динамических, ударных испытаниях позволяет сформировать импульс квазисинусоидальной формы с длительностью не более 0,001...0,03 с, однако форма и длительность импульса зависят от изменяющейся податливости испытуемой строительной конструкции в процессе разрушения, что не позволяет правильно имитировать форму импульса разрушения при сопоставлении с результатами имитационного моделирования строительной конструкции.
3. Предложено техническое решение на основе электромеханической установки для формирования испытательного импульса однократного динамического нагружения с программируемой формой и длительностью силового импульсного воздействия по первой группе предельных состояний или с программируемой формой прогиба конструкции по второй группе предельных состояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирбраер А.Н. Экстремальные воздействия на сооружения. – Санкт-Петербург: Политехн. ун-т, 2009. – 594 с.
2. Корчинский И.Л. Прочность строительных материалов при динамических нагружениях. – М.: Стройиздат, 1966. – 211 с.
3. Хаттон Л. Обработка сейсмических данных. – М.: Мир, 1989. – 216 с.
4. Патент РФ на ПМ №137119, G01N 3/08. Электромеханическая установка для статических и динамических испытаний строительных конструкций / Г.И.Однокопылов, А.Д.Брагин, О.О.Кондратенко. – №2013141670/28; Заявл.10.09.2013; Опубл. 27.01.2014; Бюл.№3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БАДДЕЛЕИТО-КОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

П.В. Космачев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Власов
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: pvkosm@gmail.com

INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL BADDELEYITE-CORUNDUM REFRACTORIES PROPERTIES

P.V. Kosmachev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Vlasov
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: pvkosm@gmail.com

There is investigation of physical and mechanical badelites-corundum refractories properties in this paper. Three types of refractories: Metpump AZS 20, Metpump C-190 G and Met-Silcast have been compared on density, water absorption, apparent porosity, thermal stability and compressive strength. It is established that all samples of the bacor refractories after plasma treatment showed a thermal stability and can be recommended in the refractory compositions in the form of gunning bodyfor repairing furnaces.

Огнеупоры – это особый вид конструкционных материалов, которые благодаря ряду специфических свойств находят применение при сооружении нагревательных и плавильных печей и агрегатов, в футеровках различных устройств, работающих как, собственно, в промышленности строительных материалов, так и в химической, стекловаренной и металлургической промышленности.

Огнеупоры эксплуатируются в различных температурных условиях и в разнообразных средах. Одни служат в контакте со стекольным расплавом, другие испытывают воздействие лишь газовой атмосферы, т.е. в менее агрессивной среде, третьи дополнительно испытывают знакопеременные тепловые нагрузки. Огнеупоров, которые могли бы использоваться во всех этих случаях и обладающих для этого комплексом физико-химических свойств, нет. Поэтому для конкретных условий создаются огнеупоры с набором необходимых свойств, и сортамент этой продукции непрерывно расширяется. Применение более качественных и новых видов огнеупоров позволяет достичь значительных успехов в производстве и использовать новые технологии [1].

Целью работы было исследование физико-механических свойств бадделеито-корундовых огнеупоров следующих видов: Metpump AZS 20, Metpump C-190 G и Met-Silcast. Для этого в лабораторных условиях были проведены экспериментальные исследования данных видов огнеупоров на термостойкость и прочностные свойства.

В качестве сырьевых материалов использовались дробленый бакор и ортокремниевая кислота. Приготовление образцов огнеупоров осуществляли методом формования. Для укладки использовалась ортокремниевая кислота, которая вводилась в различных количествах: для образцов вида Metpump AZS 20 составляла 10 % по массе, для Metpump C-190 G – 12%, а для Met-Silcast – 12%. Далее проводилась сушка образцов в течение 4 часов в сушильном шкафу при температуре 50-80 ºС, и обжиг при

температуре 700 ºС. Температурный режим обжига исследуемых огнеупоров представлен в табл. 1.

Полученные лабораторные образцы огнеупоров подвергались физико-механическим испытаниям: определению плотности, водопоглощения, открытой пористости, термостойкости, предела прочности при сжатии.

Таблица 1. Температурный режим обжига исследуемых огнеупоров

Этап	Описание	Конечная температура, ºС	Время, ч
1	Начало процесса	-	-
2	Равномерный нагрев	300	3
3	Изотермическая выдержка	300	1
4	Равномерный нагрев	700	4
5	Свободное охлаждение	27	12

Плотность определялась путем деления полученных при взвешивании масс образцов на их вычисленные объемы. Еще одним испытанием было определение водопоглощения. Для этого каждый образец на сутки помещался в воду, после чего фиксировались отношения массы воды, поглощенной огнеупорами при полном их насыщении к массам сухих огнеупоров. Открытая пористость вычислялась как отношение объема открытых пор в огнеупоре к его общему объему, выраженное в процентах.

Для исследования термостойкости поверхность полученных образцов оплавлялась низкотемпературной плазмой дугового плазмотрона (Т ~ 2500-3000 ºС). [2.3] Качество оплавленной поверхности оценивалось визуально. Образцы огнеупоров вида Metpump AZS 20 и Metpump C-190 G характеризовались неровной бугристой поверхностью, а у образца Met-Silcast после оплавления поверхность была относительно равномерной. Трещин замечено не было ни на одном из образцов. Внешний вид оплавленных образцов представлен на рис. 1.



Рис. 1. Оплавленные плазмой образцы огнеупоров вида Metpump AZS 20, Metpump C-190 G, Met-Silcast

Предел прочности при сжатии определялся при помощи гидравлического пресса, обеспечивающего постепенное и плавное увеличение усилия и оборудованного системой измерения приложенного к образцу усилия. Данные по всем испытаниям представлены в табл. 2.

Таблица 2. Сводная таблица физико-механических свойств полученных образцов

Вид огнеупора	Плотность, кг/м^3	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Поверхность после термоудара
Metpump AZS 20	3040	4,0	10,5	36	бугристая
Metpump C-190 G	2840	3,8	10,0	46	бугристая
Met-Silcast	1770	5,7	10,9	28	ровная

Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, показывает, что наиболее плотным оказался образец, изготовленный из огнеупора вида Metpump AZS 20, наименее – у образца из Met-Silcast. Более прочным при сжатии оказался огнеупор вида Metpump C-190 G, также обладающий меньшим значением открытой пористости и водопоглощения. Образцы всех составов оказались стойкими к термоудару, однако поверхность у образца, изготовленного из огнеупора вида Met-Silcast, после оплавления оказалась наиболее ровной и гладкой.

Таким образом, полученные образцы бакоровых огнеупоров после плазменной обработки показали свою термостойкость и могут быть рекомендованы в качестве огнеупорных составов в виде торкретных паст для ремонта стекловаренных печей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Купряхин А.Н. Получение теплоизоляционно-конструкционных материалов с добавлением техногенных отходов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 2. – С. 20-22.
2. Луценко А.В., Скрипникова Н.К., Волокитин Г.Г., Турашев А.С. Получение стеклокристаллических материалов из силикатсодержащих расплавов с использованием низкотемпературной плазмы // Вестник ТГАСУ. – 2011. – № 3. – С. 142-144.
3. Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Верещагин В.И., Хайсундинов А.И Минеральное волокно, полученное в агрегатах низкотемпературной плазмы из продуктов сжигания каменного угля и горючих сланцев // Строительные материалы. – 2013. – №11. – С. 44-46.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИХРЕВОЙ СТРУКТУРЫ И ВЕТРОВЫХ НАГРУЗОК ПРИ НЕЛИНЕЙНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ ДВУХ КВАДРАТНЫХ ПРИЗМ

А.А. Кошин, Д.И. Мокшин, С.В. Коробков
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.И. Гныря
Томский Государственный Архитектурно-строительный Университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: dawghood@mail.ru

VORTEX STRUCTURE AND SIMULATION OF WIND LOADS IN NONLINEAR LOCATION OF THE TWO SQUARE PRISM

A.A. Koshin, D.I. Mokshin, S.V. Korobkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Gnyria
Tomsk State University of Architecture and Buildings, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: dawghood@mail.ru

This article discusses the formation of the vortex structure and wind loads at a flow of air couples square prisms arranged one behind the other with an offset from the longitudinal axis of the channel. The features of the formation of vortices, presents an analysis and comparison of flow patterns depending on the transverse displacement.

Структура движения воздуха при обтекании тел различных конфигураций в настоящее время представляет большой интерес. Ввиду того, что воздействие воздушного потока на одиночные модели качественно изучено [1-3], в данной области остается множество неисследованных явлений и особенностей формирования вихревой структуры, как с точки зрения аэродинамики, так и с точки зрения передачи усилий, вызываемых движением воздушных масс.

Одной из основных проблем является исследование взаимодействия нескольких моделей в потоке воздуха. В работах, опубликованных ранее [4], основным предметом исследований выступали одиночные модели и тандемы. Однако приведенные результаты дают лишь общее представление об аэродинамике нескольких моделей, так как охватывают крайне малый диапазон исследований.

Наличие поперечного смещения одной из моделей формирует ряд особенностей в их взаимодействии. Рассмотрим пример изменения обтекания воздухом двух моделей. В эксперименте задействованы две квадратные призмы поперечным сечением 50х50 мм, высотой 300 мм.

В продольном направлении модели расположены на 3 калибра, что соответствует 150 мм (рис. 1), в поперечном – смещение впередистоящей модели задано в диапазоне 0,5 – 2 калибра (D) с шагом 0,5, что соответствует 25 – 100 мм с шагом 25 мм.

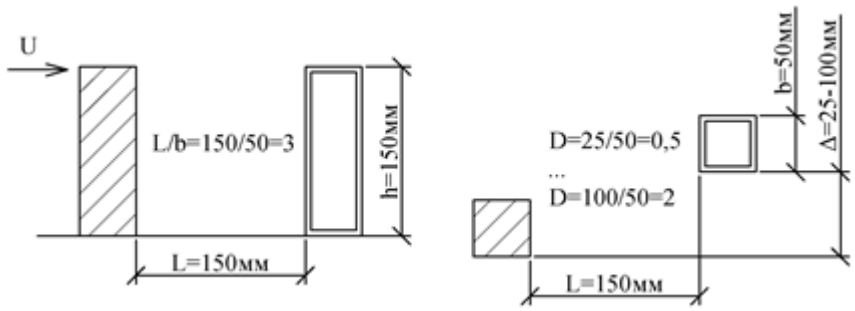


Рис. 1. Схема рассматриваемой экспериментальной модели

Вихревая структура в рассматриваемых случаях имеет ряд особенностей. При малом смещении 0,5 калибра (рис. 2) изменение потока наблюдается непосредственно за моделью «1» в виде отклонения зоны вторичного отрыва перед моделью «2» и зоны рециркуляции за ней. Грань «B-C» попадает в след модели «1», в то время как грань «D-A» оказывается под воздействием вторичного отрыва, сформированного ребром «A». По мере увеличения смещения модель «2» гранью «A-B» входит в зону действия первичного отрыва от модели «1», в результате чего нагрузки, воздействующие на грань «A-B», по значениям приближаются к тем, что воздействуют на фронтальную грань модели «1». При смещении D=2 и выше у ребра «B» формируется вторичный отрыв, а коэффициент давления по грани «B-C» приближается по величине к значениям по грани «A-D».

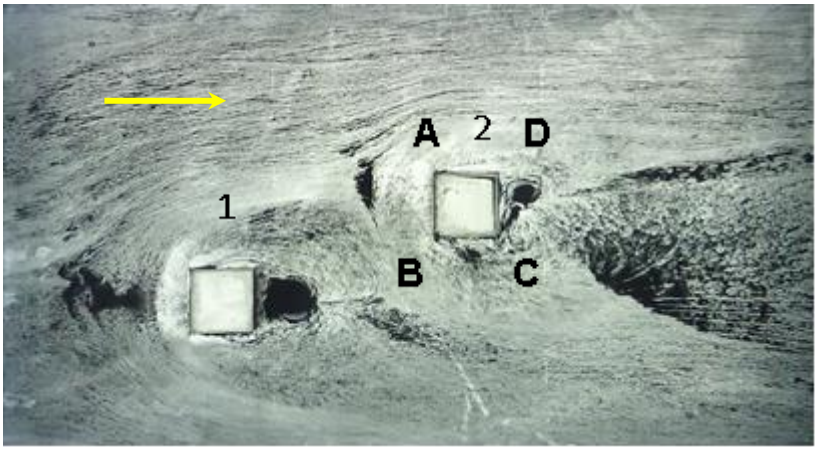


Рис. 2. Визуализация течения воздуха вблизи тандема квадратных призм при поперечном смещении D=0,5 калибра

Анализируя полученные результаты можно сделать следующие выводы: прежде всего с увеличением смещения «D» на грани «A-B» уменьшается рассеивание нагрузки зоной рециркуляции модели «1», в результате чего коэффициент давления возрастает и достигает

по величине нормативных величин. Если данный коэффициент для фронтальной грани модели предсказать достаточно просто, то для боковых граней «B-C» и «D-A» во многом зависит не только от положения модели, но и от граничных условий (скорости ветра, общих геометрических размеров и т.д.) При малом смещении наблюдается плавный рост разрежения на грани «B-C», находящейся в следе модели «1». При смещении от 1,5 до 2 происходит значительное понижение давления. В результате попадания грани в отрывную струю модели «1» и формирования собственной отрывной струи за ребром «B» происходит ускорение течения, приводящее к росту разрежения с пиковыми значениями, превышающими 1,7-1,8 ветровых потоков по абсолютной величине.

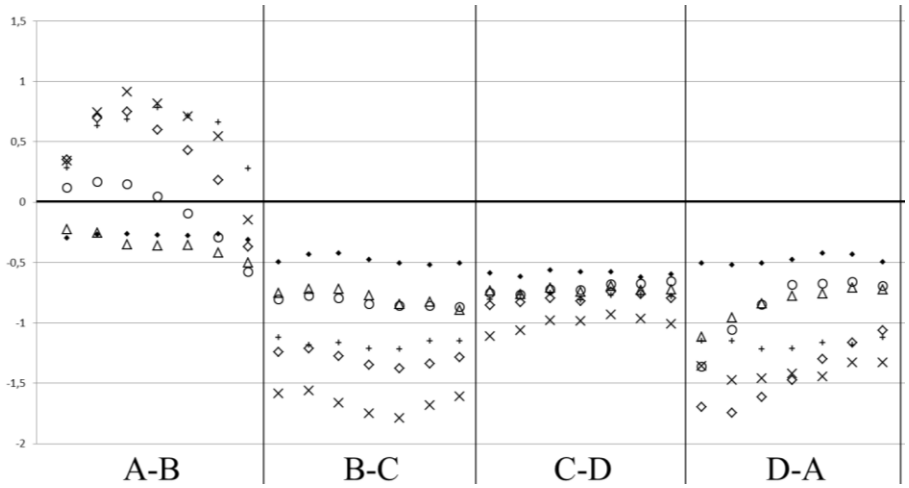


Рис. 3. Распределение коэффициента давления по граням квадратной призмы с изменением поперечного смещения D в диапазоне значений от 0 до 2 и выше, где ◆ – распределение при смещении D=0, △– при смещении D=0,5, ○– при смещении D=1, ◇– при смещении D=1,5, ×– при смещении D=2, +– при выходе из следа модели «1»

По грани «D-A» так же отмечаются пониженные значения коэффициента давления, лежащие в том же диапазоне величин, аналогично грани «B-C». Первичный отрыв модели 1 в данном случае представляет собой локальную ускоренную воздушную струю, повышающую нагрузку на модель в целом и увеличивая значения коэффициента давления на ее боковых гранях в частности. Этот вывод подтверждается значением C_p по тем же граням при полном выходе модели «2» из следа модели «1». Однако, в нормативной литературе значения коэффициента давления (аэродинамического коэффициента) для боковых вертикальных конструкций не превышают –1 [5, прил. Д.1.2, табл. Д.2, рис. Д.3].

Полученные результаты являются наиболее важными с точки зрения получения новых знаний об аэродинамике высотных зданий в условиях городской застройки и совершенствования методов и подходов к расчету несущих и ограждающих конструкций зданий, находящихся в сложных аэродинамических условиях. Данные исследования проводятся при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в 2013-15 гг. (проект №13-08-00505-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I.P. Castro, A.G. Robins. The flow around a surface-mounted cube in uniform and turbulent streams. – J. Fluid Mech. (1977), V. 79. – part 2. – P. 307–335.

2. T. Igarashi, Characteristics of the flow around a square prism. – Bulletin of JSME. (1984). – V. 27. – №

231. – P. 1858–1865.

3. P.J. Richards, R.P Hoxey, B.D. Connell, D.P. Lander. Wind-tunnel modeling of the Silsoe Cube. – Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics 95 (2007) –P. 1384–1399.

4. А.А. Кошин. Анализ динамического воздействия воздушного потока на тандем моделей высотных зданий // Вестник ТГАСУ. – 2014. – № 2.

5. СП 20.13330.2011. Нагрузки и воздействия. – М.: Минрегионразвития РФ, 2011.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОЙ АРМАТУРЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛЯННЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

К.Л. Кудяков, А.В. Невский, В.А. Кудяков

Научный руководитель: д.т.н., профессор В.С. Плевков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: konstant.yakov@gmail.com

INFLUENCE OF ALKALINE SOLUTION EFFECTS- ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE REBAR BASED ON GLASS AND CARBON FIBER

K.L. Kudyakov, A.V. Nevsky, V.A. Kudyakov

Scientific supervisor: Dr., prof. V.S. Plevkov

Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya Pl., 2, 634003

E-mail: konstant.yakov@gmail.com

This article is devoted to research of corrosion resistance non-metallic composite rebar based on glass and carbon fibers. Also shows the axial tension strength tests results of composite rebar, seasoned in alkaline solution.

Композитная арматура представляет собой неметаллические стержни из базальтовых, арамидных, углеродных или стеклянных волокон, скрепленных затвердевшим полимерным связующим, с образованным на поверхности стержней ребристым или песчаным покрытием для сцепления с бетоном. При этом полимерная клеевая основа обеспечивает защиту волокон от агрессивного воздействия эксплуатационных сред. Характеристики композитной арматуры обеспечиваются типом используемого волокнистого материала, видом полимерного связующего, а также технологией ее изготовления.

В сравнении с традиционной стальной арматурой, композитные стержни обладают рядом преимуществ: низкая стоимость, малый вес, низкая теплопроводность, диэлектрические свойства, магнитная инертность, высокий предел прочности при растяжении. Однако существуют и недостатки: модуль упругости композитной арматуры составляет 35000…130000 МПа, что меньше модуля упругости арматурной стали от 1,5 до 4 раз; анизотропные свойства материала (низкий предел прочности на срез и осевое сжатие); низкая огнестойкость материала; заводское изготовление фасонных изделий и хомутов; отсутствие однозначных данных о коррозионной стойкости. Таким образом, область применения

композитной арматуры в строительстве существенно ограничена и требуются исследования как самих композитных стержней, так и бетонных конструкций на их основе [1].

На кафедре «ЖБК» ТГАСУ проведены исследования прочности при растяжении неметаллических композитных стержней, выдержанных в щелочной среде. Для экспериментальных исследований были подготовлены образцы композитной арматуры на основе стеклопластиковых (марка MONSTEROD, производитель ООО «Нанотехнологический центр композитов», г. Москва) и углеродных волокон (марка FibARM Rebar, производитель ХК «Композит»), наружные диаметры которых составляли 6 мм. При этом стеклопластиковые стержни имели ребристое покрытие для сцепления с бетоном, а углепластиковые стержни – песчано-эпоксидное покрытие. Определен номинальный диаметр стержней методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ [2]. Экспериментальные образцы композитной арматуры в течении 30 дней выдерживались в водном растворе щелочи при pH равным 12,6 – 13,0 в закрытой печи при постоянной температуре 60 (± 3) °С. Далее образцы промывались дистиллированной водой и высушивались до постоянной массы с последующим повторным замером геометрических размеров и массы образцов согласно ГОСТ [2].

В результате выдерживания экспериментальных образцов композитной арматуры в водном растворе щелочи было установлено, что значительных изменений поверхности стеклопластиковых образцов не обнаружено: наружный слой не имел локальных разрушений от щелочной среды, а сами волокна - нарушений целостности (рис. 1). Однако у углепластиковых образцов выявлены существенные повреждения песчано-эпоксидного покрытия (рис. 2). Потери по массе в ходе эксперимента для стеклопластиковых образцов составили 0,7 – 1% и для углепластиковых образцов – до 3%.

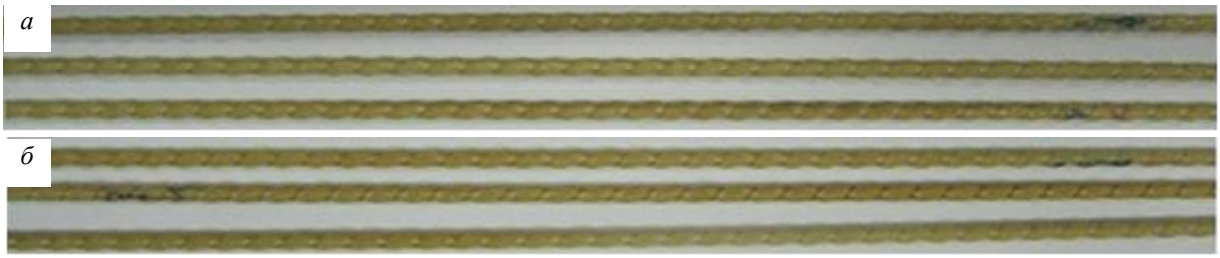


Рис. 1. Образцы стеклопластиковой арматуры:
а – исходные образцы; б – после выдержки в водном растворе щелочи



Рис. 2. Образцы углепластиковой арматуры:
а – исходные образцы; б – после выдержки в водном растворе щелочи

Из выдержанных в водном растворе щелочи композитных стержней были изготовлены экспериментальные образцы, предназначенные для испытания на осевое растяжение в соответствии с ГОСТ [2]. На концах испытываемого стержня располагались металлические муфты, закрепленные при помощи композитного состава холодного отверждения и предназначенные для зажима опытных образцов захватами испытательной машины. Также изготовлены и испытаны контрольные опытные образцы композитных стержней. Общий вид испытания опытных образцов композитных стержней, а также

характерные схемы разрушения рабочей зоны стеклопластикового и углепластикового образцов представлены на рис. 3. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

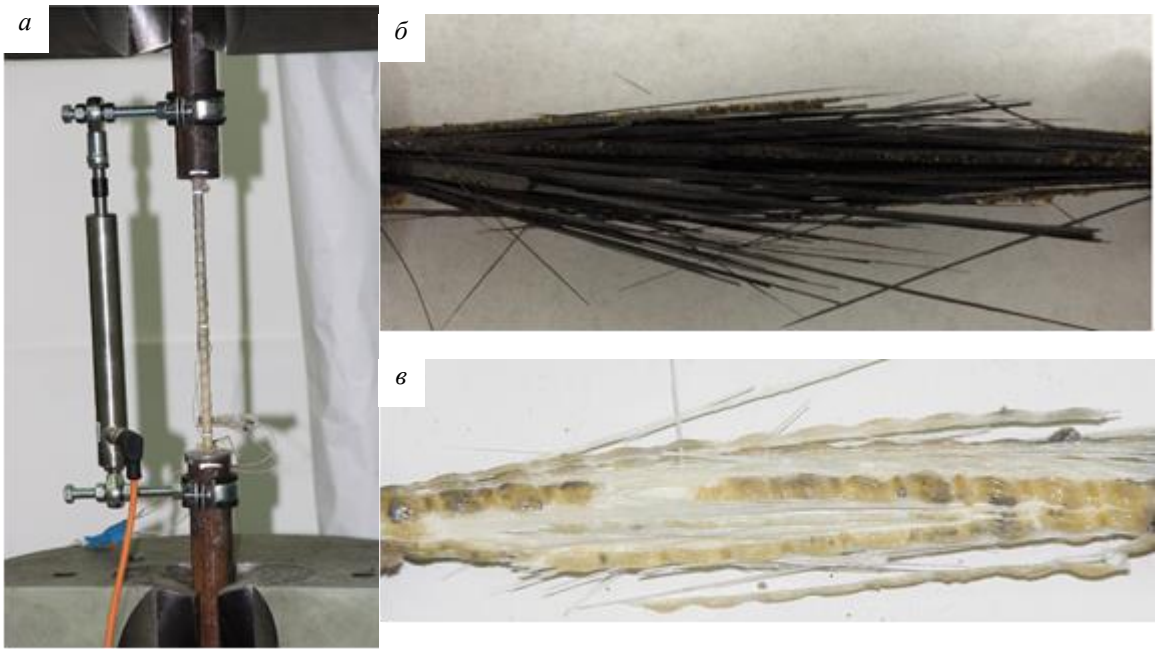


Рис. 3. Испытание опытных образцов композитной арматуры: а – общий вид испытания; б – характерная схема разрушения рабочей зоны углепластикового образца; в – характерная схема разрушения рабочей зоны стеклопластикового образца

Таблица 1. Результаты испытания образцов композитной арматуры на растяжение

Тип арматуры	Среднее значение предела прочности при растяжении, МПа	
	Образцы, не подверженные влиянию щелочной среды	Образцы, выдержанные в водном растворе щелочи
Стеклопластик	1053	941
Углепластик	1709	1657

Из табл. 1 видно, что средние значения пределов прочности при осевом растяжении стеклопластиковых стержней, выдержанных в водном растворе щелочи, меньше контрольных значений на 3%, а углепластиковых стержней – на 11%. Анализ результатов исследования показал, что углепластиковая арматура марки FibARM Rebar и стеклопластиковые стержни марки MONSTEROD соответствуют высокой степени коррозионной стойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанова В.Ф. Арматура композитная полимерная / В.Ф. Степанова, А.Ю. Степанов, Е.П. Жирков – М. : АСВ, 2013. – 200 с.

2. ГОСТ 31938-2012. Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия. – Введ. 2014-01-01. – М. : Стандартинформ, 2013. – 42 с.

РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

В.В. Лоскутов, Н.Н. Ядревская
Научные руководители: доцент, к.ф.-м.н. Рейзлин В.И., доцент, к.х.н. Н.В. Ушева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: deonold@gmail.com

CALCULATION OF ENERGY PARAMETERS FOR HYDROMECHANICAL DESTRUCTION OF OIL SYSTEMS STRUCTURE

V.V. Loskutov, N.N. Yadrevskaya
Scientific Supervisors: Associate Professor, Cand. Sc., V.I. Reyzlin,
Associated Professor, Cand. Sc. N.V. Usheva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: deonold@gmail.com

A technique of determination of specific amount of mechanical energy necessary to destruct the supermolecular structure of paraffinic crude oils using the experimental rheological curves of laminar flow has been given. A cross-platform application capable of calculating the mechanical energy was designed as a result of this work.

К настоящему времени физико-химическая природа процессов структурообразования и их связь с поведением нефтяных систем, которыми являются высоковязкие и высокозастывающие нефти, еще полностью не выяснена. Этим объясняется отсутствие достаточной четкости в вопросах регулирования физико-химических свойств нефтей под влиянием внешних факторов.

Целью данной работы является разработка компьютерного приложения для определения суммарного расхода энергии, необходимого для разрушения структуры высокопарафинистой высокозастывающей нефти за счет сдвиговой скорости при трубопроводном транспорте.

Расчет энергетических параметров гидромеханического разрушения надмолекулярной структуры нефтей проводился по методике, описанной в [1, 2]. Лабораторные исследования проводились на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV III+ (USA) при температуре 20 °С через 5 с при нарастании сдвиговой скорости до 30 $с^{-1}$, что соответствует линейным скоростям течения нефти при перекачке по трубопроводу в реальных условиях.

Уравнение внутренней энергии системы записывается в виде:

$$dW_u = dQ + dW_u = dQ + dA + dZ, \quad (1)$$

где W_u – внутренняя энергия системы; Q – теплота; A – работа; Z – энергия переноса массы. При постоянной температуре и в отсутствии переноса массы изменение внутренней энергии dW_u будет происходить за счет работы dA. Площадь между кривыми пропорциональна энергии разрушения надмолекулярной структуры нефти dW_u до установившегося значения реологических параметров. Для

определения ΔW необходимо перейти от сдвиговых скоростей γ и напряжений сдвига τ к моментам M_i и угловым вращениям ω_i.

Момент сопротивления вращению цилиндра ротационного вискозиметра определяется по формуле

$$M_i = 2\pi H r^2 \tau_i \text{ [Н·м]}. \quad (2)$$

Угловая частота вращения:

$$\omega_i = \frac{h}{r}\gamma_i \text{ [1/с]}, \quad (3)$$

где H – высота цилиндра, r – радиус цилиндра, h – зазор между стенками цилиндров вискозиметра. По формулам (2) и (3) по шагам пересчитываем кривые течения на оси угловой скорости и момента двигателя вискозиметра. Плавное изменение сдвиговой скорости от 0 до 30 $с^{-1}$ и обратно происходит за 180 с.

Механическая мощность вискозиметра в таком случае рассчитывается по формуле

$$P_i = M_i \omega_i . \quad (4)$$

Чтобы просчитать суммарную энергию W_c, равную сумме площадей S_1 за первый цикл и S_2 за второй цикл по кривым зависимостей $P_i(t)$ для прямого и обратного хода, нужно рассчитать энергию на каждом шаге временного интервала:

$$\omega_r = N \Delta P \Delta t, \quad (5)$$

где ΔP – цена деления оси мощности; Δt – цена деления оси времени; N – количество элементарных клеток под кривой мощности $P_i(w)$. Тогда

$$W_c = (W_{r(пр.ход1)} - W_{r(обр.ход1)}) + (W_{r(пр.ход2)} - W_{r(обр.ход2)}) + (W_{r(пр.ход3)} - W_{r(обр.ход3)}). \quad (6)$$

Для решения данной задачи было разработано приложение с использованием кроссплатформенного инструментария *Qt*. Данная среда позволяет совершать компиляцию для большинства современных платформ без изменения исходного кода. Пользовательский интерфейс дает возможность загрузки таблиц в базу данных. В дальнейшем таблицы загружаются автоматически при запуске программы – пользователь может выбрать их по названию из списка и отобразить на графике. Для отображенных таблиц проводится расчет энергии по описанной выше методике. На рис. 1 показана часть заголовочного файла с описанием функций, осуществляющих расчеты, согласно формулам (1-6).

```
double CalcMomentum(double H, double r, double shst);
double CalcAngularRate(double h, double r, double y);
double CalcOutput(double momentum, double angVel);
double CalcEnergy(double output, double dt);
```

Рис. 1. Часть заголовочного файла с описанием функций, реализующих расчётные формулы

На рис. 2 показана часть функции, которая вычисляет внутреннюю энергию системы. Величины энергии вычисляются на каждом отдельном отрезке, после чего они суммируются или вычитаются в зависимости от направления хода. Пользователю доступны ключевые настройки для расчетов – высота цилиндра H, радиус кюветы R и величина зазора h. Также приложение позволяет настраивать параметры отображения графиков и сохранять их в отдельный файл.

```
// функция по вычислению текущей таблицы в программе
void RheoWindow::CalculateCurrentTable() {
    bool backwards = false;
    double momentum, angvel, out, energy = 0.0;
    for (int i = 1; i <= CurrentTable->count; i++) {
        // если следующее значение меньше предыдущего - значит, направление хода изменилось
        if (i != 1) {
            // unlink - переход на другую кривую
            if (CurrentTable->shrate[i-1] > CurrentTable->shrate[i] && !CurrentTable->unlink[i-1]) {
                backwards = true;
            } else {
                backwards = false;
            }
        }
        // вычисляем величины по формулам
        momentum = CalcMomentum(RHDATA_H, RHDATA_r, CurrentTable->shstress[i]);
        angvel = CalcAngularRate(RHDATA_h, RHDATA_r, CurrentTable->shrate[i]);
        out = CalcOutput(momentum, angvel);
        if (backwards)
            energy-=CalcEnergy(out, CurrentTable->dT);
        else
            energy+=CalcEnergy(out, CurrentTable->dT);
    }
    // отображаем результат (урезанный вариант)
    ui->LabelEnergy->setText(QString("%1").arg(energy));
}
```

Рис. 2. Содержимое функции по определению внутренней энергии системы

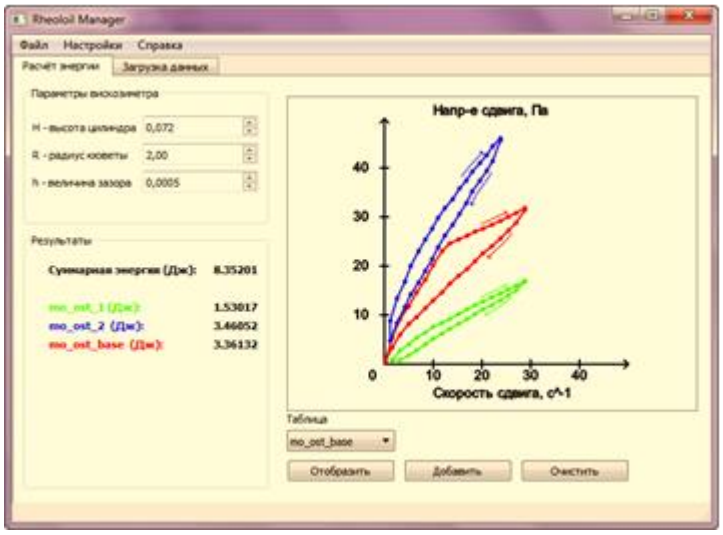


Рис. 3. Окно приложения по расчету внутренней энергии системы

Вид реологических зависимостей напряжения сдвига от скорости сдвига $\tau(\gamma)$ высокопарафинистой нефти для цикла прямого и обратного хода снятия кривых течения, входные параметры вискозиметра, а также расчетные значения энергии для 1-3 циклов петель гистерезиса и суммарная энергия представлены на рис. 3.

Таким образом, было разработано компьютерное приложение для определения суммарного расхода внутренней энергии, необходимой для разрушения структуры высокопарафинистой высокозастывающей нефти месторождения Томской области гидромеханическим способом за счет сдвиговой скорости при трубопроводном транспорте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романков П.Г., Курочкина М.И. Гидромеханические процессы в химической технологии. – М.: Химия, 1974. – 288 с.

2. Автоматизация и информационное обеспечение технологических процессов в нефтяной промышленности: Сб.статей / Под ред. А.К. Хорькова. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – Т. 2. – С. 224–229.

ПРОЧНОСТЬ СЖАТО-ИЗГИБАЕМЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПО НАКЛОННЫМ СЕЧЕНИЯМ НА ПОДАТЛИВЫХ ОПОРАХ ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Н.В. Мещеулов, Д.Р. Галяутдинов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Г. Кумпяк
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: nikita.mesheulov@mail.ru

STRENGTH OF COMPRESSED-BENDEBLE REINFORCED CONCRETE CONSTRUCTIONS ON SQUEEZABLE SUPPORTS AT SHORT-TIME DINAMIC LOADING

N.V. Mesheulov, D.R. Galayutdinov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.G. Kumpayk
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Sq. Solaynaya, 2, 634003
E-mail: nikita.mesheulov@mail.ru

The results of theoretic and experimental research reinforced concrete beams on squeezable supports at simultaneously effect of short-time dynamic loading and longitudinal static intension are given in the article. The resistance of structures along inclined section is considered.



Рис. 1. Общий вид модели податливой опоры

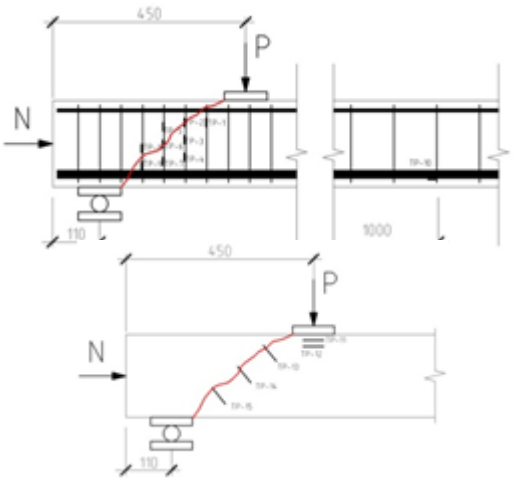


Рис. 2. Схема расположения тензорезисторов, и развития наклонных трещин, при динамическом кратковременном нагружении

В последние годы все чаще встречается необходимость проектирования железобетонных конструкций, подвергающихся воздействию интенсивных кратковременных динамических нагрузок.

Существуют различные методы повышении взрывобезопасности и сейсмостойкости железобетонных конструкций при динамическом кратковременном нагружении

Основным способом является увеличение физико-механических характеристик материалов используемых при проектировании и изготовлении конструкций (увеличение класса бетона и арматуры; увеличение сечения конструкций), этот способ является материалоемким и экономически неэффективным.

Другим методом снижения динамической нагрузки является использование податливых опор (рис. 1).

Применение податливых опорных соединений может дать значительный экономический эффект. Причем этот эффект получится как в результате снижения внутренних усилий, так от снижения динамической нагрузки на прилегающие конструкции.

В статье излагаются результаты экспериментальных

исследований по изучению влияния продольного обжатия на изгибаемую железобетонную конструкцию при податливом опирании.

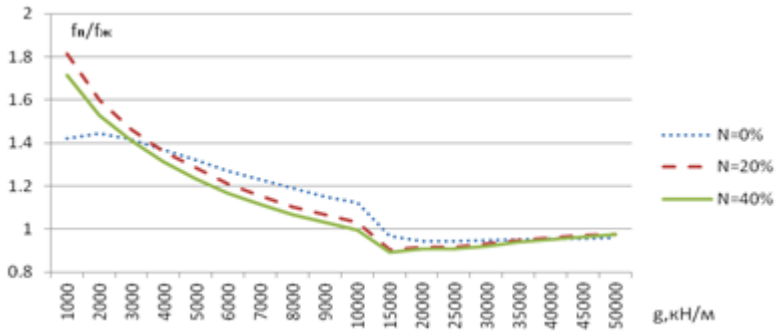


Рис. 3. Отношение прогибов балок на податливых опорах (f_n) к прогибам балок на жестких опорах ($f_ж$) в зависимости от жесткости (g)

Эксперименты были проведены на образцах балочного типа из бетона класса В20, размерами: длина 2000 мм, ширина 100 мм и высота 200 мм. Армированы балки пространственным каркасом, поперечное армирование выполнено из холоднотянутой арматуры класса Вр-500 2Ø3 мм с шагом 50 мм в приопорной зоне и 100 мм в середине пролета; продольное армирование выполнено из горячекатаной арматуры класса А-240 2Ø 6мм в сжатой зоне элемента и горячекатаной арматуры класса А-400 2Ø18 мм в растянутой зоне.



Рис. 4. Общий вид стенда для испытаний 1–силовой пол; 2–образец; 3–груз; 4–силомер; 5–динамометрическая опора; 6–гидродомкрат; 7–траверса; 8–пружина; 9–горизонтальная направляющая

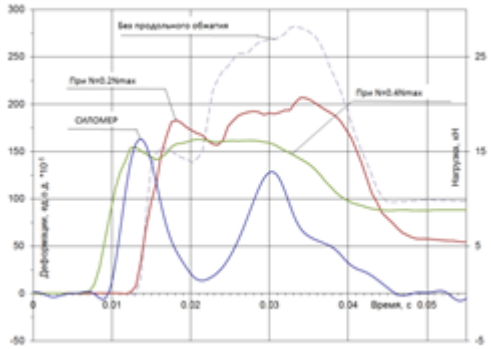


Рис. 5. Диаграмма изменения нагрузки и деформаций поперечной арматуры во времени

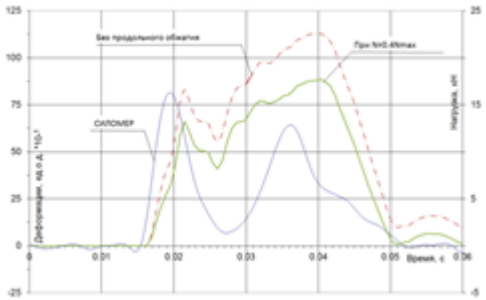


Рис. 6 Диаграмма изменения нагрузки и деформаций бетона во времени

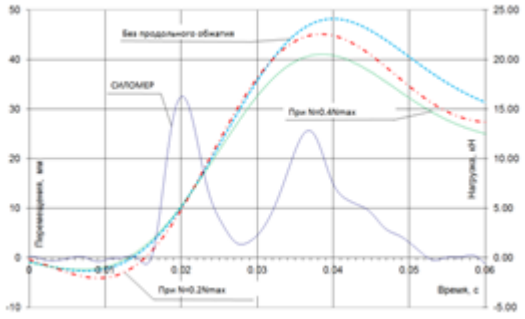


Рис. 7. Диаграмма перемещения конструкции при разных степенях обжатия во времени

Предварительно был осуществлен теоретический расчет конструкций в ПВК SCAD. На первом этапе численного расчета, проделан анализ влияния жесткости податливых опор на напряженно-деформированное состояние модели. При этом жесткость опор в упругой стадии рассматривалась в инетрвале g_i=1000...50000 кН/м .

При работе опор в упругой стадии наблюдается увеличение прогибов балок на податливых опорах по

отношению к прогибам балок на жестких опорах. По мере увеличения жесткости опор разница между прогибами балок на жестких и податливых опорах уменьшается (рис. 3).

Образцы были подвергнуты кратковременному динамическому нагружению при различной степени продольного обжатия составляющей 0%,20% и 40% от разрушающего продольного усилия.

Перед проиведением испытаний, на балках был установлен комплекс измерительных приборов: тензорезисторы на поперечной арматуре и бетоне; прогибомеры ,силомер, акселерометры. Испытания производились на разработанном, запроектированном и изготовленном стенде (рис.4). В результате испытаний были получены графики сравнения, представленные на рис. 5-7.

Исходя из полученных данных следует, что продольное усилие, действующее на изгибаемую конструкцию, делает её более жестче, прочнее и менее деформативнее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кумпяк О.Г., Кокорин Д.Н. Экспериментальные исследования железобетонных балок на податливых опорах по наклонным сечениям при кратковременном динамическом нагружении // Вестник Том. гос. архит.-строит. ун-та. – 2011. – № 1. – С. 116–129.
2. Кумпяк О.Г., Педиков А.В. Исследование сжатых железобетонных балок на податливых опорах при поперечном кратковременном динамическом нагружении // Вестник Том. гос. архит.-строит. ун-та. – 2007. – № 1. – С. 136–145.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ МОДЕЛЕЙ МОНОЛИТНЫХ ЗДАНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УГЛА АТАКИ И СКОРОСТИ ВОЗДУШНОГО ПОТОКА

Д.И. Мокшин, С.В. Коробков, А.А. Кошин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.И. Гныря
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: mokshin@sibmail.com

INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER OF DIFFERENT FORMS OF MODELS MONOLITHIC BUILDINGS DEPENDING ON THE ANGLE OF ATTACK AND SPEED AIR FLOW

D.I. Mokshin. S.V. Korobkov, A.A. Koshin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Gnyria
Tomsk State University of Architecture and Buildings, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
E-mail: mokshin@sibmail.com

This article gives an account of the work on the experimental study of heat transfer monolithic buildings of different shapes depending on the variation of the angle of attack and the airflow rate. Paintings by soot-oil visualization of airflow patterns along single monolithic buildings. Provides a detailed description of the change of heat transfer in height and width models of buildings.

Для уточнения технологии проектирования с целью повышения энергоэффективности монолитных зданий в ТГАСУ на кафедре Технология строительного производства проводятся исследования [1, 2], а

так же расчеты локального и среднего коэффициента теплоотдачи.

Монолитные здания и сооружения являются плохообтекаемыми телами и имеют различные формы, не редко встречаются среди них и в виде квадратной призмы. В связи с этим были выбраны модели зданий с соотношением сторон *a /H* = 1 : 1; 1 : 3; 1 : 6. Методика проведения экспериментов приводиться в работе [3], а обработка результатов измерений в работе [4].

При увеличении числа Рейнольдса с $1{,}56 \cdot 10^4$ до $3{,}13 \cdot 10^4$ средний коэффициент теплоотдачи по ширине моделей, при φ = 0 (рис 1.а.) увеличивается на грани *A-B* в среднем в 1,6 раза, на гранях *B-C* и *D-A* в 1,7 раза, на грани *C-D* в 1,5 раза. А при увеличении числа Рейнольдса с $1{,}56 \cdot 10^4$ до $4{,}25 \cdot 10^4$ средний коэффициент теплоотдачи увеличивается на грани *A-B* в 2,0 раза, на гранях *B-C* и *D-A* в 2,1 раза, на грани *C-D* в 1,90 раза. Средний коэффициент по всей призме увеличился сначала в 1,6, а затем в 2,03 раза соответственно. По высоте теплоотдача при разных числах Рейнольдса на гранях призмы не идентична. На гранях *A-B* и *C-D* теплоотдача по высоте сначала понижается, затем увеличивается. Максимальная теплоотдача наблюдается в верхней части призмы, минимальная находится на высоте 0,5 от *H*. На грани *A-B* график более выражен по сравнению с графиком распределения на грани *C-D*. На гранях *B-C* и *D-A* графики симметричны и максимальная теплоотдача так же расположена в верхней части призмы, минимальная же находится на высоте равной 0,25 от *H*. Распределение теплоотдачи при фиксированном числе Рейнольдса подобно распределению при других числах Рейнольдса. На гранях *A-B* и *C-D* теплоотдача у ребер значительно выше, чем в середине этих граней. На грани *B-C* распределение теплоотдачи подобно грани *D-A*, минимальная теплоотдача наблюдается у ребра *A*, где происходит отрыв воздушного потока. Максимальная на грани *B-C* располагается у грани *C*, где происходит переприсоединение воздушного потока. Теплоотдача во всех трех сечениях по высоте равномерно изменяется. Абсолютная величина среднего коэффициента теплоотдачи на гранях *A-B*, *B-C*, *C-D*. Максимальная теплоотдача находится на лобовой грани *B-C*, минимальная располагается на кормовой грани *C-D*, на боковых гранях теплоотдача имеет среднее значение по величине по сравнению с лобовой и кормовой. Средний коэффициент теплоотдачи по призме в целом несколько выше, чем на боковых. При малых скоростях обтекания отличия в коэффициентах теплоотдачи нивелируется.

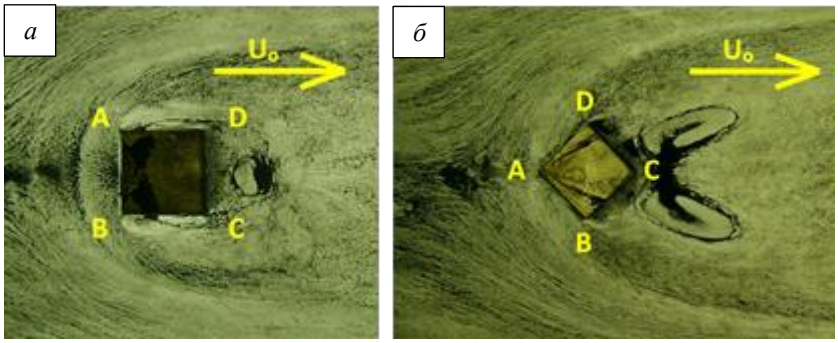


*Рис. 1. Сажемасляная визуализация движения воздушного потока в основании моделей-призм с поперечным сечением 50 х 50 мм. Число Рейнольдса составляет Re=4,25*10⁴ угол атаки воздушного потока: а) φ = 0 градусов; б) φ = 45 градусов*

При увеличении числа Рейнольдса с $1{,}56 \cdot 10^4$ до $3{,}13 \cdot 10^4$ средний коэффициент теплоотдачи по ширине моделей, при φ = 45 (рис. 1. б.) увеличивается на всех гранях в 1,5 раза, а при увеличении числа Рейнольдса с $1{,}56 \cdot 10^4$ до $4{,}25 \cdot 10^4$ средний коэффициент теплоотдачи увеличивается на всех гранях в 1,9 раза. Средний коэффициент по всей призме так же увеличился сначала в 1,53, а затем в 1,9 раза соответственно. Распределение коэффициента теплоотдачи по высоте при разных числах Рейнольдса на гранях призмы не идентичные. На гранях *A-B* и *D-A* графики симметричны и теплоотдача по высоте сначала понижается,

затем увеличивается. Максимальная теплоотдача наблюдается в верхней части призмы, минимальная находится на высоте 0,5 от *H*. На гранях *B*-*C* и *D*-*A* графики тоже симметричны, максимальная теплоотдача наблюдается в основании призмы, затем она постепенно уменьшается и только в верхней части она резко увеличивается. Распределение теплоотдачи при фиксированном числе Рейнольдса подобно распределению при других числах Рейнольдса. На гранях *A*-*B* и *C*-*D* теплоотдача у ребер значительно выше, чем в середине этих граней. На грани *B*-*C* распределение теплоотдачи подобно грани *D*-*A*, минимальная теплоотдача наблюдается у ребра *A*, где происходит отрыв воздушного потока. Максимальная на грани *B*-*C* располагается у грани *C*, где происходит переприсоединение воздушного потока. Теплоотдача во всех трех сечениях по высоте равномерно изменяется. Абсолютная величина среднего коэффициента теплоотдачи на гранях *A*-*B* и *B*-*C* различная. Максимальная теплоотдача находится на лобовых гранях *A*-*B* и *D*-*A*, минимальная располагается на кормовых гранях *B*-*C* и *C*-*D*. Средний коэффициент теплоотдачи по призме в целом имеет среднее значение между теплоотдачей чем на гранях *A*-*B* и *B*-*C* . При малых скоростях обтекания отличия в коэффициентах теплоотдачи нивелируется. На рис. 2. приведены графики исследования теплообмена различных форм моделей зданий.

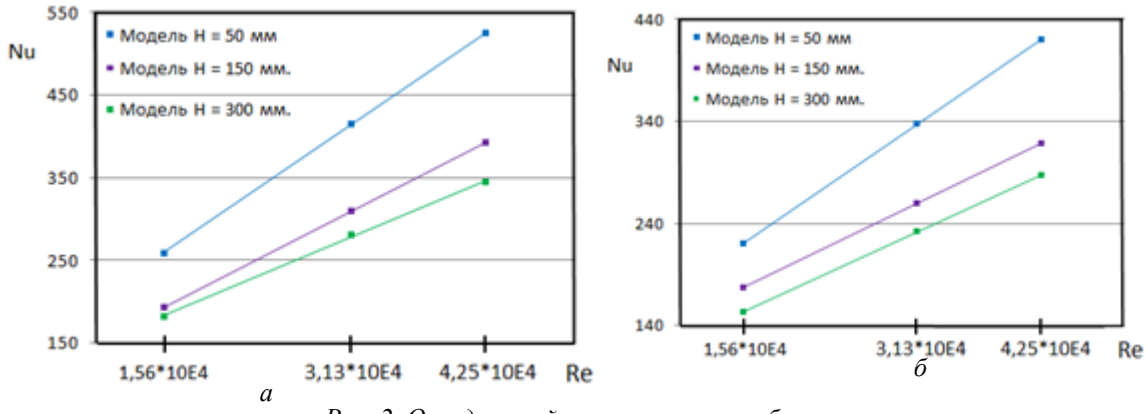


Рис. 2. Осредненный по граням теплообмен,
угол атаки воздушного потока: а) φ = 0 градусов; б) φ = 45 градусов

Выводы.

1 Проведены экспериментальные исследования локального и среднего коэффициента конвективной теплоотдачи одиночных квадратных призм высотой 50, 150и 300 мм, при угле атаки φ = 0 и 45 град., $R_e = 1{,}33 \cdot 10^5 \ldots 4{,}25 \cdot 10^4$.

2. На коэффициент конвективной теплоотдачи сильное влияние оказывает угол атаки воздушного потока. Так при изменении угла атаки воздушного потока на 45 градусов коэффициент теплоотдачи снижается приблизительно на 15–17 процентов. Это явление наблюдается на каждой исследуемой модели.

3. При увеличении соотношения сторон *H* / *b* от одного до трех средняя теплоотдача понижается на 25,2 %, а при увеличении до шести теплоотдача падает на 34,35 %.

4. При увеличении Рейнольдса с $1{,}56 \cdot 10^4$ до $4{,}25 \cdot 10^4$ локальный и средний коэффициент теплоотдачи увеличился в среднем почти в 2 раза. При этом картина распределения значений локального коэффициента теплоотдачи практически не изменилась

5. Была обеспечена достоверность полученных результатов.

Полученные результаты следует квалифицировать как новый вклад в базу данных о теплообмене плохообтекаемых тел. Они моделируют теплообменные процессы высоких зданий и сооружений в

зависимости от температуры окружающего воздуха, скорости и угла атаки воздушного потока.

Данные исследования проводятся при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в 2013-2015 гг. (проект №13-08-00505-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошин А.А. Экспериментальные исследования аэродинамики моделей зданий при помощи сажемаслянной визуализации / А.А. Кошин, С.В. Коробков, Д.И. Мокшин // VIII Международная конференция студентов и молодых ученых Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]. – режим доступа: http:science-persp.tpu.nl. 2011. – С. 555–557.
2. Мокшин Д.И. Исследование структуры течения воздушного потока путем измерения полей статического давления / Д.И. Мокшин, С.В. Коробков, А.А. Кошин // VIII Международная конференция студен¬тов и молодых ученых Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]. – режим доступа: http:science-persp.tpu.ru. 2011. – С. 570–572.
3. Гныря А.И. Комплексные экспериментальные исследования аэродинамики и теплообмена моделей зданий и сооружений / А.И. Гныря. С.В. Коробков, А.А. Кошин, Д.И. Мокшин, В.И. Терехов. // Вестник ТГАСУ. – 2011. – № 4 – С. 113–126.
4. Гныря А.И. Влияние Числа Рейнольдса и угла атаки воздушного потока на распределение локального и среднего коэффициентов теплоотдачи моделей зданий / А.И. Гныря, С.В. Коробков, А.А. Кошин, Д.И. Мокшин, В.И. Терехов. // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 3. – С . 320–328.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО АРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БЕТОНА

К.Л. Кудяков, А.В. Невский, А.С. Ушакова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.С. Плевков
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: konstant.yakov@sibmail.com

INFLUENCE OF DISPERSE REINFORCEMENT BY CARBON FIBER ON THE STRENGTH PROPETIES OF CONCRETE

K.L. Kudyakov, A.V. Nevsky, A.S. Ushakova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.S. Plevkov
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya Pl., 2, 634003
E-mail: konstant.yakov@sibmail.com

The article discusses aspects of the implementation of carbon fiber for reinforcing cement composites. These methods allow to improve the quality of concrete, increase the strength of concrete in compression and tension. Shows test results and optimal range of carbon fiber reinforcement for concrete. Also presented a model diagram carbon fiber reinforced concrete, which can be used in the calculation of reinforced concrete constructions by the deformation model.



Рис. 1. Углеродная фибра

Одним из известных эффективных способов повышения качественных свойств бетона является его дисперсное армирование различными видами волокнистых материалов. Дисперсное армирование формирует в бетоне трёхмерную силовую структуру, которая противодействует растягивающим усилиям, возникающих в бетоне как при механическом воздействии, так и при усадке бетона в процессе твердения [1]. Фибробетон должен отвечать требованиям к обеспечению равномерности распределения волокон по объёму бетонной смеси: наличие сгустков нераспределённых волокон обеспечивают неоднородность свойств материала и, как следствие, снижение прочности. При проектировании состава фибробетоной смеси особое внимание следует уделить количеству вводимой в бетонную смесь фибры: недостаток волокон, как и его избыток, оказывают отрицательный эффект при достижении задаваемых при проектировании свойств фибробетона. Также важную роль играет эффективность выбора материала фибровых волокон для обеспечения его химической, физической и температурной совместимости с бетоном.

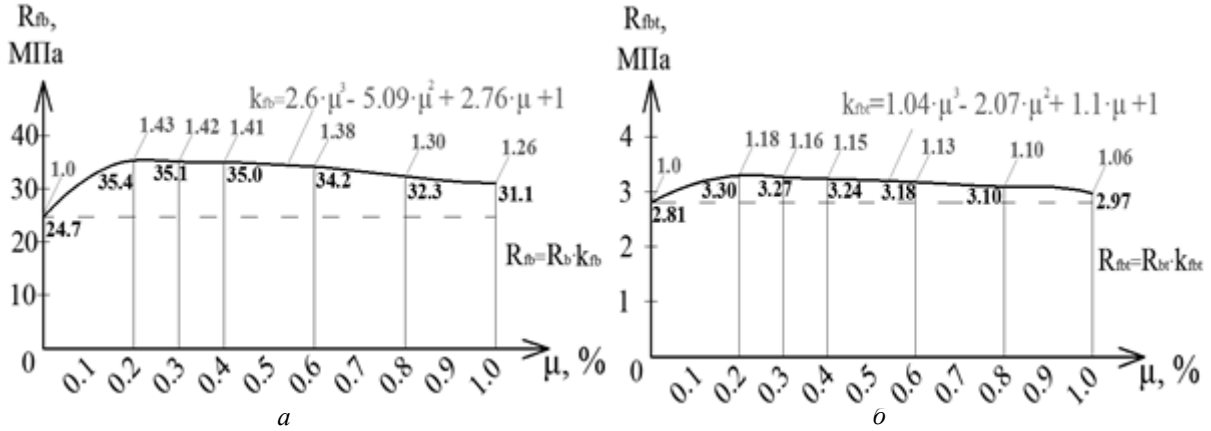
Перспективным и малоизученным материалом для дисперсного армирования бетона является фибра на основе углеродных волокон (рис. 1). Углеродное волокно представляет собой наноструктурированный неорганический материал, содержащий от 92% до 99,9% углерода в своём составе. Углеродное волокно обладает рядом полезных свойств: коррозионная стойкость, магнитная инертность, малый вес, высокая прочность на растяжение и др.

С целью уточнения состава углеродофибробетонной смеси, а также для определения влияния параметров дисперсного армирования углеродными волокнами на прочностные свойства фибробетона были проведены экспериментальные исследования, для которых был запроектирован состав бетонной смеси из мелкозернистого бетона проектной прочностью при сжатии В25 и подвижностью смеси П2, который был использован при изготовлении 7 серий экспериментальных образцов, выполненных из фибробетона с различным процентным содержанием углеродных волокон относительно массы цементного вяжущего в составе фибробетонной смеси от 0 до 1 %. Каждая серия включала 3 образца кубической формы для испытаний на осевое сжатие и 3 образца шестигранной призматической формы, предназначенных для испытаний на раскалывание. Технология изготовления углеродофибробетона была принята аналогичной технологии изготовления базальтофибробетона, описанной в [2]. При изготовлении экспериментальных образцов контролировались реологические параметры.

Экспериментальные образцы испытывались на осевое сжатие и раскалывание до наступления предельного состояния в соответствии с ГОСТ 53231-2008 и ГОСТ 10180-90. Результаты экспериментальных исследований в виде зависимостей пределов прочности фибробетона при осевом сжатии и растяжении от процента армирования углеродными волокнами, которые представлены на рис. 2. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наибольший эффект от применения дисперсного армирования бетона углеродными волокнами наблюдается при $\mu = 0{,}2$ % от массы цементного вяжущего.

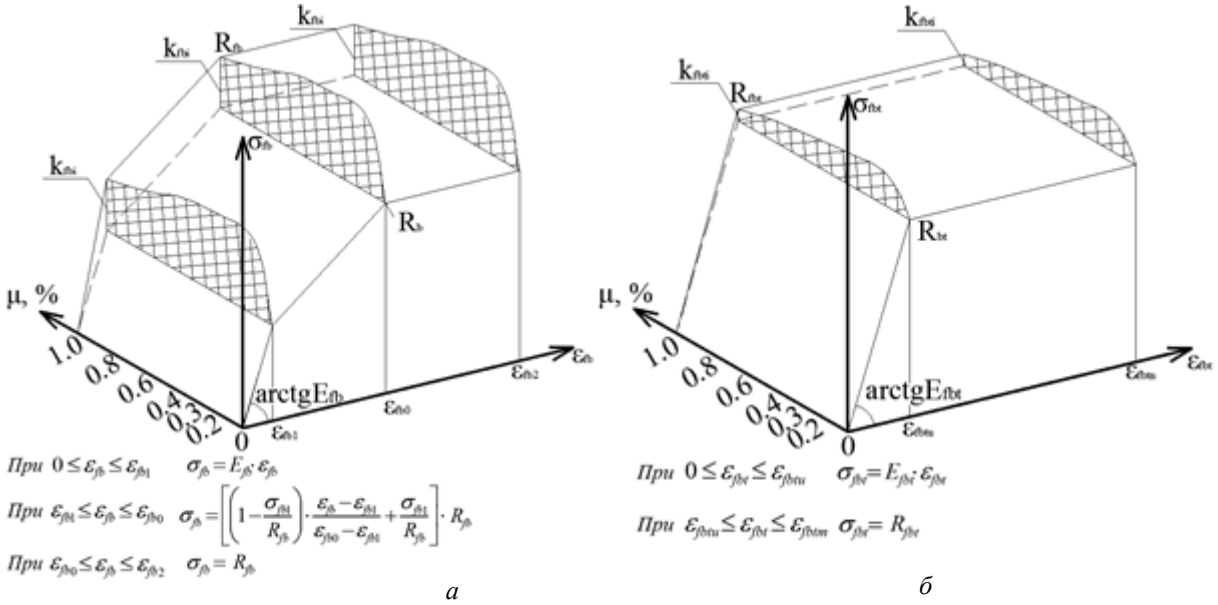
Для расчета прочности, трещиностойкости и деформативности фиброжелезобетонных элементов с

учетом полученных экспериментальных данных и рекомендаций [3, 4] предложены диаграммы деформирования фибробетона, дисперсно-армированного углеродным волокном. Диаграммы деформирования углеродофибробетона при сжатии и растяжении представлены на рис. 3.



а *б*

Рис. 2. Зависимости пределов прочности углеродофибробетона при осевом сжатии (а) и растяжении (б) в абсолютных и относительных величинах от процента армирования фиброй



а *б*

Рис. 3. Модель диаграммы деформирования углеродофибробетона при осевом сжатии (а) и растяжении (б)

Выполненные исследования показали, что при сочетании технологических приемов изготовления и рационально спроектированном составе фибробетона, дисперсно армированного углеродными волокнами, получен прирост предела прочности на осевое сжатие до 43 %, предела прочности на растяжение до 18 %. Установлен оптимальный диапазон коэффициента дисперсного армирования бетона углеродным волокном 0,2…0,3 % от массы цементного вяжущего. При дальнейшем увеличении процента дисперсного армирования бетона углеродным волокном наблюдается снижение прочностных показателей. Предложенная модель диаграммы деформирования углеродофибробетона может быть использована при расчете железобетонных элементов по деформационной модели на всех этапах загружения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Управление процессами получение бетона повышенного качества / А.И. Кудяков, Д.И. Дубосаров, К.Л. Кудяков, А.В. Невский, А.С. Ушакова // Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Братск: ГОУ ВПО «БРГУ», 2013. – С. 58–61.
2. Влияние дисперсного армирования базальтовым волокном на прочностные свойства бетона / К.Л. Кудяков, А.В. Невский, А.С. Ушакова // Перспективы развития фундаментальных наук: труды X Международной конференции студентов и молодых учёных. – Томск: НИ ТПУ, 2013. – С. 708–710.
3. Рабинович Ф.Н. Композиты на основе дисперсно армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции: Монография / Ф. Н. Рабинович – М.: АСВ, 2004. – 560 с.
4. СП 63.13330.2012 Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. Актуализированная редакция СНиП 52-01-2003. – М.: НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, 2012. – 161 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОЗИТНОЙ АРМАТУРЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

А.А. Овчинников, А.В. Матвеев
Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.В. Родевич
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: ovchinnikov2009@yandex.ru

RESEARCH NON-METALLIC COMPOSITE REINFORCEMENT USED IN CONSTRUCTION

A.A. Ovchinnikov, A.V. Matveev
Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. V.V. Rodevich
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya Pl., 2, 634003
E-mail: ovchinnikov2009@yandex.ru

This article is devoted to study of polymer composite reinforcement exposed by treatment with 2N alkaline solution. The residual tensile strength, anchoring strength in concrete, and changing of the initial elasticity modulus are under study.

В последнее время в строительной отрасли все активнее исследуется неметаллическая композитная арматура, сырьем которой является стеклянное, базальтовое, карбоновое или арамидное волокно. За рубежом данный вид арматуры используется с 50-х годов 20-го века, где первые шаги она начала в аэрокосмической и оборонной промышленности. Композитную арматуру как строительный материал начали рассматривать впервые в начале 60-х годов в США и, чуть позднее, в середине 60-х годов. При этом вопрос влияния щелочной среды бетона на физико-механические свойства композитных стержней остается открытым.

Для решения данного вопроса были проведены экспериментальные исследования, нацеленные на изучение щелочестойкости базальтопластиковых и стеклопластиковых композитных гибких связей «БПГС и СПГС соответственно». Базальтопластиковые и стеклопластиковые гибкие связи – это неметаллические стержни из базальтовых и стеклянных волокон соответственно, пропитанных

термореактивным или термопластичным полимерным связующим. Выбор данного типа гибких связей был принят в связи с их логистической доступностью на строительном рынке города Томска [1].

В экспериментальные исследования были включены: выдержка композитных полимерных гибких связей в щелочной среде, экспериментальное определение остаточной прочности анкеровки композитных гибких связей в бетоне, экспериментальное определение остаточного предела прочности при растяжении, аналитическое определение изменения начального модуля упругости.

За основной руководящий нормативный документ был принят ГОСТ 31938-2012 «Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций». Хотя данный ГОСТ [2] и не распространяется на композитные полимерные гибкие связи, основные условия и рекомендации были взяты в соответствии с указаниями с незначительными изменениями для обеспечения возможности исследования композитных полимерных гибких связей.

Отбор образцов осуществлялся в соответствии с ГОСТ [2] как для типовых испытаний. Количество образцов, отобранных для испытаний: по 6 композитных полимерных гибких связей исходного состояния и выдержанных в водном растворе щелочи на каждый вид испытаний. Всего было подготовлено 48 образцов БПГС и СПГС. При этом производство БПГС ведется методом пултрузии «протягивания исходного материала сквозь закаленную металлическую плиту с коническими отверстиями» базальтового ровинга с дальнейшей защитой ровинга наружной песочной обсыпкой, закрепленной эпоксидным составом, сечение стержня сплошное по всей длине. СПГС выполнены по аналогичной технологии, но с устройством уширений на концевых участках.

Исходными материалами для приготовления водного раствора щелочи являлись дистиллированная вода «1л», едкий натр «он же гидроксид натрия, он же каустическая сода, NaOH, m=8,6 г» и окись гидрата калия «он же гидроксид калия, KOH, m=22,4 г», при этом уровень pH контролировался в пределах 12,6…13,0. Данный раствор обеспечивает такой же уровень кислотности, как и в бетонной среде, однако наличие активных металлов с повышенной электрохимической активностью, а также повышенная проникающая способность водного раствора 2N щелочи позволяют за кратчайшие сроки «состарить» гибкие связи на 50…100 лет работы в бетоне. Метод испытаний на определение щелочестойкости композитных полимерных гибких связей с использованием щелочей NaOH и KOH предполагает выдержку высушенных до постоянной массы образцов в водном растворе щелочи в течение 30 суток при температуре 60 «±3» °C в закрытой печи «для предотвращения взаимодействия раствора с CO_2 воздуха». В раствор щелочи погружалась часть композитных полимерных гибких связей, являющейся рабочей при проведении соответствующих испытаний.

Таблица 1. Результаты испытаний композитных полимерных гибких связей

	Определение прочности при растяжении, МПа		Снижение параметра, %	Определение усилия вырыва из бетона, кН		Снижение параметра, %	Изменение нач. модуля упругости, %
	Исх. сост. ГС	После обработки pH		Исх. сост. ГС	После обработки pH		
СП ГС Ø7,5	1344	1185	11,8	24,78	24,56	~ 1	< 5
БП ГС Ø6	1178	942	20	19,11	10,1	47,15	< 10

Экспериментальные исследования проводились в соответствии с методикой, описанной в [3]. Производство образцов велось на заводе крупнопанельного домостроения с использованием бетонов, применяемых при производстве наружных ограждающих конструкций. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Для данных испытаний были подготовлены испытательные муфты с толщиной стенки 3 мм. Длина муфт определялась из остаточного принципа: от общей длины стержня вычиталась длина участка рабочей длины, и полученный результат делился на два. Закрепление стержней в муфтах осуществлялась двусоставным эпоксидным вяжущим. Для усиления сцепления эпоксидного вяжущего с металлической муфтой, в ней была нарезана резьба. Пример образца до испытания и после приведен на рис. 1 и 2.



Рис. 1. Вид БП образца до испытаний



Рис. 2. Вид БП образца после испытаний

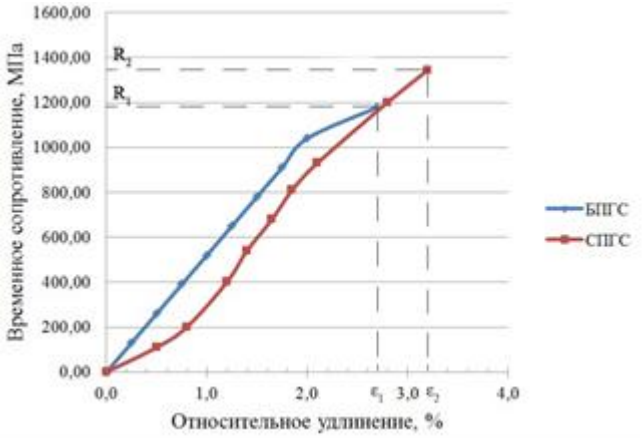


Рис. 3. График зависимости «относительное удлинение – временное сопротивление»

Расчет начального модуля упругости производился по результатам тензометрических измерений при испытании гибких связей на растяжение по следующей формуле [2]:

$$E = (P_1 - P_2) / [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)A],$$

где P_1 и P_2 – нагрузка, составляющая (50±2) и (20±2)% разрушающей нагрузки соответственно, Н; ε_1 и ε_2 – деформации, соответствующие нагрузке P_1 и P_2 ; A – площадь поперечного сечения стержня, $A=\pi d^2/4$, мм^2.

График зависимости «относительное удлинение – временное сопротивление» для базальтопластиковых и стеклопластиковых стержней исходного состояния «до обработки водным раствором 2N щелочи» показан на рис. 3.

Выводы по результатам проведенных исследований:

1. Количественно определено влияние щелочной среды на прочностные характеристики композитных полимерных гибких связей, эквивалентное 50-ти годам эксплуатации в среде бетона.
2. Стойкость композитной арматуры к воздействию щелочи сильно зависит от поверхностного покрытия, защищающего волокна от агрессивного воздействия среды бетона.
3. Наличие уширений на концевых участках гибких связей в существенной мере сохраняет прочность анкеровки в бетоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудяков В.А. Исследование рынка строительных материалов Томской области / В.А. Кудяков // Труды НГАСУ. Новосибирск: НГАСУ. – 2000. – Вып. 4(11). – С. 109-117.
2. ГОСТ 31938-2012. Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия. Введ. 2014-01-01. – М. : Стандартинформ, 2013. – 42 с.
3. Ovchinnikov A.A. Evaluation of Operational Properties of Composite Reinforcement Used in Concrete Structures / A.A. Ovchinnikov, V.V. Rodevich, E.V. Shilnikova // Advanced Materials Research, journal. – 2014. – №880. – p. 57-62.
4. Степанова В.Ф. Арматура неметаллическая композитная для армирования бетонных конструкций / В.Ф. Степанова, А.Ю. Степанов // Материалы и технологии. – 2013. – №4. – С. 36-38.

ERFORSCHUNG VON BIOKOMPATIBLEN UND KORROSIONSBESTÄNDIGEN BESCHICHTUNGEN, DIE AUF TITANLEGIERUNG VT6 DURCH ELEKTROEROSIVEMETALLBEARBEITUNG AUFGETRAGEN WERDEN

A.M. Pavlenko, V.A. Vinokurov
Wissenschaftsleiter: Dr. habil. E.V. Naydenkin, Laborleiter IPFS SA RAW
Sprachberaterin: Fr. Dr. E.K. Prochorets
Polytechnische Universität Tomsk, Russland, Tomsk, Lenin-Pr., 30, 634050
Intstitutfür Physik der Festigkeit und Stoffkunde SA RAW,
Russland, Tomsk, Akademicheskiy-Pr., 2/4, 634021
E-mail: lewako.puntaf@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ ВТ6 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

А.М. Павленко, В.А. Винокуров
Научный руководитель исследования: зав.лаб. ИФПМ СО РАН, д.ф.-м.н. Е.В. Найденкин
Статья на нем. языке выполнена под руководством: к.пед.наук, доцента ТПУ Е.К. Прохорец
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
E-mail: lewako.puntaf@gmail.com

В статье рассмотрены фазовый и химико-элементный составы покрытия для ортопедии и дентальной медицины, нанесенного на титановый сплав ВТ6методом электроискровой обработки металлов с целью предотвращения попадания с поверхности сплава в организм человека химических элементов, оказывающих токсическое воздействие.

Titan und Titanlegierungen werden wegen ihrerhohen Korrosionsbeständigkeit, vorteilhaften mechanischen Eigenschaften und biokompatiblen Interaktion mit dem menschlichen Körper als Biomaterial inder Orthopädiebereits seit dem Ende der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts verwendet [1].

Ein grundsätzlicher Nachteil von metallischen Biomaterialien besteht in der Diffusion cytotoxischerElemente aus dem Implantat in das umliegende Körpergewebe und nachfolgender Reizung des Implantatlagers bis hin zur Entzündung. Außerdem neigt vorallem Titan bei kurzzeitiger Verwendung im Körperund besonders in anspruchsvollen Geometrien mitselbstschneidenden Schrauben in winkelstabilenSchraube-Platte-Kombinationen zu erhöhten Loslösemomenten bei der Entfernung des Implantats.Dies kann zu Gewebereizungen mit der Gefahr einerEntzündung, zu einem erhöhtem Risiko eines Sekundärbruchs beim Versuch der Implantatentfernung unddamit in der Summe zu einem verlängerten Krankenhausaufenthalt führen [1].

In unserer Arbeit führen wir die Erforschung der Methode der elektroerosive Metallbearbeitungvon biokompatibler Beschichtung durch, die Auswirkungen der chemischen Elemente auf den menschlichen Körper reduziert (Al und V).

Das Ziel des Artikels ist es, die biokompatiblen und korrosionsbeständigen Beschichtungen näher zu betrachten.

Nach WHO-Statistiken sterben in der Welt jedes Jahr infolge der Arbeitsunfällen etwa 200.000 Menschen und 120 Millionen Menschen werden verletzt.Außer Verletzungen gibt es eine große Anzahl von Krankheiten, bei denen Gewebe notwendig ist, um verschiedene krankeEndoprothesen zu ersetzen. Außerdem eine große Anzahl von Menschen in der Welt mit Krankheiten der Zähne verlangen auch Prothetik [2].

Die Titanbasis-Legierungen entsprechen den Anforderungen der Implantologie nur teilweise [3]. In dieser Arbeit wurde Titanlegierung VT6 [4] als Substratmaterial verwendet.

Als Elektrodenmaterialien für die Beschichtung wurde Zirkonium ausgewählt [5].Zirkonium hat eine hohe Stabilität gegenüber biologischen Umgebungen, die sogar höher als die von Titan ist, und eine ausgezeichnete Biokompatibilität [6]. In Versuchszwecken wurde die Oberfläche VT 6 von Graphit mit dem Verfahren der elektroerosiven Metallbearbeitung vorbehandelt.

Testverfahren und Beschichtung war auf der Anlage SE 5.01 gemacht worden [7], die von IFFS SA RAWentwickelt und produziert wurde.

Die Analyse der aufgetragenen Beschichtungen wurde auf einem Shimadzu Bestrahlungsanlage XRD-6000durchgeführt, die eine mehrfunktionale Bestrahlungsanlage und einensenkrechten Winkelmesser hat. Untersuchung der Struktur und der chemischen Zusammensetzung von Beschichtungen ist auf dem Ionen-Elektronen-Raster-Mikroskop Quanta 200-3D mit Anschlussgerät EDAX durchgeführt worden.Rasterelektronenmikroskopie ist in einem Vakuum mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV auf der Fläche von 60 × 60 µm mittels des EDAX-Systems durchgeführt worden.

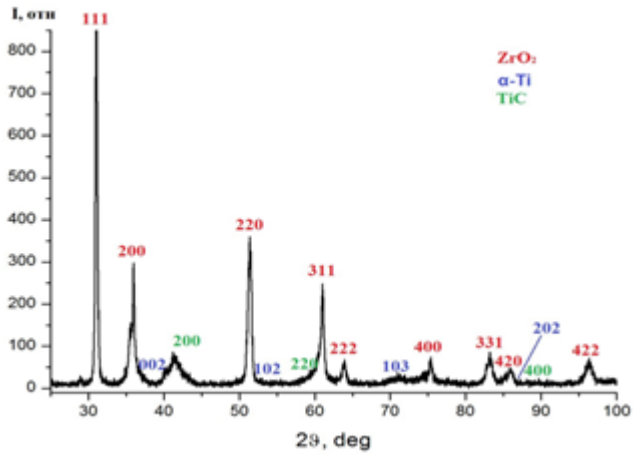


Abb. 1. Das XRD-Muster desZirkonbeschichtung

Das Ergebnis war eine Beschichtungsdicke von etwa 45 µm.

Die Ergebnisse zeigten auf der Probenoberfläche mit einer Beschichtung aus Zr drei Phasen: ZrO_2-cub, Ti-hexag, TiC (Abb. 1). Die in der Beschichtung von Zirkondioxid enthüllte Modifikation hat ein fcc-Gitter. Die Größe der Gittermicros (microdistortion), die zur Erweiterung von Bragg Peaks definiert wurde, ist $e = 3{,}62 \times 10^{-3}$ gleich. Dieser Wert *e* weist hohe innere Spannungen in der Beschichtung auf, die offenbar des thermischen Ursprungs sind, die beim schnellen Abkühlen wesentlich (typischerweise über 0,8 T_m) erhitzten Materials entstehen.

Die Zirkonium-Beschichtung hat eine schuppige Struktur. Teilchengröße variiertvon 200 bis 500 Mikrometer. Untersuchungen von einzelnen Flocken bei hoher Vergrößerung zeigten, dass diese Mikrorisse und Diskontinuität-Felder haben.

Wie es aus dem Vergleich der linken und rechten Spalte der Tabelle 1 zu ersehen ist, variiert die chemische Zusammensetzung der Zirkonium-Beschichtung stark in Abhängigkeit von demGrundstück derBeschichtung. Offensichtlich, dass im Gegensatz zu der kontinuierlichen Flächendeckung, in einem diskontinuierlichen Bereich

Ti-Massenanteil erhöht sich von ~13% bis~30%. Die Massenanteile der Legierungselemente VT6 Legierung (Al und V)ändern sich auch. Diese Änderung in der chemischen Zusammensetzung in verschiedenen Bereichen zeigt den Unterschied in den Dicken der Beschichtung auf diesen Abschnitten.

Tabelle 1. Gewicht und atomare Zusammensetzung der Beschichtung

Im kontinuierlichen Bereich			Im diskontinuierlichen Bereich		
Element	Gewicht, %	Atomar, %	Element	Gewicht, %	Atomar, %
C	14,32	46,22	C	14,67	38,98
O	5,19	12,58	O	10,24	20,43
Al	1,65	2,37	Al	5,16	6,10
Zr	64,86	27,56	Zr	38,00	13,29
Ti	13,10	10,60	Ti	30,08	20,04
V	0,88	0,67	V	1,86	1,16

Untersuchung der Struktur der Beschichtung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie zeigte, dass bei denausgewählten Auftragsmodi eine quasi-gleichmäßige Beschichtung gebildet wird. Zugleich hat sie einen schuppenden Charakter. Bei hohen Vergrößerungen können Mikrorisse in der Beschichtung aufgrund einer thermischen Beanspruchung durch XRD identifiziert werden.

Durch Verwendung des XRD-Verfahrens wurde auch die Bildung biokompatiblen Oxiden von Hochtemperaturen mit einem kubischen Gitter des Elektrodenmaterials aufgrund der hohen Prozesstemperatur der elektroerosiven Metallbearbeitung entdeckt.

Verfahren zum Elektronenstrahlmikroanalyse wurde die chemische Zusammensetzung der Beschichtung in verschiedenen Bereichen untersucht. Es wurde entdeckt, dass es im Spektrum der elementaren Zusammensetzung die Anwesenheit von Sauerstoff zu beobachten sei, was gut mit XRD Oxide übereinstimmt. Es wird gezeigt, dass in den Oberflächenschichten aus Al und V zu beobachten sind, was mit der Erfassung bei der Analyse der Tiefe der Diffusionszone verbunden ist. Jedoch senkt sich der Massenanteil dieser Komponenten mehrfach.

QUELLENVERZEICHNIS

1. Schrader C. et al. Erzeugung von Oberflächen auf Titanimplantaten mit biologisch funktionellen Eigenschaften zur Verbesserung der Biokompatibilität und Osteoinduktivität //Galvanotechnik. – 2011. – T. 102. – №. 2. – C. 242.

2. Weltgesundheitsorganisation [elektronische Ressource]. – Zugriffsmodus: http://www.who.int/ru/ – 14.04.2012.

3. Sidel'nikov A.I. "Vergleichende Eigenschaften der Titangruppe Materialien in der Produktion moderner Zahnimplantate eingesetzt." // M. m. Info-Dent, № 5, 2000, S. 10-12.

4. GOST 19807-91.Titan und Titanlegierungengewirkt.Briefmarken. 01.07.1992 DatumderEinführung.

5. Zirkonium-Jodid. TB 95, 46-97.

6. Bundes Portal PROTOWN.RU. Die Verwendung von Zirkonium und Zirkonium Verbindungen[elektronische Ressource]. – Zugriffsmodus: http://protown.ru/information/hide/5624.html – 01.03.2014.

7. Patent RF №2271913. Ein Verfahren zur Wiederherstellung und zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit der Verschleißteile von Stahl und Gusseisen / KolobovYu.R, .Erklärung 05.03.2004.Veröffentlicht20.03.2006, Blatt № 8. – 6 S.

VORTEILE UND NACHTEILE DER ANWENDUNG VON METALL - UND KERAMIKIMPLANTATE IN DER MEDIZIN

A.A. Proskyrin, E. A. Sysa
Wissenschaftlicher Betreuer: E. A. Sysa
Tomsker polytechnische Universität, Russland, Tomsk, Lenin Prospekt, 30, 634050
E-mail: Shurop@sibmail.com

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАНТОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ

А.А. Проскурин, Е.А. Сыса
Научный руководитель: Е.А. Сыса
Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Shurop@sibmail.com

Данная статья посвящена преимуществам и недостаткам металлических и керамических имплантатов применяемых в медицине. Подробно описываются особенности кальций-фосфатного покрытиям на основе гидроксиапатита.

Implantate unterschiedlichster Werkstoffgruppen findet man heutzutage in fast allen medizinischen Bereichen. Sie ersetzen fehlerhafte Herzklappen, ergänzen bzw. unterstützen das Gebiss und helfen Unfallopfern wieder ein normales Leben zu führen. In diesem Zusammenhang stoßen Biowerkstoffe aus Calciumphosphaten bei Biologen, Werkstoffwissenschaftlern, Chemikern und Medizinern auf großes Interesse [5].

Mit biokompatiblen Werkstoffen kann man vielen kranken Menschen wieder ein normales Leben ermöglichen. Jedoch ist der Einsatz eingeschränkt. Eine vollständige funktionelle Substitution des menschlichen Körpers wird es wohl nicht geben, da viele körpereigene Bauteile viel zu komplex aufgebaut sind [2].

Das Ziel der Arbeit ist Vorteile und Nachteile von Metall -und Keramikimplantate in der Medizin zu behandeln.

Metalle werden schon lange in der Medizin als Implantat-Werkstoffe verwendet. Erste Metallimplantate gab es im 18. Jahrhundert; in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden zunehmend Silberdrähte zur Fixierung eingesetzt.

Besonders gute vorteilhafte Eigenschaften der Metalle sind [4]:

- hohe mechanische Stabilität;
- Elastizität;
- Gute Verarbeitbarkeit, im Gegensatz zu Keramiken;
- Einfache und vergleichsweise kostengünstige Herstellung.

Nachteilig sind unter Umständen:

- die Abwesenheit einer Biodegradierbarkeit (je nach Anwendung ist dies ein Vorteil [Zahnimplantate] oder ein Nachteil [Knochenersatz]);
- ein möglicher Abbau durch Korrosion, mechanischen Verschleiß und Ermüdung, der zur Freisetzung toxischer oder allergen Ionen führen kann, oder Abwehrreaktionen auf mikroskopische Partikel hervorrufen kann;

- die Gefahr einer Sensibilisierung.

Folgende Reaktionen können nach einer Implantation auftreten [1]:

- eine direkte Reaktion des Gewebes auf das Implantat oder Korrosionsprodukte, die z.B. zu lokalen Entzündungen führen kann;
- eine indirekte Reaktion auf das Implantat oder Korrosionsprodukte durch Transport und Anreicherung von Metall Ionen im Körper. Beim Überschreiten kritischer Konzentrationen kann es zu Krankheiten und Allergien führen;
- Durch Korrosion und die damit verbundenen elektrochemischen Prozesse kann es zu massiven Störungen des Elektrolythaushaltes in der Implantat Umgebung kommen.

Das Ziel ist, die Osteointegration und dadurch die Fixation einzementierter Implantate im Knochen zu verbessern. Das Hauptaugenmerk der Arbeit richtet sich auf die Werkstoffgruppe der Biokeramiken, die nachfolgend näher erläutert wird [7].

Wichtige Stoffklasse der Biomaterialien sind die Keramiken. Man kann eine Keramik als “anorganischen, nichtmetallischen Werkstoff” definieren. Die stoffliche Vielfalt ist groß; jedoch werden nur wenige Keramiken tatsächlich in der Medizin eingesetzt.

Im Wesentlichen kann man zwei Klassen unterscheiden: Bioinerte Hartkeramiken wie Al2O3 und ZrO2, bei denen die guten mechanischen Eigenschaften im Vordergrund stehen, und Biodegradierbarkeit der Keramiken, die in erster Linie im Knochenbereich eingesetzt wird. Daher ist bei letzteren die gute Interaktion mit dem umgebenden Gewebe wichtig, d.h. ein gutes Anwachs- und Durchbauverhalten im Knochenkontakt [4].

Calciumphosphatbasierte Biokeramik hat aufgrund der positiven klinischen Erfahrungen als Werkstoffgruppe eine größere Bedeutung gegenüber den anderen Werkstoffen [7].

Hydroxylapatit gehört zur Gruppe der Calciumphosphate, im Sinne von Keramik mit unterschiedlichen Anteilen an Calcium und Phosphor. Im Speziellen für HA $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Hydroxylapatit ist ein resorbierbares Biomaterial, das sich als Werkstoff für Knochenersatz in der Praxis bereits viel facht bewährt hat und in diesem Zusammenhang überwiegend als Beschichtungsmaterial eingesetzt wird, um von den Vorteilen seiner osteinduktiven und osteokonduktiven Wirkung Gebrauch zu machen [6].

Motivation zur Entwicklung des HA als Biokeramik war es, eine möglichst originalgetreue Kopie des natürlichen anorganischen Knochengewebes zu erhalten. Speziell in der Orthopädie, z.B. als Hüftgelenksersatz, dient HA vorerst nicht als Trägermaterial, sondern wird zum Beschichten von oben erwähnten Oxidkeramiken oder anderen biokompatiblen Werkstoffen mit höherer mechanischer Festigkeit verwendet. Ändern könnte sich dies in Zukunft mit der Entwicklung von nanokristallinem HA, welcher in Eigenschaft und Struktur dem menschlichen Knochen immer näher kommt.

Bei der Beschichtung mit HA wird eine relative geringe Kristallinität angestrebt um Stoffwechselrektionen zu begünstigen, was zu einer Erhöhung der Bioaktivität führt. Das Ziel einer Beschichtung liegt darin dem Patienten ein zementfreies Implantat zu ermöglichen, welches weiterhin durch seine Bioaktivität eine festere Verbindung zwischen Implantat und Gewebe gewährleistet. Mögliche Verfahren zum Auftragen der Beschichtung sind thermische Spritzverfahren, Sintern, elektrophoretische Abscheidung und Abscheiden aus übersättigter Lösung, wobei ersteres am häufigsten zur Anwendung kommt [3].

Der Einsatz von Keramiken beschränkt sich im Wesentlichen auf kompakte, steife und nicht bruchgefahrdete Implantatkomponenten. Grundsatzlich stost man jedoch mit den gegenwartig zur Verfügung stehenden,

bearbeitbaren Volumenwerkstoffen auf prinzipielle Restriktionen, um alle geforderten Eigenschaften fur ein sicher integrierendes, langzeitstabiles Implantat zu erfullen. Oberflachenbeschichtungen bieten die Moglichkeit, gunstige mechanische Eigenschaften ~~E~~des Grundmaterials mit ausgezeichneten biologischen Werten der Beschichtung zu kombinieren [8].

Bevor ein biokeramischer Werkstoff zum Einsatz kommt, muss er neben den üblichen mechanischen Eigenschaften auch den Test auf Biokompatibilität bestehen. Das heißt möglichst lange und stark belastbare und höchste Verträglichkeit mit dem Empfängergewebe. Um diesen hohen Ansprüchen gerecht zu werden ist es das Primärziel der modernen Forschung die vollständige Imitation des entsprechenden natürlichen Gewebes. Größtes Potential sieht man heutzutage in der Verwendung von Hydroxylapatit (HA) im nicht-lasttragenden Bereich. Moderne Verfahren ermöglichen die Herstellung von nanokristallinem HA, welcher den menschlichen Gewebestrukturen bisher am nächsten kommt. Nicht nur aufgrund der Ausbildung, sondern auch wegen der Möglichkeit zur Anwendung in Zell-Werkstoff-Verbunden, der neuesten Generation an biokompatiblen Werkstoffen. Da diese Entwicklungen jedoch noch nicht reif genug für eine Anwendung im menschlichen Körper sind, besitzen die mittlerweile konservativen Biokeramiken, wie verschiedenste Oxidkeramiken, Biogläser, Glaskeramiken, weiterhin eine große Bedeutung. Forschung lohnt sich natürlich auch mit diesen Materialien, da auch hier noch großes Potential ~~in~~ besteht. Nicht zuletzt aus dem Grund, dass diese Biokeramiken selbstverständlich auch im Verbund mit z.B. HA ausgezeichnete mechanische und biochemische Eigenschaften besitzen.

LITERATUR

1. Abke Jochen (2003). Verbesserung der Biokompatibilität metallischer Implantate durch kovalente Anbindung einer quervernetzten Kollagenschicht.

2. Baldauf M (2003). Biokeramische Werkstoffe. Freiberg.

3. Dorozhkin Sergey, Epple Matthias. Die Biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3757(20020902)114:17%3C3260::AID-ANGE3260%3E3.0.CO;2-S/full – 25.02.14

4. Epple Matthias (2003). Biomaterialien und Biomineralisation, Wiesbaden.

5. Link, Helmut D. Partially degradable scaffolds for biomedical applications. Patentansprüche. [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://www.sumobrain.com/patents/wipo/Method-producing-implant-coating-corresponding/WO2012163950.html- 25.02.14

6. Repenning. Beschichtungen auf Implantaten. [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://omt.de/download/beschichtungen-auf-implantaten.pdf – 29.02.14

7. Riess Guido. Implantologie (Implantate) – Hintergrund. [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://www.medfuehrer.de/Zahnmedizin-Zahnarzt/Behandlungen/Implantologie-Hintergrund.html - 29.02.14

8. Hitzegrad Frank (2009). Präparation von poröser calciumphosphat-basierter Biokeramik für die Implantologie und das Tissue Engineering. Berlin.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЕНТИЛЬНО-ИНДУКТОРНОГО ЭЛЕКТРОПРИВОДА В АВАРИЙНЫХ РЕЖИМАХ РАБОТЫ

И.А. Розаев

Научный руководитель: к.т.н., доцент Г.И. Однокопылов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: RozayevIA@gmail.com

MATHEMATICAL MODELING OF SWITCHED RELUCTANCE DRIVE IN EMERGENCY MODES

I.A. Rozayev

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Candidate of Engineering Sciences, G.I. Odnokopylov

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: RozayevIA@gmail.com

Under review mathematical model of Switched reluctance motor allows investigating the work of switched-reluctance drive in usual, emergency and low-phases modes.

В условиях развития промышленных систем и систем с повышенными требованиями к надежности и отказоустойчивости исполнительных механизмов появляется необходимость разработки математической модели вентильно-индукторного электродвигателя в аварийных неполнофазных режимах работы.

В основу математической модели вентильно-индукторного двигателя положены уравнения электрических контуров составленные для каждой из фаз. Приняты допущения, что магнитные системы каждой фазы идентичны друг другу, гистерезис и вихревые токи в магнитопроводе не учитываются, а активные сопротивления фаз равны [1, 2]. В этом случае каждая фаза ВИД описывается уравнением электромагнитного равновесия, согласно второму закону Кирхгофа. Уравнение электрического равновесия двигателя: $U_x = R_s i_s + \frac{d\psi(\theta_{ex}, i_{ex})}{dt}$,

где U_x – напряжение приложенное к обмотке фазы с индексом x; i_x – фазный ток; R_s – электрическое сопротивление фазы; $\psi(i_x, \theta_{ex}) = L_x(i_x, \theta_{ex}) \cdot i_x$ – потокосцепление фазы.

Известно, что индуктивность обмоток в вентильно-индукторном электродвигателе представляется нелинейной зависимостью текущего положения ротора и значения фазного тока, которая может быть представлена как:

$$L(i, \theta_e) = L_0(i) + L_1(i) \cdot \cos\theta_e + L_2(i) \cdot \cos 2\theta_e,$$

где $\theta_e = N_r \theta_r$ – электрический угол ротора в радианах; N_r – число полюсов ротора; θ_r – механический угол положения ротора в радианах; $L_0(i)$, $L_1(i)$, $L_2(i)$ – функции зависимостей индуктивности от тока основанные на трех основных положениях ротора в пространстве магнитного поля (по закону Фарадея об ориентации ферримагнитных материалов в пространстве магнитного поля) [3, 4].

Преобразуем уравнения электрического равновесия двигателя:

$$U_x = R_s i_x + \frac{d\left\{L_x\left(i_x,\theta_e\right)i_x\right\}}{dt} =$$

$$R_s i_x + L_x\left(i_x,\theta_e\right)\frac{di_x}{dt} + i_x\frac{d\theta_{ex}\cdot dL_x\left(i_x,\theta_e\right)}{dt\cdot d\theta_e} =$$

$$R_s i_x + L_x\left(i_x,\theta_e\right)\frac{di_x}{dt} + \frac{dL_x\left(i_x,\theta_e\right)}{d\theta_e}\cdot\omega\cdot i_x \text{ , где}$$

ω – угловая частота вращения ротора.

В данном уравнении в правой части представлены слагаемые показывающие потери напряжения на активном и реактивном сопротивлении и возникающая в системе противо-ЭДС, которая может быть выражена как:

$$e = \frac{dL_x\left(i_x,\theta_e\right)}{d\theta_e}\cdot\omega\cdot i_x = K_{bx}\cdot\omega\cdot i_x, \text{ где}$$

$L_{dx} = \frac{di_x}{dt}$ – дифференциальная индуктивность; $K_{ex} = \frac{d\Psi_x}{d\theta_e}$ – коэффициент противо-эдс.

Для случая вращающейся электрической машины, зависимость механической энергии от электромеханического момента при изменении положения ротора записывается как [3]:

$$\Delta W_x = M_x\cdot\Delta\theta_r \text{ ,}$$

где M_x – электромагнитный момент двигателя формируемый одной фазой; W_x – механическая энергия.

Отсюда: $M_x = \frac{\Delta W_x}{\Delta\theta_r}$, с учетом приятых допущений принимаем момент на валу двигателя равным электромагнитному моменту, тогда изменение механической энергии равно изменению магнитной коэнергии $\Delta W'_f$ [5].

$$W'_f = \frac{1}{2}L_x\left(i_x,\theta_r\right).$$

Отсюда: $M_x = \frac{\Delta M_x}{\Delta\theta_r} = \frac{\Delta W'_{fx}}{\Delta\theta_r} = \frac{\partial L_x(i_x,\theta_r)}{\partial\theta_r}\cdot\frac{i_x^2}{2}$.

Момент двигателя представляет собой сумму моментов формируемых фазами, учитывая, что фазы не зависимы и не связаны электрическими и магнитными взаимодействиями.

Поэтому: $M_{дв} = \sum_{x=1}^{m} M_x\left(i_x,\theta_r\right)$, где $M_x\left(i_x,\theta_r\right)$ – момент, развиваемый фазой с индексом x; m – число фаз двигателя.

Для описания вращательного движения ротора представим механическую часть в виде одномассовой системы [2]. Тогда уравнения движения будут иметь вид:

$$\begin{cases} J\frac{d\omega}{dt} = M_{дв} - M_c; \\ \omega = \frac{d\theta_r}{dt}, \end{cases}$$, где J – приведенный момент инерции ротора; ω – угловая частота вращения ротора.

Таким образом, математическая модель одной секции трехфазного вентильно-индукторного двигателя имеет вид:

$$\begin{cases} \dfrac{di_A}{dt} = \dfrac{1}{L_{dA}} \cdot (U_A - R_s \, \mathrm{i}_A - K_{bA} \cdot \omega \ \cdot i_A); \\ L_{dA} = L_{dA}(i_A, \theta_e); \\ K_{bA} = K_{bA}(i_A, \theta_e); \\ \dfrac{di_B}{dt} = \dfrac{1}{L_{dB}} \cdot (U_B - R_s \, \mathrm{i}_B - K_{bB} \cdot \omega \ \cdot i_B); \\ L_{dB} = L_{dB}(i_B, \theta_e); \\ K_{bB} = K_{bB}(i_B, \theta_e); \\ \dfrac{di_C}{dt} = \dfrac{1}{L_{dC}} \cdot (U_C - R_s \, \mathrm{i}_C - K_{bC} \cdot \omega \ \cdot i_C); \\ L_{dC} = L_{dC}(i_C, \theta_e); \\ K_{bC} = K_{bC}(i_C, \theta_e); \\ \omega = \dfrac{d\theta_r}{dt}; \\ J \dfrac{d\omega}{dt} = M_{ов} - M_c \ , \end{cases}$$

Данная модель позволяет исследовать вентильно-индукторный электропривод как в нормальных, так и в аварийных, неполнофазных режимах работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розаев И.А., Однокопылов Г.И. Моделирование вентильно-индукторного электропривода в аварийных режимах работы // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – №. 4. – С. 138–143.

2. Любарский Б.Г., Рябов Е.С. Моделирование электроприводов на основе реактивных индукторных двигателей в среде MatLabSimulink // Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2011. – С. 404–424.

3. K.I. Hwu. Applying POWERSYS and SIMULINK to modeling Switched reluctance motor/ Tamkang Journal of Science and Engineering, V. 12. – 2009. – №. 4. – P. 429–438.

4. JIn-Woo Ahn. Switched Reluctance Motor, Torque Control, Prof. Moulay Tahar Lamchich (Ed.). – Kyungsung University, Korea, 2011. – 292 p.

5. R. Krishnan. Switched reluctance motor drives: modeling, simulation, analysis, design, and applications. – Boca Raton: CRC Press, 2001. – 416 p.

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ КОРПУСОВ № 404 И № 405 ООО “ТОМСКНЕФТЕХИМ” В СВЯЗИ С ЗАМЕНОЙ ОБОРУДОВАНИЯ

С.И. Сергеева, Е.П. Иванова
Научный руководитель: доцент, к.т.н. О.Р. Пахмурин
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: SergeevaSonya@mail.ru

RELIABILITY ASSESSMENT IS SITUATED IN BUILDINGS № 404 AND № 405 «TOMSKNEFTECHIM» LLC IN CONNECTION WITH REPLACEMENT OF THE EQUIPMENT

S.I. Sergeeva, E.P. Ivanova
Scientific Supervisor Associate Professor Of., Dr. O.R. Pahmurin
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, pl. Solyanaya, 2, 634003
E-mail: SergeevaSonya@mail.ru

The article is devoted to the problem of new equipment installation in the store, which is situated in Buildings № 404 and № 405, Tomskneftechim LLC (NIOST LLC). According to the results of the constructions examination and checking calculations, a report was made on the constructions technical state and it was concluded if it is permissible to install the new equipment.

Необходимость выполнения оценки эксплуатационной надежности в корпусах № 404 и № 405 обусловлена тем, что в рамках реализации программы по модернизации и техническому перевооружению объектов ООО «Томскнефтехим» предполагается размещение нового оборудования – теплообменных аппаратов.

Установка компримирования пирогаза производства мономеров ООО «Томскнефтехим» размещены в корпусах № 404 и № 405, представляющих собой многоэтажные сооружения каркасного типа. Проект разработан «ВНИПИНефть» Госхимпроекта» Госстроя СССР.

Сооружения прямоугольной в плане формы. В корпусе 404 теплообменник располагается на отметке +13.200 м. В корпусе 405 теплообменник располагается на отметке +12.000 м. В рассматриваемых частях, здания двухэтажные и представляют собой пространственные блоки. Наружные стеновые панели и покрытия в зданиях не предусмотрены.

Здания представляют собой сооружения каркасного типа. Каркас пространственный. Жесткость и устойчивость зданий в поперечном и продольном направлениях обеспечивается железобетонными рамами с жесткими узлами. В продольном направлении зданий для повышения их устойчивости запроектированы и смонтированы вертикальные портальные связи по колоннам.

В корпусах 404 и 405 междуэтажные перекрытия выполнены сборными железобетонными ребристыми плитами. В корпусе 404 в продольном направлении в местах установки теплообменников установлены железобетонные балки «Г» – образного профиля с полкой внизу. В корпусе 405 в продольном направлении, в местах установки теплообменников смонтированы железобетонные балки таврового профиля с полкой вверху.

В поперечном направлении зданий уложены ригели фигурного профиля. На опорах выпуски рабочей арматуры ригелей посредством ванной сварки соединены с выпусками арматуры из колонн. Таким

образом, реализовано жесткое сопряжение ригеля с колонной и обеспечена неразрезность сборного ригеля. Сборные ребристые плиты перекрытия уложены на полки ригелей.

Осмотр железобетонных конструкций перекрытий: железобетонных ребристых плит, ригелей и колонн не выявил каких-либо дефектов, способствующих снижению прочности и жесткости конструкций. Не установлено наклонных трещин, трещин в бетоне ребер плит вдоль рабочей арматуры, трещин вдоль рабочей арматуры изгибаемых конструкций на участке их опирания на ригели.

Вместе с тем фиксируется нарушение режима нормальной эксплуатации железобетонных конструкций сооружений.

Поскольку покрытие и наружные стеновые панели не предусмотрены, атмосферные осадки попадают непосредственно на междуэтажные перекрытия. За многолетний период эксплуатации герметичность перекрытий нарушена. Наблюдаются многочисленные протечки атмосферной влаги, которая является коррозионной агрессивной по отношению к бетону. В результате по всей площади междуэтажных перекрытий наблюдается выщелачивание извести, характеризующее химические процессы, происходящие в железобетоне при коррозии первого вида[1]. Необходимо выполнить капитальный ремонт полового покрытия междуэтажных перекрытий в соответствии с требованиями нормативных документов и проекта.

Железобетонные опорные конструкции под теплообменники корпусах 404 и 405 производства мономеров выполнены из бетона класс В 20. Эксплуатация данных конструкций ведется на открытом воздухе. При этом в процессе строительства не была обеспечена защита бетона от воздействия атмосферных осадков. В результате насыщения бетона водой и циклического воздействия температуры бетон теряет прочность по морозостойкости. Вследствие чего в теле бетона фундаментов по теплообменники наблюдается образование и развитие микротрещин. Имеет место разрушение бетона. Отмеченное не позволяет эффективно эксплуатировать технологическое оборудование и нарушает эксплуатационную надежность сооружения.

В корпусе 404, в плитах на отметке 13.200 наблюдается исчерпание прочности бетона по морозостойкости вследствие регулярного интенсивного замачивания. В этих плитах необходимо выполнить восстановительный ремонт. Кроме того, в конструкциях имеются такие дефекты, как отслоение защитного слоя бетона и оголение, и коррозия арматуры, недостаточная толщина защитного слоя бетона, трещины несилового характера. Необходимо выполнить ремонт поврежденных конструкций. А так же, плита расположенная на отметке 13.200 имеет недостаточную площадку опирания на ригель. Необходимо выполнить усиление площадки опирания плиты. Следует также отметить, что на перекрытии на отметке 13.200 м размещены нагрузки, не предусмотренные проектом.

В корпусе 405, в конструкциях имеются такие дефекты, как отслоение защитного слоя бетона и оголение арматуры, недостаточная толщина защитного слоя бетона, трещины несилового характера. Необходимо выполнить ремонт поврежденных конструкций.

По результатам проведенного обследования в соответствии с требованиями нормативного документа СП 12–102–2003 [2] состояние несущих железобетонных конструкций перекрытий: плит и ригелей, а также колонн в рассматриваемых осях можно квалифицировать: в корпусе 404 - как ограниченно работоспособные, в корпусе 405 - как работоспособное.

Арматурные стали одного класса, согласно действовавшим в разные годы нормативным документам,

имели разные величины нормативных и расчетных сопротивлений. Поэтому при обследовании важно определить год проектирования и постройки здания. Установлено, что корпус 404 эксплуатируется с 1993 г., корпус 405 сдан в эксплуатацию в 1986-1988 г. и согласно п. 8.3.10 [1] нормативные и расчетные характеристики арматуры могут определяться по СНиП II-21-75. При этом должно соблюдаться условие: арматура в обследуемых конструкциях должна совпадать с проектными данными по классу, диаметру стержней, по их количеству и расположению [1].

Проведенное вскрытие элементов каркаса и их сопряжение показало их полное совпадение с проектными данными.

Установление прочности бетона несущих конструкций здания производилось с помощью электронного измерителя прочности материалов «ОНИКС-2.5», предназначенного для определения прочности указанных материалов на сжатие неразрушающим ударно-импульсным методом в соответствии с ГОСТ 22690-88 и ГОСТ 18113/07-86 при технологическом контроле качества, обследовании сооружений и конструкций.

Расчет пространственного каркаса выполнен с помощью проектно-вычислительного комплекса «SCAD». Комплекс реализует конечно-элементное моделирование статических и динамических расчетных схем, проверку устойчивости, выбор невыгодных сочетаний усилий, подбор арматуры железобетонных конструкций.

Проверочный расчет пространственного каркаса выполнялся на действие постоянных нагрузок от собственного веса конструкций, массы пола и массы стационарного оборудования, а так же на действие временных нагрузок (полезная нагрузка от перекрытия, снеговая и ветровая нагрузки) [1].

По результатам обследования технического состояния железобетонных конструкций корпусов, анализ имеющихся проектной и исполнительной документации, выполненные поверочные расчеты на основе фактических прочностных характеристик бетона, арматуры и действующих нагрузок, позволяют сделать следующие выводы:

- новое оборудование может быть установлено без дополнительного усиления конструкций;
- для восстановления эксплуатационных качеств железобетонных опорных конструкций под теплообменники необходимо выполнить их усиление в соответствии с предлагаемыми техническими решениям;
- для обеспечения эксплуатационной надежности и нормативных сроков эксплуатации сооружений, необходимо выполнить восстановительный ремонт и усиление поврежденных конструкций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кумпяк О.Г., Галяутдинов З.Р., Пахмурин О.Р., Самсонов В.С. Железобенонные и каменные конструкции. Учебник – М.: Издательство АСВ, 2011. – 672 с.
2. СП 13-102-2003. Свод правил. Правила обследования несущих строительных конструкций зданий и сооружений / Госстрой России. – М.: ГУП ЦПП, 2003. – 40 с.

DIE NUTZUNG DER RADIOMETRISHEN MESSUNGEN IN DEN HORIZONTALBOHREN

D.G. Soltanowa, E.A. Sysa
Wissenschaftlicher Leiter: E.A. Sysa
Polytechnische Universität Tomsk, Russland, Tomsk, Pr. Lenina 30, 634050,
E-mail: DianaSol@sibmail.com

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ РАДИАЦИИ В БУРЕНИИ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СКВАЖИН

Д.Г. Солтанова, Е.А. Сыса
Научный руководитель: Е. А. Сыса
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: DianaSol@sibmail.com

В данной работе рассмотрены проблемы измерения гамма-излучения для ориентирования бурового инструмента в процессе строительства горизонтальных нефтяных скважин и основные методы измерения гамма-излучения горных пород.

Die Verbesserung der Systeme der Geoposition des Bohrinstruments in den produktiven Erdölschichten im Laufe des horizontalen Bohrens ist eine aktuelle Frage.

Das Ziel dieses Artikels ist das Problem der Gammastrahlungsmessung für die Bohrerposition zu forschen und Hauptmethoden der Gammastrahlung im Prozess des horizontalen Bohrens zu behandeln.

Erdöl und Erdgas entstehen aus abgestorbenem organischem Material, wie zum Beispiel Meeresorganismen, Wäldern und Pflanzen. Die Abwesenheit von Sauerstoff in diesem Ablagerungsmilieu verhindert die vollständige Verwesung der Biomasse. Im Laufe von Jahrmillionen wird der Biomasse durch Überdeckung mit weiteren Sedimenten hohen Drücken und Temperaturen (60 bis 150°C) ausgesetzt und es setzt allmählich die Umwandlung in Erdöl und Erdgas ein. In den Poren und Hohlräumen der Erde befindet sich üblicherweise Grundwasser. [1, S. 16]. Auf der Abbildung 1 [2, S. 2] ist eine Erdöl-Lagerstätte mit Bohrung dargestellt.

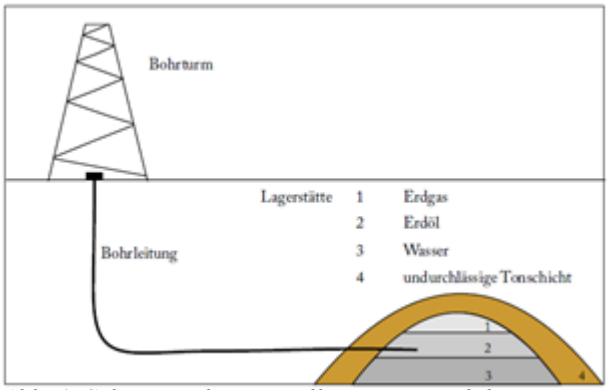


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Erdöl-Lagerstätte mit Bohrung

Allerdings durch die Lagerung der Gesteinsschichten zueinander und die wechselnden Gesteinshärten von der Senkrechten kann man am Ende nicht sicher sein, ob die gewünschte Lagerstätte erfolgreich angebohrt wurden. Deshalb müssen moderne Bohrlöcher sehr exakt platziert werden, was durch Einsatz moderner und

präziser Messgeräte möglich ist, die zusammen mit den Bohrgeräten in das Bohrloch eingefahren werden. Diese Messgeräte vermessen das Loch bereits beim Bohren und geben Auskunft darüber, wo gerade gebohrt wird. Zusätzlich geben sie Aufschluss darüber, welches Gestein am Meißel vorliegt und ob sich in den Poren Öl oder Gas befindet und wie gebohrt wird [2, S. 3–4].

Eine perspektivische Richtung ist die radiometrische oder auch kernphysikalische Messung der Gamma- und der Neutronenstrahlung. Gammastrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung, die physikalisch ähnlich dem sichtbaren Licht, erheblich energiereicher ist und hohes Durchdringungsvermögen in die Materie besitzt. Eine Abschirmung ist z. B. mit dicken Betonwänden oder mit Blei möglich [3, S. 1].

Gammastrahlung tritt auf, wenn bei einem Zerfall ein Atomkern in einem angeregten Zustand entsteht, der unter Emission von Gammastrahlung direkt oder zeitlich verzögert in einen energieärmeren, z.B. den Grundzustand, übergeht. [4, S. 13]. Die Fähigkeit, Ionen zu erzeugen, ist nicht nur die namengebende Eigenschaft ionisierender Strahlung. Das ist auch die messtechnisch einfachste und nutzbare Eigenschaft [4, S. 44].

Eines der häufigsten und wichtigsten Bohrlochmessverfahren ist das Messen der natürlichen Gammastrahlung des Gebirges, die durch radioaktive Zerfallsprodukte, wie z.B. das radioaktive Kalium-Isotop, der radioaktive Thorium und die Uran-Radium-Reihe des Periodensystems, entsteht. Anhand der unterschiedlichen Intensität der Gammastrahlung kann man die Zusammensetzung des Gesteinsmaterials bestimmen. Einige U-, Th- und K-Gehalte von verschiedenen Mineralen sind in der Tabelle 1 aufgelistet [2, S.5].

Tabelle 1. U-, Th- und K-Gehalte einiger Minerale

Mineral	U-Gehalt in ppm	Th-Gehalt in ppm	K-Gehalt in %
Montmorillonit	2 ... 5	14 ... 24	0 ... 4.9
Chlorit		3 ... 5	0 ... 0.35
Kaolinit	1.5 ... 9	6 ... 42	0 ... 0.6
Illit	1.5	10 ... 25	3.5 ... 8.3
Glaukonit		< 10	3.2 ... 5.8
Bentonit	10 ... 36	4 ... 55	
Hornblende	1 ... 30	5 ... 50	< 0.5
Biotit	1 ... 40	0.5 ... 50	6.2 ... 10.1
Muskovit	2 ... 8	10 ... 25	7.9 ... 9.8
Mikroklin			10.9
Orthoklas			11.8 ... 14
Plagioklas	0.2 ... 5	0.5 ... 3	
Sylvinit			52.4
Carnallit			15.1
Polyhalit			14.1
Monazit	500 ... 3000	25000 ... 200000	13.4
Zirkon	300 ... 3000	100 ... 2500	

Die Messung der natürlichen Radioaktivität und Leitfähigkeit des Gesteins ermöglicht Aussagen darüber, welches Gestein gerade gebohrt wird und ob Gas, Wasser oder Öl in den Poren zu finden ist [1, S. 48]. Um die Messungen durchführen zu können, braucht man verschiedene Sensoren, die sich hinter dem Bohrmeißel in den Schwerstangen befinden.

Zum Beispiel, kann man Geiger-Müller-Zähler verwenden. Hohe Feldstärken führen zu Stoßionisation und Ionenlawinen, einem großen Verstärkungsfaktor mit messbaren Stromstößen, die von einem einzigen primären Ionisationsakt ausgehen und somit einzeln zählbar sind. Mit einem Lautsprecher kann an den wechselnden Zeitabständen zwischen den einzelnen Knacktönen der statistische Charakter des radioaktiven Zerfalls hörbar gemacht werden [4, S.72]. Je weniger porös das Gestein ist, desto öfter trifft die Gammastrahlung auf ihrem Weg zum Detektor auf Atome des Gesteins und desto schwächer ist das Signal am Detektor [1, S. 54].

Die natürliche Radioaktivität kann man mit einer Gamma-Ray-Sonde, auch Szintillationszähler genannt, gemessen. Von Szintillation spricht man, wenn die Lumineszenz eines Stoffes durch Strahlung des radioaktiven Zerfalls verursacht wird [4, S.61]. Jedes vom Detektor registrierte Strahlungsereignis führt zur Freisetzung von

Photonen in dem Szintillator. Die Photonen auslösen Elektronen an der Photokathode des Photomultipliers durch äußeren Photoeffekt. Diese Elektronen werden über die Dynoden des Photomultipliers vervielfacht und ergeben schließlich an dessen Anode einen Spannungsimpuls, dessen Amplitude zur absorbierten Strahlungsenergie des registrierten Ereignisses proportional ist [5, S.73].

Während der Messung nimmt die Sonde die Strahlungswerte auf und speichert die Daten digital. Die Strahlung wird in API-Einheiten (American Petroleum Institut/Houston, Texas) wiedergegeben. Die natürliche Radioaktivität in Sedimentgesteinen reicht von einigen API in Anhydrit bis zu 200 API und mehr in Tonsteinen und Schiefern. In der Tabelle 2 sind die mittleren API-Werte für verschiedene Minerale und Gesteine dargestellt [2, S. 5–6].

Tabelle 2. Wertebereiche der Gammaaktivität in API-Einheiten

Mineral, Gestein	Gammaaktivität in API	Mineral, Gestein	Gammaaktivität in API
Quarz, Dolomit, Kalzit	0	Ton (Mittelwerte)	80…150
Plagioklas	0	Kaolinit	80…130
Alkalifeldspate	220	Chlorit	180…250
Glimmer	270	Illit	250…300
Sylvin	500	Montmorillonit	150…200
Carnallit	220		
Polyhalit	200		

In Zusammenfassung kann man sagen, dass Untersuchung der Verteilung von Gammastrahlung des Gesteins lasst das Bohrinstrument genau zu orientieren. Die genaue Position des Bohrinstruments ist sehr schwierig, weil die Poren mit Erdöl, Gas und Grundwasser nahe gelegen sind und einen komplizierten Bau haben. Die Berücksichtigung der obengenannten Schwierigkeiten beim Bohren des Bohrlochs und der Messung der Gammastrahlung ermöglicht die Effektivität der Arbeiten zu erhöhen und die Zahl der Unfälle zu reduzieren.

QUELLEN

1. Reich Matthias. Die faszinierende Welt der Bohrtechnik [Elektronische Ressource]. – Mode für den Zugang: http://www.bakerhughes.de/download/Bohrtechnik_dt_120.pdf. – 25.11.2013.

2. Hentschke Juliane. LWD – geophysikalische Messmethoden [Elektronische Ressource]. – Mode für den Zugang: http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2009/Juliane_Hentschke.pdf – 5.12.13.

3. UmweltWissen – Strahlung. Radioaktivität und Strahlung [Elektronische Ressource]. – Mode für den Zugang: http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_56_radioaktivitaet_strahlung_grundbegriffe.pdf. – 26.11.13.

4. Von Philipsborn Henning, Geipel Rudolf. Radioaktivität und Strahlungsmessung [Elektronische Ressource]. – Mode für den Zugang:http://www.wolkersdorfer.info/publication/pdf/stmugv_app000009.pdf. – 11.2013.

5. Grundpraktikum Physik Teil I (WiSe) [Elektronische Ressource]. – Mode für den Zugang: http://www.unioldenburg.de/fileadmin/user_upload/physik/ag/physikpraktika/download/GPR/Skript_GPR_ Physik_WiSe_1314_deutsch.pdf. – 30.11.2013.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕПЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ

Т.А. Степанова, Е.В. Петров
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Е.В. Петров
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: petrov1818@rambler.ru

FACTORS AFFECTING THE THERMAL PROPERTIES OF TRANSLUENT EXTERNAL STRUCTURE

T.A. Stepanova, E.V. Petrov
Scientific Supervisor: Associate Prof. Ph.D. E.V. Petrov
Tomsk State University of Architecture and Building,
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: petrov1818@rambler.ru

This article is devoted the various factors that affect the thermal performance external structures, which have high thermal performance, and how to control their thermal performance to create a comfortable condition.

Использование энергетических ресурсов в нашей стране характеризуется тем, что у нас показатель удельного потребления энергоресурсов на единицу валового национального продукта или на 1 м^2 отапливаемой площади в 3–4 раза выше, чем в развитых странах [1]. Поэтому снижение тепловых потерь в зданиях является одним из наиболее эффективных мероприятий по уменьшению расхода тепловой энергии на отопление зданий. В настоящее время в жилых и общественных зданиях порядка 40% тепловых потерь происходит через светопрозрачные ограждающие конструкции [2]. Поэтому к ним предъявляются повышенные требования по теплозащите.

Как известно, перенос тепла в светопрозрачных конструкциях может происходить излучением, конвекцией и теплопроводностью, поэтому изменять их теплозащитные свойства можно путем влияния на эти составляющие теплообмена.

Существует несколько способов влияния на тепловые характеристики светопрозрачных конструкций:

- увеличение количества слоев остекления;
- изменение толщины зазора между стеклами стеклопакета;
- применение газового заполнения межстекольного пространства стеклопакета различными газами или газовыми смесями;
- применение вакуумированных стеклопакетов;
- применение специальных стекол с низкоэмиссионным теплоотражающим покрытием для влияния на лучистую составляющую теплообмена;
- использование электрообогреваемого остекления (обогрев либо поверхности стекла, либо самого воздушного пространства между стеклами стеклопакета);

Рассмотрим более подробно влияние этих факторов.

Теплозащитные свойства светопрозрачных конструкций можно улучшить путем увеличения

количества слоев остекления. Однако, это не самый эффективный вариант для использования, потому что относительное увеличение сопротивления теплопередачи светопрозрачных конструкций с каждым дополнительным слоем остекления уменьшается. К тому же, с увеличением рядности остекления существенно снижается проникновение видимого света через оконные конструкции.

Повышение теплозащитных свойств светопрозрачных ограждающих конструкций можно обеспечить устройством замкнутых воздушных прослоек, благодаря чему эффективно используется теплоизолирующая способность воздуха. Согласно различным данным [1, 2] имеет место одна и та же тенденция: термическое сопротивление воздушной прослойки постепенно увеличивается до определенной толщины, а затем практически не зависит от ее толщины.

Одним из путей влияния на теплообмен в межстекольном пространстве является заполнение его различными газами, которые имеют иные теплофизические свойства, чем воздух, тем самым, воздействуя на конвективную составляющую теплообмена в прослойке. Для уменьшения конвекции в настоящее время используют метод замены воздуха на такие газы, как аргон, криптон, ксенон или образующиеся в комбинации с воздухом газовые смеси. Замена воздуха аргоном позволяет увеличить термическое сопротивление прослойки до 10% по сравнению с воздушным заполнением. В том случае, когда промежуточное пространство стеклопакета заполняется более плотным, по сравнению с воздухом газом, потери тепла, происходящие за счет конвекции в межстекольном пространстве, снижаются. Конвективные процессы в прослойке меняются в зависимости от собственной температуры газов и ширины промежуточного пространства.

Для того, чтобы уменьшить лучистую составляющую теплообмена применяют низкоэмиссионные теплоотражающие покрытия. При их использовании происходит существенное уменьшения количества тепловой энергии, теряемой в виде инфракрасного излучения, что в свою очередь, обусловлено спектрально-селективными свойствами покрытия, пропускающим видимое и отражающим инфракрасное излучение [3]. За счет снижения величины лучистой составляющей теплообмена, тепловые потери через светопрозрачные конструкции существенно уменьшаются. Однако теплоотражающие покрытия снижают коэффициент пропускания света через них. В качестве теплоотражающих покрытий широко используют покрытия на основе различных металлов, таких как серебро, золото, медь с системой просветляющих окислов, а также полупроводниковые оксиды олова и индия. По способу нанесения существуют теплоотражающие покрытия Off–line и On–line [3]. Низкая излучательная способность стекол с покрытиями типа Off–line достигается, в основном, благодаря слою серебра. Нанесение покрытий производят вакуумными ионно-плазменными методами. Слой серебра защищают слоем оксида металла, в качестве которого используют оксиды алюминия или титана. В стеклах с покрытиями типа On–line применяют в качестве основного слоя оксид олова. В основе метода нанесения слоя покрытия из оксида олова лежит реакция пиролиза, которая происходит на одной из стадий производства стекла. Значения излучательной способности стекол с покрытиями типа On–line составляют порядка 0,16–0,20, с покрытием типа Off–line порядка 0,04–0,12. Самый эффективный способ для ограничения потерь тепла из помещения – это применение таких стекол, излучательная способность которых как можно ниже.

Наиболее интересным решением светопрозрачных конструкций является применение вакуумированных стеклопакетов. Создание вакуума в пространстве между стеклами, особенно в сочетании с применением низкоэмиссионных селективных покрытий позволяет существенно повысить

сопротивление теплопередаче таких стеклопакетов. Проблема использования вакуумированных стеклопакетов заключается в их механической прочности и стойкости покрытий. Конструкция вакуумированного стеклопакета представляет собой два листа стекла, спаянные между собой с небольшим зазором. Для исключения конвективной составляющей теплопередачи через стеклопакет уровень вакуума в межстекольном пространстве должен составлять 10^{-2}–10^{-3} мм рт. ст. Для компенсации воздействия внешнего давления на стеклопакет внутри него, между стеклами устанавливают распорные элементы, жестко соединенные с листами стекла.

В холодный период года чаще всего ощущение теплового дискомфорта возникает вблизи светопрозрачных конструкций. Это объясняется тем, что температура на внутренней поверхности стекол ниже, чем на внутренних поверхностях стен и значительно ниже температуры внутреннего воздуха. Одним из эффективных способов повышения температуры внутреннего остекления является использование электрического обогрева оконных конструкций. Используя стекла с покрытиями, можно изготавливать элементы стеклопакетов, в которых металлическое покрытие будет работать по принципу омического нагревателя или производить обогрев непосредственно межстекольного пространства стеклопакета [4, 5]. Эффективность работы электрообогрева можно усилить, используя комбинацию токопроводящего и энергосберегающего слоев. Энергосберегающий слой свободно пропускает коротковолновый солнечный свет, отражая при этом тепловой поток от радиаторов отопления. При использовании одновременно электрообогрева и теплоотражающего покрытия электрическая мощность, подаваемая для нагрева, может быть снижена по сравнению со случаем применения только электрообогрева. При этом электрообогрев используется только в периоды существенного снижения температуры наружного воздуха, являясь эффективным средством регулирования тепловых характеристик светопрозрачных конструкций, не изменяя при этом их световых характеристик, что имеет место при применении многослойного остекления и теплоотражающих покрытий.

В заключение отметим, что температура на поверхности стекла имеет большое значение для обеспечения комфортности в помещении. От разницы температур в помещении и на поверхности стекла зависит интенсивность конвективных потоков. Наиболее комфортные условия достигаются при температуре на стекле более +14^{o}C и температуре воздуха в помещении +20^{o}C. Конвективные потоки, вызванные таким перепадом температур, не вызывают дискомфорта в помещениях зданий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гныря А.И., Петров Е.В., Терехов В.И., Низовцев М.И. Термические сопротивления заполнений оконных блоков // Известия ВУЗов. Строительство. – 1998. – № 11 – 12. – С. 90 – 94.

2. СНиП 23–02–2003. Тепловая защита зданий / Госстрой России. – М.: ФГУП ЦПП, 2004. – 76 с.

3. Стеклостроитель. – Лахти: Enterpress Oy, 1997. – 60 с.

4. Гныря А.И., Петров Е.В., Терехов В.И., Низовцев М.И. Использование обогрева межстекольного пространства для повышения теплотехнических характеристик окон с тройным остеклением // Строительные материалы. – 2000. – № 11. – С. 10 – 12.

5. Могутов В.А., Валимаки У. Стеклопакеты с электронагревом // Светопрозрачные конструкции. – 1999. – № 3-4. – С. 44 – 45.

ОБРАБОТКА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

О.Н. Судырь

Научный руководитель: профессор, к.т.н. В.Н. Сафронов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: Sever.nv-city@mail.ru

MAGNETIC PROCESSING OF HARDENING CEMENT DOUGH

O.N. Sudyr

Supervisor: PhD, A/Professor V.N. Safronov
Tomsk state architectural and building University, Russia, Tomsk, Solyanaya Square, 2, 634003
E-mail: Sever.nv-city@mail.ru

Results of research of durability of cement compositions hardening in a constant magnetic field are given in the real work, at various types of processing. The role of a temporary factor of magnetic activation of cement dough is shown.

Магнитное воздействие на предварительно затворенное цементное тесто в стационарных условиях объекта обработки достижимо как в режимах непрерывной магнитной активации, так и в режимах дискретной магнитной активации цементного теста при различных временах предварительной выдержки его до обработки.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований прочности микробетона (цементного камня) при непрерывной активации твердеющего цементного теста в различных режимах обработки. Временной интервал непрерывной магнитной активации достигал 100 минут и, в большинстве своем, перекрывал время равное началу срока схватывания теста, в нашем случае, равного 80 минутам. Во всех режимах непрерывной магнитной активации обработка твердеющего цементного теста осуществлялась при отсутствии времени предварительной выдержки теста до активации.

Результаты экспериментальных исследований прочности свойств цементного камня в 28-суточном твердении при различных режимах непрерывной магнитной активации для водоцементного отношения равного 0,4 приведены в графической форме на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что зависимость прочности цементного камня от времени непрерывной магнитной обработки имеет максимальное значение при времени магнитной обработки равном 60 минутам. Дальнейшее увеличение времени магнитной обработки приводит практически к уменьшению прочности активированных образцов. Следует обратить внимание на тот экспериментально полученный факт, что зависимость прочности активированных образцов от времени непрерывной магнитной активации до 60 минут носит практически линейно возрастающий характер.

Кроме того из данных рис. 1 наглядно видно, что прочность активированных образцов выше прочности образцов контрольной серии и это превышение для оптимального режима составляет 1,6 раза.

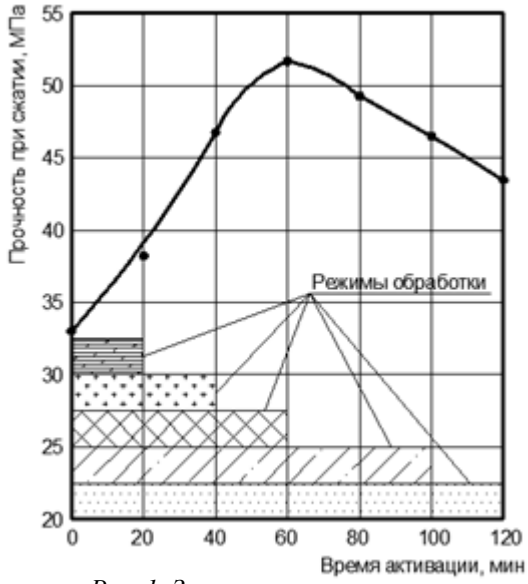


Рис. 1. Зависимость прочности активированных образцов при технологии непрерывной магнитной обработке цементного теста.

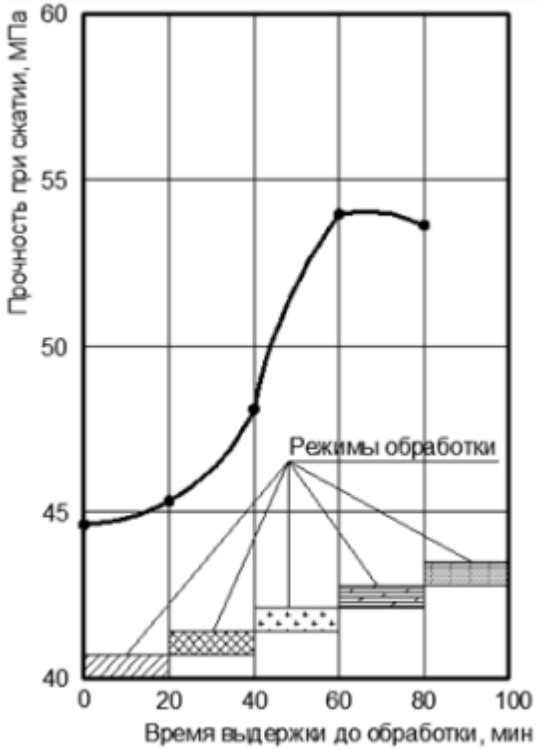


Рис. 2. Зависимость прочности активированных образцов при технологии дискретной магнитной обработки цементного теста

Установленное выше регулирование прочности нами связывается, предположительно с влиянием магнитного поля на течение процессов гидролиза и гидратации клинкерных минералов в процессе твердения. Известно, что гидролиз алита обуславливает создание в воде, заполняющей пространство между цементными зернами коллоидного раствора гидросиликата кальция все возрастающей концентрацией [2]. Одновременно создается коллоидный раствор гидроаллюмината кальция. Коллоидные растворы гидросиликата и гидроаллюминатов кальция имеют разноименные заряды. В коллоидных растворах мицеллы гидросиликата кальция имеют отрицательный заряд, а мицеллы гидроаллюмината несут положительный заряд. Цементное тесто быстро густеет (схватывается) за счет разноименозаряженных золей, т.е. их взаимной коагуляцией. Наиболее вероятно, приложение магнитного поля к такой твердеющей системе изменяет процесс структурообразования, позволяя регулировать во времени концентрацию положительно и отрицательно заряженных мицелл.

Экспериментальные исследования прочности цементного теста при дискретной магнитной активации твердеющего теста приведены при различных временах выдержки теста до магнитной обработки. При этом время непосредственно самой обработки во всех режимах активации оставалось постоянным и равным 20 минутам.

Дискретная магнитная активация осуществлялась таким образом, чтобы временной интервал обработки и выдержки до обработки был больше начала сроков схватывания (более 80 минут). Результаты экспериментальных исследований после обработки экспериментов приведены на рис. 2 для водоцементного отношения равного 0,4.

Из рис. 2 видно, что полученная зависимость прочности от времени выдержки до обработки имеет оптимальное (максимальное) значение при временной выдержке равной 60 минутам. Дальнейшее увеличение времени выдержки (при сохранении времени обработки) приводит к снижению прочности.

Кроме того, из рис. 2 видно устойчивое повышение прочности активированных образцов по сравнению с контрольными образцами во всех режимах дискретной магнитной активации.

Отмеченный рост прочности при активации во времена меньше начала срока схватывания, нами предположительно связывается со следующим. В процессе твердения портландцемента продукты гидратации и гидролиза его частичек (на ряду с переводом этих продуктов в раствор) оседают на их поверхности, блокируют доступ воды к этим частицам. Процесс течения реакции гидратации и гидролиза при этом практически затормаживается. Наиболее вероятно, что магнитная активация в меньшей степени позволяет формироваться таким оболочкам при определенных режимах обработки и временах течения процессов структурообразования. В подтверждение принятой гипотезы нами проведены исследования с применением портландцемента имеющего начало срока схватывания 210 минут. В результате было установлено при одновременном изменении времени магнитной активации и времени выдержки цементного теста до обработки наличие двух максимальных значений прочности твердеющей композиции как при времени выдержки равном 60 минутам, так и при выдержке равной 200 минутам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронов В. Н. Электрофизические технологии активации строительных материалов. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2005. – 140 с.
2. Новопашин А. А. Минеральные вяжущие. – Куйбышев: КИСИ, 1979. – 78 с.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ НАДЁЖНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ В СЛОЖНЫХ ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ СИБИРИ

А.В. Сухоруков, С.В. Ефименко
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Н. Ефименко
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: homesuhov@mail.ru

SOME QUESTIONS OF THE ENSURING THE RELIABLE OPERATING THE CAR ROADS IN COMPLEX NATURAL CONDITION SIBERIA

A.V. Sukhorukov, S.V. Efimenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Efimenko
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Sq. Solaynaya, 2, 634003
E-mail: homesuhov@mail.ru

The article provides a list of indicators that determine moisture accumulation in soil subgrade. A refined scheme and results determine the values of the evaporation from the surface soil bases and autumn periods of moisture accumulation.

Огромная протяженность России с Севера на Юг и с Запада на Восток обусловила большое разнообразие её природно-климатических условий, территория Западной Сибири не является

исключением. Непрерывное воздействия природно-климатических факторов не может не сказываться на транспортно-эксплуатационном состоянии транспортных сооружений. Поэтому учёт этих факторов при проектировании, является необходимым условием, для обеспечения надёжной работы нежёстких дорожных одежд автомобильных дорог, дислоцированных на территории Западной Сибири.

Рекомендуемые, отраслевыми дорожными нормами расчётные значения характеристик влажности, прочности и деформируемости грунтов земляного полотна для проектирования нежёстких дорожных одежд преимущественно были получены по результатам исследований в европейской части Российской Федерации, а для остальных территорий назначены, часто без достаточного обоснования. Поэтому, не случайно, ОДН 218.046-01, при проектировании дорожных одежд для конкретных объектов, предлагает (п.п. 1.7, 2.37, 3.28) учитывать данные регионального научно-практического опыта.

Многолетние исследования специалистов Томского государственного архитектурно-строительного университета [1, 2], проводимые на сети автомобильных дорог западно-сибирского региона, позволили установить особенности водно-теплового режима земляного полотна и дорожных одежд, выявить закономерности влагонакопления в глинистых грунтах рабочего слоя земляного полотна. При этом, назначение расчётной влажности грунтов в районах Западной Сибири с недостаточно развитой инфраструктурой, для проектирования дорожных одежд, рекомендуется выполнять по методу проф. И.А. Золотаря [3]. Предложенная им схема прогноза влагонакопления показала достаточную достоверность при сопоставлении результатов теоретического моделирования и сведений, полученных на стационарных постах, расположенных на сети автомобильных дорог Западной Сибири.

Математическая модель назначения расчётной влажности глинистых грунтов земляного полотна для 2, 3 типов местности по характеру и степени увлажнения, предложенная И.А. Золотарём, включает три этапа вычислений: определение продолжительности периода осеннего влагонакопления $\tau_{вл}$, прогноз средней осенней ($W^{oc}{}_{ср}$), а затем влажности, соответствующей периоду оттаивания грунтов земляного полотна ($W^{вес}{}_{ср}$) – весенней [4]. По-нашему мнению, существующая методика установления $\tau_{вл}$, требует некоторых уточнений.

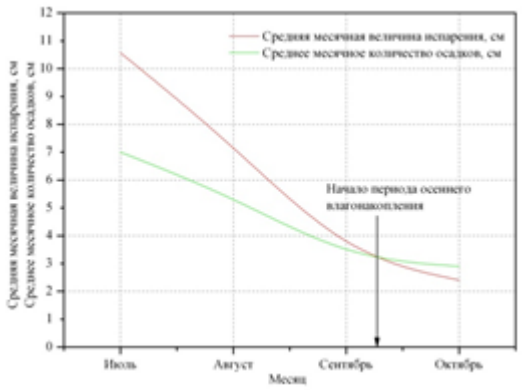


Рис. 1. График, определяющий установление даты начала периода осеннего влагонакопления

Начало периода осеннего влагонакопления характеризуется увеличением среднесуточного количества осадков, повышением относительной влажности воздуха, понижением его температуры и увеличением облачности. Все это, в результате, обусловливает преобладание осадков над испарением. Дату начала периода осеннего влагонакопления определяет точка пересечения графиков месячных сумм осадков r и испарения J [3] (рис. 1).

При этом величина испарения с поверхности грунтовых оснований определится по формуле [3]:

$$J = \frac{25{,}5 \cdot (1 - f) \cdot U_f \cdot \left(1 + 1{,}8 \cdot \frac{Q_R - 1{,}8 \cdot J}{U_\Phi^{2{,}5}}\right) \cdot \exp(0{,}063 \cdot \theta) \cdot \exp\left(\frac{Q_R - 1{,}8 \cdot J}{U_\Phi^{0{,}5}}\right)}{7{,}49 + \ln\left[\left(1 + 1{,}8\frac{Q_R - 1{,}8 \cdot J}{U_\Phi^{2{,}5}}\right) \cdot U_\Phi\right]}, \quad (1)$$

где f – среднемесячная относительная влажность воздуха %, д.ед.; U_ϕ – среднемесячная скорость ветра на

высоте флюгера, м/сек^2; θ – среднемесячная температура воздуха, $^\circ$C; Q_R – радиационный баланс деятельной поверхности.

При решении трансцендентного уравнения (1), исследователи оперировали приближёнными методами. Соответственно, обеспечить требуемую достоверность результатов расчётов не всегда представлялось возможным. Поэтому при назначении величины J, в нашей работе применён метод Ньютона. Суть метода заключается в том, что поиск результатов решения осуществляется путём построения последовательных приближений и основан на принципах простой итерации. Ранее выполненное сопоставление результатов фактических наблюдений J_ϕ и вычислений разными методами величин испарения [4], свидетельствует, о достаточной надёжности значений J_p^1, рассчитанных по предлагаемому нами способу. При этом отклонения средних величин испарения за тёплый период, вычисленных по предлагаемой нами схеме не превышают 5% от фактических значений.

За конец периода осеннего влагонакопления И.А. Золотарь предлагает принимать дату наступления среднесуточной температуры воздуха $0^\circ C$, приводимую в метеорологических справочниках.

Однако, ориентирование на температуру воздуха, составляющую $0^\circ C$, представляется недостаточным, поскольку не позволяет учесть природу грунтов, их состояние и те условия, при которых происходит промерзание дорожных конструкций.

Выполненными теплотехническими расчётами нами установлено, что температура льдовыделения в глинистых грунтах пограничной зоны земляное полотно – нежёсткая дорожная одежда, соответствует температуре воздуха, например, для Омского района Омской области, равной минус 3,7°C (табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения продолжительности периода осеннего влагонакопления

Административный район (Область)	По схеме И.А. Золотаря					По предлагаемой схеме				
	дата начала периода		дата окончания периода		$\tau_{вл}$, ч	дата начала периода		дата окончания периода		$\tau_{вл}$, ч
	день	месяц	день	месяц		день	месяц	день	месяц	
Омский район (Омская область)	30	IX	20.5	X	516	30	IX	1	XI	792

Основываясь на результатах ранее проведённых исследований на автомобильных дорогах западно-сибирского региона [1], можно считать, что завершение процессов, обуславливающих осеннее влагонакопление в грунте земляного полотна, будет происходить с момента установления устойчиво отрицательных температур воздуха. Например, для территории Омского района, эта дата приходится на 29 октября [6]. Таким образом, из таблицы следует, что продолжительность осеннего влагонакопления, подсчитанная по рекомендациям И.А. Золотаря и составляющая 516 часов, примерно на 35% меньше, чем полученная в соответствии с нашим предложением 792 часа.

Считаем, что такая разница вычисленных результатов не может не сказываться на достоверности прогноза влажности грунтов земляного полотна, а как следствие, и на расчётных значениях характеристик грунтов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефименко В.Н. Водно-тепловой режим земляного полотна автомобильных дорог при глубоком промерзании грунтов (На примере Юго-Востока Западной Сибири):дис. … канд. техн. наук / В.Н. Ефименко. – Москва, 1978. – 216 с.

2. Ефименко С.В. Обоснование расчётных значений характеристик глинистых грунтов для проектирования дорожных одежд автомобильных дорог (на примере Западной Сибири): автореф. дис. … канд. техн. наук. – Омск, 2006 – 23 с.
3. Водно-тепловой режим земляного полотна и дорожных одежд / под ред. И.А. Золотаря, Н.А. Пузакова, В.М. Сиденко. – М.: Транспорт, 1971. – 416 с.
4. Ефименко В.Н. Назначение расчётной влажности глинистых грунтов земляного полотна для проектирования дорожных одежд на территории Западной Сибири / В.Н. Ефименко, С.В. Ефименко, А.Д. Бердников // Вестник Том.гос. архитектурно-строит. ун-та. – Томск, 2012. – №1(34) – С. 160-168.
5. Ефименко С.В. Уточнение схемы расчёта величины испарения с поверхности грунтовых оснований автомобильных дорог при формировании информационной базы для прогнозирования их влажности / С.В. Ефименко, А.В. Сухоруков, В.Н. Ефименко // Транспорт и дороги Казахстана. – № 4(54). – С. 21-24.
6. Научно прикладной справочник «Климат России» 2011 г. // [Электронный ресурс] / Режим доступа: www.aisori.meteo.ru/ClspR – 13.02.2014.

РЕГУЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ НАЧАЛЬНОГО ПРОГИБА ПЛАСТИНЫ И РЕБРА В ДВУХПРОЛЕТНЫХ ГИБКИХ ПЛАСТИНАХ

Т.А. Трепутнева, М.О. Моисеенко, А.В. Тур
Научный руководитель: доцент, к.т.н. О.Н. Попов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, Соляная пл., 2, 634003
E-mail: MMO77@mail.ru

REGULATION OF TENSION AND DEFORMATIONS BY CHANGE OF THE INITIAL DEFLECTION OF THE PLATE AND THE EDGE, IN TWO-FLYING FLEXIBLE PLATES

T.A. Treputneva, M.O. Moiseenko, A.V. Tour
The scientific chief: the senior lecturer, k.t.n. O.N. Popov
Tomsk state architectural - building university, Tomsk, Russia, Solyanaya Sq., 2, 634003
E-mail: MMO77@mail.ru

The question of regulation of tension and deformations in two-flying flexible plates of constant rigidity by change of an initial deflection is investigated. Construction material steel St3. At calculation it is considered physical and geometrical nonlinearity. The solution of a nonlinear task was passed in movements, applying a variation method of Ritz. The settlement scheme of a method of movements is used.

Двухпанельные пластины находят широкое применение в инженерной практике, так как они экономичнее разрезных систем по расходу материала и меньше деформируются. В работе [1] в линейной постановке освещается вопрос о регулировании усилий в неразрезных жестких пластинах методом смещения уровня опор и изменения жесткости центральных ребер. Отмечается, что за счет соответствующего смещения можно снизить значение расчетного момента более чем на 40 %.

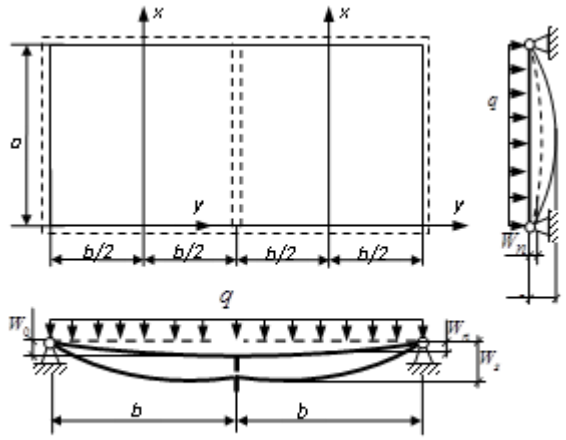


Рис. 1. Расчетная схема

В развитии работы [1] в данной статье исследуется вопрос изменения напряженно-деформированного состояния (НДС) при смещении уровня опор неразрезных гибких пластин постоянной жесткости, выполненных из материала Ст3. Размер панели $a \times b \times h = 50 \times 50 \times 1$ (рис. 1). Нагрузка поперечная, равномерно распределенная. При расчете учитывалась физическая и геометрическая нелинейности (ФГН).

Для анализа НДС определялись перемещения, напряжения и деформации при разных значениях начальной погиби W_0 *(0; 0,5h; h; 1,5h; 2h*) и приведенной интенсивности деформаций − $e_{ip}=e_i/e_s$.

Решение поставленной нелинейной задачи проводилось в перемещениях, применяя вариационный метод Ритца по расчетной схеме метода перемещений, изложенного в работе [2]. В работе [1] рассматривались жесткие пластины под действием поперечной распределенной нагрузки в пределах линейного закона упругости. Одной из основных характеристик являлся изгибающий момент в центре пластины и центре панели. При этом не учитывались продольные усилия. В рассматриваемом примере изменение изгибающего момента в продольном направлении показано на рис. 2. С увеличением начального прогиба изгибающие моменты уменьшаются. Эпюры приведенных прогибов по оси симметрии в зависимости от начального прогиба приведены на рис. 3, при приведенной нагрузке $p = 29{,}76$ ($p=qb^4/Eh^4$). С увеличением начального прогиба прогибы уменьшаются.

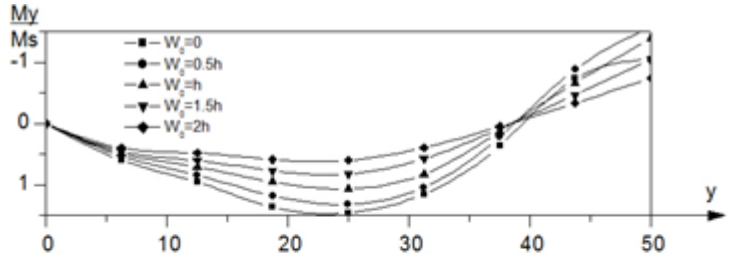


Рис. 2. Эпюра изгибающих моментовпо оси симметрии панели

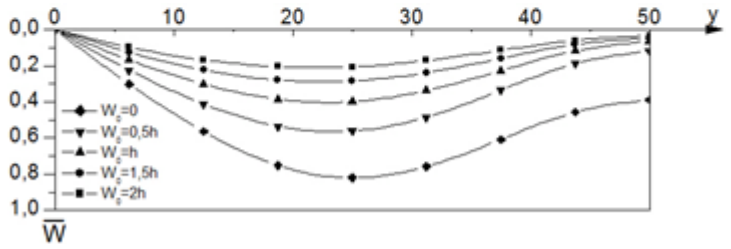


Рис. 3. Эпюра прогибов по оси симметрии панели

Жесткость рассматриваемых двухпанельных пластин характеризует приведенный прогиб *W/h* в центре панели (рис. 4) и на ребре (рис. 5) в зависимости от приведенной нагрузки *p*. С увеличением начального прогиба перемещения в указанных выше точках уменьшаются.

На рис. 7 − 9 представлены графики зависимости интенсивности деформаций e_i/e_s от приведенной нагрузки *p* при различном начальном прогибе W_0/h на нижних волокнах (низ): в центре панели (рис. 7), на ребре (рис. 8) и в центре пластины (рис. 9). Из представленных графиков видно, что с увеличением начального прогиба интенсивность деформаций на нижней поверхности пластины уменьшается.

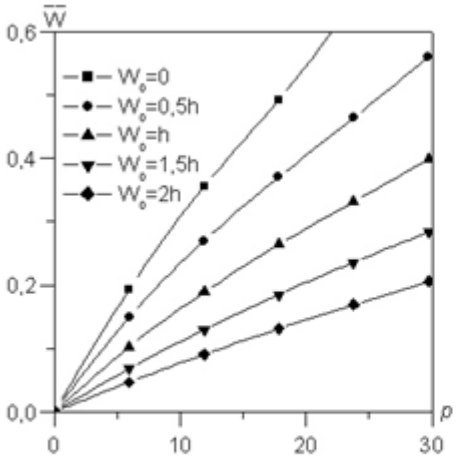


Рис. 4. График зависимости «нагрузка – прогиб» центра панели

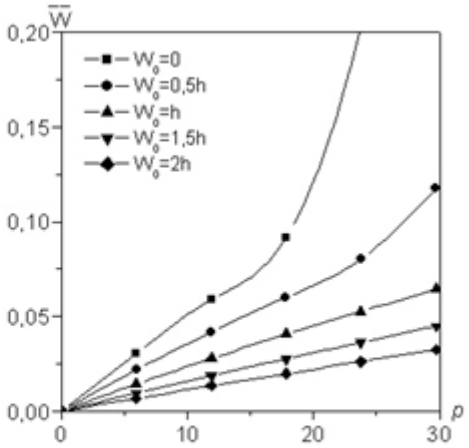


Рис. 5. График зависимости «нагрузка − прогиб» на ребре

Напряженное состояние нижних волокон пластин характеризуем приведенной интенсивностью деформаций эпюрами e_i/e_s при p=29,76 по оси симметрии (рис. 6).

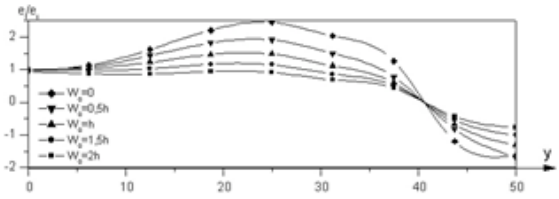


Рис. 6. Эпюра интенсивности деформаций по оси симметрии панели (низ)

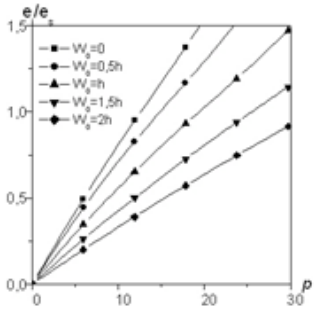


Рис. 7. График зависимости «интенсивность деформаций – нагрузка» центра панели (низ)

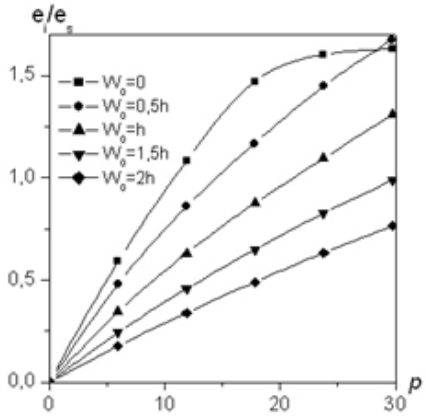


Рис. 8. График зависимости «интенсивность деформаций – нагрузка» на ребре (низ)

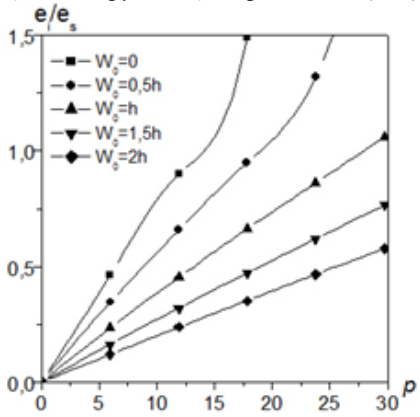


Рис. 9. График зависимости «интенсивность деформаций – нагрузка» центра пластины (низ)

Заключение.

1. Соответствующее смещение уровня начального прогиба центрального ребра жесткости позволяет снизить значения напряжений, деформаций пластины.

2. При определенном уровне нагружения двухпольных пластин можно исключить возникновение пластических деформаций за счет изменения начального прогиба центрального ребра жесткости.

3. Так как рассматриваемое смещение сравнимо с толщиной пластины, то необходим учет

квадратичных слагаемых функций перемещений при определении деформаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Илизаров А.Г. Определение изгибающих моментов в предварительно-напряженных двухпролётных пластинах / А.Г. Илизаров // Известия вузов. Строительство и архитектура. – Новосибирск, 1976. – № 6. − С. 60−67.

2. Моисеенко М.О. Определение напряженно-деформированного состояния в предварительно напряженных двухпролетных гибких пластинах от смещения опор при действии поперечной нагрузки / М.О. Моисеенко, О.О. Морозова, О.Н. Попов, Т.А. Трепутнева // Известия вузов. Физика. – Томск, 2013. – № 7/3. −Т. 56 − С. 182−184.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ БЕЗОПАНОСТИ ЛИФТОВ

Д.Г. Фатеев, Р.В. Федяев
Научный руководитель: доцент, к.т.н. М.Ю. Попов
Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: frv1@list.ru

INVESTIGATION OF SYSTEMS OF HOMELAND SECURITY ELEVATORS

D.G. Fateev, R.V. Fedyaev
Scientific Supervisor: candidate of technical sciences, assistant professor M.U. Popov
State University of Architectural and Civil Engineering, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: frv1@list.ru

Investigation of the process of braking elevators.

За нормативный период службы лифта (25 лет) большинство посадок лифта на ловители случается, как правило, вследствие нарушений правил его эксплуатации (прыжки, перегруз и.т.п.). При посадки лифта на ловители происходит механическое взаимодействие ловителей лифта с направляющими и как следствие возникают динамические нагрузки, удары и биения оказывающие негативное влияние на лифтовое оборудование. Целью экспериментальных исследований, которых являлось определение зависимостей при посадке лифта на ловители в штатном режиме

$$R = f(t), \quad (1); \qquad A = f(R), \quad (2); \qquad F = f(R), \quad (3)$$

где R – тормозное усилие в упругом элементе ловителя, Н; A – замедление кабины во время посадки на ловитель в штатном режиме, м/с^2; F – усилие в верхнем листе рамы кабины, Н.

Исследование проводилось на лифте Карачаровского механического завода марки ЛП-0411, грузоподъёмностью 400 кг со скоростью движения 1 м/с. Лифт был установлен 14-ти этажном жилом доме. На верхней балке рамы кабины, были установлены датчик ускорения и датчик усилия. Датчик усилия устанавливался на пластину, соединяющую боковые профили верхней балки кабины рядом с

местом расположения ловителей. Непосредственно на упругий элемент ловителя также устанавливался датчик усилия.

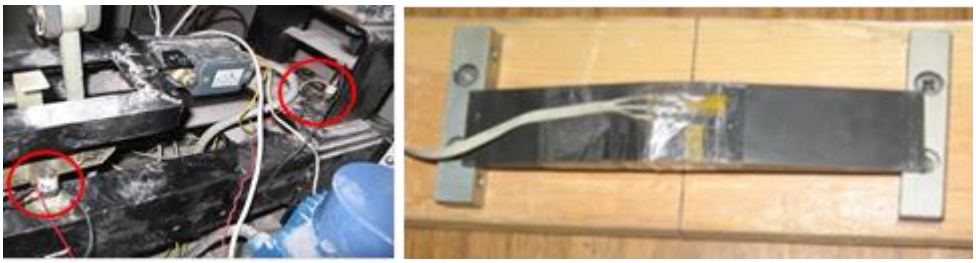


Рис. 1. Размещение датчиков на ловителе кабины лифта

В качестве датчиков использовались тензорезисторы и акселерометры. В качестве регистратора показаний тензорезисторов использовался измерительно-вычислительный комплекс MIC-400. Измерение показаний акселерометров обеспечивал ИВК MIC-300.

При подготовке датчиков была проведена предварительная тарировка, которая заключалась в предварительной нагрузке датчика и снятия с него показаний. Датчик ускорения тарировался на стенде.

На первом этапе проводился демонтаж одного башмака ловителя с лифта. Производилась разборка ловителя и наклеивание тензодатчика на упругий элемент ловителя. После его предварительной тарировки, производилась установка ловителя на его место. Для крепления акселерометров на раме кабины наклеивались ножки, после чего на них накручивались датчики измерения ускорения.

На втором этапе производилась установка оборудования в машинном помещении (рис. 2) и подключение датчиков. Установка ИВК MIC-300 и MIC-400 производилась на специальном столе. Соединительные кабеля были пропущены через отверстия, предназначенные для каната механизма ограничения скорости кабины.

На третьем этапе производилась проверка работоспособности установленных устройств. После чего была произведена запись и сохранение результатов.

Структура эксперимента предусматривала многократные посадки пустой и гружёной различными грузами кабины лифта на ловители в штатном режиме, то есть, без превышения номинальной скорости. Включение ловителей осуществлялось нажатием на подвижный упор ограничителя скорости. Для обеспечения стационарных условий испытания, включение ловителей осуществлялось через пять секунд после начала движения кабины. При этом кабина двигалась вниз с верхнего этажа здания. После записи результатов кабина снималась с ловителей и поднималась на верхний этаж. Для обеспечения сравнительных характеристик, первые несколько пусков были сделаны со штатным отключением привода без посадки на ловители. После чего были сделаны записи посадок на ловители с пустой кабиной, с нагрузкой в кабине 50 кг, 100 кг и 150 кг. На рис. 3 приведены выкопировки из осциллограмм изменения усилий в упругом элементе ловителя (а), изменение усилия в верхнем листе

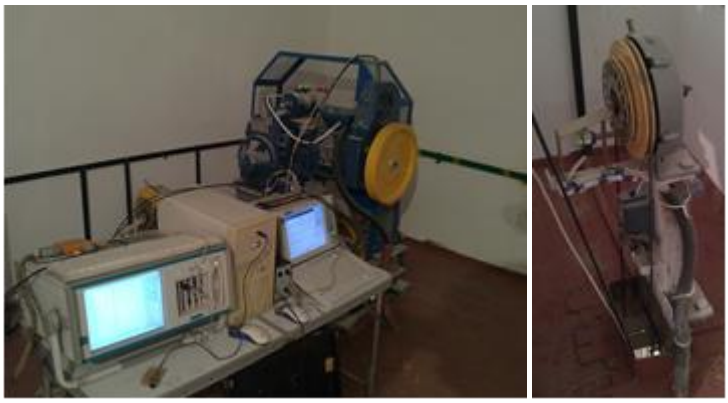
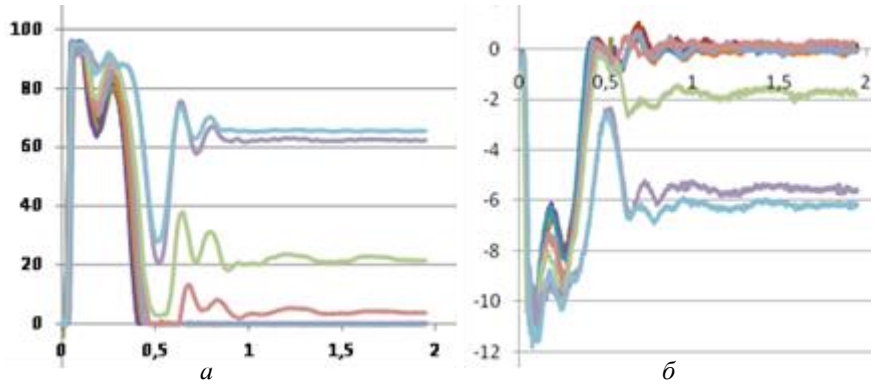


Рис. 2. Размещение оборудования в машинном помещении

рамы кабины, расположенного рядом с башмаками ловителей (б) и (рис. 4) изменения ускорения и замедления, при посадке лифта на ловители в штатном режиме (без превышения номинальной скорости).



а *б*

Рис. 3. Выкопировка из осциллограмм изменения усилий в упругом элементе ловителя (а), изменение усилия в верхнем листе рамы кабины расположенным рядом с башмаками ловителей (б)

Следует отметить, что программа эксперимента предусматривала доведение массы груза расположенного в кабине, до номинальной грузоподъёмности лифта. Каждая посадка вызвала значительные динамические колебания лифтовой установки. С увеличением массы груза увеличивались и динамические воздействия. Через некоторое количество циклов посадки кабины на ловители произошёл сбой в работе автоматики выключения привода лебёдки при включении ловителей. Во время посадки не произошло своевременного выключения привода лебёдки, что привело к протягиванию канатов и перекосу рычагов канатной балансирной подвески кабины с воздействием на рамку датчика слабины подъёмных канатов.

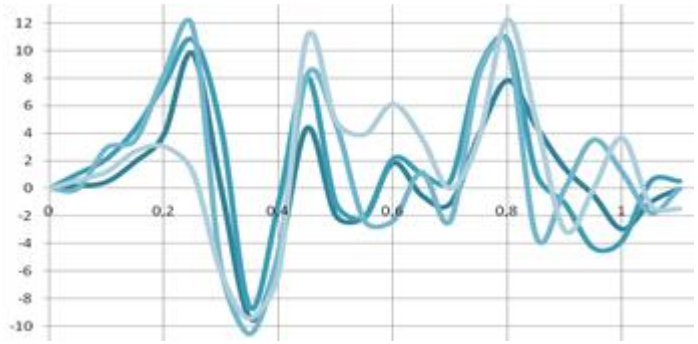


Рис. 4. Выкопировка из осциллограмм изменения ускорения и замедления, при посадке лифта на ловители в штатном режиме (без превышения номинальной скорости)

Из анализа результатов эксперимента видно, что на начальном этапе посадки нарастание тормозного усилия в ловителе происходит линейно и достигает максимума за 0,1 с. Причём с увеличением массы груза в кабине, он практически не меняется. На следующем временном интервале от 0,1 с до 0,25 с происходит некоторое снижение тормозного усилия на 5-25 % от максимума. Просадка тем меньше, чем меньше масса груза, размещённая в кабине. Затем на интервале 0,25 с до 0,35 с происходит повторное нарастание тормозного усилия, при этом увеличение пропорционально предшествующей просадке. На интервале с 0,35 с до 0,4-0,5 с происходит почти линейное снижение тормозного усилия на 90-75 % от максимума. Следующее за ним увеличение тормозного усилия составляет от 0,25 % до 0,75 % от максимального значения тормозного усилия и также пропорционально загрузке кабины. Заканчивает процесс торможения четвёртый пик, приблизительно через 0,8 с, после которого тормозное усилие слегка уменьшается и на графиках видны низкочастотные колебания. Причём чем больше загрузка кабины, тем меньше их амплитуда.

Выкопировка осциллограмм усилий в верхнем листе рамы кабины, почти зеркально повторяет изменение усилий в упругом элементе ловителя. Как уже упоминалось выше, усилие записывалось с пластины связывающей верхнюю балку рамы кабины. Во время срабатывания клиновых ловителей

происходит движение башмаков вверх, и они распирают верхнюю балку в разные стороны от направляющих. Усилия в верхнем листе рамы кабины косвенно подтверждают диаграмму изменения тормозного усилия в упругом элементе ловителя.

Выводы

1. Тормозное усилие, создаваемое ловителями плавного торможения, представляет собой колебательный процесс, причём максимальное его значение практически не зависит от загрузки кабины и достигает своего пика в течении 0,1 с.
2. Динамические нагрузки, возникающие в процессе посадки кабины на ловители, наносят ущерб лифтовому оборудованию.
3. Колебания тормозного усилия приводят к знакопеременному изменению ускорения замедления в процессе торможения кабины при посадке на ловители.
4. Создаваемое тормозное усилие ловителями плавного торможения, не должно иметь чередующегося пикового нарастания с последующим убыванием.

ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКЕ ТВЕРДЕЮЩЕГО ТЕСТА

Н.А. Шамоева
Научный руководитель: профессор, к.т.н. В.Н. Сафронов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: natalio0127@list.ru

PASTE MATRIX STRENGTH AT CEMENT GROUT MICROWAVE TREATMENT UNDER HARDENING

N.A. Shamoeva
Scientific Supervisor: V.N. Safronov, PhD, Professor,
Tomsk State University of Architecture and Building
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia
E-mail: natalio0@list.ru

The paper presents results of investigations into strength properties of cement grout under electromagnetic field microwave exposure. A kinetic change of cement grout strength generation is determined herein. It is shown that a strength of activated hardening cement grout is higher than that of test samples.

Электромагнитные колебания сантиметрового и миллиметрового диапазона называют сверхвысокочастотными (СВЧ-колебания), иногда ультра радиоволнами, а в зарубежной литературе – микроволнами. В соответствии с этим нагрев в электрическом поле этих частот называют сверхвысокочастотным нагревом (СВЧ-нагрев). Синонимами термина СВЧ – нагрев является : «микроовлновой нагрев», «нагрев ультракороткими радиоволнами», «нагрев в электрическом поле только

ультравысоких частот» и т. п.

Наиболее важные области применения токов высокой и сверхвысокой частоты (ВЧ и СВЧ) находятся в сфере высокочастотных электротермии. Эффективность СВЧ, так же, как и ВЧ, нагрева определяется поглощением энергии поля обрабатываемым материалом, т. е. фактором потерь нагреваемого материала, напряженностью электрического поля и частотой колебаний. При постоянстве последних двух факторов эффекты последействия электрического поля в микроволнового диапазона на цементные системы в значительной мере определяются временным фактором при их обработке и свойствами жидкой среды заверения. Нагрев в электрическом поле сверхвысокой частоты более эффективен для всех видов материалов, чем высокочастотный нагрев.

Эффективность сверхвысокочастотного, так же как и высокочастотного нагрева определяется поглощением энергии нагреваемым материалом, напряженности электрического поля и частотой колебаний. Нагрев в электрическом поле СВЧ более эффективен для всех видов материалов, чем высокочастотный нагрев, так как значение диэлектрической постоянной существенно превышает эти величины в диапазоне средних и коротких волн [1].

В производстве железобетонных и бетонных конструкций наиболее длительной операцией является тепловлажностная обработка. Известно несколько путей интенсификации этого процесса. Одним из таких технологических приемов является высокочастотный нагрев бетонных смесей в средневолновом и коротковолновом диапазоне частот.

Нами проведены экспериментальные исследования по влиянию электромагнитных полей микроволнового диапазона на свойства цементных систем. В качестве объекта обработки принято цементное тесто на основе ПЦ 500-ДО при постоянстве исходного водоцементного отношения, равного 0,4. Цементное тесто обрабатывалось в формах с несколькими ячейками. Размеры последних составляли 20×20×20 мм. Частота воздействующего источника энергии лежала в области микроволнового диапазона. Исследования выполнены при мощности 70 и 350 Вт. Оценивалась прочность цементного камня в 28-суточном естественным твердением после обработки твердеющего теста, а так же температуры в центре объекта после завершения обработки. Переменными параметрами при обработке являлись мощность микроволнового воздействия и временной фактор – время обработки и время выдержки цементного теста до обработки.

Результаты экспериментальной оценки прочности цементного камня при изменении времени обработки теста в диапазоне 0…2,5 минуты представлены графически на рис. 1.

Эксперименты выполнены при мощности 70 Вт и времени выдержки теста до обработки, равному нулю. Из рис. 1 видно, что зависимость носит экстремальный характер при 1,5 минуты.

Увеличение мощности воздействующего электромагнитного поля до 350 Вт не привело к росту прочности цементного камня при прочих равных условиях.

Исследование кинетики набора прочности твердеющей активированной композиции приведено на рис. 2. Как видно (рис. 2) прочность твердеющей активированной композиции в 7-суточном сроке твердения практически составляют 80 % прочности 28-суточного срока твердения. Полученное изменение кинетики набора прочности твердеющей активированной композиции, как видно (рис. 2), имеет практически два прямолинейных участка. Первый, из которых лежит в диапазоне до 7 суток твердения, а второй – в диапазоне 7–28 суток твердения.

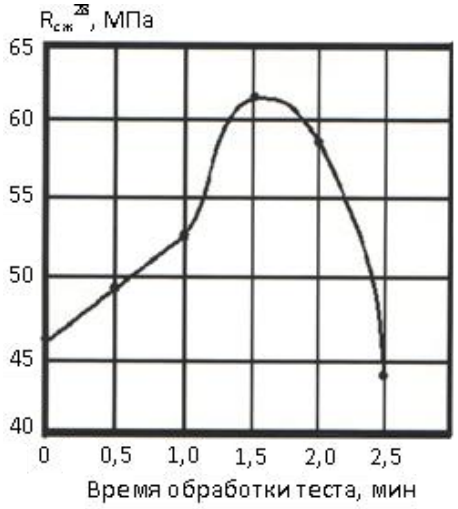


Рис. 1. Зависимость прочности твердеющей композиции от времени обработки теста

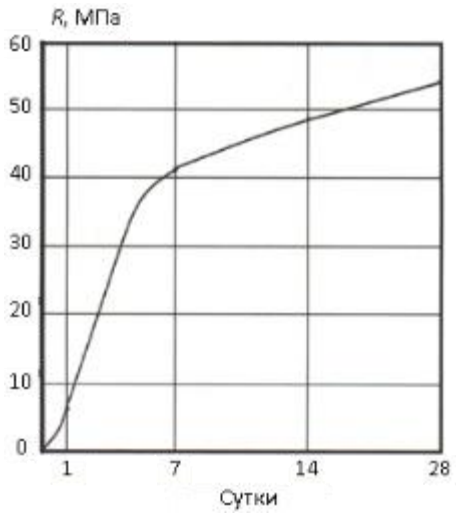


Рис. 2. Кинетика набора прочности твердеющей активированной композиции

Результаты исследования свойств твердеющей композиции при различном времени выдержки цементного теста до обработки электромагнитными полями приведены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение свойств цементного камня при различных временах выдержки теста до обработки

Наименование показателя	Время выдержки цементного теста до обработки							
	Контрольная серия	0	1	3	5	10	30	60
Прочность цементного камня, МПа	46,2	42,0	44,9	47,7	50,4	53,4	61,9	54,2
Температура в центре объекта после обработки, °С	–	21	41	45	44	42	47	47

Как следует из таблицы изменение времени выдержки цементного теста до обработки приводит к росту прочности цементного камня. В принятом диапазоне времен обработки имеет место наличие максимального значения прочности 61,9 МПа при времени обработки 30 минут. Обращают внимание на себя температурные изменения объекта обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгополов Н.Н. Электрофизические методы в технологии строительных материалов. – М. : Стройиздат, 1983. – 240 с.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТА ЕГО ПЛАВЛЕНИЯ

В.В. Шеховцов
Научный руководитель: доцент, к.т.н. О.Г. Волокитин
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, Соляная пл. 2, 634003
E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

DIFFERENTIAL AND THERMAL ANALYSES OF QUARTS-FELDSPAR RAW MATERIALS AND PRODUCT OF ITS MELTING

V.V. Shekhovtsov
Scientific Supervisor: assoc. prof., cand. of tech. sc. O.G. Volokitin
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq. 2, 634003
E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

This article includes information about processes of interaction plasma energy and quartz-feldspar raw materials with the aim of producing new building materials with high-quality. Results of differential and thermal analyses are presented.

Получение расплава из тугоплавких силикатсодержащих материалов с использованием традиционных технологий сопряжено с большими энергозатратами, а порой практически не возможно вследствие высоких температур плавления исходных материалов. Для решения этой задачи предлагается использование энергии низкотемпературной плазмы для производства силикатного расплава. Плазменные технологии, используемые для получения высокотемпературных силикатных расплавов, позволяют добиться стабильно высоких температур, обеспечивают переход исходных силикатных материалов в расплавленное состояние [1, 2].

Целью настоящего исследования является проведения физико-химических исследований кварц–полевошпатсодержащего сырья и продукта его плавления, а также оценить возможность производства строительных материалов на стекольной основе, в том числе минеральных волокон.

В качестве исходного материала для получения расплава использовались кварц–полевошпатсодержащие отходы обогащения молибденовых руд. Химический состав исследуемого сырья характеризуются содержанием SiO_2 «62 %», которое аналогично содержанию кремнезема в технических стеклах и может быть использовано для получения силикатных расплавов, в том числе при производстве минеральных волокон [3, 4].

Указанные сырьевые материалы подвергались плавлению на плазменной установке [1]. Технологические режимы при этом соответствовали значениям U=160 В, I=220 А, P=35,2 кВт, q=1,8·10^6 Вт/м^2.

После чего был проведен термический анализ исходного сырья и продукта его плавления на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter Netzsch «Германия» в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 град/мин.

Полевой шпат, являясь природным материалом, содержит компоненты, в состав которых входят

гидроксильные и карбонатные группы. Наличие таких термически неустойчивых соединений подтверждается результатами термического анализа. На термогравиметрических кривых «ТГ–кривая» исходного полевого шпата в интервале температур 25–1000 °С (рис. 1) наблюдается плавное уменьшение массы.

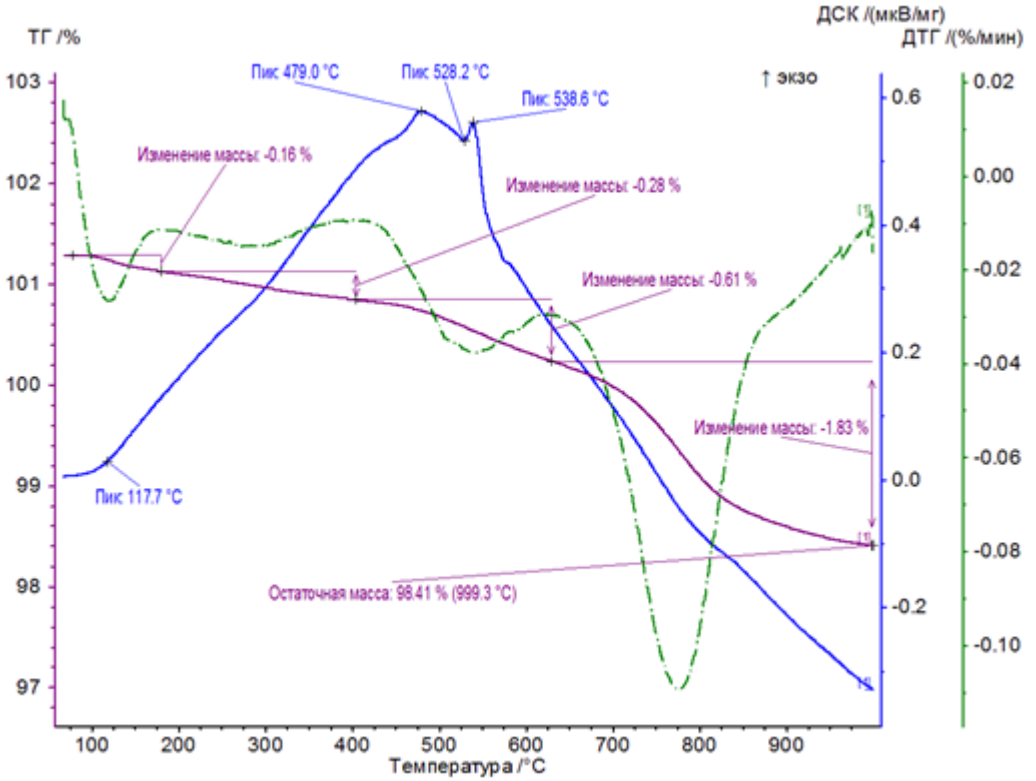


Рис. 1. Термограмма исходного образца полевого шпата

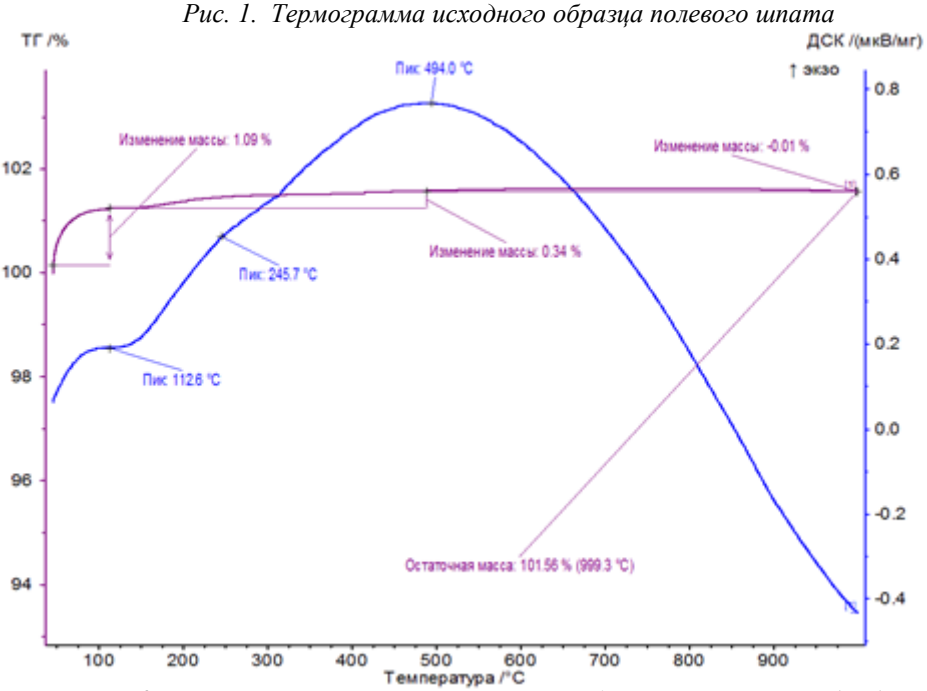


Рис. 2. Термограмма полевого шпата, прошедшего плазменную обработку

Анализ температур максимальной скорости разложения «ДТГ–кривая» дает основание предполагать присутствие в образце кристаллизационной воды до 0,16% мас. с температурой дегидратации 117,7 °С.

Высокое сродство оксидов кальция и магния к углекислому газу способствует образованию в

воздушной атмосфере соответствующих карбонатов, присутствующих в малых количествах в исследуемом образце. Падение массы «ТГ–кривая» в интервале 260–380°С «0,28% мас.» обусловлено разложением карбоната магния, имеющего согласно литературным данным температуру разложения 350 °С [5]. Уменьшение массы «1,83% мас.» в области 700–840°С подтверждает присутствие в образце карбоната кальция. В интервале температур 500–540°С с ярко выраженным эндо эффектом 528°С очевидно разлагаются гидроксосоединения алюминия.

Термический анализ полевого шпата, прошедшего плазменную обработку, указывает на его стабильность (рис. 2). В исследуемом интервале температур наблюдается незначительный рост массы 0,35% мас. Образец отличается термодинамической стабильностью «ДСК–кривая» и химической инертностью в атмосфере воздуха в интервале температур 25–1000°С. Обработка приводит к разрушению термически неустойчивых примесей полевого шпата.

Таким образом, технология получения силикатного расплава из кварц–полевошпатсодержащего сырья с использованием энергии низкотемпературной плазмы позволяет получить строительные материалы на стекольной основе, в том числе минеральные волокна, обладающие повышенными эксплуатационными свойствами «химически, термически и водостойкие», с высокими физико-механическими и теплотехническими показателями, обладающие долговечностью. Это связано с содержанием в составе, полученных алюмосиликатных стекол SiO_2 «62 %», который влияют на значение модуля кислотности.

Работа частично поддержана грантом Президента РФ МК-2330.2013.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2503628 Российская Федерация. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава. Волокитин О.Г. Тимонов Е.В., Волокитин Г.Г., Никифоров А.А., Чибирков В.К.

2. Скрипникова Н.К., Отмахов В.И., Волокитин О.Г. Процессы, протекающие при плазмохимическом синтезе тугоплавких силикатных материалов // Стекло и керамика. – 2010. – №1. – С. 19–21.

3. Верещагин В.И., Бурученко А.Е., Кащук И.В. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов // Строительный материалы. – 2000. – № 7. – С. 20–22.

4. Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Абзаев Ю.А., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Исследование процессов протекающих при плазмохимическом синтезе высокотемпературных силикатных расплавов. Часть 1: Анализ отходов обогащения молибденовых руд // Вестник ТГАСУ – 2013. – № 4. – С. 197-202.

5. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ ЗДАНИЯ ОАО «ИЗДАТЕЛЬСТВО «КРАСНОЕ ЗНАМЯ» В СВЯЗИ С УВЕЛИЧЕНИЕМ НАГРУЗОК

В.В. Щербенкова
Научный руководитель: доцент, почетный работник ВПО РФ, к.т.н. О.Р. Пахмурин
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: vika-tomsk@mail.ru

ASSESSMENT OF OPERATIONAL RELIABILITY OF THE BUILDING OJSC «PUBLISHING HOUSE «THE RED FLAG» IN CONNECTION WITH THE INCREASE IN LOADS

V.V. Scherbenkova
Scientific supervisor: associate Professor O.R. Pahmurin
Tomsk State University of Architecture and Building,
Russia, Tomsk, pl. Solyanaya, 2, 634003
E-mail: vika-tomsk@mail.ru

The article is devoted to the problem of new equipment installation in the functioning finished product store which is situated in building OJSC Publishing house «Red Flag». According to the results of the constructions examination and checking calculations a report was made on the constructions technical state and it was concluded if is permissible to install the new equipment.

Необходимость выполнения представляемой работы обусловливается требованием изменения функционального назначения с размещением на этажах офисных помещений вместо типографского оборудования, демонтажа технического этажа и устройства бассейна на отметке перекрытия верхнего этажа. При монтаже бассейна возникает необходимость устройства перекрытия без промежуточных опор, в виду невозможности применения типовых решений.

Проект разработан Ленинградским филиалом института «Гипрополиграф» и институтом «Новосибирский промстройпроект» министерства строительства СССР. Здание эксплуатируется с 1989 года.

Сооружение представляет собой пятиэтажное трехпролетное здание каркасного типа. На перекрытии верхнего этажа устроен технический этаж. Жесткость и устойчивость здания в поперечном и продольном направлениях обеспечивается железобетонными рамами с жесткими узлами.

Сооружение прямоугольной в плане формы с габаритными размерами по координационным осям 90,0×24,0 м. Отметка верха покрытия четвертого этажа 20,400 м, Отметка верха покрытия технического этажа – 25,200 м. Отметка пола подвала – 4,800 м.

Жесткость и устойчивость здания в поперечном направлении обеспечивается железобетонными рамами с жесткими узлами. Колонны железобетонные сплошного сечения размером 400×600 мм до отметки 10,800 м и 400×400 мм выше этой отметки. Установлены они с шагом 6,0 м. В продольном направлении здания для повышения его устойчивости запроектированы и смонтированы железобетонные вертикальные связи по колоннам. Кроме того, в створе колонн по всей длине здания установлены плиты распорки. Междуэтажные перекрытия и покрытие выполнены сборными из железобетонных ребристых плит шириной 1,5 м.



а *б*

Рис. 1. Общий вид (а) и интерьер корпуса на участке размещения нового оборудования (б)

В поперечном направлении здания уложены ригели фигурного профиля с полкой внизу. На опорах выпуски рабочей арматуры ригелей посредством ванной сварки соединены с выпусками арматуры из колонн. Таким образом, реализовано жесткое сопряжение ригеля с колонной и обеспечена неразрезность сборного ригеля. Сборные ребристые плиты перекрытий и покрытия уложены на полки ригелей и приварены к ним посредством закладных деталей.

Здание построено на свайном основании из забивных свай под колонны. Инженерно-геологический разрез изученной площадки до исследованной глубины 20,0 м представлен аллювиально-озерными грунтами суглинистого, супесчаного и песчаного состава, различного природного сложения и сжимаемости. Свайное основание по условиям работы свай можно отнести ко II типу грунтовых условий, когда несущая способность висячих свай обеспечивается не только за счет трения грунта по боковой поверхности, но также и за счет сопротивления грунта под нижним концом сваи.

Осмотр железобетонных конструкций перекрытий: железобетонных ребристых плит, и ригелей на отметке 20,4 м не выявил каких-либо дефектов, способствующих снижению прочности и жесткости конструкций.

Не установлено нормальных и наклонных трещин, которые могли бы характеризовать снижение прочности конструкций при действии изгибающего момента и поперечной силы. Не выявлено также трещин в бетоне ребер плит вдоль рабочей арматуры, наличие которых могло бы говорить о коррозии арматуры. Также не установлено трещин вдоль рабочей арматуры изгибаемых конструкций на участках их опирания на ригели. Наличие данных дефектов могло бы свидетельствовать о нарушении сцепления между бетоном и арматурой.

Согласно СП 13-102-2003 [1] состояние железобетонных конструкций корпуса квалифицируется как **исправное** (категория технического состояния строительных конструкций, характеризующаяся отсутствием дефектов и повреждений, влияющих на снижение несущей способности и эксплуатационной пригодности).

Определение прочности бетона несущих конструкций здания производилось с помощью электронного измерителя прочности материалов «ОНИКС 2.5», предназначенного для определения прочности указанных материалов на сжатие неразрушающим ударно-импульсным методом в соответствии с ГОСТ 22690–88 и ГОСТ 18113/07–86 при технологическом контроле качества, обследовании сооружений и конструкций.

Расчет пространственного каркаса выполнен с помощью проектно-вычислительного комплекса «SCAD». Комплекс реализует конечно-элементное моделирование статических и динамических расчетных схем, проверку устойчивости, выбор невыгодных сочетаний усилий, подбор арматуры железобетонных конструкций.

Поверочный расчет пространственного каркаса выполнялся на действие постоянных нагрузок от собственного веса конструкций, массы пола и массы стационарного оборудования, а так же на действие временных нагрузок, к которым относятся полезная нагрузка от перекрытия, снеговая и ветровая нагрузки [3].

Были проведены статические испытания свай с использованием гидравлических домкратов. Испытаниям подвергались сваи, расположенные в местах с наихудшими для данного объекта грунтовыми условиями, и в наиболее нагруженных участках. Свайное основание по условиям работы свай можно отнести ко II типу грунтовых условий, когда несущая способность висячих свай обеспечивается не только за счет трения грунта по боковой поверхности, но также и за счет сопротивления грунта под нижним концом сваи. Несущая способность по результатам испытаний составила 630 кН.

По результатам обследования технического состояния железобетонных конструкций корпуса, анализ имеющейся проектной и исполнительной документации, выполненные поверочные расчеты на основе фактических прочностных характеристик бетона, арматуры и действующих нагрузок, позволяют сделать следующие выводы.

1. В результате статического расчета пространственного каркаса получено распределение усилий в элементах и перемещения узлов пространственной рамы от различных видов и схем невыгодного приложения временной нагрузки. Согласно требованиям нормативных документов составлены неблагоприятные сочетания внутренних усилий в расчетных сечениях конструкций. При невыгодных сочетаниях расчетных усилий при фактических прочностных характеристиках материалов выполнена проверка несущей способности колонн первого этажа, ригелей и плит перекрытия на отметке 20,4 м [3].

2. Новое оборудование (железобетонный бассейн) может быть установлено на отметке 20,4 м после усиления ригелей, расположенных на участке его размещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СП 13-102-2003. Свод правил. Правила обследования несущих строительных конструкций зданий и сооружений/ Госстрой России. – М.: ГУП ЦПП, 2003. – 40 с.

2. Требования к проведению оценки безопасности эксплуатации производственных зданий и сооружений поднадзорных промышленных производств и объектов (обследования строительных конструкций специализированными организациями) РД 22-01.97 / АОЗТ «ЦНИИПРОЕКТСТАЛЬКОНСТРУКЦИЯ» им. Мельникова и ТОО ЭКЦ «МЕТАЛЛУРГ» по заданию ГОСГОРТЕХНАДЗОРА Росии. – М., 1997. – 16 с.

3. Кумпяк О.Г., Галяутдинов З.Р., Пахмурин О.Р., Самсонов В.С. Железобетонные и каменные конструкции. Учебник – М.: Издательство АСВ, 2011. – 672 с.

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА ДЛЯ МНОГОДЕТНОЙ СЕМЬИ»

А.Э. Алферова
Консультант: доцент кафедры ТИА, канд. арх. Е.Н. Поляков
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: ssttyyaa@yandex.ru

THE RESIDENTIAL HOUSE FOR A LARGE FAMILY

A.E. Alferova
Consultant: Pr. of TIA, Ph.D. in Architecture, E.N. Polyakov
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str.2, 634003
E-mail: ssttyyaa@yandex.ru

The purpose of the project - to design a house mansion type for a large family. Objective of the project - while maintaining the simplicity and integrity of facades to achieve the most comfortable living conditions intelligently use the proposed landscape, creating maximum functional master plan. The project includes situational schema master plan, the main and secondary elevations, plans for the first and second levels, and cut three-dimensional image of the building. Place an object design - Russia, Tomsk, district Academic town (south-west of the Tomsk). The building includes two floors: the first holds a space for the entire family and guests -a kitchen, a living room, a hall, an office, and sanitary unit. The second floor has private rooms - a bedroom, a nursery, separate sanitary facilities for children and parents. Stair assembly is located in the northeastern part of the house. In addition to the main entrance opens onto a backyard where children playground and garden. From the second floor in the summer vent to an extensive terrace, and in winter - warm on the glazed loggia plastic designs. Accommodations occupy about forty percent of the total building area. The appearance of the facade is simple and concise in execution. Despite the marked contrast of dark and light roof outdoor decoration, object to the eye gently by storing heat in the colors used. Dark cherry and tile opposite her beige walls create clarity and harmony perception and prevalence of bright colors over dark heaviness and facilitates massive support structures.

Цель проекта – запроектировать жилой дом усадебного типа для многодетной семьи. Задача проекта – при сохранении простоты и целостности фасадов добиться максимально комфортных условий для проживания, грамотно воспользоваться предлагаемым ландшафтом, создав по максимуму функциональный генеральный план.

Проект включает в себя ситуационную схему, генеральный план, главный и второстепенные фасады, планы первого и второго уровней, разрез и объемное изображение здания. Место проектирования объекта - Россия, г. Томск, район Академгородок, (юго-запад города Томск). Здание состоит из двух этажей: первый вмещает в себя помещения для всей семьи и гостей - кухня-столовая, общая комната, холл, кабинет, санитарный узел. На втором этаже расположены более «приватные» комнаты - спальня, детские, раздельные санитарные узлы для детей и родителей. Лестничный узел расположен в северо-восточной

части дома. Помимо главного входа имеется выход на задний двор, где размещены детская площадка и сад. Со второго этажа в летнее время осуществляется выход на обширную террасу, а в зимнее - на остекленную теплыми пластиковыми конструкциями лоджию. Жилые помещения занимают около сорока процентов от общей площади застройки.

Внешний облик фасада прост и лаконичен в исполнении. Несмотря на выраженный контраст темной кровли и светлой наружной отделки, объект воспринимается глазом мягко за счет сохранения тепла в используемых цветах. Темно-вишневая черепица и противоположный ей беж стен создают четкость и гармонию восприятия, а преобладание светлых оттенков над темными облегчает тяжеловесность и массивность несущих конструкций.

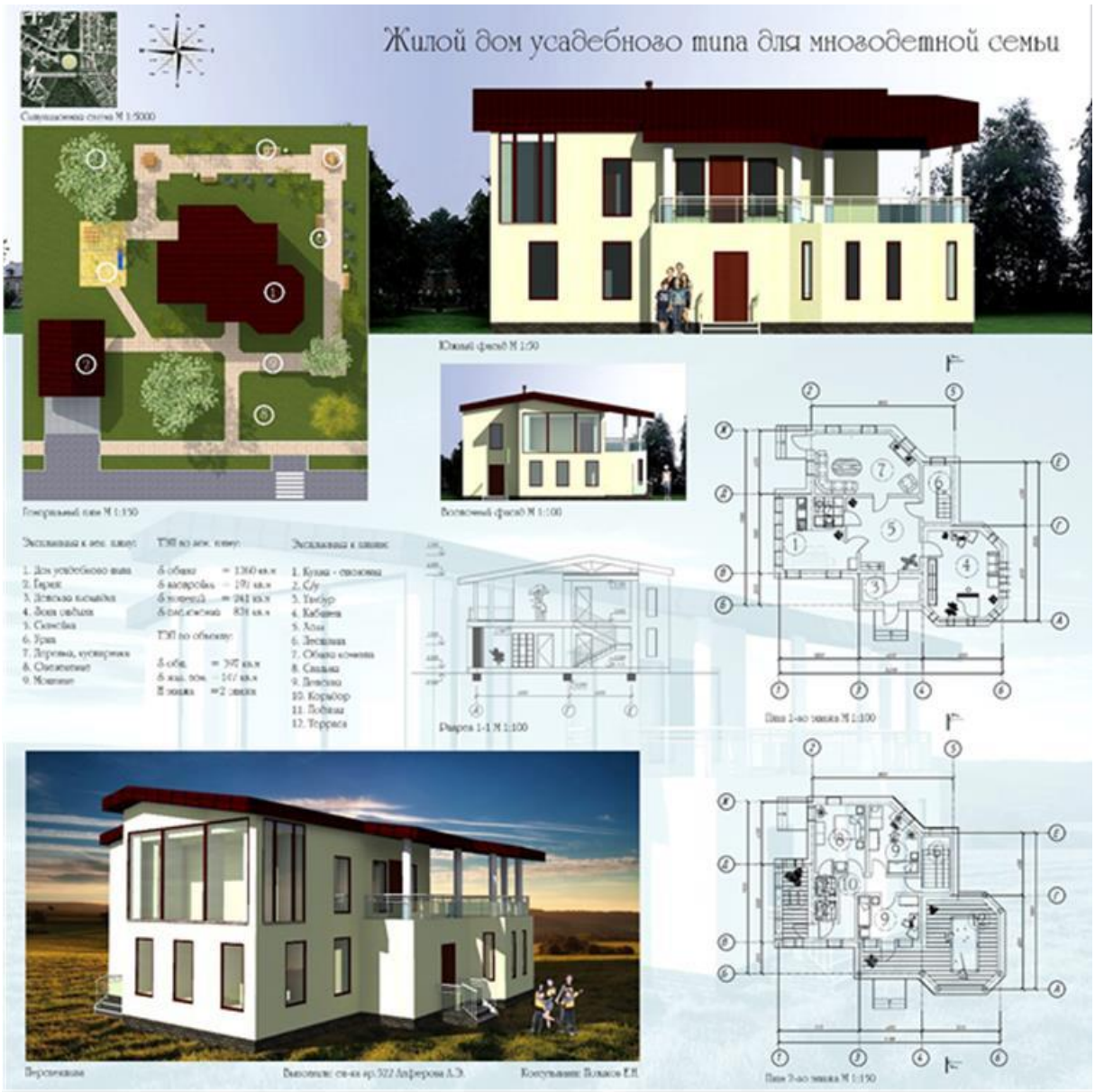


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом для многодетной семьи», автор проекта студ. III курса, гр. № 542 А.Э. Алферова, руководитель: доц., док, архитектуры Е.Н. Поляков

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ ДЛЯ ОЛИМПИЙСКОГО ЧЕМПИОНА»

А.А. Антух

Научный руководитель: ст. преподаватель К.Х. Ахтямов, ст. преподаватель И.Д. Веревкина
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: mya_motto@sibmail.com

THE HOUSE FOR OLYMPIC CHAMPION

A.A. Antuh

Scientific Supervisor: senior lecturer K.H. Ahtyamov, lecturer I.D. Verevkina
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
E-mail: mya_motto@sibmail.com

Residential house designed for family living of Olympic champion. Assumes that he will live with his wife and two children. A two-storey house designed in the style of minimalism; in the color of the object are selected restrained and warm colors. It was important to create a dynamic image of the building project competition, responsible lifestyle of its owner. The project was necessary to develop masterplan for the site, the architectural image of the object and comfortable indoor living environment.

Для конкурсного проекта важно было создать динамичный образ здания, отвечающий образу жизни его владельца. В рамках проекта было необходимо разработать генеральный план участка, архитектурный образ объекта и комфортную внутреннею жилую среду.

Для проектирования дома для олимпийского чемпиона выбран участок в структуре города Томска, в районе Академгородка. Окруженный с трех сторон хвойными деревьями участок находится на живописной территории. Участок расположен в экологически чистом районе вдали от жилой застройки микрорайона Академгородка, что скрывают его от любопытных глаз.

При разработке и привязки дома на участке особое внимание уделялось близости к основным транспортным магистралям. Отведенный под строительство земельный участок – прямоугольной формы. В проекте выполнено благоустройство и озеленение. Также в проекте предусмотрено размещение на участке жилого дома, бани с открытым бассейном, открытую спортивную площадку, зону отдыха, детскую игровую площадку и огород для выращивания свежей зелени и овощей.

Жилой дом предусмотрен для проживания семьи олимпийского чемпиона. Предполагается, что он будет проживать со своей супругой и двумя детьми. Двухэтажный жилой дом запроектирован в стили минимализм, в цветовом решении объекта выбраны сдержанные и теплые цвета.

Главный вход в здание ориентирован на север, со стороны проспекта Академического. На первом этаже есть все необходимые технические и жилые помещения: кухня-столовая, спортивный зал, отдельный санузел, веранда и гараж, ориентированные север. Гостиная комната и кабинет ориентированы на юг. Второй этаж включает в себя 3 уютные спальни, ориентированные на юг, каждая из которых имеет свой выход на балкон. Для удобства при спальне родителей запроектирован свой санузел, так же отдельный санузел предусмотрен и для двух детских. Световой фонарь над лестничным холлом дает яркий свет во все уголки дома.

Конструктивная схема здания с поперечными несущими стенами выполненных из кирпича толщиной

510 мм с эффективным утеплением. Толщена внутренних стен 380 мм, перегородок 120 мм. Конструкция кровли – плоская с большим зенитным фонарем. Для эффектного перекрытия балконов использованы перголы, создающих световой дизайн на стенах дома.

В целом архитектура дома очень динамична, что по замыслу автора проекта отражает активный образ жизни спортсмена. Автору удалось создать уединенную и комфортную жилую среду, где спортсмен может восстановиться после соревнований и проводить свободное от тренировок время с семьей.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом для олимпийского чемпиона», автор проекта студ. II курса, гр. № 542 А.А. Антух, руководители: ст. преподаватель К.Х. Ахтямов, ст. преподаватель И.Д. Веревкина

СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОЦЕССЕ ГРАДОСТРОИТЕЛЬНОГО РАЗВИТИЯ

О.С.Воронина
Научный руководитель: доцент, к.арх.н. В.Г.Залесов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл.Соляная, 2, 634003
E-mail: olgavoronina4@gmail.com

CONSTRUCTION TECHNOLOGY IN THE URBAN DEVELOPMENT.

O.S. Voronina
Academic adviser: V. G. Zalesov, Associate Professor, candidate of architectural science
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solynaya square, Tomsk, 634003 Russia,
E-mail: olgavoronina4@gmail.com

Today the urban development is strongly associated with design and complex construction, with the machinery and construction technologies as integral parts thereof. The city represents the greater part of technological achievements of the society being rightfully considered the most vivid illustration of the scientific thought of the twentieth century. In the early 21st century, it is highly important to summarize the human experience in the town-planning activity. The report presents the results of a research devoted to the history of architectural and planning development of one of the Russian cities. The discussion is proposed on the hypotheses for the principles of the planning structure formation of the Old Russian town and the reasons for their current refusal. It is the first time that an analysis presents the planning structure of the city for the period of from the 17th to the 21st century from the standpoint of the development of the construction technology as a mechanism of conformity of the natural landscape to the architect's conception of the urban development.

Город и городской образ жизни, в современном обществе имеют незыблемый авторитет. Действительно, в рукотворной среде обитания для жизни человека предусмотрено все, для каждого процесса предоставлены территории и сооружения. Обычный горожанин, проходя по своему жизненному циклу, перемещается от здания к зданию: сначала родильный дом, потом детский сад, затем школа, университет, «Дом культуры», спортивный комплекс, магазин, торговый центр, место работы, кинотеатр, хоспис и в завершении жизненного пути крематорий или кладбище. Идеология городского пространства имеет видимые качества некой законченности. Однако, насколько бы устойчивыми образованиями в нашей жизни не казались мегаполисы сегодня, тем не менее, в истории развития человеческой цивилизации они достаточно молоды. Основной территориальный рост большинства городов пришёлся на двадцатое столетие и являлся следствием динамичного развития индустриальных процессов. Многое в городе было сформировано стихийно, в угоду политическим или частным интересам, что в обществе постиндустриального пространства двадцать первого столетия зачастую вызывает множество вопросов и разногласий. Настало время переосмысления городской среды в целом, а также её отдельных составляющих в частности, с позиций эффективной организации функциональных процессов городского сообщества на основе имеющихся высокотехнологичных достижений последних десятилетий. Без

анализа исторического развития комплекса строительных технологий как инструмента подчинения естественного ландшафта градостроительному замыслу невозможно достичь требуемой объективности.

Данное исследование построено на анализе градостроительного развития Томска с семнадцатого до конца двадцатого века, и наглядно представляет смену трех контрастных по своей сути подходов к организации архитектурно-планировочной структуры города. Каждый из выделенных подходов обладает своими явными положительными качествами, но имеет и серьезные недостатки. Демонстрация положительного градостроительного опыта, с обозначением векторов технологического развития, который он давал в свое время, является целью исследования.

В качестве главного объекта исследования выбран сибирский Томск. Основным критерием выбора являлось наличие обширной коллекции исторических планов города. В истории градостроительного развития Томска насчитывается более двадцати шести планов, из которых семь датируются восемнадцатым веком, а три фиксируют уникальную дорегулярную планировочную структуру города, характерную для большинства древнерусских поселений. Большое количество градостроительных документов не случайно и связано с нестабильным положением города в структуре административно-территориального деления государства и сложными гидрографическими условиями местности.

В начале семнадцатого века была построена первая Томская крепость (1604 г.), которая была одной из двухсот пятидесяти «городов» построенных русскими за пятьдесят лет с 1581 г. до 1630 г., в период фиксации южной границы российского государства при движении от столицы в сторону Тихого океана. Объем работ, выполненных в кратчайшие сроки в суровых климатических условиях, свидетельствует о наличии отлаженной строительной технологии, частью которой были принципы развития планировочной структуры городов. Предлагаемая к обсуждению гипотеза базируется на анализе плана дорегулярного Томска, сделанном на основе совмещения плана 1748 г. (рис. 1) с современной топографической съемкой [1]. Основное положение гипотезы заключается в том, что система улиц дорегулярного города формировалась по линиям стока вешних и дождевых вод и являлась, по сути, разумной организацией сложившегося природного ландшафта. Таким подходом решалась основная региональная проблема - водоотвод, то есть вертикальное планирование дорожной структуры города выполнялось косвенно, на основе вписывания в гидрографию местности. Дальнейшее развитие дорегулярной планировочной структуры также предопределялось естественной формой ландшафта. Логичные принципы организации пространства позволяли развивать поселение по мере необходимости, а не по предварительно составленному плану.

Главной особенностью применения естественного подхода к организации пространства является его универсальность и стремление к «разумной» компактности. В семнадцатом веке в Сибири вообще отсутствовала потребность в больших городах, так как люди жили преимущественно общинами и там, где считали нужным. Пригородных поселений вблизи Томска было достаточно много, что можно увидеть на рисованных чертежах С.У. Ремизова 1711 г. При анализе этих чертежей легко сделать вывод, что Томск в семнадцатом веке и первой половине восемнадцатого века выполнял функцию представления государственной власти на территориях, которые условно можно назвать современным термином «агломерация».



Рис. 1 Инструментальная съемка г. Томска 1748 г., составленная инженер-майором С. Плаутиным. РГВИА, ф. 349, оп. 39, д.2218
Совмещение графических линий инструментальной съемки 1748 г. с линиями рельефа топографического плана 1933 г. *(реконструкция автора).*

Уровень строительных технологий сводился к ручному труду с использованием простейших инструментов, таких как: лопата, кирка, тачка, которых было достаточно, так как основа дорожной структуры базировалась на укатанных ежегодным отводом внешних вод линиях природного ландшафта, которые имели наиболее стабильную геологическую структуру.

Система территориальных центров, созданная на Сибирских просторах, способствовала развитию рыночных отношений и появлению сухопутного транзита, соединившего запад с востоком страны. Московский тракт имел протяженность приблизительно девять тысяч четыреста километров, его функционирование подтверждает наличие и широкое распространение эффективных строительных технологий на всей территории России в начале восемнадцатого века. Сопоставление рисованного чертежа С.У. Ремизова с современной картой позволило на примере Томска доказать, что естественный подход к организации ландшафта дорожной системы был применен и при строительстве главной государственной дороги. Томск стал одним из городов, через который прошел Московский тракт.

Увеличение физической нагрузки на городские дороги стало первым последствием функционирования транзита, которое привело к разбиванию верхнего слоя земляного полотна и к сложностям его эксплуатации. Деловое сообщество городских жителей, которое имело коммерческую выгоду от использования транзита, ожидало от правительства принципиальных решений в градостроительной политике государства. Во второй половине восемнадцатого века была начата популяризация принципов регулярности, чему способствовало динамичное развитие новой российской столицы - Санкт-Петербурга, выстроенной по регулярному плану европейских архитекторов.

В основу реформирования градостроительной деятельности государства легли принципы «регулярности», которые были противопоставлены национальной дорегулярной традиции организации пространственной структуры поселений. К концу девятнадцатого столетия уже регулярность стала частью национальной градостроительной традиции, а дорегулярность – анахронизмом. Принципы регулярного градостроения не решили, а, скорее, обострили проблему бездорожья, и создали

коммерческую основу для решения вопросов благоустройства городов, что, в свою очередь, дало финансовую поддержку продуктам научно-технической мысли общества.

Противоречивость процесса перепланировки дорегулярной структуры городов ярко проявилась в Томске. На планах города 1797 г., 1801 - 1804 г., 1810 г., 1816 – 1818 г., двух планах 1824 г. можно увидеть не только целую серию предложений по развитию регулярной планировки первого столичного плана Томска 1773 г. (рис. 2), но и контрастное противопоставление живописным линиям естественного ландшафта прямых улиц. Действительно, территория исторического центра Томска, расположенная на четырех ландшафтных террасах, изрезанных оврагами, в подтапливаемой долине рек Томи и Ушайки, имеющая большое количество родников, выходящих из склонов, и являющихся частью единой уникальной гидрографической системы местности, сложно поддавалась урегулированию. Первые прямые улицы появились на территории под Воскресенской горой, которая с одной стороны, была ровной и постоянно подтапливаемой, а с другой – имела выгоднее положение с экономической точки зрения. Появление первых прямых улиц на ровном ландшафте стало началом регулярного Томска, инженерным специалистам которого еще предстояло решение многих задач по подчинению естественного ландшафта регулярной мысли архитектора. И действительно, в этот период востребованность изобретений, а, соответственно, и их количество возрастает



2.



3.

Рис. 2 Проектный план г. Томска Высочайше утвержденный в 1773 г. архитектор И. Лем. РГВИА, ф. 349, оп. 39, д.2218

Рис. 3 Проектный план г. Томска Высочайше утвержденный в 1830 г. архитектор В.И. Гесте. РГИА, ф. 1293, оп. 167, ед.х. 2, л. 2.

Принципы регулярного градостроительства, соответствовали требованиям имперской России. Абстрактность города нового типа создавала основу для социально-экономического развития общества и организации четкой структуры административного управления. В таком городе все легко считалось, планировалось и прогнозировалось, прямые улицы свели к минимуму гений градостроительного искусства, заменив сложный комплекс единого средовосприятия, культивированием красоты отдельных архитектурных элементов. Город, противопоставленный природе, стал формировать свое пространство, основываясь на научно-технической парадигме общества. Томск, будучи одним из ведущих региональных центров, стал приобретать искусственный лоск столичности.

Развитие мануфактурного производства в девятнадцатом веке создало спрос на городские пространства. Получил развитие социальный слой горожан, обустройство жизни которых поставило новые задачи для города. Высочайше утвержденный план Томска 1830 г. в полной мере воплотил градостроительные тенденции девятнадцатого столетия. Основу планировочных решений В.И. Гесте составили наработки томских специалистов, которые касались насущных проблем города, замысел столичного архитектора был выражен в составлении плана перспективного развития города. Реализация плана 1830 г. (рис. 3) в полном объеме была невозможна из-за несоответствия реальным гидрографическим условиям местности. Строительные технологии того времени не смогли поддержать композиционную идею столичного архитектора и в 1864 г. [2] муниципальные власти города начали работу над составлением нового плана. В исследовании делается предположение, что план был составлен «от обратного», то есть, регулярная разбивка кварталов была сделана «по месту», а уже результат был перенесен на бумагу. Высочайшее утверждение градостроительного документа сделанного муниципалитетом Томска произошло позднее, в 1883 году. Сопоставление проектного плана 1883 г. с фактическим 2000 г., показало беспрецедентную в истории города степень его реализации.

Следующий резкий скачок в развитии строительных технологий и города был связан со строительством Великого Сибирского пути в конце девятнадцатого начале двадцатого веков, протяженность которого составила более девяти тысяч километров. Грандиозная стройка стала своеобразным экзаменом для инженерной и строительной мысли девятнадцатого столетия. С этого времени общественная вера в могущество технологических достижений стала незыблемой.

В начале двадцатого века в России произошли социально-экономические изменения коснувшиеся всех сфер жизни общества. Пришедший на смену империализму социализм изначально предполагал развитие города, как идеального места для новой формы общественного устройства. Произошел окончательный разрыв между природным ландшафтом и городской средой, создаваемой человеком, который в последующие годы только увеличивался.

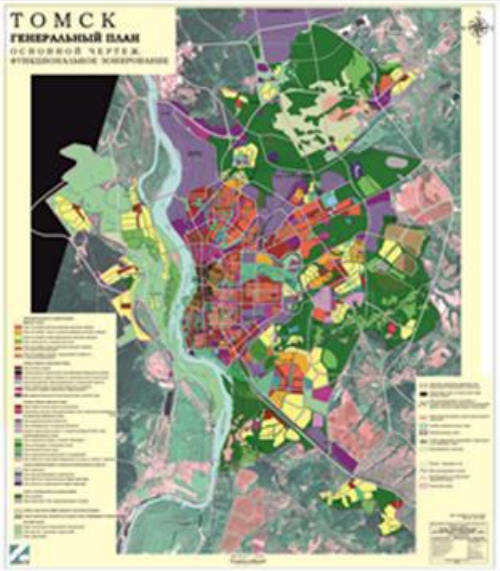
Первый советский генеральный план Томска 1939 г. (рис. 4) был наполнен смелыми инженерными предложениями, такими как: изменение русла реки Ушайки, благоустройство оврагов, набережных, другими словами тех территорий, которые ранее сложно поддавались урегулированию. Градостроительная теория динамично развивала тему советского города, в результате чего была создана абстрактная модель городского пространства с проектированием полного жизненного цикла отдельного человека и общества в целом. Технические достижения в строительной практике позволили увеличить расстояния между городскими районами, оставив участки со сложными гидрографическими условиями на перспективное развитие или формирование отдельных зеленых зон. За несколько десятилетий теория градостроительства, опираясь на научно-техническую мысль, поставила в приоритет функцию и месторасположение, а не ландшафтные особенности места. Со второй половины двадцатого века архитектор вообще был устранен из строительного процесса как одна из форм «излишеств» и градостроительство стало прерогативой инженерной науки. Исключение из процесса создания городов специалистов с комплексным и образным восприятием среды привело к утрате понимания градостроительства как искусства. Уже в конце двадцатого века, масштаб человека был формальностью, а строительные технологии культивировали красоту простых форм. Генеральный план Томска две тысячи седьмого года (рис. 5) воплотил в себе результат развития теории градостроительства двадцатого века,

что проявилось в схематичном решении городских проблем, вместо формирования конкретных проектных предложений.

Таким образом, в архитектурно-планировочной структуре Томска были последовательно реализованы три различных подхода к организации пространства: дорегулярный, характерный тем, что дорожная структура вписывалась в линии естественного ландшафта, а ручной труд был сведен к минимуму; регулярный имперский - прямые линии абстрактных планов были противопоставлены естественной графике природного ландшафта и для реализации требовалось широкое внедрение механизированных средств; регулярный советский - к реализации стал приниматься градостроительный документ, схематично вписанный в рельеф и предполагающий любое его изменение в соответствии с замыслом



4.



5.

Рис. 4	Генеральный план г. Томска 1939 г. архитекторы С.И. Капотов, А.И. Пичугин. ГАТО ф. Р1760, оп. 2, д. 18
Рис. 5	Генеральный план г. Томска 2007 г. архитекторы И.С. Майзель, О.В. Красовская, Ю.А. Красовская, Е.Ю. Савинкова.

На основании вышеизложенного современным архитекторам-градостроителям следует проанализировать, оценить и обобщить имеющийся градостроительный опыт, понять причины сложившегося противостояния естественного ландшафта и городской среды и сформировать комплекс необходимых знаний при помощи которых постиндустриальное общество сможет преобразовать имеющуюся городскую среду и построить новую на основах разумного природопользования и применения энергоэффективных строительных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронина О.С. Метод «Послойного наложения и анализа разновременных проекций планировочных структур» в изучении дорегулярных планов древнерусских городов // Архитектурное образование на перепутье: выбор траектории: Материалы Международной научной конференции. – Вологда, 2007. – С. 247–250.

2. Залесов В.Г., Манонина Т.Н. Градостроительное проектирование Томска в середине XIX – начале XX в. // – Вестник ТГАСУ. – 2001. – № 1. – С. 60–69.

ПОСЁЛОК ГОРОДСКОГО ТИПА НА КОЛАРОВСКОМ ТРАКТЕ В ТОМСКОМ РАЙОНЕ (5200 ЖИТЕЛЕЙ)

С.В. Дондубон, А.О. Полякова
Научный руководитель: канд. арх., доцент Г.В. Коблашова
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: stas.dondubon @ yandex.ru

URBAN VILLAGE ON KOLAROVO TRACT TOMSK REGION (5200 INHABITANTS)

S.V. Dondubon, A.O. Polyakova
Scientific Supervisor: candidate of architect. ,
Associate Professor G.V. Koblashova
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
E-mail: stas.dondubon @ yandex.ru

The purpose of the project - creating an environment for a comfortable stay in the suburbs of Tomsk, having all the modern service infrastructure elements. Projected village is situated in the south of the city, behind the village Anikino on Kolarovo path, before you reach the Blue Cliff.

Цель проекта – формирование среды для комфортного проживания в пригороде Томска, обладающей всеми современными элементами обслуживающей инфраструктуры.

Проектируемый посёлок расположен в южном направлении от города, за посёлком Аникино по Коларовскому тракту, не доезжая до Синего Утёса (рис.1).

Ситуация, представленная условиями существующего рельефа, в данном проекте позволила разделить заданную территорию на два жилых образования, вполне самостоятельных. Тем не менее, их объединило расположение на въезде в поселок крупной торговой зоны, включающей дорожный гипермаркет с благоустроенным парком для отдыха автотуристов и удобной парковкой не только для жителей поселка, но и проезжающих по трассе автомобилистов.

Именно такой въездной акцент продиктовал устройство главных улиц посёлка перпендикулярно друг другу. А далее сеть транспортно-пешеходных связей двух его частей относительно природно-ландшафтного «оврага» сформировалась, как единая для каждой из них система, простая «по начертанию», но обеспечивающая кратчайшие связи основных зон и объектов обслуживания между собой и максимально удобный режим движения транспорта и пешеходов. Сюда необходимо отнести также важнейшие факторы достижения комфорта проживания - инсоляцию всех типов жилья и проветривание дворовых пространств относительно сторон света и, несомненно, качество!!! - «уют эстетически осмысленного фрагмента сельской среды».

В соответствии с заданием на проектирование производственная (промышленная, сельскохозяйственная и др. зоны) не предусмотрены. Это - территория индивидуальной жилой застройки в пригороде.

Селитебная зона включает:

- усадебные, самый распространенный тип проживания с участками 20соток;
- дома блокированного типа (с небольшими приусадебными участками – до 300кв.м.);

- застройки домами секционного типа (для людей, нежелающих иметь приусадебные участки, даже типа «палисадник»).

Территория общественного центра - это клуб, администрация, библиотека, медпункт, школы и детские дошкольные учреждения.

Технико-экономические показатели селитебной зоны:

1. Количество жителей – 5200 чел.
2. Количество участков усадебного типа – 960
3. Количество участков блокированных домов – 590
4. Дома средней этажности – 16 секций

Состав проекта:

1. Ситуационная схема.
2. Схема функционального зонирования.
3. Схема доступности общественных зданий.
4. Схема транспортно-пешеходных связей.
5. Генеральный план поселка М 1:2000.
6. Развертки



Рис. 1. Графическое изображение проекта, авторы проекта студ. V курса, С.В. Дондубон, А.О. Полякова, руководитель канд. арх., доцент Г.В. Коблашова

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ НА ПРИУСАДЕБНОМ УЧАСТКЕ ДЛЯ МНОГОДЕТНОЙ СЕМЬИ»

Е.Ю. Емельянов
Научный руководитель: И.Д. Верёвкина
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 634003
E-mail: eme1yaaa@mail.ru

RESIDENTIAL HOUSE ON THE PLOT FOR A LARGE FAMILY

E.Y. Emelyanov
Supervisor: I.D. Verevkina
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str.2, 634003
E-mail: eme1yaaa@mail.ru

The apartment building designed for a large family. The land is located in the Tomsk region in the village April. Comfortable accommodation many people under one roof is no easy task. The yard is located house, sauna, relaxation area with an outdoor pool, a children's playground and a large vegetable garden garage for two cars. The author has designed the project for a large family of 2-storeyed house dumping a large outdoor terrace. The house can accommodate a married couple with three children.

Данный проект жилого дома разработан для многодетной семьи. Земельный участок расположен в Томском районе в посёлке Апрель с незначительным рельефом (рис.1).

Комфортное проживание большого количества людей под одной крышей задача не из лёгких. Автором проекта разработан генеральный план учитывающий потребности большой семьи: На приусадебном участке расположен дом, баня, зона отдыха с открытым бассейном, детская игровая площадка большой огород и гараж на 2 машины.

Автор проекта запроектировал для большой семьи 2-ух этажный бросовый дом с большой открытой террасой. Дом рассчитан на проживание супружеской пары с тремя детьми. Главный вход ориентирован на юг. На первом этаже расположен большой холл с роялем, который может служить местом для организации творческих семейных вечеров и установки большой красивой ели к новому году. Гостиная ориентирована на юг, кухня на запад, столовая на юго-запад, веранда на юго-восток. На втором этаже расположены три уютные спальные комнаты для детей с окнами выходящими на юг, совмещённый санитарный узел и комната родителей с выходом на открытый балкон и своим санитарным узлом.

Конструктивная схема с поперечными несущими стенами. В качестве ограждающих конструкций выбран экологически чистый и экономически выгодный строительный материал – брус. Конструкция кровли – скатная, с устройством мансардных окон для освещения открытой террасы, предназначенной для отдыха и семейных обедов в тёплое время года.

Данный проект дома прост и лаконичен. Возможно многократное использование данного проекта для решения жилищной проблемы для многодетных семей.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом для многодетной семьи», автор проекта студ. II курса, гр. № 542 Емельянов Е.Ю., руководитель Верёвкина И.Д.

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ ДЛЯ ЛЫЖНИКА»

Я.А. Зиброва
Научный руководитель: док. иск. Е.Н. Поляков
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: yna94@bk.ru

DETACHED HOUSE FOR A SKIER

Y.A. Zibrova
Supervisor: Dr. E.N. Polyakov
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia , Tomsk, pl. Solyanaya str., 2 , 634003
E-mail: yna94@bk.ru

The designed project is situated in the city of Tomsk in the district called "Akademgorodok". The general layout includes a private house with a garage (for 2 cars), a recreation zone, a zone for a garden and a kitchen garden, a sports area and a zone for a Russian bath and a swimming pool. The total area of the site equals 5016 m^2 and the area of the house constitutes 622 m^2. The project includes location plan, general layout, four facades, the detailed plan of the first and second floors and the ground floor, two sectional layouts and two perspective drawings. The idea of connection of the architecture to the nature was taken as the main principle in the house design. This goal is achieved by using wood and stone in the interior design. Thus the house fits in well with the natural landscape.The house is made of gas-concrete blocks that are very solid and fire-resistant. The exterior cladding features plaster and wood paneling. This looks succinctly in winter and it is attractive in summer. A large number of glass areas provide the whole house with good insolation.

Разработанный проект расположен в г. Томске в районе «Академгородок». Генеральный план включает: жилой дом с гаражом на 2 машины, зону отдыха, зону сада и огорода, спортивную зону и зону бани с бассейном. Общая площадь участка 5016 $м^2$, дома 622 $м^2$. Необычная форма плана здания позволила создать отдельные функциональные зоны. В решении фасадов была заложена идея связи между природой и архитектурой за счет использования во внешней отделке дерева и камня. Таким образом, дом идеально вписан в окружающий ландшафт. Здание выполнено из газобетонных блоков, обладающих высокой прочностью и огнестойкостью. Наружная облицовка сочетает в себе штукатурку и деревянные панели, что придает лаконичность в зимнее время года и выигрышность в летнее, а наличие большого количества остекленных поверхностей обеспечивает хорошую инсоляцию всему дому.

Проектируемый объект располагается на земельном участке общей площадью 5016 $м^2$ в микрорайоне «Академгородок» г. Томска. Участок с трех сторон окружен лесом, имеет выход на Академический проспект. Планировочное решение дома представляет собой двухэтажное здание с цокольным этажом и встроенным гаражом на 2 машины.

Состав проекта включает в себя: ситуационную схему, генеральный план, четыре фасада, подробный план первого, второго и цокольного этажей, два разреза и два перспективных изображения.

В состав генерального плана входит непосредственно сам дом, зона отдыха, зона сада и огорода, спортивная зона и баня с примыкающим к нему бассейном. Жилой дом имеет удобную планировку для большой семьи из 6-7 человек, акцентированную на дальнейшее создание практичных и комфортных интерьеров. Необычная форма плана здания позволила создать отдельные функциональные зоны. На

первом этаже находятся: просторная зона входного узла с 2-мя санузлами, постирочной и гаражным комплексом, обеденная зона (кухня-столовая), гостиная и кабинет, также имеется дополнительный выход во внутренний двор. Тамбур, расположенный на юго-западе, объединяет гараж и главный вход. На втором этаже располагаются: детская с северо-восточной стороны, 2 спальни для взрослых с восточной и юго-восточной стороны, 2 санузла, ванная и просторная бильярдная, выходящая на северную и западную стороны. В цокольном этаже можно увидеть: кладовую, тренажерный зал, мастерскую, санузел и душевую. Жилой дом имеет общую площадь 622 м^2, из которых 315 м^2 жилая. Всего в доме пять санузлов. Расположение входного и лестничного узлов, а также просторной прихожей позволяет беспрепятственно попадать на второй этаж, не проходя через зону кухни. Таким образом, пространство выглядит, с одной стороны, общим и цельным, а с другой, удобным и комфортным.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом для лыжника», автор проекта студ. II курса, гр. № 522 А.Э. Алферова, руководитель: доц., док, иск. Е.Н. Поляков.

В образном решении фасадов была заложена идея непосредственной связи между природой и архитектурой за счет использования во внешней отделке материалов из дерева и камня. Чтобы передать связь между домом для спортсмена и зимними видами спорта, была выбрана крыша с холодным синим тоном, а также большое количество панорамных окон. Таким образом, данный жилой дом идеально вписан в окружающий ландшафт.

Дом выполнен из газобетонных блоков, которые обладают высокой энергоэффективностью, прочностью и огнестойкостью. Главным преимуществом таких блоков является их экологичность. Также используется двойной утеплитель. Наружная облицовка сочетает в себе штукатурку и деревянные панели. Отделка деревом придаёт дому богатый и экологичный вид, светлая штукатурка придает лаконичность в зимнее время года и выигрышность в летнее, а наличие большого количества остекленных поверхностей обеспечивает хорошую инсоляцию всему зданию.

МНОГОЭТАЖНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ «АПАРТ-ОТЕЛЬ»

А.В. Калашник
Научный руководитель: канд. арх., доцент, Г.В. Коблашова
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: lex_exit@mail.ru

MULTI-STOREY RESIDENTIAL HOUSE APARTMENT HOTEL

A.V. Kalashnik
Scientific Supervisor: ph.d. in Architecture, associate professor G.V. Coblasheva
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
E-mail: lex_exit@mail.ru

Projected house (apartment hotel) is located on the campus of the alleged TPU previously developed, limited Vershinina street, Usova str., Nahimova etc. and. Vershinina lane. In accordance with the basic concept of the campus in the residential building provides accommodation of students and teachers, and guests staying for extended periods.

Проектируемый жилой дом («апарт-отель») располагается на ранее разработанной предполагаемой территории студенческого городка ТПУ, ограниченной ул. Вершинина, ул. Усова, пр. Нахимова и пер. Вершинина. В соответствии с основной концепцией студгородка в данном жилом доме предусматривается проживание студентов и преподавателей, а также гостей города проживающих длительный период времени. Объемно планировочное решение «апарт-отеля» – двухчастная композиция, состоящая из 2 объемов этажностью 13 и 20 этажей. Каждый из них имеет отдельный вход (подъезд). В тоже время «апарт-отель» имеет развитую общественную инфраструктуру. При наличии нескольких изолированных входов в здание зона общего пользования здесь едина и включает: подземный паркинг на 134 м/м; входные группы с вестибюлями; конференц зона с залами для проведения совещаний и небольших научных конференций; кафе с летней террасой расположенное на 2-х этажах; спортивно-тренажерный зал для жильцов апарт отеля.

С 3 по 19 этаж запроектированы квартиры, различной площади и планировки: квартиры-студии площадью от 45кв.м., 2-х комнатные квартиры площадью от 75 м², 3-х комнатные площадью от 116 м², 4-х комнатные от 167 м² и 5, 6-ти комнатных квартир площадью 240 м² каждая. На 11 и 12 этажах располагаются 2 пентхауса с летними террасами, общей площадью по 425 м² каждый. 13 и 20 этажи - технические. Загрузка кухни при кафе и помещений различных организаций осуществляется непосредственно с подземного этажа. Удаление мусора производится с помощью мусоропровода, мусор

сборная камера которого также находится в подземном этаже. Такое решение позволяет существенно разгрузить дворовую часть территории апарт отеля от грузового и личного автотранспорта



Рис. 1. Графическое изображение проекта «Многоэтажный жилой дом (апарт-отель)», автор проекта А.В. Калашник, руководитель канд. арх., доцент, Г.В. Коблашова.



Рис. 2. Общий вид проектируемого жилого дома (апарт-отель), автор проекта А.В. Калашник, руководитель канд. арх., доцент, Г.В. Коблашова.

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ ДЛЯ МНОГОДЕТНОЙ СЕМЬИ С МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КРЫШЕЙ»

А.А. Кривошеина
Научный руководитель: консультант С.П. Воронина
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: berlinberzerkbang@gmail.com

PRIVATE HOUSE FOR A LARGE FAMILY WITH A ROOF MULTIFUNCTIONAL.

A.A. Krivosheina
Supervisor: S.P. Voronina
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, pl. Solyanaya str., 2, 634003
E-mail: berlinberzerkbang@gmail.com

The designed object is located in the city of Tomsk, in the historic district "Boloto". The general layout includes a private house with a garage (for two cars), a playground, a sauna, a garden, a gazebo and a spring. A residential building with total area of 650m2 (of which 300m2 is a living space) has a comfortable and modern planning for a large family. The unusual shape of the layout helps create separate functional areas, leaving much open space. The lobby unites the garage and the main entrance, so it does not create any extra cold zones. Another unusual element of the project is multi-functional "green" roof of the house and a large terrace with an access to the roof. This solution allows increasing the amount of space used makes the building even more environmentally friendly and solves the problem of snow removal. The project includes location plan, general layout, eastern, western and northern facades a detailed plan of the first and second floors, roof plan, sectional layout of the wall assembly with materials legend, layer material scheme of the "green" roof , perspective drawing and 4 black and white perspective sketches. The house is made of foam concrete blocks, which are not expensive and besides have good properties. Double-layered insulation material used in the construction of a house. The exterior features plaster and wood paneling. Wood trim gives the house a rich and eco-friendly form, and white stucco looks succinctly in winter and it is attractive in summer. A large number of panoramic windows provides good insolation, despite the location of the object in the valley, where there is not always enough sunlight. Due to this, the building resembles southern houses by the sea and the image of the house even is even similar to the steamer.

Проектируемый объект располагается в г. Томске, в историческом районе «Болото», который находится в пойме реки Ушайки. С севера и запада его границами являются склоны Воскресенской горы. Высокая заболоченность, выход родниковых зон и сложный рельеф долго делали его непривлекательным для застройщиков, благодаря чему в районе сохранилась деревянная застройка начала XIX века, которая уже пришла в негодность. На данный момент, существует несколько планов развития района, один из которых - создание современного, частного 2-3х этажного жилого района.

Двухэтажный дом для многодетной семьи идеально подходит для этого участка благодаря буронабивному свайному фундаменту, который решает проблемы с особенностью рельефа территории.

Генеральным планом предусмотрено размещение на участке непосредственно частного дома с гаражом (на 2 автомобиля), детской площадки, банного комплекса, зоны огорода и сада, беседки, а так же родника. Жилой дом имеет удобную, современную планировку для большой семьи из 6-ти человек. Необычная форма плана здания позволяет создать отдельные функциональные зоны, на первом этаже: зона кухни и столовой-гостиной и просторная зона входного узла с санузлом, кладовой и гаражным комплексом. Тамбур объединяет гараж и главный вход, благодаря чему не создаётся лишних холодных зон. На втором этаже мы можем видеть зону детского пребывания с восточной стороны, и с западной стороны зону пребывания взрослых. Необычным элементом проекта является многофункциональная, «зелёная» крыша дома и большая терраса с выходом на крышу. Данное решение позволяет увеличить количество используемого пространства и делает здание более экологичным. Появление данной крыши, главным образом, обусловлено попыткой решить проблему отчистки крыши от снега. Что бы снег самостоятельно скатывался нужно создать очень острый угол крыши, который будет невыгодно с архитектурной и планировочной точек зрения. Для очищения крыши любого другого угла необходимо регулярно приглашать рабочих со специальным снаряжением. Плоскую же крышу можно чистить от снега самостоятельно при необходимости, а остатки снега или дождевой воды впитаются в слой почвы на крыше. При желании такую крышу можно использовать круглый год как зону отдыха. А благодаря её сложному устройству из грунта, гидроизоляции и т.д. она не будет промерзать в холодное время. Стоит также отметить, что данный жилой район не имеет парка или достаточного озеленения, поэтому иметь свой собственный «мини-сад» на крыше - это приятный бонус.

Состав проекта включает в себя ситуационную схему, генеральный план, восточный, западный и северный фасады, подробный план первого и второго этажей, план крыши, разрез, схема стенового узла с экспликацией по материалам, схема слоёв «зеленого» слоя крыши, перспектива и 4 чёрно-белые перспективные зарисовки.

Данный проект двухэтажного дома с общей площадью 650 м^2 (из которых 300м^2 жилая) имеет все необходимые функциональные зоны для свободного проживания большой семьи с четырьмя детьми (двое однополых младшего дошкольного возраста и двое разнополых подростков). Для каждого ребёнка предусмотрено хорошо освещаемое рабочее место, для детей младшего возраста – игровая комната с рабочем пространством. На втором этаже, помимо спален, имеются тренажёрный зал и рабочий кабинет для родителей. Всего в доме три санузла, два из которых на верхнем (родительский и детский) и один на нижнем этаже. Все санузлы располагаются у одной стены, что упрощает расположение коммуникаций в доме. Помимо гаража, кухни, столовой-гостиной и санузла на первом этаже также располагается котельная, мастерская, бытовая-бойлерная под лестницей и кладовая с выходом на задний двор. Таким образом дом имеет два входа. Расположение входного и лестничного узлов, а так же просторной прихожей позволяет беспрепятственно попадать на второй этаж, не проходя через зону кухни и отдыха, несмотря на отсутствие коридора. Таким образом пространство выглядит общим и цельным и при этом оно удобно и хорошо зондировано. В свою очередь, кухня и гостиная отделяются друг от друга барной стойкой (к которой примыкает диван) и соединяются большим обеденным столом.

Дом выполнен из пенобетонных блоков, которые не дороги и при этом имеют хорошие теплоизоляционные, экологичные, огнестойкие и другие важные свойства. Так же используется двойной утеплитель и внешняя отделка штукатуркой и деревянными панелями. Отделка деревом придаёт дому

богатый и экологичный вид, а светлая штукатурка выглядит лаконично в зимнее время года и выигрышно в летнее. Наличие большого количества панорамных окон обеспечивает хорошую инсоляцию, несмотря на расположение объекта в низине, где всегда недостаточно солнечного света. Благодаря этому здание напоминает южные дома у моря, а сам образ даже схож с пароходом, что безусловно является необычной и ироничной метафорой.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом для многодетной семьи», автор проекта студ. II курса, гр. № 512 А.А. Кривошеина, руководитель С.П. Воронина

АРХИТЕКТУРНО-ПЛАНИРОВОЧНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗАХОРОНЕНИЙ ЕГИПЕТСКОЙ ЦИВИЛИЗАЦИИ

А.Б. Медведева
Научный руководитель: канд. архит., доцент. И.И. Колосова
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: Any777@list.ru

THE ARCHITECTURAL AND PLANNING PECULIARITIES BURIAL OF EGYPTIAN CIVILIZATION

AB Medvedev
Supervisor: PhD. architect., associate professor. II Kolosov
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, pl. Salenay, 2, 634003
E-mail: Any777@list.ru

In the religions of ancient civilizations burial cult has always had great importance, and belief in the afterlife architects demanded careful attention to creating an environment that matches human perception of l'ife after life."The most interesting and the first time testing experience is in Egypt, where one of the main burial was building tombs.

В религиях древних цивилизаций культ погребения всегда имел огромное значение, а вера человека в загробную жизнь требовала от зодчих внимательного отношения к созданию среды, соответствующий восприятию человека «жизни после жизни». Наиболее интересным и первым по времени апробации является опыт Египта, где одним из основных видов захоронения было строительство гробниц. Оно стало особенно популярным во времена правления фараонов. Первоначально их решение было простым. Они состояли из шахты и погребальной камеры. Позже внутреннее наполнение стало представлять собой сложные сети подземных ходов со множеством помещений и погребальных камер

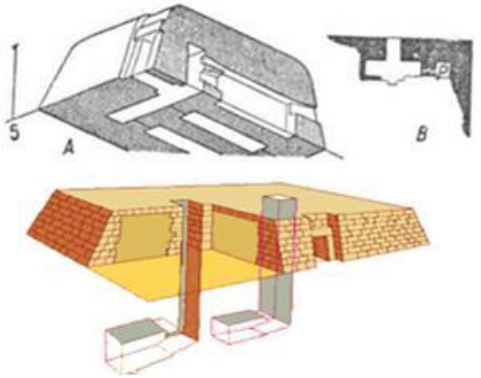


Рис 1. Схемы мастаб. А - в мастабах имеются узкие галереи со статуями покойника, В - в массивах некоторых мастаб имеется замурованный колодец, заканчивающийся погребальной камерой.

Гробницы первых династий (приблизительно XXX век до н.э.) как внешним, так и внутренним убранством напоминают хижину с покатыми стенами и плоской крышей – мастаба[1] (Рис. 1). Они строились по одинаковым канонам: наклонные стены были ориентированы по сторонам света, вход с севера, под мастабой располагались погребальные камеры, над ней – залы поминовения усопших.[1]

[1] Мастаба – (араб. «каменная скамья») древнеегипетская гробница в виде лежащего бруса с наклоненными к центру стенами; в подземной погребальной камере статуи, рельефы, росписи. (Современный толковый словарь изд.«Большая Советская Энциклопедия»)



Рис. 2. Комплекс пирамид в Гизе

С течением времени такая форма захоронения сохранилась только у знати. Для фараонов стали строить более монументальные усыпальницы – ступенчатые пирамиды. Самой известной является шестиступенчатая пирамида Джосера фараона III династии в селении Саккара, недалеко от Каира. Грани пирамиды ориентированы строго по сторонам света. Вход в заупокойный храм был обращен на восток, в сторону восходящего Солнца в дни весеннего и осеннего равноденствий. [3] Позднее (XXVI—XXIII века до н. э.) появился не менее известный комплекс пирамид в Гизе, в пригороде Каира (Рис. 2). Некрополь представлял собой ансамбль сооружений, главными из которых являются пирамиды фараонов Хеопса, Хефрена и Микерина. Величественные сооружения окружены мастабами и рядами крупных пирамид-спутников. В восточной стороне комплекса установлен Большой сфинкс, ориентированный лицом на восток.



Рис 3. Долина Царей

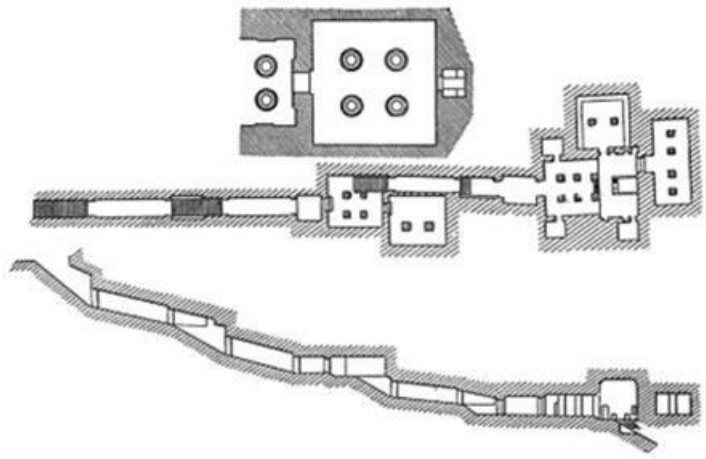


Рис.4. План и продольный разрез скальной гробницы

Все три пирамиды имеют одинаковое строение: внутри каждой располагались несколько погребальных камер, связью служил большой коридор длиной около пятидесяти метров. Пирамиды строго ориентированы по сторонам света. [2] В период Среднего Царства, когда на смену культа фараона пришел культ бога Осириса, входы в гробницы и храмы стали ориентировать не по сторонам света, а на культовые центры Осириса (город Абидос). [4]

Постепенно на западном берегу Нила сформировались огромные некрополи, самым крупным из которых является «Долина Царей» (XVI–XI век до н.э.), она состоит из двух долин: Восточной, где находится большинство гробниц, и Западной. (Рис. 3) Все гробницы, как и ранее, построены по схожему плану: наклонный коридор, уходящий на глубину до ста и протяженностью до двухсот метров, заканчивающийся погребальными камерами. Главный вход маскировался земляными холмами и насыпями (рис.4).

Помимо архитектуры, особое внимание уделялось выбору места захоронения. Изначально при проектировании гробниц выбирались ровные территории (плато), где сооружались пирамиды с сопутствующие им масштабные постройки, обозначающие знаковое место, притягивающие внимание и "кричащие" о величии похороненного фараона. В течение пяти веков такая форма захоронений не менялась и лишь немного совершенствовалась.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огюст Шуази, Histoire de l'Architecture, История архитектуры. Переводчик Блаватский В.: Издательство Всесоюзной Академии архитектуры, 1935.
2. Замаровский В. Их величества пирамиды / Пер. со словацкого О. И. Малевича. Послесл. Н. С. Петровского. — М.: Главная редакция восточной литературы издательства «Наука», 1981. — 447 с. — (По следам исчезнувших культур Востока).
3. Поляков Е.Н. «ОБ ОРИЕНТАЦИИ КУЛЬТОВЫХ ПОСТРОЕК ДРЕВНЕГО МИРА» "Вестник Томского государственного архитектурно строительного университета" N 1 2004.
4. Бьювел Р., Джилберт Э. Секреты пирамид. Созвездие Ориона и фараоны Египта. – М. : Вече, 1998 – 368 с.

КАК ТОРГОВЫЙ ДОМ СТАЛ УНИВЕРСИТЕТОМ

Н.Ю. Мирошниченко
Научный руководитель: кандидат архитектуры, доцент ТГАСУ В.Г. Залесов
Статья на немецком языке выполнена под руководством доцента О.Н. Степичевой
Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: lolamirosh@gmail.com

WIE SICH EIN GESCHÄFTSHAUS IN EINE UNIVERSITÄT VERWANDELT HAT

N.J. Miroschnitschenko
Wissenschaftlicher Betreuer: Kandidat der Architektur, Dozent TSUAB V.G. Zalessov
Sprachberaterin: Dozent O.N. Stepitscheva
Tomsker Staatliche Universität für Architektur und Bauwesen, Russland, Tomsk, Solanaja Platz 2, 634003

Das Gebäude des Handelshauses wurde im Jahre 1897 in der Baufluchtinie des Sobornaja Platzes und der Moskauer Straße errichtet. Der Bauherr und der Inhaber war E.I. Korolev. Jewgraf Iwanowitsch Korolev wurde am 23. Oktober 1823 in Rostow, Jaroslawler Gouvernement in einer kleinbürgerlichen Familie geboren. Im Jahre 1840 kam er nach Tomsk [4].

Seit 1850 beschäftigte er sich aktiv mit dem Unternehmertum. Er gehörte zu den aktiven Wohltätern der Stadt [2].

E.I. Korolev hat einen wichtigen kulturellen Beitrag zur Entwicklung der Stadt geleistet. In den Jahren 1884-

1885 hat er in Tomsk auf eigene Kosten das erste große Steintheater gebaut. Baukosten betrugen 150 Tausend Rubel. In diesem Theater wurden sehr oft Wohltätigkeits-Schauspiele und -konzerte gegeben. Das Theatergebäude wurde nach dem Projekt von Architekten der Kaiserischen Universität P.P. Naranovitsch errichtet und wurde sofort im Volksmund "Korolev`s theater" benannt. Das Theater hatte drei Ränge: Parkettlogen, Beletage, Gallerie und konnte Tausend Zuschauer aufnehmen [6].



Abb. 1.Das Porträt von E.I.

Das Theatergebäude befand sich in der Nähe von der Hauptkathedrale der Stadt – Dreifaltigkeitskirche. In diesem Zusammenhang äußerte sich der Tomsker Bischof Makarios Nevsky mehrmals negativ bezuglich dieser Nachbarschaft: Wieso steht das Theater, ein öffentliches Haus, in unzulässiger Nähe vom Gottestempel? Um dieses Problem zu lösen und mit dem Klerus nicht zu streiten, hat der Kaufmann Korolev ein großes Gebäude zwischen dem Stadttheater und der Dreifaltigkeitskathedrale errichtet. So wurde das neue Handelshaus zu einer Art von Wandschirm, der ein Gebäude von dem anderen trennte [5]

Gleich nach der Beendigung der Bauarbeiten wurde die 2. und die 3. Etagen ab 1. Januar 1898 der Verwaltung der Westsibirischen Eisenbahn für 9000 Rubel pro Jahr vermietet. Im Erdgeschoss befand sich eine Verkaufshalle [2]



Abb. 2. Das Theater



Abb. 3. Sobornaja Platz

Aber sogar nach dem Bau des Handelshauses ärgerte das Theater sowohl den Klerus, als auch reaktionär gestimmte Bevölkerung der Stadt. Am 20. Oktober 1905 haben Schwarzhunderte Korolev`s Theater verbrannt. Es brannte aber nicht nur das Theatergebäude, sondern in Feuer geriet auch das Verwaltungsgebäude der Sibirischen Eisenbahn. Da das Gebäude aus nicht haltbaren Konstruktionen gebaut wurde, hat es bis zum Fundament ausgebrannt. Um die Flamme zu löschen, kamen Feuerwehrleute, aber der Menschenhaufen hat sie nicht zugelassen und Feuerwehrschläuche durchgenackt. Zwei riesige Gebäude standen in Feuer, und das große Flammenmeer überschwemmte eine große Fläche. Mindestens 66 Menschen wurden bis zum Tod geprügelt oder bei lebendigem Leibe verbrannt, mindestens 129 – verwundet [3].

Vuchichevich-Sibiskij (1869-1919) hat diesen gruseligen Brand auf dem Gemälde „Erzreaktionärchauvinistischer Pogrom 1905 in Tomsk“ dargestellt. Bis 1909 stand das Gebäude im ruinierten Zustand. In den Jahren 1909-1910 wurden Wiederaufbauarbeiten unter der technischen Leitung des Architekten A.I. Langer durchgeführt und das Gebäude wurde wieder von der Verwaltung der Sibirischen Eisenbahn belegt.



Abb. 4. Das Gebäude der Verwaltung der Sibirischen Eisenbahn



Abb. 5. Das Gebäude der Verwaltung der Sibirischen Eisenbahn in Feuer

Im alten dreigeschossigen Gebäudeteil wurde schon die Eisenbahnfachschule untergebracht, die aus eigenen Lehrgebäuden im Raum von Eisenbahnstation Tomsk-2 umgezogen war. Später befand sich in diesem Gebäude das Institut für Eisenbahntransport. Nach der Rekonstruktion in den 60-er Jahren unter der Leitung des Architekten V.I. Maslennikov verliehen verputzte Fassade, Giebel und 6-Säulenportikus dem Gebäude eine neue Ansicht [3].

Das Gebäude ist wie ein Phönix aus der Asche neu erstanden und bekam das Antliz, das wir jetzt nach der Rekonstrution sehen können. Aber das Gebäude gehörte dem Exekutivkomitee und die Ausfertigung der Unterlagen hat viel Mühe und Zeit gekostet, bevor die Universität das Gebäude in Besitz bekam. Seit 1962 wird im ehemaligen Renditenhaus die erste technische Hochschule in Tomsk mit der Fachrichtung Radiotechnik und Elektronik untergebracht. Im Jahre 1997 wurde die Universität umbenannt und heißt jetzt die Tomsker Staatliche Universität für Steuerungssysteme und Radioelektronik [1]



Abb. 6. Das Gebäude TUSUR

QUELLENVERZEICHNIS

1. Podlipenskij V.V., Scharygin G.S. Wer ist wer in der Geschichte TUSUR / Verfasser V.V. Podlipenskij, G.S. Scharygin; edd. J.A. Schurygin. – Tomsk: Tomsker Staatliche Universität für Steuerungssysteme und Radioelektronik, 2009. – 216 S.

2. Schilovskij M.V. Tomsker Pogrom am 20.-22. Oktober 1905: Chronik, Kommentar, Interpretierung / M.V. Schilovskij / Monographie. Tomsk: Verlag der Tomsker Universität. 2010. – 150 S.

3. Geografischer Exkurs: Tomsker Pogrom [Elektronische Ressource]: Zugriffsmodus: http://gkaf.narod.ru/rh-book/l-kap6/k06-geo.html - 26.02.2014.

4. Einen Bürgermeister wählen. Wer regierte das alte Tomsk? [Elektronische Ressource]: Zugriffsmodus: http://obzor.westsib.ru/article/391756 - 28.02.2014.

5. „Korolev´s Theater“ (1884-1905) V.I. Suzdalskij [Elektronische Ressource]: Zugriffsmodus:

http://tafi.narod.ru/hist/suzdalskii/1884.htm - 01.03.2014.
6. Informationen aus Wikipedia, der freien Enzyklopädie [Elektronische Ressource]: Zugriffsmodus: http://ru.wikipedia.org/wiki/Korolev´s _Theater - 05.03.2014.

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА ДЛЯ МНОГОДЕТНОЙ СЕМЬИ»

Т.В. Полянская
Научный руководитель: старший преподаватель Я.Ю. Шкляр
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail:Polyanskaya27@mail.ru

RESIDENTIAL HOUSE FARMSTEADS FOR A LARGE FAMILY

T.V. Polyanskaya
Scientific Supervisor: Senior Lecturer Ya.Yu. Shklyar
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
E-mail:Polyanskaya27@mail.ru

The project objective was to design a manor house for a large family. The main purpose of the house: living large family of six humans (4 children). The house provides zoning division by zone night stay (living room, kitchen-dining room, a billiard room, a fireplace on the first floor) and a sleeping area, located on the second floor. Under the house is designed ground floor, which houses a lounge, games room, workshop, gym and boiler room. Stair pocket opens space of the first and second floors. In the ladder pocket arranged conservatory, which is illuminated by light a lantern placed on the roof. Geographical location of the projected facility: city of Tomsk, the historic district Swamp, which is located in the floodplain Ushayki. From the north and west of its borders are the slopes of Mount Resurrection. Manor house is designed in the neo-modern. The facades have smooth completion of roofs, brackets, windows of different sizes and shapes, decorated platbands. Smooth lines passing on all facades; give the impression of immersion in nature. House resolved in beige and brown colors. Foundation of the house is made of bored piles. Roof has two slope and is made of tiles.

Целью проекта являлось запроектировать усадебный дом для многодетной семьи. Основное назначение дома: проживание многодетной семьи из 6 человек (4 детей). В основу функциональной организации дома положен принцип наилучшей организации быта семьи. Было запроектировано внутреннее пространство с удобной взаимосвязью помещений, расположенных на двух этажах. Под домом запроектирован цокольный этаж, в котором размещены комната отдыха, игровая, мастерская, спортивный зал и котельная. В доме предусмотрено зонирование, деление на зону дневного пребывания (гостиная, кухня-столовая, кабинет-бильярдная, каминная на первом этаже) и спальную зону, размещающуюся на втором этаже. Каждая группа имеет удобную взаимосвязь с санитарными узлами. Запроектированы отдельные спальные комнаты для каждого члена семьи (одна спальня для двух однополых детей). Лестничный карман раскрывает пространство первого и второго этажей. В

лестничном кармане устроен зимний сад, который освещается с помощью светового фонаря, размещенного на крыше.

Географическое местоположение проектируемого объекта: город Томск, исторический район Болото, который находится в пойме реки Ушайки. С севера и запада его границами являются склоны Воскресенской горы. На сегодняшний день район «Болото» в Томске является единственным целостным районом с деревянной застройкой в центре города, сохранившим в первозданном виде черты деревянной архитектуры начала XIX века. Земельный участок располагается на пересечении улицы Свердлова и переулка Горшковского. Размеры участка 30 х 70 м. На приусадебном участке располагаются: проектируемое здание, гараж, хозяйственная постройка, парковочные места для гостей, детская игровая площадка, зона летнего отдыха. В состав проекта входят: генеральный план; план первого, второго и цокольного этажей; северный, южный, восточный и западный фасады; разрез; перспективные изображения и ситуационная схема. Фундамент дома выполнен из буронабивных свай. Крыша двускатная, выполнена из черепицы.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом для многодетной семьи», автор проекта студ. II курса, гр. № 512 Т.В. Полянская, руководитель Я.Ю. Шкляр

Усадебный дом запроектирован в стиле «Нео-модерн». Архитектуру «Нео-модерна» отличают плавные, текущие линии, растительные орнаменты. «Нео-модерн» стремится сочетать художественные и утилитарные функции создаваемых проектов, вовлечь в сферу прекрасного все сферы деятельности человека. Фасады дома имеют плавные завершения крыши, кронштейны, окна разных размеров и форм,

украшенные наличниками. Плавные линии, проходящие по всем фасадам, создают впечатление погруженности в природу. Дом решен в бежево-коричневых цветах. Линии фасадов подчеркнуты темными графическими плоскостями, что больше приближает его к стилю «Нео-модерн». Дом имеет один главный вход с колоннами и поддерживающими второй этаж кронштейнами.

ИННОВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К РЕАБИЛИТАЦИИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ИСТОРИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ РОССИЙСКИХ ГОРОДОВ (НА ПРИМЕРЕ ИСТОРИЧЕСКОГО ПОСЕЛЕНИЯ ТОМСК)

Л.С. Романова, О.Г. Литвинова
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: Lara235@yandex.ru, E-mail: litvinovaolga1982@gmail.com

AN INNOVATIVE APPROACH FOR REHABILITATION OF SPATIAL ORGANIZATION HISTORICAL CENTER OF RUSSIAN CITIES (FOR EXAMPLE HISTORIC SETTLEMENT TOMSK)

L Romanova, O Litvinova
Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, pl. Salenay, 2, 634003
E-mail: Lara235@yandex.ru, E-mail: litvinovaolga1982@gmail.com

In this, article authors raise an important problem of loss of architectural and artistic originality of the historical centers of Russian cities. This process is the growing trend in the short term and threatens the loss of our national identity. Development of theoretical foundations and methods of conservation, restoration, regeneration and reconstruction of architectural and construction heritage in developing cities - a fundamental scientific problem. Authors propose fundamentally new solutions to the problem, supported by the Russian Foundation for Basic Research. The article focuses on the conditions necessary for the realization of innovative proposals to the draft Principles of preservation of historical and cultural heritage in the historic center of modern cities in the implementation of destructive development (for example, Tomsk).

Планировочная структура и объёмно-пространственная композиция исторического центра старинного сибирского города Томска (с 2010 г. – исторического поселения федерального значения) сформировались к двадцатым годам XX века. В планировочной структуре Томска сочетаются элементы до регулярной и регулярной планировки. Объёмно-пространственная композиция построена на чётко выраженной иерархии природного (Воскресенская, Юрточная гора) и культурного ландшафта. Доминирование культовых сооружений, акценты общественных каменных зданий на фоне жилой деревянной застройки второй половины XIX - начала XX вв., локальные акценты деревянных объектов гармонично вписаны в живописный природный ландшафт Томска. Основным планировочным и объёмно-пространственным модулем деревянной застройки является усадьба, состоящая из 2-3 домов в 1-2 этажа и хозяйственных построек (служб в 1-2 этажа), расположенных в глубине квартала. Площадь кварталов колеблется от 1,5 до 2,5 га. На базе исследований, проведённых на кафедре реставрации и реконструкции архитектурного наследия (РиРАН) Томского государственного архитектурно-строительного университета (ТГАСУ), авторы выявили основные признаки застройки, характерные для сибирского региона, различных этапов

развития Томска и его исторически сложившихся районов (Воскресенская гора, Болото, Уржатка, Елань, Пески, Заозерье, Заисточье).



Рис. 1. Анализ пространственной организации исторического фрагмента г. Томска, по материалам: План Панорама города Томска первой четверти XX века, автор Ю.П. Нагорнов профессор кафедры инженерной графики ТГАСУ (1990-1998).



Рис. 2. Анализ пространственной организации исторического фрагмента г. Томска, по состоянию на 1979 г., по материалам: План Панорама города Томска первой четверти XX века, автор Ю.П. Нагорнов профессор кафедры инженерной графики ТГАСУ (1990-1998). экспертные заключения, выполненные на кафедре реставрация и реконструкция архитектурного наследия с 2004 по 2013 гг

Так же установлено, что преобладающий процент новой застройки в историческом центре Томска не соответствует историческим характеристикам. Более того, низкая степень градостроительного, функционального и художественного соответствия современных объектов статусу территории, типу исторической среды и отсутствие преемственности традиций при строительстве позволяет отнести их к группе *дисгармоничных зданий и сооружений*. Основной процент новой застройки сосредоточен на территории Центрального историко-культурного заповедного района и в групповых зонах охраны II, III (по проекту зон охраны памятников истории и культуры г. Томска 1982 г.), т.е. на самых ценных территориях, формирующих своеобразие исторического города, а значит – наиболее привлекательных

для туристов. На примере фрагмента центральной части Томска авторы иллюстрируют обозначенную выше ситуацию (рис. 1–4).



Рис. 3. Анализ пространственной организации исторического фрагмента г. Томска по состоянию на 2009 г., по материалам: План Панорама города Томска первой четверти XX века, автор Ю.П. Нагорнов профессор кафедры инженерной графики ТГАСУ (1990-1998); Аэрофотосъёмка г. Томска, фотограф В. Леонтьев, 2004 г.; экспертные заключения, выполненные на кафедре реставрация и реконструкция архитектурного наследия с 2004 по 2013 гг.



Рис. 4. Анализ пространственной организации исторического фрагмента г. Томска по состоянию на 2013 г., по материалам: План Панорама города Томска первой четверти XX века, автор Ю.П. Нагорнов профессор кафедры инженерной графики ТГАСУ (1990-1998); Аэрофотосъёмка г. Томска, фотограф В. Леонтьев, 2004 г.; экспертные заключения, выполненные на кафедре реставрация и реконструкция архитектурного наследия с 2004 по 2013 гг.

Новые объекты, внедряясь в сложившуюся среду, начинают играть доминирующую или главенствующую роль, не свойственную ранее расположенной здесь застройке - преобладает объёмно-

пространственный признак дисгармонии. За счёт изменившихся масштабных соотношений разрушается сложившаяся система композиционных связей застройки и природного ландшафта, искажаются панорамы, силуэт города и улиц, исчезают ценные видовые точки интерьерного восприятия города. Масштаб и темпы нового строительства объективно создают перспективу утраты индивидуального исторически сложившегося облика старинного сибирского города. Об этом красноречиво свидетельствуют результаты комплексных исследований, выполненных авторами. Ими впервые была научно обоснована реально осуществленная нивелировка архитектурно-художественного своеобразия Томска [1,3].

Подобная ситуация характерна для многих городов России, где в постсоветский период сформировались благоприятные условия для разрушения исторически сложившегося архитектурно-художественного облика городов за счёт внедрения в исторические центры *новой деструктивной застройки.* Это явление не такое безобидное, как может показаться на первый взгляд. В ряде публикаций авторы соотносили утрату архитектурно-художественного своеобразия российских городов с угрозой Национальной безопасности России [1,2,6,7].

В проекте РФФИ 08-06-13528 – офи_ц «Принципы сохранения историко-культурного наследия в историческом центре городов при внедрении современной деструктивной застройки (на примере Томска) 2008,2009 г.г. авторы предложили выход из сложившейся ситуации (руководитель – канд. архитектуры, доцент, заведующая кафедрой РиРАН ТГАСУ, советник РААСН Л.С. Романова, исполнитель – аспирант О.Г. Литвинова). Впервые ими были разработаны теоретические принципы *нейтрализации и трансформации деструктивного влияния современной застройки* на целостность восприятия архитектурно-исторической среды российских городов. При разработке теоретических принципов были учтены следующие факторы:

- Ключевая роль пространственной организации в формировании архитектурно-художественного своеобразия городских центров;
- Массовость и динамичность деградации пространственной структуры исторических центров российских городов;
- Особенности социально-экономического устройства современной России.

Прикладное использование предлагаемых теоретических принципов и моделей позволит восстановить целостность восприятия исторической среды города, нарушенную при внедрении современной деструктивной застройки. Подробные материалы исследования были представлены в научных отчётах по гранту (2009, 2010 гг.) и опубликованы [1,3-6]. Развитие теоретических основ и методов сохранения, реставрации, регенерации и воссоздания архитектурно-строительного наследия – фундаментальная научная проблема, на решение которой и был направлен данный проект.

По своей сути предложения авторов являются *инновационными,* позволяющими без сноса и реконструкции новых объектов, искажающих пространство исторических центров городов, *реабилитировать их индивидуальность*, которая так ценится в мире и является основополагающим условием для развития въездного туризма – значительного источника экономических ресурсов. Трансформацию новой деструктивной застройки в исторической среде городов авторы рассматривают как своевременный и действенный инструмент реабилитации архитектурно-художественного своеобразия, утрачиваемого историческими центрами российских городов.

Ниже приводятся теоретические принципы реабилитации пространственной организации исторических центров городов, разработанные для *частично нарушенной архитектурной среды*:

Принцип воссоздания целостности восприятия исторически сложившейся объёмно-пространственной композиции исторического центра города или его фрагмента при внедрении новых деструктивных объектов заключается в нейтрализации или трансформации негативных качеств новых объектов, повлиявших на её искажение. Реализация принципа позволит *восстановить восприятие* исторически сложившейся пространственной иерархии конкретной территории, оказавшей влияние на формирование её самобытности и своеобразия архитектурно-художественного облика.

Принцип сохранения физических габаритов деструктивных новых объектов в историческом центре города или его фрагмента заключается в сохранении основных физических параметров объектов при необходимой корректировке масштаба конкретного объекта за счёт средств нейтрализации или трансформации.

Принцип сохранения функционального назначения деструктивных новых объектов в историческом центре города или его фрагмента заключается в сохранении планировочной структуры объектов и существующей функции и предполагает сохранение комфортности пребывания в здании после проведённой нейтрализации или трансформации.

Принцип максимального сохранения архитектурной стилистики деструктивных новых объектов в историческом центре города или его фрагмента заключается в сохранении основных стилистических характеристик новых объектов при необходимой корректировке их негативных качеств за счёт средств нейтрализации или трансформации. Применение данного принципа относится только к объектам, имеющим архитектурно-художественную ценность.

Принцип сохранения экспозиционной ценности исторического центра города или фрагмента, архитектурно-художественное своеобразие которого, разрушено внедрением новой деструктивной застройки, заключается в реабилитации пространственной иерархии конкретной исторической территории и создании привлекательных архитектурно-художественных качеств новых объектов в результате их трансформации. Реализация данного принципа позволит использовать реабилитированные территории исторического центра с новой деструктивной застройкой для развития туризма, который может стать необходимым экономическим ресурсом для трансформации деструктивной застройки. Важным условием реализации предлагаемых теоретических принципов нейтрализации и трансформации новой деструктивной застройки является обязательное применение всех 5 принципов на конкретно рассматриваемых территориях исторических центров городов [4].

«*Нейтрализация»* деструктивных качеств здания театра заключается в облицовке театральной коробки вентилируемыми плитами. А «*трансформация» негативных качеств* здания драмтеатра в *позитивные* происходит за счет применения приёмов, которые позволяют преобразовать северный и боковые фасады театра, сформировав их облик более соответствующий храму искусства. К приёмам относится использование барельефов со сценами лучших спектаклей театра и скульптуры над входом в служебный блок театра; устройство галереи, в которой размещена информация об истории томского театра и пр.



Рис. 5. Предложения по нейтрализации и трансформации Южного фасада здания театра Драмы в г. Томске. Автор Фетисова Т.Б., руководители; Романова Л.С., Колокольцева Е.Н., Литвинова О.Г.: а) проектные предложения; б) состояние на 2010 г.

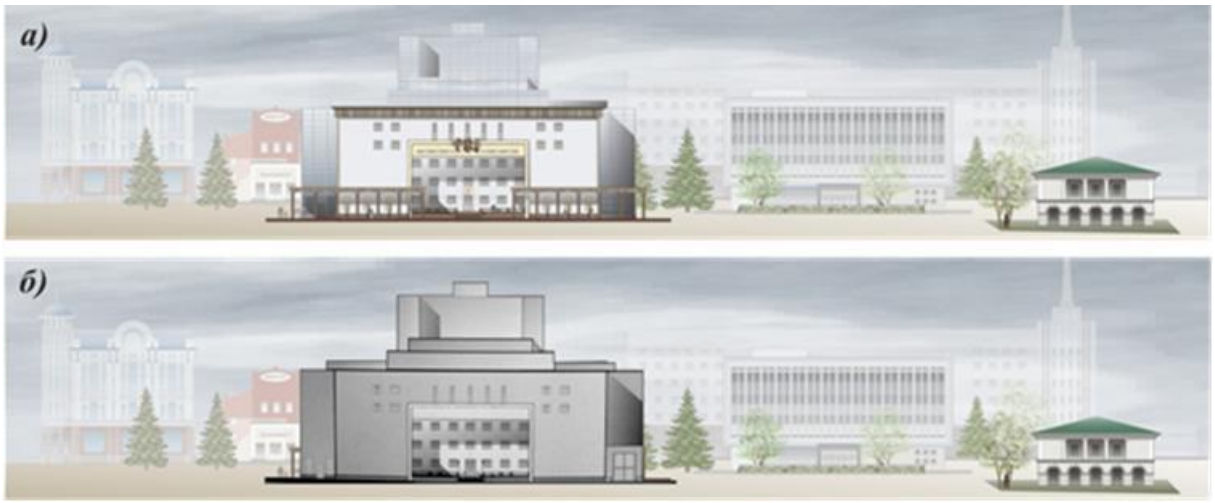


Рис. 6. Предложения по нейтрализации и трансформации Северного фасада здания театра Драмы в г. Томске. Автор Фетисова Т.Б., руководители; Романова Л.С., Колокольцева Е.Н., Литвинова О.Г.: а) проектные предложения; б) состояние на 2010 г.

Количественный рост новой деструктивной застройки в исторических центрах городов России и степень её разрушительного влияния на их своеобразие являются объективными факторами, обосновывающими применения предложенных теоретических принципов на практике. Реабилитация пространственной организации исторических центров – задача государственной важности, требующая оперативного решения.



Рис. 7. Предложения по нейтрализации и трансформации Восточного фасада здания театра Драмы в г. Томске. Автор Фетисова Т.Б., руководители; Романова Л.С., Колокольцева Е.Н., Литвинова О.Г.: а) проектные предложения; б) состояние на 2010 г.

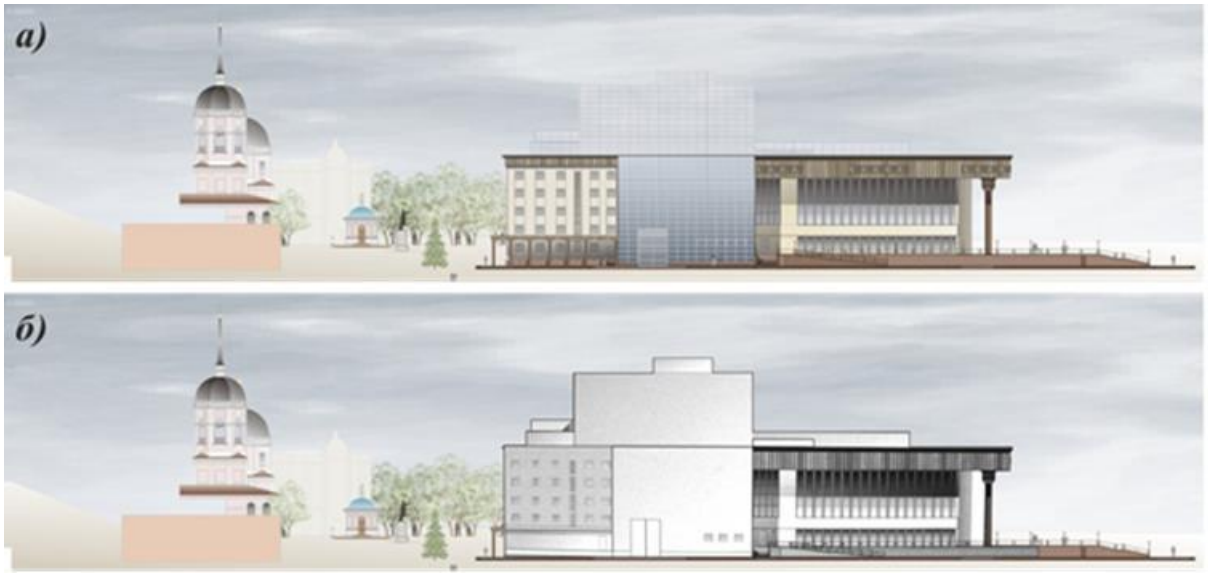


Рис. 8. Предложения по нейтрализации и трансформации Западного фасада здания театра Драмы в г. Томске. Автор Фетисова Т.Б., руководители; Романова Л.С., Колокольцева Е.Н., Литвинова О.Г.: а) проектные предложения; б) состояние на 2010 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романова Л.С., Литвинова О.Г. Современная застройка в исторических центрах городов. Исследования. Проблемы. Перспективы./ Романова Л.С., Литвинова О.Г.//Вестник ТГАСУ. – 2009. – № 2. – С.65–76.

2. Романова Л.С. К проблеме сохранения архитектурно-художественного своеобразия исторических центров городов. // Исследования и инновационные разработки РААСН: Сб. ст. к общ. Собр. РААСН: в. 2 т. Т. 1 / РААСН, Иван. гос. архит. строит. ун-т; под ред. А.П. Кудрявцева [и др.]. – М-Иваново, 2010. – С. 231–236.

3. Романова Л.С., Литвинова О.Г. О результатах фундаментального исследования по развитию теоретических основ сохранения архитектурно-строительного наследия / Вестник Томского

государственного архитектурно-строительного университета – Томск: изд-во ТГАСУ, 2010г. – № 2. – С. 55–71.

4. Романова Л.С.,Литвинова О.Г Принципы трансформации современной деструктивной застройки в историческом центре города (на примере города Томска) // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета №1. 2010. – С. 94–101.

5. Романова Л.С.,Литвинова О.Г Реабилитация пространства исторического центра города за счет трансформации деструктивной застройки // Материалы X Международного форума «Новые идеи нового века». Хабаровск:: Изд-во ТОГУ, 2010. – С. 138–142.

6. Л.С.Романова, О.Г.Литвинова Дисгармоничная застройка в историческом центре Томска // Архитектурное наследие на рубеже XX-XXI веков. Проблемы реставрации и охраны наследия. М: НИИТИАГ, 2010. – С. 118–125.

7. Романова Л.С. Исчезающее своеобразие (на примере исторического поселения Томска) Научный диалог. 2012. №4. История. Социология. Культурология. Этнография. - Екатеринбург: ООО издательский Дом «Ажур». – 2012. – С. 225–236.

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА ДЛЯ ОЛИМПИЙСКОГО ЧЕМПИОНА ПО ФЕХТОВАНИЮ»

Э.С. Спеджев
Научный руководитель: ст. преподаватель Я.Ю. Шкляр
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: kenway952@yandex.ru

THE RESIDENTIAL HOUSE FOR OLYMPIC CHAMPION FENCING

E. S. Spedzhev
Scientific Supervisor: J.Y. Shkliar
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
E-mail: kenway952@yandex.ru

This project is a cozy house with a lovely garden for the Olympic champion in fencing. Feature of this project - the presence of the gym and fencing track for training and good fit for future victories. The house is designed for one person to help after the grueling training and competition to rehabilitate an athlete in peace, comfort and peace.

Данный проект представляет уютный дом с чудесным садом для олимпийского чемпиона по фехтованию. Особенность данного проекта – наличие тренажерного зала и фехтовальной дорожки для тренировок и поддержания спортивной формы для будущих побед. Дом рассчитан на одного человека, который поможет после изнуряющих тренировок и соревнований реабилитироваться спортсмену в тишине, уюте, и покое. Этому способствует сад с беседкой и зимний сад, которые рассчитаны на человека, который ищет сближения к природе. Так же при данном загородном доме имеется сауна с бассейном – одно из лучших средств для расслабления и отдыха тела и духа.

Фасады имеют вид «разбитого кирпича». Лестница на второй и цокольный этаж находится в

отдельном блоке, который имеет изоляционную систему при пожароопасных ситуациях. Под гостиной, которая находится в отдельном от остального дома блоке имеет приподнятое положение относительно первого этажа, под которым находится техническое оборудование (насосная, тепловая, вент камера гаража). Так же дом предусмотрен для гостей и их встречи, которые смогут почувствовать себя как дома, и перенять доброту и тепло этого места.

Цель проекта - создать дом, где спортсмен смог бы оторваться от бурлящей рутины жизни, и найти свое уютное место, которого так зачастую не хватает большинству обывателям многих профессий, устающим от спешки современного мира.

Кроме эстетически-растительного оформления, в систему обеспечения дома включены современные технологии XXI века. Например: стеклопакеты с электрическим подогревом, стеклопакеты с автоматическим затемнением, мембранные процессы ультрафильтрации водоснабжения, конверторное отопление.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом для олимпийского чемпиона», автор проекта студ. III курса, гр. № 512 Э.С. Спеджев, руководитель: ст. преподаватель Я.Ю. Шкляр.

ПОСЕЛОК ГОРОДСКОГО ТИПА НА КОЛАРОВСКОМ ТРАКТЕ В ТОМСКОМ РАЙОНЕ (6350 ЖИТЕЛЕЙ)

К.Д. Терентьев, О.А. Карякина
Научный руководитель: канд. арх., доцент кафедры Г.В. Коблашова
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: kostyawonderg@gmail.com

URBAN VILLAGE ON THE KOLAROVO TRACT IN THE TOMSK REGION (6350 INHABITANTS)

K.D. Terentev, O.A. Karyakina
Scientific Supervisor: cand. arch., docent G.V. Koblashova
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
E-mail: kostyawonderg@gmail.com

Fourth course students from Faculty of Architectural Design this project. The main purpose of the project is the formation of a comfortable living environment for the offered territory, which is necessary to get some qualities that will define the modern look of the settlement.

The settlement would be located to the south of Tomsk, near the Anikino village on Kolarovo tract. The main purpose was to design an optimal allocation of the territory into functional areas. A basic idea was concluded in inscribing a regular plan, for individual inhabited building into chaotic picture of natural landscaping.

Основной целью проекта, выполняемого на 4 курсе подготовки архитекторов, стало формирование комфортной для проживания среды в пригороде на вновь осваиваемой территории. Ей необходимо было придать те качества, которые определяют сегодня современный облик поселения. Проектируемый поселок расположен в южном направлении от г.Томска, за пос. Аникино по Коларовскому тракту.

В соответствии с заданием на проектирование, выданным кафедрой «Архитектурное проектирование», здесь необходимо было расположить: индивидуальную жилую застройку, блокированные дома, дома средней этажности, а также детские дошкольные и учебно-воспитательные учреждения, элементы обслуживающей инфраструктуры.

В проекте индивидуальные дома занимают большую территорию поселка и выстроены в виде «регулярного плана», вписанного в природный ландшафт в соответствии с существующими рельефом и лесными массивами.

Дома блокированного типа привязаны к единой композиционной оси поселка, тем самым формируя его главную улицу. Согласно нормам проектирования в радиусах пешеходной доступности находятся детские сады и школы, расположенные в определенной системе в двух концах поселка, что обеспечивает равномерное распределение детей по данным видам учреждений. Рядом с ними расположены небольшие объекты повседневного обслуживания.

Ядром всей градостроительной композиции является «главный» общественный центр поселка. Прежде всего он включает в себя дома средней этажности и необходимые административные здания: администрация поселка, почтовое отделение, отделение банка, а так же ряд спортивно- развлекательных сооружений: общественный клуб, досуговый, торговый и спортивно- оздоровительный центры со спортплощадками различного типа.

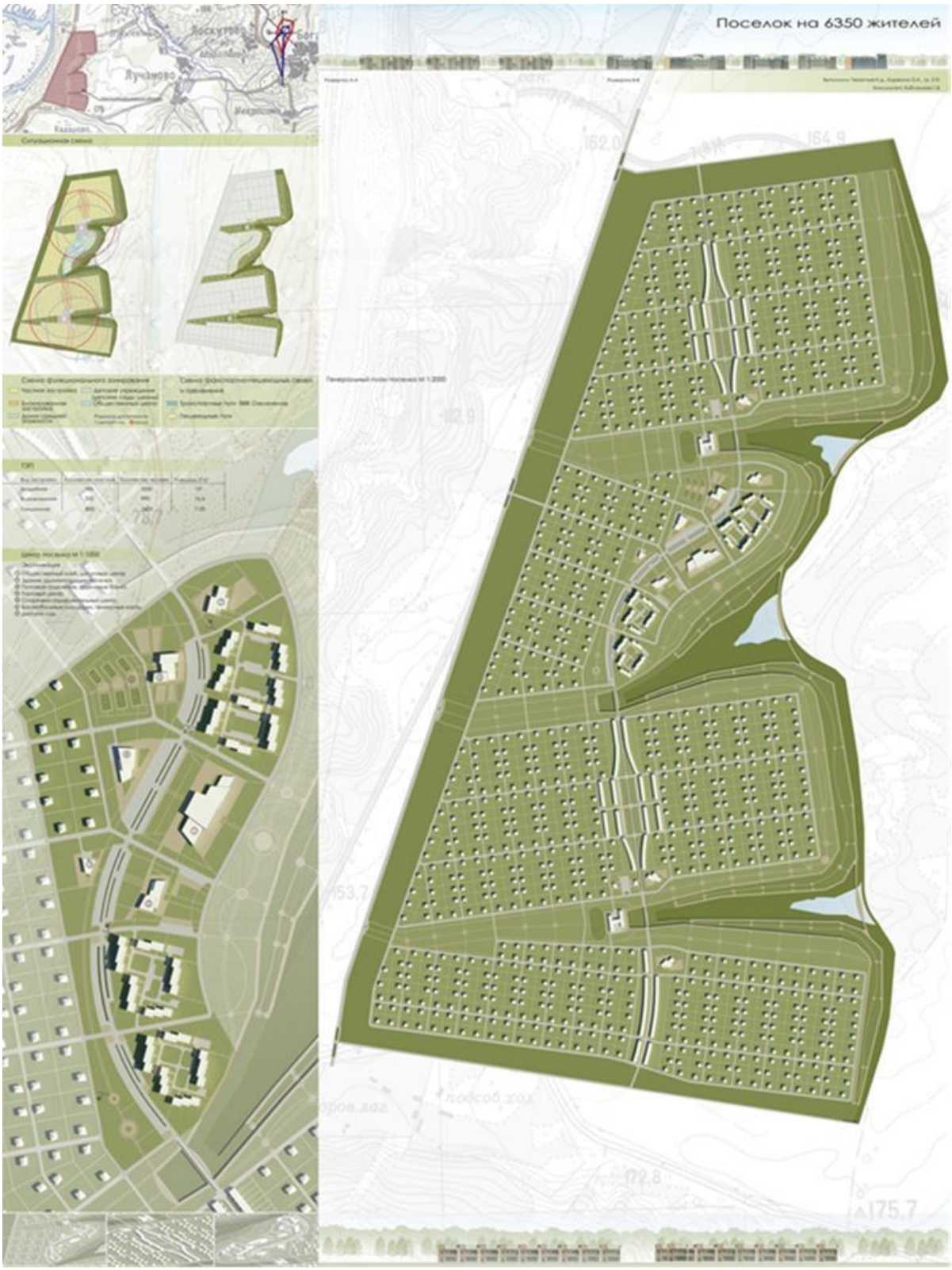


Рис. 1. Графическое изображение проекта «Поселок городского типа на Коларовском тракте в томском районе (6350 жителей)», авторы проекта К.Д. Терентьев, О.А. Карякина, руководитель канд. арх., доцент, Г.В. Коблашова

Немаловажную роль в общественной жизни поселения и в его архитектурном облике играет система парков и зон отдыха. Выполнен проектный рельеф парковой зоны, проложено большое количество прогулочных маршрутов вблизи лесных массивов, которые обеспечивают доступ в любую часть

поселения, ведут к Коларовскому тракту, где для удобного сообщения с Томском запроектированы остановочные пункты общественного транспорта.

Основной задачей проектирования являлось оптимальное распределение территории на заданные функциональные зоны с выявлением центров тяготения населения поселка и последующим их формированием. А основной идеей стало «вписывание регулярного плана» индивидуальной жилой застройки в «хаотичный рисунок» естественного озеленения и природного рельефа.

Технико-экономические показатели:
1. Количество жителей – 6350 чел.
2. Количество участков усадебного типа – 985 (общая площадь - 197 га).
3. Количество участков блокированной застройки - 330 (общая площадь – 16,6 га).
4. Дома секционного типа – 20 (общая площадь застройки – 7,35 га).

Состав проекта:
1. Ситуационная схема.
2. Схема функционального зонирования.
3. Схема транспортно- пешеходных связей.
4. Генеральный план М 1:2000.
5. Генеральный план центра М 1:1000.
5. Развертки.

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА ДЛЯ СПОРТСМЕНА»

Я.В. Шишкина
Научный руководитель: ст. преподаватель каф. ТИА, Я.Ю. Шкляр
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: yanisia2011@mail.ru

RESIDENTIAL HOUSE FOR ATHLETE FARMSTEADS

Y.V. Shishkina
Consultant: Senior Lecturer, Chair of TIA, Y.Yu. Shkliar
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str.2, 634003
E-mail: yanisia2011@mail.ru

The purpose of the project - the creation of a residential farmsteads . The task of the project is to create a comfortable space for the athlete, as well as to form a holistic perception of the object with the environment forest residential area due to the varying stylistic means and mother (Moseley slate sandstone and Russian) . Small plastered surfaces optically emphasize dark natural stone front wall and a slate roof. On the ground floor houses a kitchen, dining room , living room , bathrooms , gym, swimming pool . In the attic is a bedroom , living room , playroom , office, veranda. Underlying rectangular shape is softened with a triangular east bay . Multifunctional space lounge by the fact that you can move freely due to the small divide space into rooms. Height 2 floors, 7 m, 8.9 m of the whole house. Geographical location of the project (Rosssii , Tomsk district Academic town on the city of Tomsk in the south- west)

Цель проекта – создание жилого дома усадебного типа. Задача проекта- создать комфортное пространство для спортсмена, а также сформировать целостное восприятие объекта с окружающей средой лесного жилого массива за счет разнохарактерного стилистического средства и материла (мозельский шифер и русский песчаник). Небольшие оштукатуренные поверхности оптически подчеркивают темный природный камень передней стены и шиферной кровли. На первом этаже размещаются: кухня, столовая, гостиная, санузлы, тренажерный зал, бассейн.

В мансардном этаже располагаются спальни, гостиная, игровая, кабинет, веранда. Лежащая в основе прямоугольная форма смягчается с востока треугольным эркером. Многофункциональное помещение холла определяется тем, что можно свободно передвигаться за счет малого деления пространства на комнаты. Высота этажа 2, 7 м, всего дома 8,9 м.

Географическое местоположение проектируемого объекта: Россия, г. Томск, район Академгородок, относительно города Томска на юго-западе.

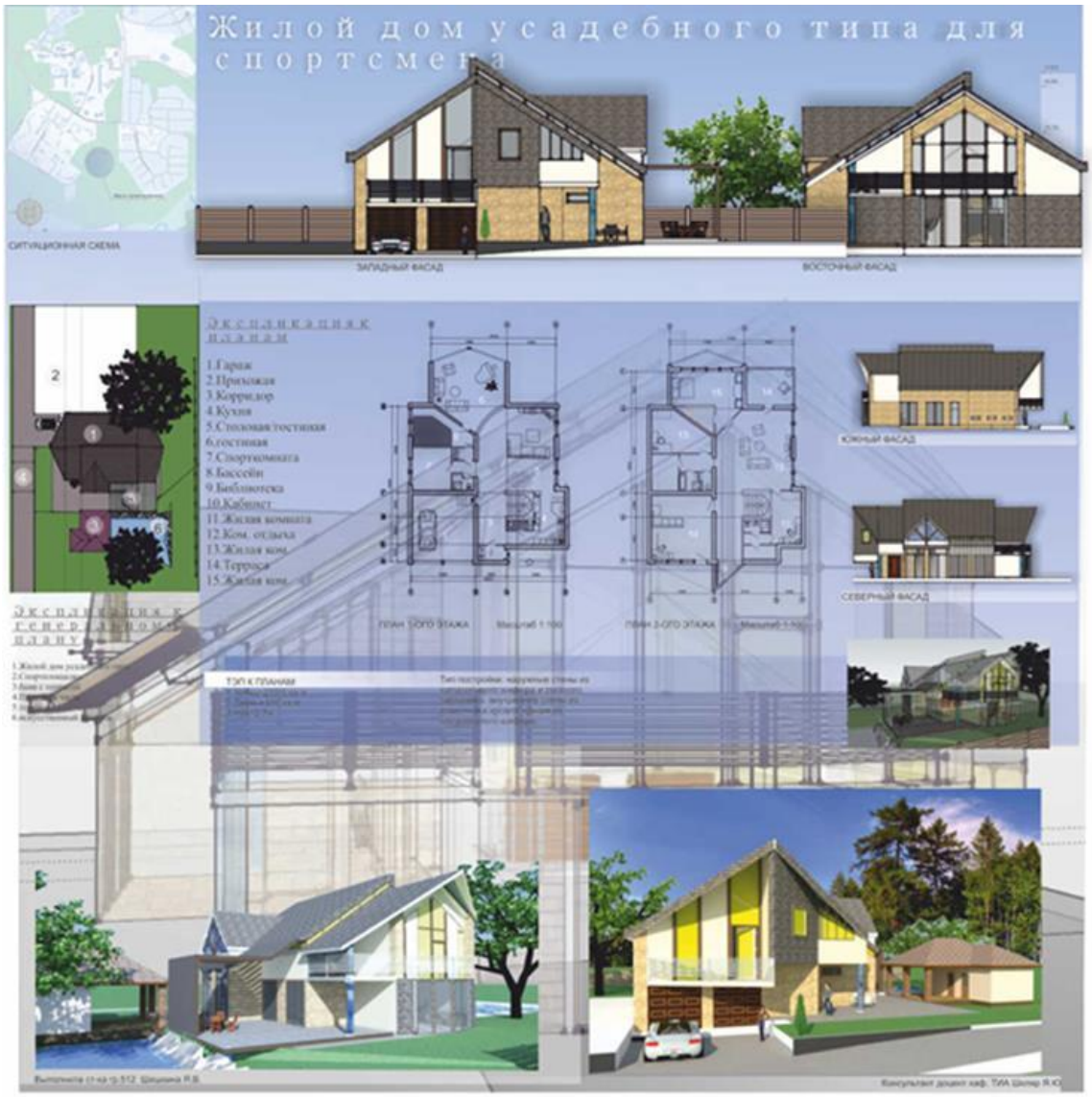


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом усадебного типа для спортсмена», автор проекта студ. II курса, гр. № 512 Я.В. Шишкина, руководитель Я.Ю. Шкляр

ПОСЁЛОК ГОРОДСКОГО ТИПА НА КОЛАРОВСКОМ ТРАКТЕ В ТОМСКОМ РАЙОНЕ (6000 ЖИТЕЛЕЙ)

К.В. Яворовский, А.Г. Андреева
Научный руководители: ассистент О.Н. Бычков, ассистент О.А. Глушенкова
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: arzhanikovaoa@rambler.ru

URBAN VILLAGE ON KOLAROVO TRACT TOMSK REGION (5200 INHABITANTS)

K.V. Jaworowski, A.G. Andreeva
Supervisor: assistant O.N. Bychkov, O.A. Glushenkova
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
E-mail: arzhanikovaoa@rambler.ru

Projected town located 10 km south of Tomsk city within Basandayskoy and Bogashevskogo tract. A few kilometers to the south are the holiday home: "Camp Kolarovo"and "Blue Rock." In this territory there are two settlement totaling 6,000 inhabitants, separated by an artificial pond and the adjacent, parklands. This territorial division into townships due to the peculiarities of the relief. The project is based on the idea of the village "Eco village."

В настоящее время в Томской области особое внимание уделяется развитию пригородных территорий. Любое поселение – это высокоорганизованная среда, призванная обеспечить все жизненные потребности человека. Полноценное функционирование этой среды зависит от пространственной организации поселения, расположения и взаимосвязи отдельных функциональных зон, развитой инфраструктуры, обеспечивающей комфортное проживание для человека. В основу проекта поселка заложена идея «экопоселения». «Экопоселение» — это направление определенного образа жизни, главным постулатом которого является приближение человека к естественным условиям проживания, в гармонии с природой. При проектировании были решены следующие задачи:

– Компактное размещение и взаимосвязь функциональных зон;
– Рациональное районирование территории в увязке с системой общественных центров, инженерно-транспортной инфраструктурой;
– Эффективное использование территории в зависимости от ее градостроительной ценности;
– Комплексный учет архитектурно-градостроительных традиций, природно-климатических, ландшафтных, национально-бытовых и других местных особенностей;
– Размещение жилой, общественной, парковой и хозяйственной зон, ориентируясь на санитарно-гигиенические нормы
– Включение существующего лесного массива в ландшафтно-рекреационную зону поселка.

Проектируемый населенный пункт располагается в 10 км южнее Томска, в границах улиц Басандайской и Богашёвского тракта. Южнее в нескольких километрах находятся дома отдыха: лагерь «Коларово» и «Синий Утёс». На данной территории располагаются два поселка общей численностью

6000 жителей, разделенных между собой искусственным водоемом и прилегающей к нему, парковой зоной. Такое территориальное деление на поселки обусловлено особенностями рельефа.

Поселок включает в себя развитую инфраструктуру, инженерное обеспечение, транспортную развязку. Формообразующей доминантой поселения является общественный центр, который формирует неповторимый силуэт и облик главной улицы поселка. Единая система улично-дорожной и пешеходной сети обеспечивает удобные транспортные связи со всеми функциональными зонами и магистральной дорогой.

Населенный пункт, по функциональному использованию территории, подразделяется на селитебную и ландшафтно-рекреационную зоны. Селитебная зона состоит из территорий жилой застройки и общественного центра (Таблица №1). Жилой фонд поселка представлен домами средней этажности, домами блокированного и усадебного типа.

Дома блокированного и усадебного типов предусмотрены с участками площадью 7 и 20 соток соответственно (Таблица №2).

Общественный центр формируют административные здания, клуб и дом детского творчества, школа на 550 человек и детские сады на 100 мест, медицинский пункт, а также торговый центр. Месторасположение общественных зданий соответствует радиусам доступности. Ландшафтно-рекреационная зона организована сетью пешеходных дорожек и островками для отдыха населения. А искусственный водоем является частью природного ландшафта и связующим звеном двух поселков.

Технико-экономические показатели

Габаритные показатели (S)	Ед (Га)
Площадь жилой застройки	216 га
Площадь общественной зоны	54 га
Площадь улиц и проездов	28,8 га
Площадь озеленения	61,2 га
Площадь общей территории	360 га

Перечень видов застройки

Вид застройки	Ед (кл. шт
Усадебные дома	1170
Блокированные дома	302
Дома средней этажности	528

Итак, при проектировании поселков были соблюдены все установленные правила, нормы и требования. Планировочное решение населенного пункта имеет компактное размещение и рациональное зонирование территории в увязке с системой общественных центров, инженерно-транспортной инфраструктурой. А также обеспечиваются комфортные и благоприятные условия для проживания и отдыха населения, направленные на сближение человека и природы



Рис. 1. Графическое изображение проекта, авторы проекта студ. V курса, К.В. *Яворовский, А.Г. Андреева, руководители: ассистент каф АП О.Н. Бычков, ассистент каф АП Глушенкова О.А.*

СЕКЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

- **синтез наноматериалов,**
- **физические, химические и биологические свойства наночастиц,**
- **методы диагностики и исследования наноматериалов,**
- **металлсодержащие, полимерные, углеродные и композитные наноматериалы,**
- **применение наноматериалов**

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕДИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА С ПОЛИМЕРНЫМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Е.В. Абдульменова, Е.Т. Ким
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eva5@tpu.ru

INTERPHASE REACTIONS ON THE BOARD COPPER – POLYMERIC GEL-ELECTROLYTE

E.V. Abdulmenova, E.T. Kim
Scientific Supervisor: Associate professor, PhD G.V. Lyamina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eva5@tpu.ru

The copper patinas samples were formed in the solutions various composition and researched by a cycling voltammetry. The patinas formed in the acid solution of copper nitrate and silver nitrate has the best corrosion stability.

Немалую часть среди объектов, требующих реставрации занимают изделия из меди и ее сплавов. Неверно выбранный способ очистки может привести к повреждению или разрушению изделия. Для того, чтобы правильно провести реставрационные работы необходимо, во-первых, тщательно изучить состав объекта, выявить наличие внутренних и внешних повреждений; во-вторых, не ошибиться с выбором способа очистки.

Зачастую для защиты от внешних воздействий и создания декоративной окраски объекты из меди покрывают слоем патины. Однако даже если использовать известные рецепты для патинирования, получить воспроизводимый фазовый состав на поверхности меди достаточно сложно.

Нашей научной группой предложено использовать гель электролиты для проведения реставрационных работ [1, 2].

Цель работы – на модельных объектах изучить возможность получения защитного покрытия с помощью гель-электролита на основе метакрилового сополимера, наполненного полиэтиленгликолем и ионогенными добавками

Таблица 1. Составы растворов для патинирования

Цвет	Состав, % масс
Тёмно-коричневый	$NiSO_4$ – 20; $KClO_3$ – 3;H_2O – 77
Тёмно-оливковый	$Cu(NO_3)_2$ – 20; $AgNO_3$ – 0,8; HNO_3 – 9; H_2O – 70,2;
Коричневый	$CuSO_4$ – 12; H_2O – 88
Коричневый	$Cu(CH_3COO)_2$ – 0,5; 10% NH_4OH – 1; H_2O – 98,5

Помимо гелей мы использовали химические растворы для патинирования, составы которых приведены в табл. 1. Видно, что в зависимости от состава раствора получаются патины различных цветов. При этом, худшая воспроизводимость цвета наблюдается для патин, сформированных в растворе сульфата никеля.

При контакте меди с полимерным гелем образуется покрытие изумрудно зеленого цвета. Видно по

оптическому изображению, что текструра покрытия сильно отличается от патин, сформированных в растворах. Недостатком покрытия является наличие макродефектов, которые образуются, вероятно, в местах менее плотного прилегания геля к поверхности. Эту проблемы мы надеемся устранить уменьшением толщины пленки гель-электролита.

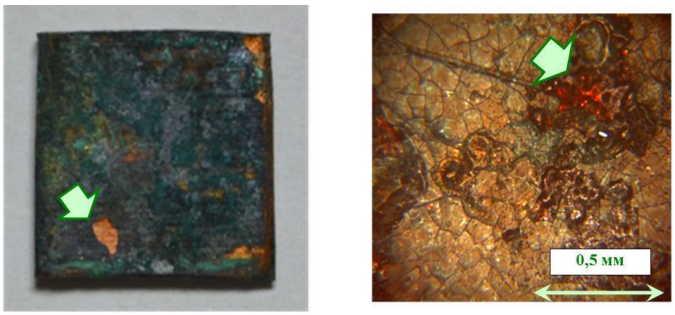


Рис. 1. Медь после контакта с гелем ММА – МАК – ПЭГ – CF_3COONH_4

Для количественной оценки защитных свойств покрытий нами были определены их потенциалы и токи коррозии (табл. 2).

По величине доверительного интервала видно, что патина, сформированная в растворе сульфата никеля, обладает худшей воспроизводимостью состава поверхности. Наименьшие значения тока коррозии имеют патины сформированные в уксуснокислой меди и в нитрате меди и серебра.

Таблица 2.Потенциалы и токи коррозии меди после патинирования

Патина	KCl		Выдержанная в KCl	
	$I_{корр}$, $А \cdot 10^{-9}$	$E_{корр}$, мВ	$I_{корр}$, $А \cdot 10^{-9}$	$E_{корр}$, мВ
$Cu(CH_3COO)_2$, NH_4OH, CH_3COOH	20±1,2	217±51	200±172	185±43
$NiSO_4$, $KClO_3$	170±86	118±102	140±72	128±15
$Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, HNO_3	21±6	284±30	130±49	221±142
Гель ММА – МАК – ПЭГ	23±1,9	208±71		

После выдержки в агрессивной среде видно, что ток коррозии для патины, сформированной в растворе уксуснокислой меди, имеет большие значения, что говорит о ее неустойчивости. Для патины, сформированной в растворе нитрата меди и серебра, также видно закономерное увеличение значений тока коррозии, однако оно является наименьшим в исследуемом ряду патин. Высокую устойчивость рассматриваемой патины, так же подтверждает наибольшее значение потенциалов коррозии.

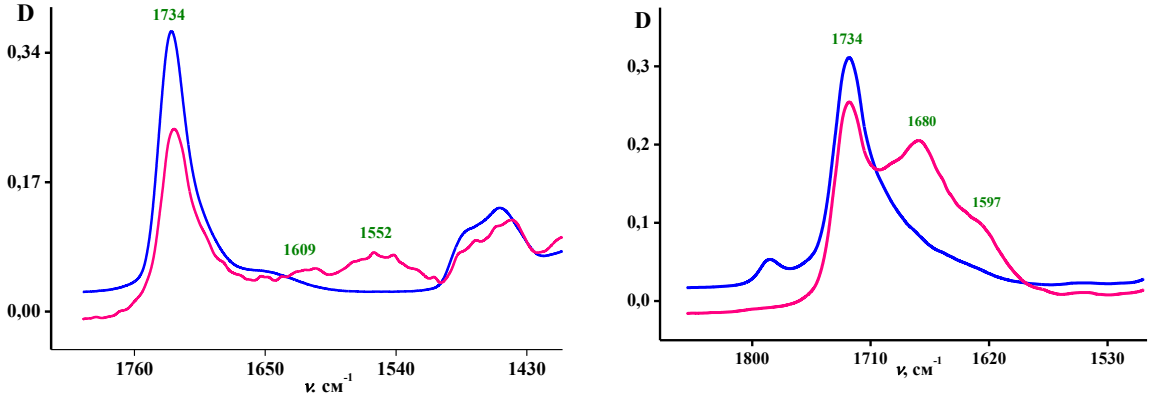
Защитные свойства патины, сформированной при контакте с полимерным гель-электролитом, сравнимы по значению тока и потенциала коррозии с патиной, сформированной в нитрате меди и серебра.

Превращения, которые происходят с гелем при контакте с медью были оценены нами с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2). Наиболее информативной в ИК-спектре является полоса валентных колебаний карбонильной группы, которая есть и у сополимера – 1734 $см^{-1}$, и у ионогенных добавок. Например трифторуксусная кислота имеет в спектре такую полосу при 1780 $см^{-1}$. При контакте с медью эти полосы смещаются, что говорит об образовании комплексов меди с участием 2-х и четырех функциональных групп полимера. При наличии в матрице трифторуксусной кислоты связывание ионов меди происходит преимущественно с ней.

Для оценки фазового состава получаемых патин нами был проведен РФА анализ образцов. Патина, сформированная в растворе сульфата никеля, содержит следующие фазы: медь и оксид меди (I) (тенорит), в нитрате меди и серебра – медь, руаит и серебро, а патина, полученная в уксуснокислой меди – медь и

окись меди (куприт). Для покрытия, сформированного при контакте с гель электролитом, фазовый состав представлен аквагидроксо карбонатом меди и оксидом меди (куприт). Эти соединения считаются в практике реставрации лучшими, т.е. обеспечивающими надежную защиту металлу

Использование геля в реставрационной практике позволяет проводить очистку и патинирование на



ММА-МАК-ПЭГ *ММА-МАК-ПЭГ-CF_3COOH*

Рис. 2. ИК – спектры гелей до (синяя кривая) и после (красная кривая) контакта с медью

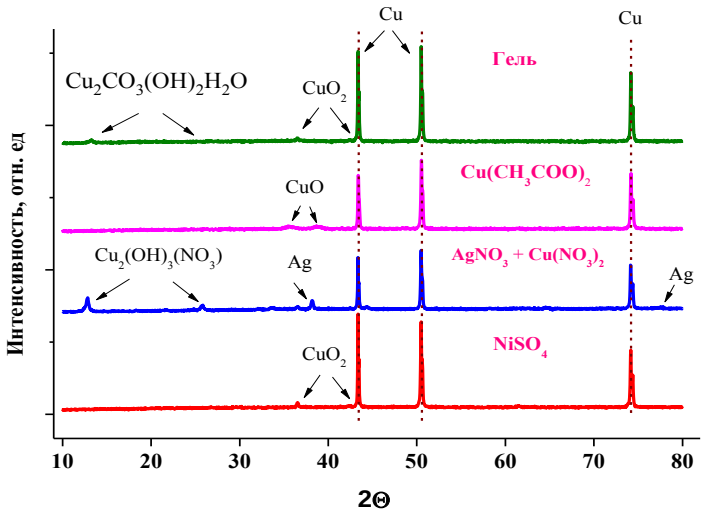


Рис. 3. РФА меди после патинирования

отдельных участках, контролировать процесс, так как реакции на границе раздела достаточно медленные по с сравнению с растворами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. В. Камчатная, Г.В. Лямина, А.Ф. Тайыбов, Г.М. Мокроусов. Применение полимерных гелей для очистки поверхности стали от продуктов коррозии // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9/2. – С. 64–68

2. Лямина Г.В., Камчатная О.В., Акимова О.Л., Фирхова Е.Б., Вайтулевич Е.А., Мокроусов Г. М. Полимерный гель-электролит, как среда для очистки, восстановления и травления поверхностей металлов. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24. – № 2. – С.51–57.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ-СЕРЕБРО

А.В. Абакшонок, А.Н. Еремин, В.Е. Агабеков
Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Е. Агабеков
Институт химии новых материалов НАН Беларуси
Беларусь, г. Минск, ул. Ф.Скорины 36, 220141
E-mail: nura2007@tut.by

SYNTHESIS OF THE HYDROXYAPATITE-SILVER NANOCOMPOSITES

A.V. Abakshonok, A.N. Eryomin, V.E. Agabekov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.E. Agabekov
Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus,
Belarus, Minsk, F. Skarina Sreet, 36, 220141
E-mail: nura2007@tut.by

In the work the methods for ultrasonic synthesis of a nanocomposite comprising hydroxyapatite (HA) and silver - (GA)Ag were developed; the methods differ from each other by reducing agent $AgNO_3$ where hydrazine hydrochloride, glucose and glycerol acted as this reducing agent.

Гидроксиапатит (ГА) отличается наибольшей устойчивостью и наименьшей растворимостью среди ортофосфатов кальция, биоактивностью и биосовместимостью. При создании функциональных материалов наноразмерный ГА может быть основой для размещения на его поверхности наночастиц (НЧ) металлов и полупроводников. Формирование таких наноносителей эффективно в условиях ультразвукового (УЗ) воздействия [1], которое обеспечивает интенсивное перемешивание реакционной среды, образование адсорбционных центров на поверхности сорбента, а также равномерное распределение образуемых НЧ на поверхности носителя. Цель исследования заключалась в разработке способов синтеза нанокомпозита (ГА)Ag со структурой (ядро)оболочка в условиях УЗ воздействия.

В работе использовали наноразмерный ГА овальной формы с длиной частиц <75 нм и удельным объемом (29,7-33,5 мл/г), синтезированный по методике, описанной в [1]. Композит (ГА)Ag получали, восстанавливая $AgNO_3$ гидразином солянокислым, глюкозой и глицерином. В случае гидразина последовательно смешивали аликвоты дистиллированной воды, гидразина солянокислого (67,5 мМ), аммиака (1,5 М), ГА (0,5 мг/мл). Суспензию обрабатывали УЗ 1 мин, а затем добавляли в нее $AgNO_3$ в концентрации 3,5 мМ и воздействовали УЗ (ванна Elmasonic S 30 H, Германия) с частотой 37 кГц в течение 2 ч. Температура реакционной среды изменялась от 20 до 54 °С.

Следует отметить, что в отсутствие ГА формирование НЧ Ag в среде, содержащей 67,5 мМ гидразина, 1,5 М аммиака и 3,5 mM $AgNO_3$, практически не происходит, то есть ГА не только связывает образуемые НЧ Ag, но и ускоряет их синтез. Аналогичные результаты получены при использовании 5,0 мМ глюкозы, как восстановителя $AgNO_3$.

Для предотвращения образования AgCl в реакционную среду добавляли $NH_3 \cdot H_2O$ (≥1,0 М). В присутствии $NH_3 \cdot H_2O$ образуется комплексное соединение - $[Ag(NH_3)_2]Cl$, которое эффективно восстанавливается до серебра. Максимальный выход композита (ГА)Ag наблюдался, когда концентрация гидразина в реакционной среде была не менее 60 мМ (табл. 1). В отсутствие $NH_3 \cdot H_2O$ образующийся

AgCl в условиях УЗ воздействия связывается с ГА при минимальном (5 мМ) содержании гидразина ($Cl_2H_6N_2$). Увеличение концентрации $Cl_2H_6N_2$ сопровождается необратимой агрегацией частиц.

Таблица 1. Спектральные характеристики композита (ГА)Ag, полученного в среде с разными восстановителями $AgNO_3$

Восстановитель	$\lambda_{макс}$, нм	$D_{макс}$	Размер, нм [2]	Цвет композита
Гидразин	420-422	3,62-3,86	35-40	Горчично-желтый
Глюкоза	402-403	8,76-8,69	≤5	Ярко-оранжевый
Глицерин	398-400	8,78-8,88	≤5	Коричнево-оранжевый

В случае глюкозы (5,0 мМ) и глицерина (15% об.), как восстановителей $AgNO_3$ (1,0 мМ), синтез композита (ГА)Ag проводили в водном растворе 10 мМ $NaHCO_3$. Интенсивность поглощения композита (ГА)Ag, полученного в этих условиях, в 3-4 раза выше, чем при восстановлении $AgNO_3$ гидразином (табл. 1). Размер НЧ Ag, связанных с ГА, зависит от использованного восстановителя. При его оценке по спектральным данным (табл. 1) и калибровочной зависимости, приведенной в [2], получено, что в реакционном растворе с гидразином присутствуют большие НЧ Ag (35-40 нм), чем в системах с глюкозой и глицерином (≤5 нм). Однако данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ; «JIM/100SX», Япония) не подтверждают это. Из них (рис.) следует, что поверхность композита (ГА)Ag, полученного в системе с гидразином, в большей степени рассеивает электроны, чем в случае частиц, сформированных в присутствии глюкозы и глицерина. По-видимому, гидразин эффективно модифицирует поверхность ГА, облегчая связывание с ней ионов Ag^+. Поэтому в среде с $Cl_2H_6N_2$ восстановление Ag^+ происходит по всей поверхности наносорбента. В то же время глюкоза и глицерин не обеспечивают такие условия для адсорбции Ag^+ на ГА. Однако в этом случае возможна замена внешних катионов Ca^{2+} сорбента на Ag^+ [3]. Кроме того, в условиях УЗ кавитации кластеры серебра, оказавшиеся вблизи поверхности ГА, могут внедрятся в неё, а затем постепенно увеличиваться в размере, связывая Ag^0 и его кластеры из реакционного объема. По-видимому, в этом процессе участвует пероксид водорода, как продукт сонохимического разложения воды [4], который способен растворять кластеры серебра в объеме и на поверхности ГА. В результате на рисоподобном зерне ГА формируется отдельная НЧ Ag, которая прочно связана с сорбентом (рис., изображения В и Г).

Следует отметить, что гидразин (67,5 мМ) в отсутствие аммиака эффективно стабилизирует коллоидный раствор ГА (0,5 мг/мл). По-видимому, ионы Cl^- вытесняют поверхностные анионы PO_4^{3-} [3], которые и образуют вокруг ГА, функционализированного $Cl_2H_6N_2$, стабилизирующий диффузный слой. В том случае, если в среде присутствует $NH_3 \cdot H_2O$, то гидразин не стабилизирует ГА. Также он не обеспечивает коллоидную стабильность композита ГА(Ag), что косвенно подтверждает связывание серебра с ГА. В этой связи сравнена эффективность ряда стабилизирующих добавок в дисперсию очищенного композита (ГА)Ag (табл. 2). Наибольшую стабилизирующую эффективность проявляет цитрат натрия, в присутствии которого отмечен самый низкий дзета-потенциал (Zetasizer Nano, «Malvern Instruments», Великобритания), а также гидродинамический размер композита (ГА)Ag. Существенное отличие величин дзета-потенциала и гидродинамического размера «гидразинового» и «глюкозного» композитов (ГА)Ag, стабилизированных $Na_3C_6H_5O_7$, указывает на то, что при 4 кратной промывке композита водой гидразин остается связанным с ГА.

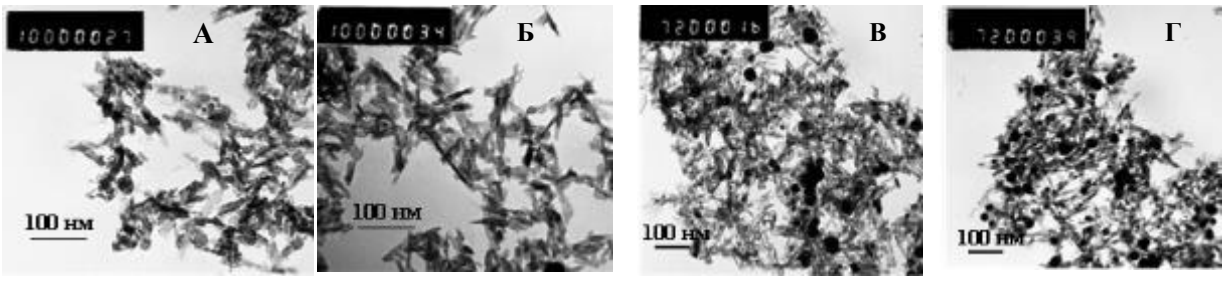


Рис. ПЭМ изображения композита ГА(Ag), полученного в среде с гидразином (А, Б) и глюкозой (В, Г), стабилизирующая добавка 3 мМ цитрат натрия (Б, Г)

Таблица 2. Дзета-потенциал и гидродинамический размер частиц композита (ГА)Ag, синтезированного в среде с разными восстановителями $AgNO_3$

Восстановитель	Стабилизирующая добавка	Дзета-потенциал, мВ	Размер, нм	PdI
67,5 мМ гидразин	20% об. глицерин	3,22	2753	0,082
67,5 мМ гидразин	3 мМ $Na_3C_6H_5O_7$	-23,3	277	0,479
67,5 мМ гидразин	3 мМ $Na_3C_6H_5O_7$ + 20% об. глицерин	-17,2	396	0,369
5 мМ глюкоза	20% об. глицерин	3,38	2604	0,143
5 мМ глюкоза	3 мМ $Na_3C_6H_5O_7$	-33,5	148	0,177
5 мМ глюкоза	3 мМ $Na_3C_6H_5O_7$ + 20% об. глицерин	-21,5	166	0,201

Таким образом, в присутствии глюкозы и глицерина на зернах ГА формируются отдельные сферические НЧ Ag, и получаемый композит отличается ярко выраженной полосой поверхностного плазмонного резонанса. Кроме НЧ Ag, гидразин способствует образованию кластеров серебра на всей поверхности ГА. В присутствии ГА значительно ускоряется образование композита (ГА)Ag. Наибольшая коллоидная стабильность композита (ГА)Ag, сформированного в среде с глюкозой, наблюдается в присутствии цитрата натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин А.Н., Абакшонок А.В., Агабеков В.Е., Макаренко М.В. Синтез композитов на основе гидроксиапатита, наночастиц золота и серебра при ультразвуковом воздействии // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 3. – С. 60–68.

2. Oldenburg S.J. Silver Nanoparticles: Properties and Applications [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html.

3. Boanini E., Gazzano M., Bigi A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature // Acta Biomaterialia. – 2010. – V. 6. – № 6. – P. 1882–1894.

4. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Сонохимический синтез неорганических материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 2. – С. 147-168.

РАСТВОРЕНИЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Д.Б. Абжанова[1], А.Ю. Годымчук[1,2]
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]НИТУ «МИСиС», Россия, г.Москва, Ленинский пр., 4, 119049
E-mail: adb_a@mail.ru

DISSOLUTION OF NANO- AND ULTRAFINE NICKEL POWDER IN PHYSIOLOGICAL SOLUTIONS

D.B. Abzhanova[1], A.Yu. Godymchuk[1,2]
Scientific Supervisor: Ph.D. A.Yu. Godymchuk
[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]National University of Science and Technology “MISIS”, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4, 119049
E-mail: adb_a@mail.ru

The work is dedicated to studying the solubility of nano- and ultradispersed powders of nickel in synthetic physiological fluids. By the example of electroexplosive Ni powders with different size it was shown that dissolution degree of nickel particles increases from 2,1 – 60 wt.% (275 nm) to 62,2 – 84 wt.% (100 nm) in distilled water and synthetic saliva, respectievely. It was experimentally demonstrated that the reactivity of investigated nickel particles increases in the physiological solutions: "Water - synthetic saliva - lung fluid."It is shown that nano- and ultradispersed particles dissolve completely within a day in suspensions with a concentration of 50 mg/l.

Введение Никелевые порошки используются в медицине, каталитической промышленности, в производстве батарей и др. С разработкой методов получения наноразмерных частиц, спектр применения никеля значительно расширился. Наночастицы NiO перспективны для создания антиоксидантов [1] и противомикробных составов [2], а нанонikелевые катализаторы используются для уменьшения вязкости нефти [3]. Поэтому спрос и объемы производства никелевых порошков постоянно растут.

С другой стороны, в литературе накапливаются данные о генотоксичности и канцерогенности никельсодержащих материалов [4, 5], а Международное агентство по изучению рака классифицировала никелевые соединения как канцерогенные (1 группа), а металлический никель как вероятно канцерогенные (группа 2B) вещества для человека [4]. Накопление никелевых соединений в живых организмах может приводить к возникновению таких заболеваний, как фиброз и рак легких [6]. Поэтому все никель-содержащие товары рассматриваются как высокотоксичные соединения для окружающей среды и человека.

В процессе производства наночастицы никеля могут выделяться в воздух рабочей зоны и благодаря своему размеру могут проникать в организм преимущественно респираторным путем. Однако, в настоящее время отсутствуют данные об изменении реакционной способности порошков никеля су

уменьшением их размеров при их взаимодействии с физиологическими жидкостями. В результате, становится невозможной оценка степени накопления никелевых продуктов в респираторном тракте, а, следовательно, оценка рисков для персонала, задействованного в производстве никелевых порошков. Поэтому в настоящей работе оценивали влияние размера порошка никеля на параметры их растворения в разных физиологических растворах.

Экспериментальная часть Объектами исследования были выбраны электровзрывные нанопорошки (НП Ni) и ультрадисперсные порошки никеля (УДП Ni), полученные методом спрей пиролиза. Согласно данным метода БЭТ средний размер частиц нанопорошка Ni и УДП Ni составлял 100 и 275 нм, соответственно.

Для приготовления суспензий были выбраны растворы, моделирующие биологические жидкости при потенциальном попадании частиц с дыханием и со слюной [7]:

1. Искусственная легочная жидкость ALF ($MgCl_2$, NaCl, Na_2HPO_4, Na_2SO_4, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, NaOH, $C_6H_8O_7$, $C_2H_5NO_2$, $(NaC_2H_2O_3)_2 \cdot 2H_2O$, $NaC_3H_5O_3$, $NaC_3H_3O_3$), pH=4,5;

2. Синтетическая слюна SS (NaCl, KH_2PO_4, Na_2HPO_4), pH=6,8;

3. Дистиллированная вода DW, pH=5,3.

Суспензии нанопорошков готовили на основе готовых физиологических растворов с концентрацией нанопорошка 50 мг/л в стеклянных емкостях. Емкости с суспензиями выдерживали в течение 28 часов при 37 ± 0,5 °C при периодичном перемешивании на магнитной мешалке.

Для анализа дисперсионной среды аликвоту суспензии помещали в пробирки, снабженные целлюлозной мембраной, марки Amicon Ultra-4 (Millipore, США) и разделяли центрифугированием со скоростью 4400 об/мин в течение 40 минут (центрифуга Centrifuge 5702, Eppendorfe, Германия). Концентрацию ионов Ni^{2+} в растворе определяли фотоколориметрическим методом через перевод никелевых соединений в окрашенный комплекс диметилглиоксимата никеля. Калибровочный график строили в интервале концентрации Ni^{2+} 0…50 мг/л. Полученное значение концентрации использовали для расчета степени и скорости растворения по формулам [8].

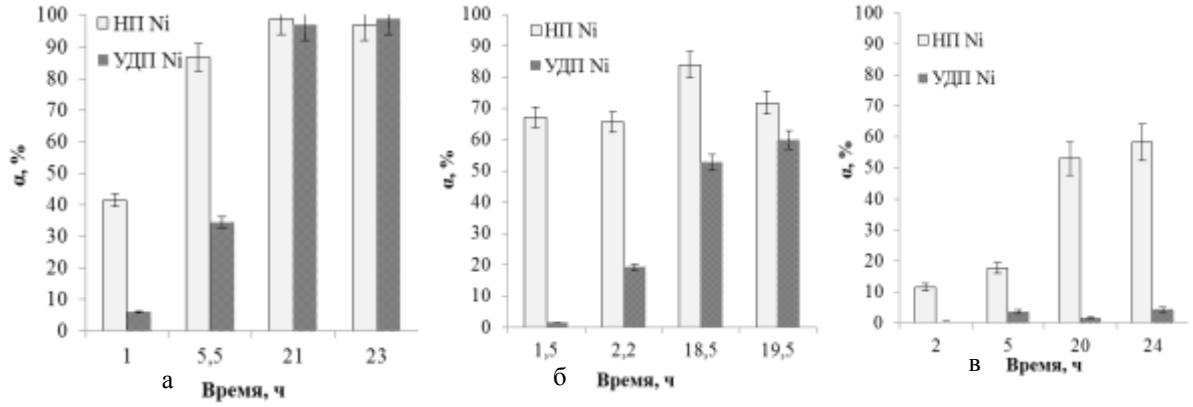


Рисунок 1. Изменение степени растворения (α, мас.%) нано- и ультрадисперсного порошка никеля в растворах ALF (а), SS (б) и DW (в)

Результаты В предыдущих исследованиях уже было определено, что растворимость нанопорошка никеля зависит от состава физиологического раствора, а, следовательно, зависит от пути проникновения в организм [9]. На рис.1а-1в показано изменение рассчитанной степени растворения (α, мас.%) исследуемых порошков в выбранных физиологических растворах. Экспериментально показано, что в

водной суспензии частицы УДП Ni практически не растворяются (α не превышает 2,1 мас.%), но при уменьшении размеров частиц до 100 нм α увеличивается до 62,2 мас.%. В суспензии синтетической слюны α УДП Ni не превышала 60 мас.%, в то время как для НП Ni α составляла 84 мас.%. В растворе искусственной легочной жидкости оба порошка растворяются менее чем за сутки.

Экспериментальные результаты позволили увидеть, что степень растворения никелевых частиц в физиологических растворах зависит не только от размера, но и от состава растворителя: степень растворения увеличивается в ряду жидкостей «DW-SS-ALF». Полученная зависимость может быть использована для прогнозирования степени растворения и степени аккумуляции никелевых соединений в организме в зависимости от способа проникновения наночастиц. Очевидно, что степень аккумуляции соединений никеля выше при попадании в организм с дыханием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saikia J.P., Paul S., Konwar B.K., Samdarshi S.K. Nickel oxide nanoparticles: A novel antioxidant // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2010. – 78 – P.146–148.

2. Hrenovic J., Milenkovic J., Daneu N., Kepcija R.M., Rajic N. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles supported onto natural clinoptilolite // Chemosphere. – 2012. – 88 – P.1103−1107.

3. Li W., Zhu J., Qi J. Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis // Journal of Fuel Chemistry and Technology – 2007. – 35(2) – P.176−180.

4. Magaye R., Zhao J. Recent progress in studies of metallic nickel and nickel-based nanoparticles' genotoxicity and carcinogenicity // Environmental toxicology and pharmacology. – 2012. – 34 – P.644-650.

5. Oller, A.R. Respiratory carcinogenicity assessment of soluble nickel compounds // Environmental Health Perspectives. – 2002. – 110 (5) – P.444–841.

6. Zhao J., Shi X., Castranova V., Ding M. Occupational toxicology of nickel and nickel compounds // Environmental pathology toxicology oncology. – 2009. – 28 – P.177–208.

7. Marques M.R.C., Loebenberg R., Almukainz M. Simulated Biological Fluids with Possible Application in Dissolution Testing // Dissolution Technologies – 2011 – P. 15−28.

8. Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Горбатенко Д.В. Растворение нанопорошков меди в неорганических биологических средах // Журнал общей химии. – 2010. – Т.80(5). – С.711−718.

9. Abzhanova D., Godymchuk A., Gusev A., Kuznetsov D. Solubility of nickel nanoparticles in simulated body fluids // Adanced Materials Research. – 2014. – V.880 – P. 248−252.

ОСОБЕННОСТИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

С.А. Аккузин, И.Ю. Литовченко, А.Н. Тюменцев
Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент И.Ю. Литовченко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail:

THE FEATURES OF THE SUBMICROCRYSTALLINE STRUCTURAL STATES OF METASTABLE AUSTENITIC STEEL

S.A. Akkuzin, I.Yu. Litovchenko, A.N. Tyumentsev
Scientific Supervisor: PhD. I.Yu. Litovchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail:

The features of the microstructure of the metastable austenitic steel Fe-18Cr-8Ni-Ti, formed as a result of direct (γ → α′) martensitic transformations during low-temperature deformation and subsequent inverse (α′ → γ) transformations during "warm"deformation have been investigated. After this treatment submicrocrystalline structural states of steel are formed. The volume content of austenite is ~ 86–95 %. In the austenite a lamella structure similar α′ - martensite with low-angle and high-angle misorientations are observed.

В настоящее время для получения субмикрокристаллических (СМК) состояний в металлических материалах используются такие методы интенсивной пластической деформации как: равноканальное угловое прессование, кручение под давление и прокатка до больших степеней деформации [1]. В сталях и сплавах испытывающих мартенситные превращения при нагреве и охлаждении возможно использование этих превращений для формирования СМК структурных состояний [2].

В настоящей работе представлены результаты исследований особенностей СМК и НК структурных состояний в метастабильной аустенитной стали Fe-18Cr-8Ni-Ti (Fe-18.02%Cr-9.77%Ni-1.4%Mn-0.59%Ti), сформированных в результате прямых ($\gamma \rightarrow \alpha'$) мартенситных превращений в процессе низкотемпературной деформации и последующих обратных ($\alpha' \rightarrow \gamma$) превращений в процессе «теплой» деформации. Исходное состояние получено закалкой (T = 1100 °C, 1 час) из аустенитного состояния. При этом в стали формируется ~ 100 % аустенита. Низкотемпературную деформацию стали осуществляли прокаткой ($\varepsilon \approx 10\%$) вблизи температуры кипения жидкого азота. Последующая «теплая» деформация ($\varepsilon \approx 30\%$) проводилась при температурах T = 600 °C и T = 700 °C.

Дефектную структуру аустенитной стали изучали методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Philips CM-12 (120кВ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Изменение содержания магнитной α'- фазы определяли методом измерения удельной намагниченности в зависимости от напряженности магнитного поля на установке «Магнитометр Н-04».

По данным РСА и магнитных измерений после низкотемпературной прокатки объемное содержание

α'– мартенсита составляет ~ 70-75%, а ε– мартенсита ~ 5%. При этом дефектная структура стали представлена тонкими микродвойниками аустенита, пакетами α'– мартенсита и отдельными пластинами ε– мартенсита. Последующая «теплая» деформация при температурах T = 600 °C и T = 700 °C приводит к обратному (α´ → γ) мартенситному превращению. Результаты РСА и магнитных измерений показали, что объемное содержание α' – мартенсита при этом составляет ~ 5-14%.

На рис. 1 представлена ламельная структура аустенита СМК масштаба, полученная после низкотемпературной и «теплой» прокатки при 600 °C. Из анализа темнопольных изображений при различных углах наклона гониометра следует, что в рассматриваемом участке среди аустенитных ламелей наблюдаются как высокоугловые (выделены сплошной линией), так малоугловые (3-5°) границы разориентации (выделены пунктирной линией). Также в структуре встречаются отдельные ламели α' – мартенсита.

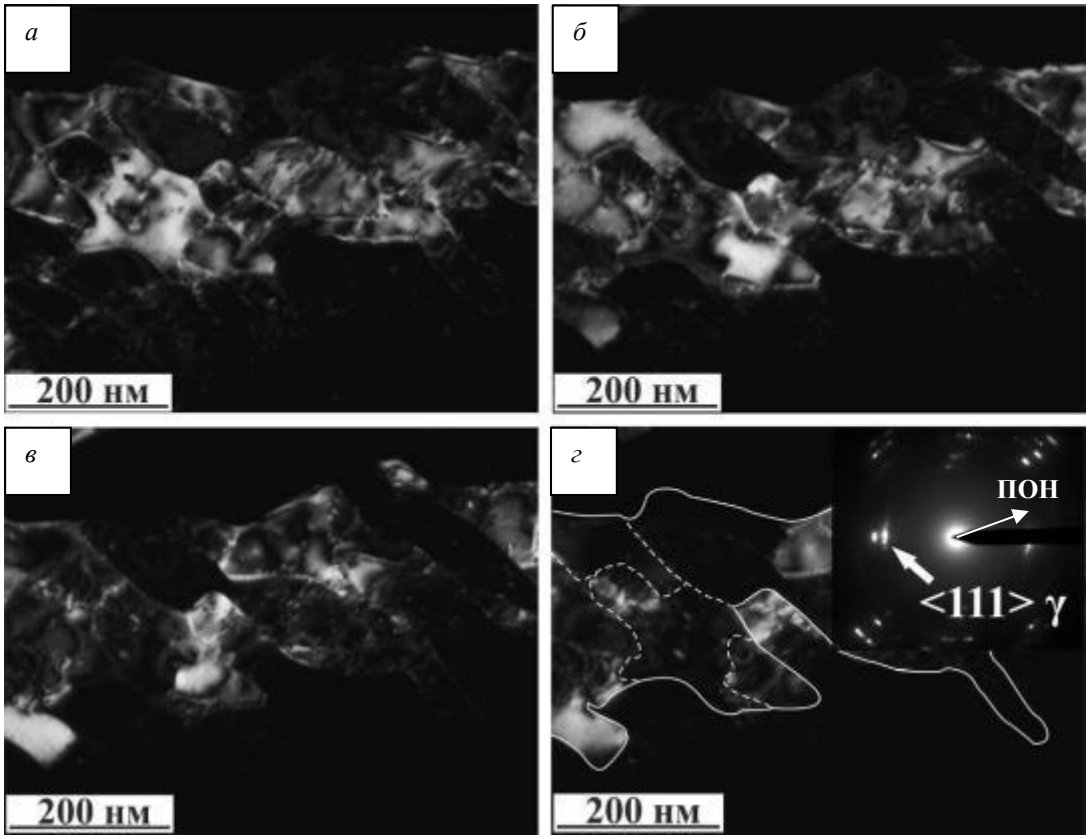


Рис. 1. Структурное состояние стали после низкотемпературной и «теплой» прокатки при 600 °C. Темнопольный анализ в рефлексе g = [111] аустенита при наклоне образца в гониометре на: а) 0 °; б) +3 °; в) +6 °; г) +9 °. ПОН – проекция оси наклона

Последующая деформация при T = 700 °C после низкотемпературной прокатки приводит к увеличению размеров областей с аустенитной структурой и уменьшению объемного содержания α' – мартенсита (по сравнению с прокаткой при T = 600 °C). Из анализа темнопольных изображений (рис. 2), следует, что в рассматриваемом участке обнаружены зерна аустенита, содержащие высокую плотность дислокаций (рис. 2а, 2б), и практически бездефектное аустенитное зерно, сформированное в процессах динамического возврата и динамической рекристаллизации (рис. 2в). В аустенитной структуре наблюдаются как малоугловые (выделенные пунктирными линиями), так и высокоугловые границы разориентации (сплошные линии, рис. 2г). Особенностью структуры является высокая плотность микродвойников и высокоугловых θ ~ (60–70)° <110> разориентировок в аустените.

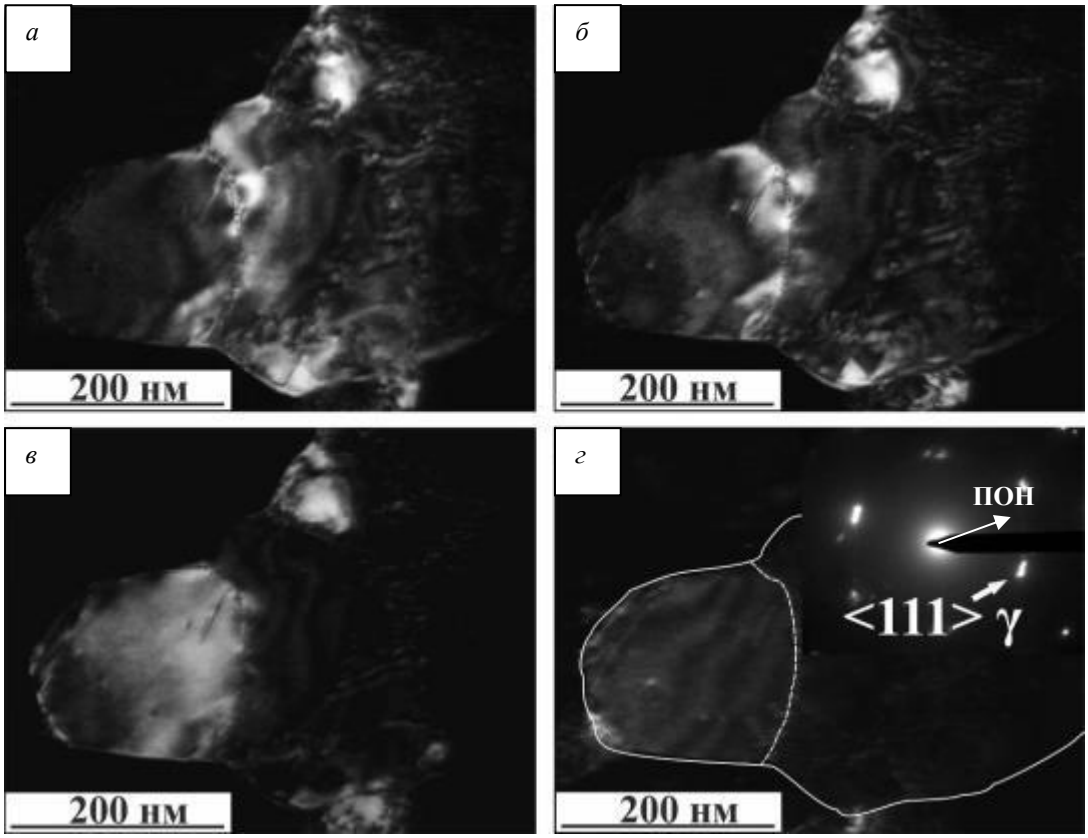


Рис. 2. Структурное состояние стали после низкотемпературной и «теплой» прокатки при 700 °С. Темнопольный анализ в рефлексе g = [111] аустенита при наклоне образца в гониометре на: а) -9 °; б) -10 °; в) -11 °; г) -13 °. ПОН – проекция оси наклона

Таким образом, используя низкотемпературную деформацию прокаткой и последующую «теплую» деформацию в метастабильной аустенитной стали сформированы СМК структурные состояния, в которых объемное содержание аустенита составляет ~ 86-95%. Указанные структурные состояния формируются в процессе прямых ($\gamma \rightarrow \alpha'$) и обратных ($\alpha' \rightarrow \gamma$) мартенситных превращений. При этом в аустените наблюдается ламельная структура, подобная структуре пакетного α' - мартенсита с малоугловыми и высокоугловыми разориентировками. В части СМК зерен аустенита наблюдаются динамический возврат и динамическая рекристаллизация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос. – 2000. – 272 с.

2. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. – Екатеринбург: РИО УрО РАН. – 2013. – 720 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-C-Ni-Cr-Al-Si На ОСНОВЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

А.В. Андреев
Научный руководитель: д..ф-м..н. А.Д. Коротаев
Томский государственный университет, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alexardas@mail.ru

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MULTIPLE-UNIT COATINGS Ti-C-Ni-Cr-Al-Si ON BASIS OF AMORPHOUS CARBON

A.V. Andreev
Scientific Supervisor: Dr. A.D. Korotaev
Tomsk State University, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: alexardas@mail.ru

Experimental study of nanocomposite coatings on the base of amorphous carbon with dispersion-hardened TiC nanoparticles doped by Ni, Al, Si, and Cr are presented in the paper. The experimental availability verification of multiple-unit compositions application with physically reasonable choice their composition and supposed application as protective coatings of titanium and steel products has been obtained.

В настоящее время при создании материалов конструкционного и инструментального назначения одной из главных задач является улучшение их свойств путем легирования тонкого поверхностного слоя, а также нанесения покрытий (антифрикционных, коррозионностойких, сверхтвердых и т. д.). Так в [1, 2] рассмотрены возможности повышения функциональных свойств антифрикционных покрытий путем их легирования или создания покрытий типа DNG/AM (dispersed nanograin in amorphous matrix, дисперсные нанозерна в аморфной матрице). Такая матрица сама по себе имеет высокие внутренние напряжения. Твердорастворным легированием аморфной матрицы такими элементами как Ti, Ni, Cr, Al, Si [3], а также путем изменения условий осаждения удается добиться в таких покрытиях снижения локальных внутренних напряжений. При этом создание многоэлементных покрытий позволяет добиться повышения не одного, а целого ряда свойств.

В настоящей работе исследования многоэлементных нанокомпозитных покрытий на основе аморфного углерода и наноразмерных частиц проводились на примере покрытия TiC(Ni–Cr)AlSi/a–C (a-C – аморфный углерод). В качестве упрочняющей наноразмерной фазы был выбран карбид титана.

В результате методом магнетронного напыления на вакуумно-плазменном технологическом комплексе «ЛЕГЕНДА» [4] с использованием многоэлементных катодов в атмосфере аргона были получены нанокомпозитные покрытия TiC(Ni–Cr)Al-Si/a–C.

Давление в камере во время напыления составило 4×10^{-3} Торр. Покрытия были получены при 50 В напряжения смещения на подложке и 450°C температуры подложки. Структурные исследования покрытий были проведены с помощью рентгеноструктурного фазового анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Механические свойства исследовались путем измерения микротвердости, а также проведения трибологических испытаний.

Исследования поперечного сечения, проведенные методами растровой электронной микроскопии

(рис. 1а), показали формирование плотного однородного покрытия, толщиной 2,7 мкм. Для покрытия характерно равномерное распределение по всей поверхности образца и отсутствие столбчатой структуры. Расслоения между покрытием и подложкой не наблюдается, что косвенно подтверждает высокие адгезионные свойства покрытия.

Исследование элементного состава покрытия показало наличие пиков, соответствующих отражениям элементов Ti, C, Ni, Cr, Al, Si, наличие которых обусловлено тем, что они входят в состав композиционных катодов TiC(NiCr) и AlCrSi (рис. 1 б). Полуколичественый анализ содержания элементов в покрытии дает следующие значения: Ti – 20,73 ат. %; C – 20,97 ат. %; Ni – 19,81 ат. %; Cr – 14,3 ат. %, Al – 10.45 ат. %; Si – 5.53 ат. %.

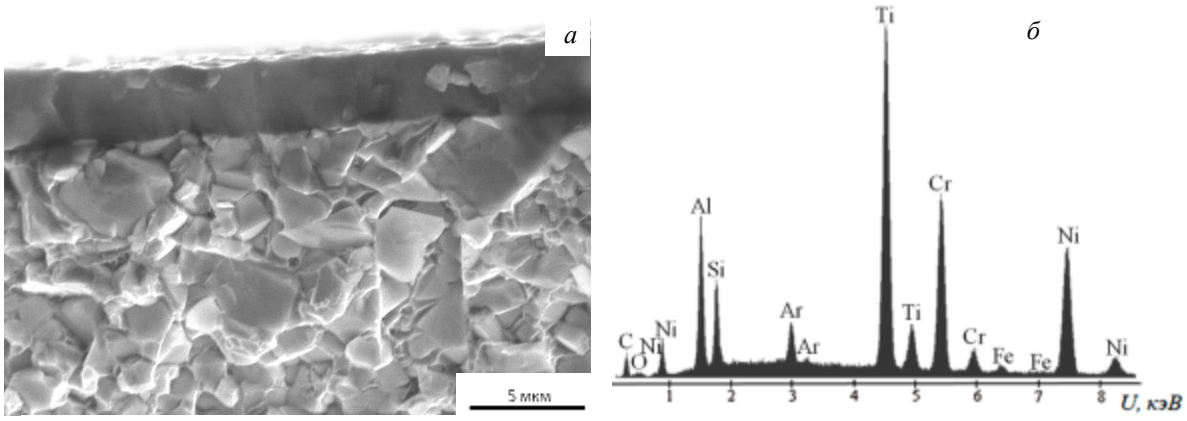


Рис. 1. Изображение поперечного сечения покрытия, полученное методом растровой электронной микроскопии (а) и его энергодисперсионный спектр (б)

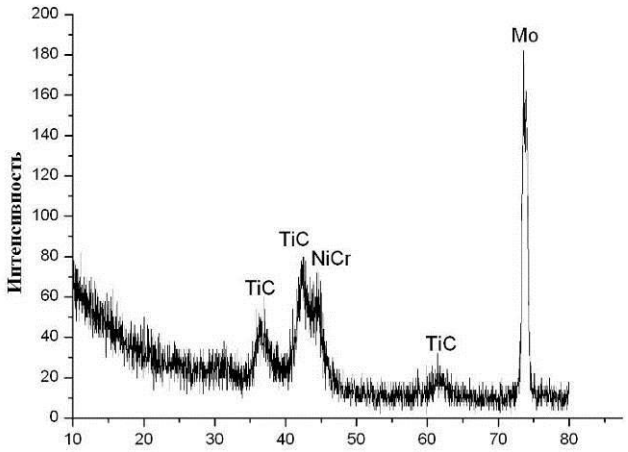


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия TiC(NiCr)AlCrSi/a–C

Рентгеноструктурный фазовый анализ подтверждает наличие в покрытии аморфной фазы и кристаллических фаз TiC и Ni–Cr (рис. 2). При этом рентгеновские пики от кристаллических фаз значительно уширены, оценки ОКР для этих фаз дают значения ≈ 8нм. Завышенный фон в интервале малых углов рассеяния свидетельствует о наличии в покрытии достаточно большого количества аморфной фазы, объемное содержание которой по приблизительным оценкам составляет 75%. Таким образом, из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что полученное покрытие системы TiC(NiCr)–AlCrSi-a–C является нанокомпозитным, содержащим аморфную и наноразмерные кристаллические фазы.

Результаты исследования с помощью ПЭМ показывают, что полученные покрытия состоят из нанокристаллов TiC размерами меньше 10 нм, а также частиц Ni–Cr размерами менее 100 нм, однородно

распределенных в аморфной углеродной матрице (a–C) (рис. 3). Методами просвечивающей электронной микроскопии не обнаруживаются частицы на основе Al и Si. Можно предположить, что указанные элементы входят в твердый раствор аморфной углеродной матрицы. Наличие крупных конгломератов частиц Ni-Cr может быть следствием их формирования в виде капельной (жидкой) фракции в процессе напыления покрытия.

На основе проведенных структурных исследований, полученное покрытие системы TiC(NiCr)–AlCrSi/a–C представляет собой сложный композит, состоящий из нанокристаллических фаз TiC, Ni-Cr и аморфной углеродной матрицы, в которой, предположительно, содержатся Cr, Al и Si в твердом растворе.

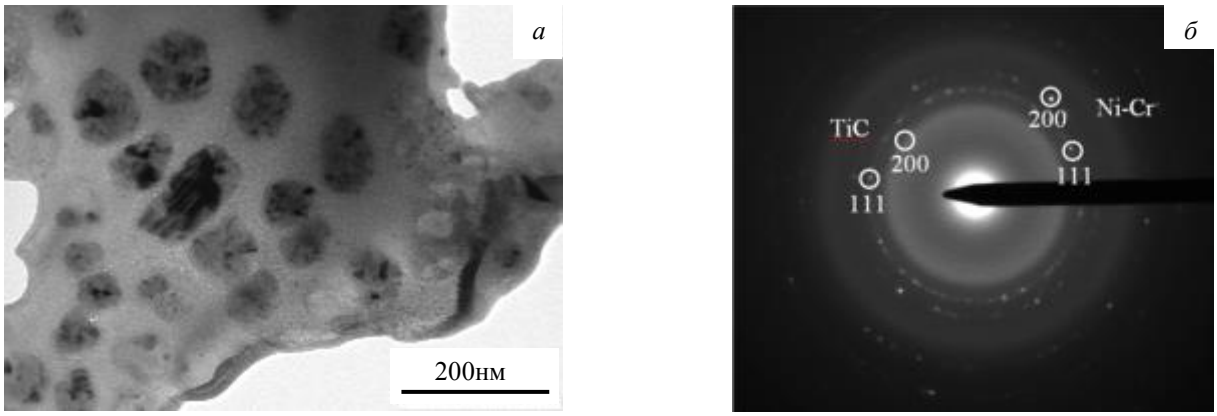


Рис. 3. ПЭМ светлопольное изображение (а) и дифракционная картина (б) покрытия TiC(NiCr)AlCrSi/a-C , отмечены рефлексы фаз TiC и Ni-Cr

Исследования механических характеристик полученных покрытий показывают, что покрытия имеют твердость 11 ГПа, кратно превышающую твердость (около 2 ГПа) субструктурно упрочненных сплавов на основе титана и коэффициент трения ниже 0,2 при его значениях для титана (0,5–0,6).

Таким образом, полученные покрытия на основе аморфного углерода имеют перспективу широкого использования в качестве защитных покрытий, снижающих коэффициент трения и повышающих прочность изделий из титана и стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martinez–Martinez D., Lopez-Cartes C., Fernandez A., Sanchez-Lopez J. C. Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 1662–1671.

2. Meng W.J., Tittsworth R.C., Rehn L.E. // Thin Solid Films. – 2000. – P. 377–378.

3. Teer D.G. New solid lubricant coatings // Wear. – 2001. – V. 251. – P. 1068–1074.

4. Борисов Д. П., Детистов К. Н., Зенин А. А., Коротаев А. Д., Кузнецов В. М., Тюменцев А.Н., Чулков Е. В. Разработка эффективных вакуумно-плазменных методов модификации поверхности и получения новых материалов в ТГУ // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9–2. – С. 19–26.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

А.Е. Бардова, М.П. Калашников, В.П. Сергеев
Научный руководитель: к.ф.-м.н, доцент М.В. Федорищева
Национально исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: fmw@ispms.tsc.ru

STRUCTURAL PHASE STATE NANOSTRUCTURED MULTILAYER COATINGS FORMED BY MAGNETRON SPUTTERING

A.E. Bardova, M.P. Kalashnikov, V.P. Sergeev
Scientific Supervisor: Dr. M.V. Fedorischeva
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str. 36, 634050
E-mail: fmw@ispms.tsc.ru

By method of pulse magnetron deposition the multilayer nanostructuring coatings on the basis of Si-Al-N and Zr-Y-O are formed. Structure-phase state of multilayer coatings was investigated by X-ray, TEM. It was established, that there are the ZrO_2 phases in tetragonal and monoclinic modifications in layers on the basis of Zr-Y-O system. Layers on the basis of Si-Al-N system have structure close to amorphous structure.

В настоящее время учеными, конструкторами и технологами по всему миру широко развернуты исследования по разработке методов и средств тепловой защиты деталей газотурбинных двигателей (ГТД), в первую очередь, лопаток турбин, путем нанесения на их тепловоспринимающую поверхность защитного покрытия (слоя материала) с низким коэффициентом теплопроводности.

Как известно, в большинстве случаев теплозащитные покрытия состоят из двух слоев: внутренний представляет собой жаростойкий связующий металлический слой MCrAlY, где M – никель, кобальт, железо или их комплекс; а внешний слой – это керамический слой, чаще всего на основе системы ZrO_2-Y_2O_3.Диоксид циркония (ZrO2) имеет три устойчивых кристаллических структуры, зависящие от температуры (T): моноклинная от температуры 1170°C, тетрагональная от температуры 1170°-2370°C и кубическая от температуры 2370°C. Механические свойства керамики на основе диоксида циркония, как известно, это функция фазовой структуры и состава. Тетрагональный диоксид циркония обладает высокой прочностью и ударной вязкостью.

Различные методы и технологии были усовершенствованы для производства и стабилизации тетрагональной фазы в материалах диоксида циркония, и сегодня тетрагональный диоксид циркония может формироваться за счет добавления к нему стабилизирующих примесей, таких как Y2O3 или MgO, для предотвращения тетрагонального к моноклинному превращения при охлаждении.

Целью выполнения данной работы является исследование изменения фазового состава и структуры многослойных композиционных покрытий на основе систем Si-Al-N / Zr-Y-Oc различной толщиной слоев от 150нм до 5000нм.

Многослойные покрытия на основе Zr-Y-O и Si-Al-N наносились методом магнетронного нанесения на установке «КВАНТ» [1], оснащенной двумя магнетронами с цирконий-иттриевой и кремний-

алюминиевой мозаичными мишенями. Питание магнетронов осуществлялось с мишенью из Zr-Y и Si-Al от импульсных источников, методом магнетронного нанесения в едином вакуумном цикле.

Структурно-фазовое состояние исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН) в Co-K_α излучении (для отсечения β-излучения использовали Fe-фильтр). Методом РСА был определен фазовый состав сплавов, параметры кристаллической решетки. Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных JCPDS.

На рис. 1. представлены рентгенограммы многослойного покрытия на основе систем Si-Al-N и Zr-Y-O с различной толщиной слоев в покрытии. Толщина покрытия указана на рисунке.Наиболее сильное их размытие наблюдается при толщине слоев в покрытии до 150-300 нм.

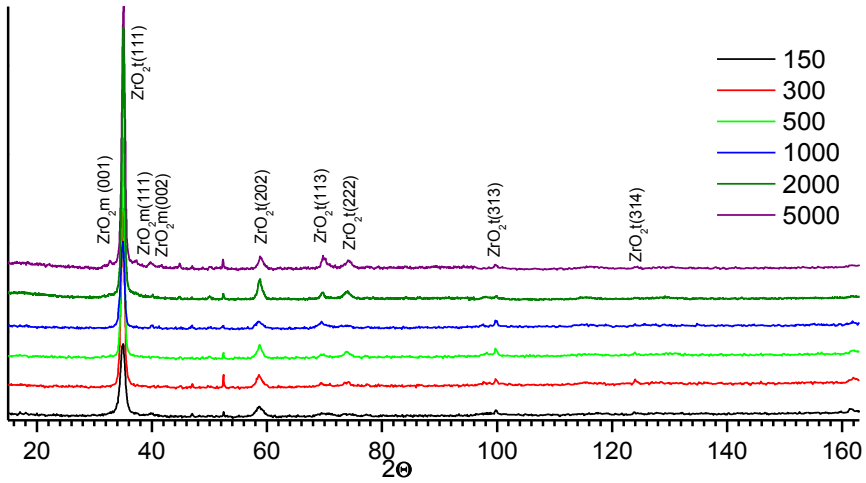


Рис. 1. Рентгенограммы многослойного покрытия на основе систем Si-Al-N / Zr-Y-O с различной толщиной слоев в покрытии

Таблица 1. Параметры решетки слоев ZrO_2 многослойного покрытия на основе Si-Al-N / Zr-Y-O с различной толщиной слоев в покрытии

Образцы	Толщина слоя, нм	a, Å,ZrO_2	c, Å, ZrO_2
1	150	5,1199±0,0005	5,2501±0,0005
2	300	5.1331±0,0005	5.2662±0,0005
3	500	5.0940±0,0005	5.2474±0,0005
4	1000	5.1322±0,0005	5.2138±0,0005
5	2000	5.0942±0,0005	5.2222±0,0005

На рис. 2 приведены микрофотографии покрытия, полученные методом электронной микроскопии, имеющего толщину слоев Zr-Y-O, Si-Al-N. Видно, что покрытие состоит из слоев, имеющих разный контраст: светлый и более темный (рис. 2, а,г). Темный контраст имеет слой, состоящий из фаз ZrO_2в двух модификациях: тетрагональной и моноклинной. Об этом свидетельствует микродифракционная картина и схема ее индицирования, представленная на (рис. 2. б, в). Светлый контраст имеет слой на основе Si-Al-N (рис.2, г). Микродифракционная картина этой фазы представляет собой картину, характерную для аморфного материала представлена на (рис. 2,д,е),что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, приведенными в [2].Возникновению метастабильной аморфной структуры при конденсации нитрида кремния способствует сильная ковалентная связь Si–N молекуле Si_3N_4.

Многослойные покрытия показали более высокие механические свойства (износостойкость) и более высокие термоциклические свойства (на последних испытаниях они показали 700 циклов) по сравнению с однослойными.

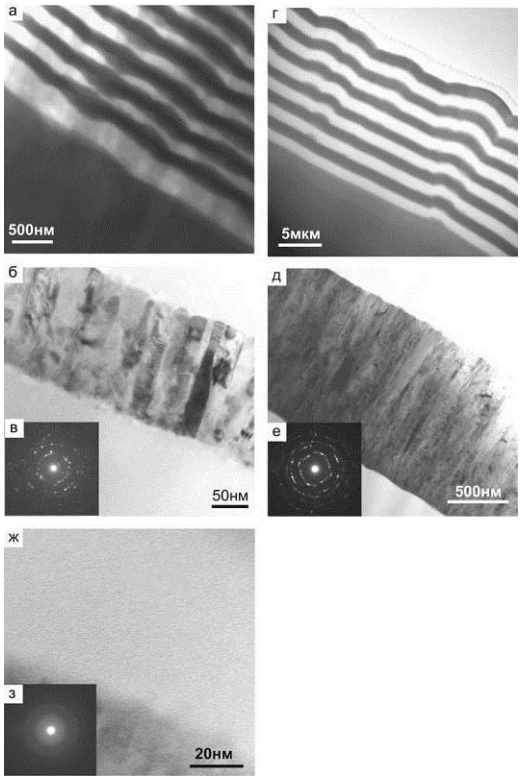


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение многослойных покрытий на основе Si-Al-N / Zr-Y-O с толщиной отдельных слоев от 150нм до 1000нм.

Выводы

1. Методом импульсного магнетронного распыления сформированы многослойные наноструктурные покрытия на основе систем Si-Al-N и Zr-Y-O с различной толщиной слоев от 150 до 5000 нм.

2. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что слои на основе Zr-Y-O имеют в своем составе фазы ZrO_2 в двух модификациях: тетрагональной и моноклинной.

3. Значения параметра решетки ZrO_2 в тетрагональной модификации близки табличному значению параметра решетки ZrO_2, взятому из литературы (таблицы ASTM).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнесин Г.Г. Безкислородные керамические материалы. - К.: Техніка, 1987. – 152 с.

2. Калашников М.П., Федорищева М.В., Сергеев В.П., Нейфельд В.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения.- 2012. – Т. 9. – № 4. – С. 570–572.

VERWENDUNG DES TITANDIOXID-NANOPULVERS FÜR DIE PHOTOKATALYTISCHE ABWASSERBEHANDLUNG

A.Y. Batalova E.A. Sysa
Wissenschaftlicher Betreuer: E.A. Sysa, O.B. Nazarenko
Tomsk Polytechnische Universität, Russland, Tomsk, Lenin Straße, 30, 634050
E-mail: nesty_32@mail.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

А.Ю. Баталова, Е.А. Сыса
Научный руководитель: Е.А. Сыса, О.Б. Назаренко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nesty_32@mail.ru

В данной статье рассматривается механизм действия фотокаталитической реакции с диоксидом титана и его применение для очистки сточных вод. Также, в качестве примера, рассмотрен простейший фотокаталитический модуль для очистки воды с помощь диоксида титана.

Es gibt verschiedene Methoden der Wasserreinigung. Nanomaterialien im Umweltschutz sind jedoch ein relativ junges Technologiefeld, die sich noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium befinden. Gegenwärtig gewinnen Nanokatalysatoren im Umweltbereich zunehmend an Bedeutung. Nanoskaliges Titandioxid (TiO2) wird u.a. als Katalysator in der Abwasserreinigung eingesetzt [1, S. 2].

Das Ziel der Arbeit ist den Prozess der photokatalytischen Abwasserbehandlung zu behandeln.

Titandioxid ist ein Halbleiter, der die Energie aus dem Licht absorbiert. Dabei springen Elektronen auf ein höheres Energieniveau. Weil dieser Vorgang einen ganz bestimmten Energiebetrag voraussetzt, funktioniert er nur mit UV-Licht (Abbildung 1). Die dabei freigewordenen Elektronen (e^-) und die entstandenen «Elektronenlöcher» (h^+) wirken bei der anschließenden chemischen Reaktion als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel. So entstehen hoch aktive Hydroxylradikale, die nahezu alle Verbindungen zersetzen können. (Die Sauerstoffradikale reagieren weiter mit Wasser zu Wasserstoffperoxid). Das zu den Modernen Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Procesess) zählende Verfahren der Photokatalyse gewinnt zunehmend an Bedeutung, um toxische oder biologisch schwer abbaubare organische Wasser- und Luftinhaltsstoffe mit Hilfe von Hydroxylradikalen zu mineralisieren. Hierbei werden organische Schadstoffmoleküle in Gegenwart von Luftsauerstoff vollständig oxidiert, d.h. es findet eine Reaktion unter Bildung von Kohlendioxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren mineralischen, ungiftigen Produkten statt. [1, S.2; 2, S.23].

Forschungsarbeiten zu Anwendungen der Photokatalyse zur Abwasserbehandlung laufen teils unter Verwendung von nanoskaligem Titandioxid u.a. an der Universität Hannover (Institut für Technische Chemie). Photokatalytische Reinigung-Modul im Rahmen eines EU-Projektes installierte Pilotanlage dient zur Behandlung des Abwassers einer Textilfabrik in Tunesien mit dem Ziel, die zur Einleitung in den kommunalen Vorfluter erforderliche Wasserqualität zu erreichen [3, S.16].

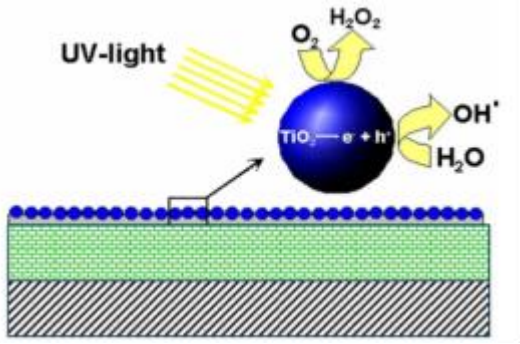


Abbildung. 1. Prinzip der Photokatalyse, Oberschicht mit TiO_2-Nanopartikeln

Pilotversuche erfolgen im Rahmen des Projektes SOWARLA (Solare Wasserreinigungsanlage Lampoldshausen) in Zusammenarbeit des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR). Im Rahmen von SOWARLA wurde ein neuer, effizienter Strahlungsempfänger (Solarreceiver) entwickelt, der einfach zu installieren und sehr flexibel ist. Dieser ermöglicht den Aufbau beliebig großer Anlagen unter unterschiedlichen Randbedingungen. Der Solarreceiver als Kernstück der SOWARLA-Anlage besteht aus transparenten Glasröhren, die von dem zu reinigenden Wasser durchflossen und dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Die aktuelle Anlage hat eine Länge von 20 m und eine Breite von 1,6 m . Bei mittlerer Einstrahlung und Belastung wird eine Reinigungsleistung von 500 bis 600 Liter Abwasser pro Stunde erzielt [3, S.17].

Photokatalytischer Modul für die Abwasserbehandlung wurde von russischen Wissenschaftler (I.L. Balikhin, S.M. Aldoschin, E.N. Kurkin, V.I. Berestenko) entwickelt (Abbildung 2).

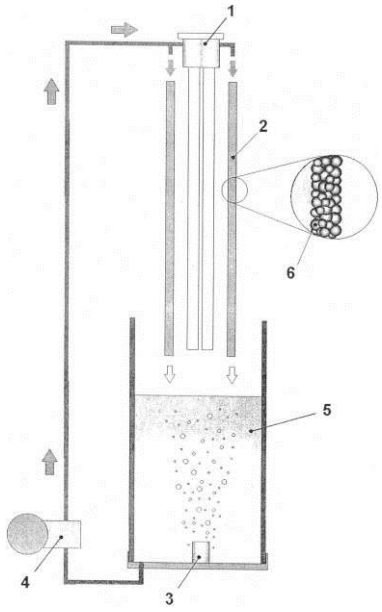


Abbildung 2. Schema des photokatalytischen Moduls für die Abwasserbehandlung *mit TiO_2: 1 UV-Lampe, 2 poröser photokatalytischer Reaktor, 3 Luftsprudler, 4 Pumpe 5 Behälter mit Wasser, 6 Fragment der Oberfläche des porösen Reaktors.*

Das Arbeitsprinzip des photokatalytischen Moduls:

- Wasserzufuhr zu den photokatalytischen Reaktor;
- Gleichmäßige Wasserverteilung im Reaktor;
- Bildung der Wasserschicht an der Innenwand des Reaktors;
- UV-Bestrahlung der Innenwand des Reaktors;
- Bildung vom Peroxidradikal:
- Mineralisierung der Verschmutzung;
- Wassersablassen in Behälter;
- Wiederholungszyklus.

Photokatalytischer Reaktor ist ein poröser Hohlzylinder aus Quarz. An seiner Oberfläche beschichtet Titandioxid-Nanopulver. Dieses Modul kann Wasser aus organischen Stoffen und verschiedene Bakterien reinigen. Die Wirksamkeit dieses Moduls ist 97 Prozent [4].

Photokatalytische Technologie zur Abwasserbehandlung wird wenig angewendet. Diese Methode ist aber, unserer Meinung nach, vorteilhaft: einfach, effizient und energiesparend.

QUELLEN

1. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt. Solare Wasserreinigung, doi: http://www.dlr.de/schoollab/Portaldata/24/Resources/dokumente/kp/Experimentbeschreibung_Solare_Wasser

reinigung.pdf (18.02.2014).
2. Martens S., Eggers B., Evertz T. Untersuchung des Einsatzes von Nanomaterialien im Umweltschutz, doi: http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/3778_0.pdf (18.02.2014).
3. L. Jochen., G. Ott. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Nanomaterialien: anwendungen im Umweltbereich, doi http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/74003/nanomaterialien_anwendungen_umweltbereich.pdf?command=downloadContent&filename=nanomaterialien_anwendungen_umweltbereich.pdf - (18.02.2014).
4. Photokatalytische Wasser-Reinigung-Modul, doi: http://www.findpatent.ru/patent/239/2394772.html (18.02.2014).

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТА ПЛОТНО УПАКОВАННЫМИ СФЕРОПОЛИЭДРАМИ

М.А. Белобородов, Е.В. Дробков
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Двилис Э.С.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: saimonor@mail.ru

MODELLING OF MICROSTRUCTURE USING DENSE PACKING OF SPHERE-POLYHEDRA

M.A Beloborodov, E.V. Drobkov
Scientific Supervisor: Dr. E.S. Dvilis
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: saimonor@mail.ru

The paper presents an optimization approach to modelling of microstructure using dense packing of sphere-polyhedra. Methods have been validated on examples of zeolite particles. Presented new regression model of quality. Actual application of proposed method is 3D reconstruction of zeolite powders microstructure. Presented results suggest to prolongation of investigations.

В последние время эффективность и экономичность процессов нефтепереработки и нефтехимии приобретает первостепенное значение. Для получения ценных химических продуктов нефтехимии наиболее перспективными являются процессы на основе цеолитсодержащих катализаторов. Цеолиты для этих нужд должны обладать развитой удельной поверхностью, иметь большой адсорбционный объем пор и открытую пористость. Указанные параметры достигаются на стадии производства цеолитов, а частные морфологические особенности полученных порошков (формы и размер частиц), хоть и отличаются большим разнообразием, но могут быть предсказаны и в некотором диапазоне задаются режимами синтеза. Вместе с тем, разнообразие структурных и морфологических характеристик заставляют для каждого порошкового материала и режима его получения определять важные морфологические характеристики и сопоставлять их с эксплуатационными требованиями, что несколько затрудняет и усложняет оптимизационные исследования по поиску наиболее приемлемых режимов синтеза и составов цеолитов.

Цеолиты обладают уникальными свойствами. Это микропористые кристаллические вещества. Кристалличность обеспечивает механическую и химическую стабильность цеолитов, одинаковый и контролируемый размер пор, каналов, полостей. Это свойство определяет использование цеолитов в качестве молекулярных сит, адсорбентов, детергентов. Широко варьируемый химический состав цеолитов позволяет модифицировать физико-химические свойства материалов в заданном направлении. Размер цеолитных полостей не превышает 2 нм. Физико-химические, химические свойства веществ могут существенно меняться при нахождении в условиях конфайнмента – заключении молекул вещества в порах, сопоставимых по размеру с размером самих молекул. Структурный каркас цеолита со специфическим расположением дефектов и активных химических центров может служить матрицей для проведения направленных химических реакций. Цеолиты все чаще используют в качестве катализаторов. Крекинг нефти в цеолитах определяет одно из важнейших промышленных применений цеолитов. Наноразмеры полостей, возможность упорядоченного расположения активных центров, селективность и направленность воздействия на химические группы молекул делают цеолиты не только инструментом нанотехнологий, но их объектом [1].

Основной проблемой моделирования порошковых микроструктур с помощью плотной упаковки эквивалентными частицами является неполное соответствие их формы. Наличие одних лишь исчерпывающих данных о гранулометрическом составе в качестве наиболее точного входного параметра модели приводит к необходимости её последующей калибровки весовыми коэффициентами для зависимых от формы частиц параметров. Форма частиц реального порошка, как правило, идеализируется в модели простейшими телами (обычно, сферами).

Актуальным приложением подобных задач моделирования является исследование порошковых объектов, морфология частиц которых существенно определяет их эксплуатационные свойства. Таковыми, например, являются цеолиты, которые стали наиболее перспективными для получения ценных химических продуктов нефтехимии в процессах на основе цеолитсодержащих катализаторов [2, 3]. Цеолиты для этих нужд должны обладать развитой удельной поверхностью, иметь большой адсорбционный объем пор и открытую пористость. Учитывая технические, организационные и финансовые сложности, связанные с этими технологиями, актуально развитие альтернативных способов исследования влияния микроструктуры цеолита на его адсорбционные свойства при условии минимизации затрат на проведение натурных экспериментов. 3D-реконструкция микроструктуры, учитывающая не только гранулометрический состав порошка, но и форму его частиц, помогла бы решить задачу минимизации затрат на исследования и оптимизацию.

Благоприятной для поставленной задачи особенностью цеолитов является то, что при большом разнообразии форм их частиц они обнаруживают склонность к образованию геометрически правильных классов тел (призмы с различным соотношением размеров и правильными основаниями). Эта особенность позволяет моделировать такие сложные структуры несколькими классами сферополиэдров, исключив при этом присущую методам моделирования проблему вынужденной идеализации формы частиц. Для таких моделей появляется возможность не только заложить точные данные о гранулометрическом составе, но и сохранить сложную морфологию структуры и точно определить параметр её удельной поверхности, который в последующем может быть с высокой достоверностью сопоставлен экспериментально измеренной величине удельной поверхности реального порошка [4]. Последующая адаптация модели путём

изменения соотношения размеров полиэдров при сохранении гранулометрического состава и удельной поверхности обеспечит её полное соответствие реальному объекту.

В работе использован описанный адаптационный подход к моделированию морфологически сложных многофракционных микроструктур с помощью плотной упаковки сферополиэдров (рис. 1). Решены частные задачи поиска адаптированной модели частиц заданного гранулометрического состава. Проведена проверка адекватности расчётных морфологических свойств модели на примере реальных порошков цеолита, для которых определяли гранулометрический состав методом лазерной дифракции, и форму частиц их различных классов методом электронной микроскопии. Моделирование цеолита проводили с применением виртуального вычислительного комплекса "nanoModel 3.0". Для построенных моделей были получены расчётные данные о их удельной поверхности, которые сопоставлялись с результатами прямых измерений удельной поверхности реальных порошков методом Брунауэра-Эммета-Теллера.

Полученные результаты моделирования показали хорошее совпадение с экспериментом и дают основания для продолжения исследований в выбранном направлении для цеолитов других типов. Конечной целью является разработка методики построения моделей микроструктуры цеолитсодержащих катализаторов, которая позволит частично заменить натурные исследования имитационными экспериментами, сократив тем самым затраты на разработку процессов получения ценных химических продуктов нефтехимии.

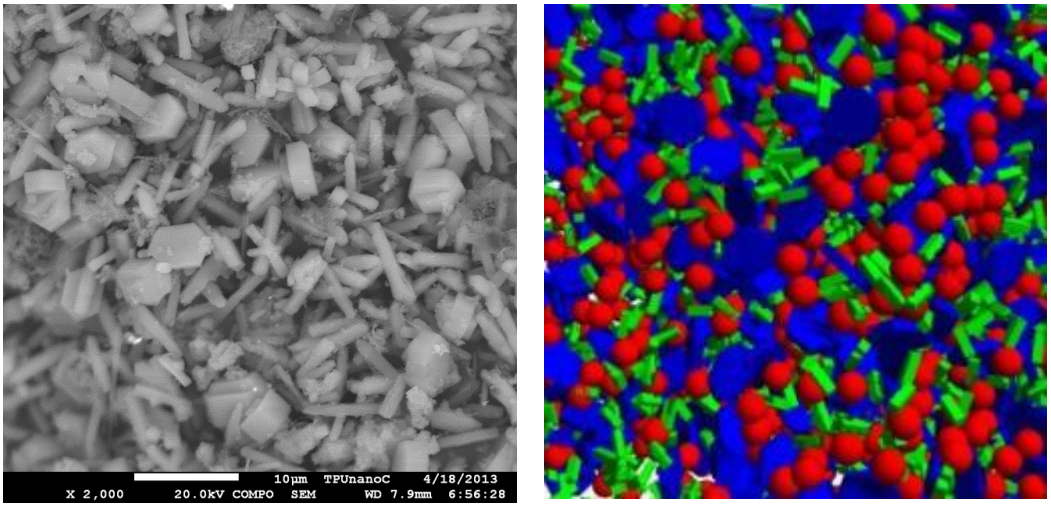


Рис. 1. Сопоставление модели цеолита с реальным порошком:
а) SEM изображение порошка цеолита; б) модель упаковки различных классов сферополиэдров (обозначены разными цветами), имитирующих структуру порошка цеолита

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушуев, Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2011. – 104 с

2. Пат. 1527154, РФ, МПК C 01 B 33/28. Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5 // Ерофеев В.И., Антонова Н.В., Рябов Ю.В., Коробицина Л.Л. – №4329130/31-26. Заявлено. 17.11.1987; Опубл. 07.12.1989.

3. Пат. 2313488, РФ, МПК C 01 B 39/48. Синтетический цеолит и способ его получения // Ерофеев В.И., Коваль Л.М. – Заявлено. 24.04.2006; Опубл. 27.12.2007.

4. Martin A., Nowak S., Wiecker W. Appl; Catal, 1990. – V. 57. – P. 203.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

К.А. Белова, М.И. Федотова
Научный руководитель: к.х.н. А.В. Шабалина
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: shabalinaav@gmail.com

CARBON ELECTRODES MODIFICATION BY METALS NANOPARTICLES

K.A. Belova, M.I. Fedotova
Scientific Supervisor: PhD, A.V. Shabalina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: shabalinaav@gmail.com

Impregnated graphite electrodes surface modification by metal nanoparticles (Au, Pt, Pd, Ni, Cu) from ethanol colloids obtained by laser ablation of metal targets in liquid without stabilizing agents was carried out. Electrochemical behavior of modified electrodes was explored using voltammetry. The possibility of its utilization in organic compounds analysis was evaluated using the example of the common analytes: ascorbic acid, dopamine, adrenaline, glucose and hydroquinone.

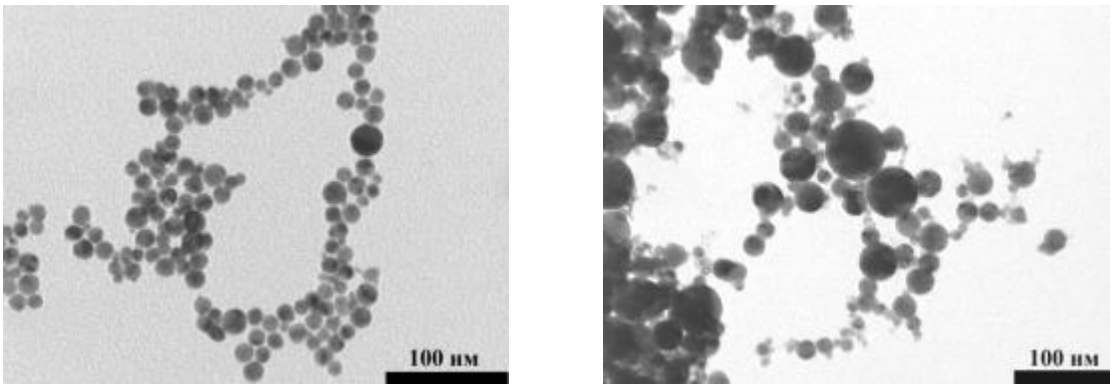
Вольтамперометрические методы анализа являются очень распространенными электрохимическими методами исследования и анализа органических соединений в различных объектах. Появление химически модифицированных электродов позволило расширить область применения вольтамперометрического анализа и увеличить его чувствительность. Модифицирование электродов придает им особые свойства способствующие повышению скорости электродной реакции, увеличению чувствительности, избирательности (селективности) и воспроизводимости метода [1]. В качестве медиаторов используют вещества, обладающие такими свойствами как химическая стабильность, высокая каталитическая активность и невысокая стоимость. Широкое применение в качестве модификаторов получили металлы, их оксиды и сплавы, комплексные соединения, органические соединения и полимеры [2]. Особый интерес представляют наночастицы металлов, которые за счет наличия размерного эффекта приобретают специфические свойства, отличные от свойств микрокристаллов. Металлы катализаторы, нанесенные на различные электроды-носители, проявляют особые адсорбционные и электрокаталитические свойства [3].

Довольно часто в качестве индикаторных электродов применяются графитовые электроды, которые отличаются широкой областью рабочих потенциалов, устойчивостью к агрессивным средам и невысокой стоимостью. Но наряду с положительными качествами у данного типа электродов наблюдается довольно низкая чувствительность и недостаточная селективность при вольтамперометрическом анализе органических соединений. Модифицирование в ряде случаев способно решить указанную проблему [1].

В данной работе проводилось модифицирование графитовых электродов (ГЭ) наночастицами металлов (Au, Pt, Pd, Ni, Cu) из их спиртовых дисперсий, полученных методом лазерной абляции [4]. На рис.1 представлены микрофотографии наночастиц золота и палладия, полученные в спирте.

Модифицирование проводилось выдерживанием предварительно подготовленной поверхности ГЭ в

спиртовой дисперсии с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре и промывкой дистиллированной водой.



а *б*

Рис. 1. Микрофотографии наночастиц золота (а) и палладия (б), полученных методом лазерной абляции металлических мишеней в спирте.

В качестве одного из модельных аналитов была выбрана аскорбиновая кислота, не окисляющаяся на немодифицированном графитовом электроде. На рис.2 приведены вольтамперограммы полученные для чистого и модифицированных электродов в 1×10^{-3} М растворе аскорбиновой кислоты на фоне 0,1 М H_2SO_4.

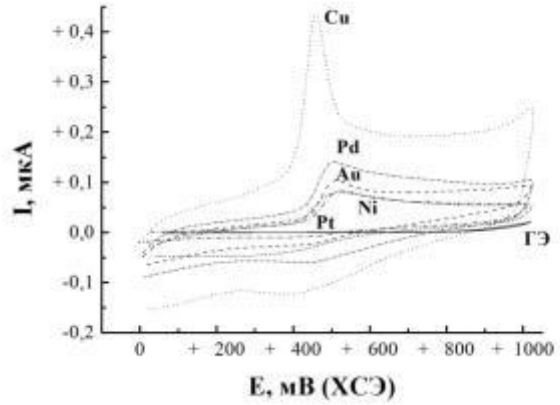
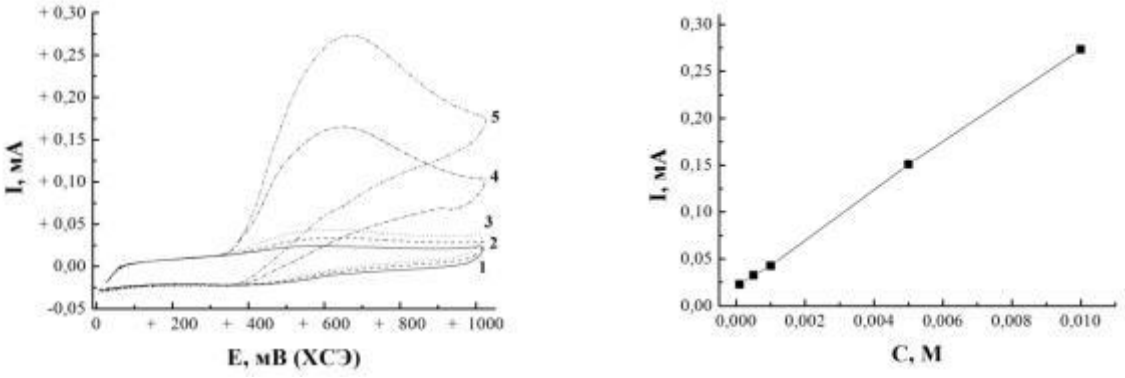


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы импрегнированных графитовых электродов, модифицированных наночастицами металлов, в 1×10^{-3} М растворе аскорбиновой кислоты на фоне 0,1М раствора серной кислоты.

Из представленных данных видно, что по сравнению чистым электродом, в присутствии на поверхности ГЭ наночастиц металлов происходит появление пика окисления аскорбиновой кислоты. Таким образом, металлические наночастицы на поверхности электрода катализируют реакцию окисления аскорбиновой кислоты, делая возможным ее определение вольтамперометрически.

Для определения влияния концентрации анализируемого вещества по току пика его окисления на модифицированном электроде (на примере Au/ГЭ, рис.3а) была построена калибровочная зависимость в диапазоне концентраций от 1×10^{-4} М до 1×10^{-2} М (рис. 3б). Уравнение прямой имеет следующий вид: $C_{АК} = 0{,}0006 - 0{,}035\times I$ (R=0,999). Таким образом, в исследуемом диапазоне концентраций зависимость линейна и пригодна для определения концентрации аскорбиновой кислоты по величине тока пика ее окисления. Подобные исследования были проведены для растворов таких важных в жизнедеятельности человека, биологически активных и широко распространенных модельных аналитов, как дофамин, адреналин и глюкоза и гидрохинон.



а *б*

Рис. 3. Зависимость величины тока пика окисления аскорбиновой кислоты на ГЭ-Au от ее концентрации. (а) ЦВА для растворов аскорбиновой кислоты на фоне 0,1 М H_2SO_4: (1) 1×10^{-4} М; (2) 5×10^{-4} М; (3) 1×10^{-3} М; (4) 5×10^{-3} М; (5) 1×10^{-2} М; (б) калибровочная зависимость в диапазоне концентраций от 1×10^{-4} М до 1×10^{-2} М, коэффициент корреляции 0,999.

В результате было обнаружено, что при использовании модифицированных наночастицами металло в электродов наблюдается появление пика окисления глюкозы и адреналина, которых нет на чистых электродах. Было установлено, что в присутствии наночастиц никеля и палладия происходит улучшение формы пика и увеличение токов по сравнению с чистым электродом для гидрохинона и дофамина, соответственно. Следовательно, модифицированные таким способом электроды можно в перспективе использовать для определения указанных органических соединений вольтамперометрическим способом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайдарова Л.Г. Модифицированные электроды с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии: Дис. ... учен. степ. докт. хим. наук. – Казань, 2008. – 360 с.

2. Челнокова И. А. Графитовые электроды с микро- и наночастицами благородных металлов или их бинарных систем в органической вольтамперометрии: Дис. ... учен. степ. канд. хим. наук. – Казань, 2006. – 195 с.

3. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003. – 592 с.

4. В.А. Светличный, Т.И. Изаак, О.В. Бабкина, А.В. Шабалина Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твердых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – №12/2 – С. 110-115.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Al-Cr-Si-Ti-Cu-N

В.Р. Березовская
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м. н. И.А. Дитенберг
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: aphrodita@mail2000.ru

INFLUENCE OF REGIMES OF ION-PLASMOUS SYNTHESIS ON FEATURES OF STRUCTURAL-PHASE STATE OF MULTYCOMPONENT NANOSTRUCTURED Al-Cr-Si-Ti-Cu-N COATINGS

V.R. Berezovskaya
Scientific Supervisor: Dr. I.A. Ditenberg
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: aphrodita@mail2000.ru

Deposition process regimes influence investigations on multicomponent nanostructured Al-Cr-Si-Ti-Cu-N coatings microstructure features were carried out with the use X-ray diffraction analysis, transmission and scanning electron microscopy.

В соответствии с [1-4], для разработки новых технологий получения функциональных пленок и покрытий необходимо использование физических принципов их создания, представляющих собой критерии выбора элементного состава и условий ионно-плазменного синтеза. В связи с этим в работе [4] предложена концепция конструирования функциональных покрытий, предполагающая самоорганизацию микроструктуры на стадии формирования покрытия путем одновременного зарождения островков различных взаимнонерастворимых или малорастворимых фаз. Указанные принципы экспериментально подтверждены на примере создания сверхтвердых многоэлементных нанокомпозитных покрытий системы Ti–Al–Si–Cr–Ni–Cu–O–C–N [4].

С целью дальнейшего развития и обобщения упомянутой выше концепции конструирования функциональных многокомпонентных нанокомпозитных покрытий, в настоящей работе разработаны состав и режимы ионно-плазменного синтеза покрытий системы Al-Cr-Si-Ti-Cu-N. Проведено исследование влияния режимов синтеза на особенности микроструктуры, микротвердость, элементный и фазовый состав изучаемых покрытий.

Покрытия получены на комплексе «СПРУТ» [5]. Исследования проведены на образцов двух серий, в процессе осаждения которых изменяется только напряжение смещения: 100 В (I) и 200 В (II). В качестве мишеней (катодов) магнетронов использовались Ti (сплав ВТ-1-0), силуминовый сплав Al-Si, сплав из Al-Cr-Si и чистая Cu (99,95 %). В качестве подложек использовали образцы из твердого сплава ВК-8 и молибдена чистотой (99,5 %). Исследование особенностей микроструктуры, элементного и фазового состава осуществлялось методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг [6] на приборах Philips CM-30-TWIN (300 кВ) и JEM-2100 (200 кВ).

На рис. 1 представлены фрагменты рентгенограмм от покрытий, полученных по режимам I (рис. 1 а) и II (рис. 1 б) на подложках из молибдена. Несмотря на различия в режимах синтеза, сложный вид рентгенограмм, высокий уровень фона, сильные размытия, смещения и уширения пиков, свидетельствуют об образовании в покрытиях неравновесных рентгеноаморфных состояний, для которых, к сожалению, невозможно однозначно определить характерные размеры областей когерентного рассеяния, уровень микроискажений, фазовый состава.

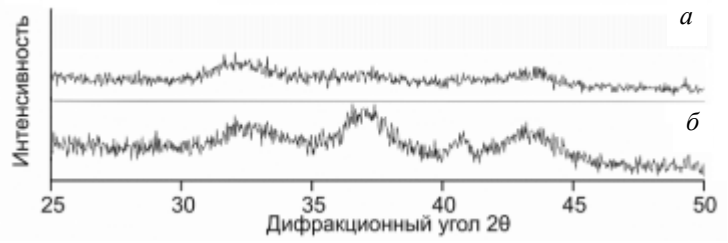


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм от покрытий на молибденовой подложке, полученных по режимам I (а) и II (б).

На рис. 2 и 3 представлены светлопольные и темнопольные изображения, иллюстрирующие микроструктуру покрытий I и II соответственно. Установлено, что характерные размеры ОКР находятся в интервале от 2 до 6 нм для покрытия I и от 4 до 14 нм для покрытия II. На картине микродифракции, соответствующей режиму I (рис. 2 в), наблюдается сложная система колец дифракционных максимумов. Присутствуют ярко выраженные дифракционные кольца с существенным уширением в радиальном направлении, которые могут свидетельствовать как о наличии нескольких фаз с близкими параметрами решетки, так и о плавном изменении параметров решетки какой-либо из фаз. Помимо этого наиболее близкие к центральному максимуму кольца, практически вырождающиеся в аморфное гало, что свидетельствует о наличии аморфного состояния. В результате электронографического анализа установлено, что по совпадению межплоскостных расстояний, с учетом характерного распределения интенсивности соответствующих отражений идентифицируются фазы AlN (ГПУ, a=3,02 Å, c=5,31 Å), TiN (ГЦК, 4,29 Å) и CuO (моноклинная, a=4,68 Å, b=3,42 Å, c=5,13 Å). При этом нельзя исключать возможности формирования сложных составных фаз неравновесного нестехиометрического состава.

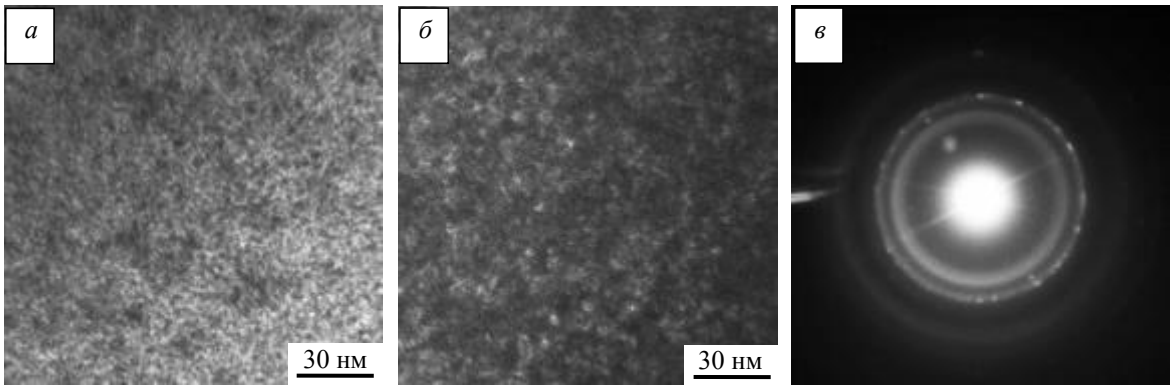


Рис. 2. Микроструктура основного объема покрытия, полученного по режиму I. а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение, в – картина микродифракции (просвечивающая электронная микроскопия)

Из рис. 3 в видно, что картины микродифракции, соответствующие режиму II, характеризуются четкими дифракционными кольцами высокой интенсивности, при этом, как и в случае, представленном на рис. 2 в, на

фоне аморфного гало наблюдаются дискретные дифракционные кольца (рис. 3 в). По характерным межплоскостным расстояниями, с учетом интенсивности соответствующих отражений предполагается наличие соединений: CrN (ГЦК, 4,15 Å), TiN (ГЦК, 4,24 Å).

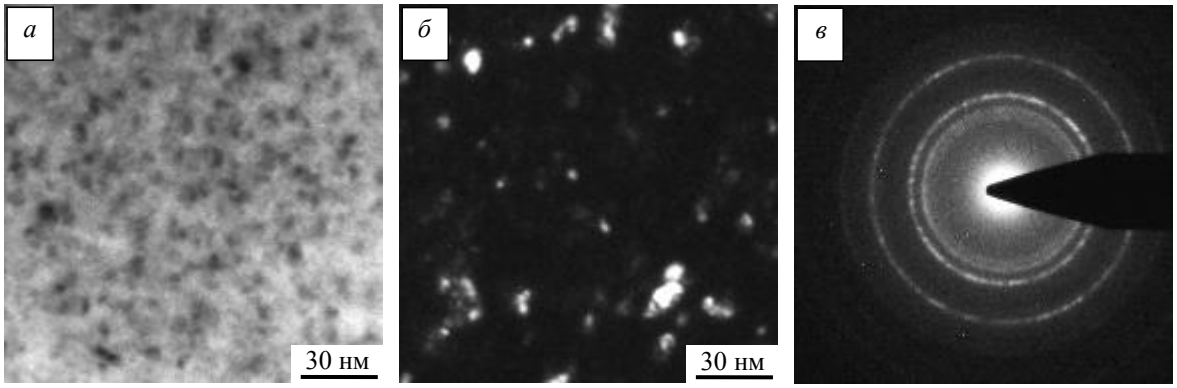


Рис. 3. Микроструктура покрытия, полученного по режиму II. а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение, в – картина микродифракции. Просвечивающая электронная микроскопия.

В процессе комплексного анализа было установлено, что использование указанных режимов синтеза обеспечивает формирование нанофазных структурных состояний, что подтверждает концепцию создания покрытий такого класса [4]. При этом выявлены некоторые особенности, свидетельствующие о существенной зависимости параметров микроструктуры, фазового состава покрытий от режимов получения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-02-9802 р_сибирь_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. – 1995. – V. 268. – P. 64–71.

2. J. Musil Hard and superhard nanocomposite coatings // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 125. – P. 322–330.

3. J. Musil Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering // Nanostructured Coatings / Ed. by A. Cavaliero, J.Th.M. de Hosson. New-York: Springer, 2006. – P. 407–463.

4. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Тюменцев А.Н., Прибытков Г.А. Особенности структурно-фазового и упруго-напряженного состояния нанокомпозитных сверхтвердых покрытий // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – №5. – С. 87–97.

5. Борисов Д.П., Детистов К.Н., Коротаев А.Д., Кузнецов В.М., Мошков В.Ю., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Вакуумно-плазменный технологический комплекс «Спрут» для создания новых нанокомпозитных материалов и упрочняющих поверхностных структур изделий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 12. – С. 32–36.

6. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА БОРА, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ПОРОШКОВ КАРБИДА БОРА С НАНОДОБАВКАМИ

А.С. Братухина, М.С. Петюкевич, А.А. Качаев
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: petukevich@tpu.ru

RESEARCH THE MICROSTRUCTURE OF CERAMICS FROM BORON CARBIDE, OBTAINED FROM POWDERS WITH NANOPARTICLES

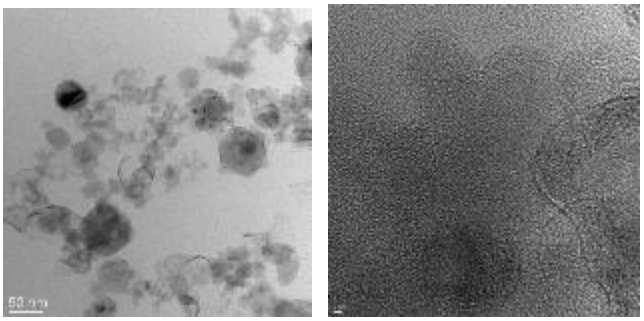
A.C. Bratukhina, M.S. Petyukevich, A.A. Kachaev
Supervisor: Prof. Dr. OL Hasanov
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050
E-mail: petukevich@tpu.ru

For improving basic strength properties of ceramics from the carbide is necessary to create a dense ceramic with a minimum grain size. This technical result can be achieved by dispersing the powder, introduction of nano-additives and using the methods of force consolidation.

Одним из предпочтительных материалов для изготовления изделий, обладающих высокой износостойкостью и химической инертностью, устойчивых к различным видам механического износа, является керамика из карбида бора (B_4C), но, к сожалению, обладающая низкой трещиностойкостью и высокой хрупкостью, что ограничивает ее применение [1]. Дисперсность компонентов шихты является важнейшим фактором регулирования структуры материала, а присутствие наночастиц - важным условием получения плотной керамики [2,3]. В последнее время интенсивно применяется метод изготовления изделий из керамических порошков спеканием в плазме искрового разряда Spark Plasma Sintering (SPS - метод) [4].

Цель работы – исследование физико-механических свойств керамических образцов призматической формы, полученных SPS - методом.

В качестве шихты для изготовления керамики были выбраны смеси из субмикронных фракций порошка карбида бора с добавками этого же нанопорошка. Порошок карбида бора марки М-60 был измельчен в пневмо-циркуляционном аппарате до субмикронного размера (0,8 мкм) и был взят в качестве порошка-основы. Такой метод измельчения дает возможность предельно тонкого диспергирования и выделения узких однородных фракций частиц и сохранения чистоты получаемого сырья [5]. Используемый в качестве



а *б*

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц нанопорошка

добавки нанопорошок карбида бора (Plasma Chem GmbH, Германия) исследовался на просвечивающем электронном микроскопе, были определены форма частиц нанопорошка и его средние размеры, рис.1, а, б имеет средний размер частиц порядка 20 нм.

Керамические образцы заданной формы (35x4,5x4,5)см получали методом спекания на установке SPS (модель Labox-1575). Поверхность образцов шлифовалась и полировалась алмазными пастами до шероховатости ~ 0,025 мкм. Поверхность образцов была свободна от трещин, что указывает на достаточную однородность спеченных образцов. На рис.2 представлено изображение поверхности керамики после шлифовки и полировки, полученное с помощью сканирующей зондовой микроскопии «Интегра-Аура».

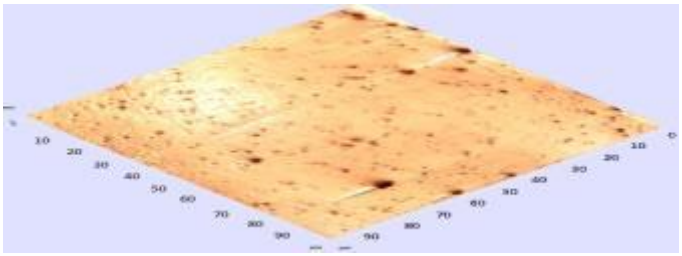


Рис. 2. Изображение поверхности керамики после шлифовки и полировки, полученное на установке «Интегра-Аура»

Модуль продольной упругости (модуль Юнга) определяли методом Оливера и Фарра на установке «Nano Hardness Tester» фирмы CSEM при нагрузках 300 мН, коэффициент Пуассона был взят равным 0,3. Результаты физико-механических свойств полученных образцов приведены в табл. 1. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания. Измеренные плотности керамик показывают не значительное влияние добавок на их величину (сравнивая величины плотности 1; 5; 10 мас.%), что связано с равномерным распределением нанопорошка по объему смеси. Оценивая изменения физико-механических свойств от количества добавок, можно отметить, что добавка 5% приводит к незначительному увеличению плотности, но к значительному увеличению трещиностойкости, микротвердости и модуля Юнга, что, по всей вероятности, связано с упрочнением межзеренных границ и уменьшением остаточной пористости.

Таблица 1. Физико-механические свойства образцов цилиндрической формы из карбида бора

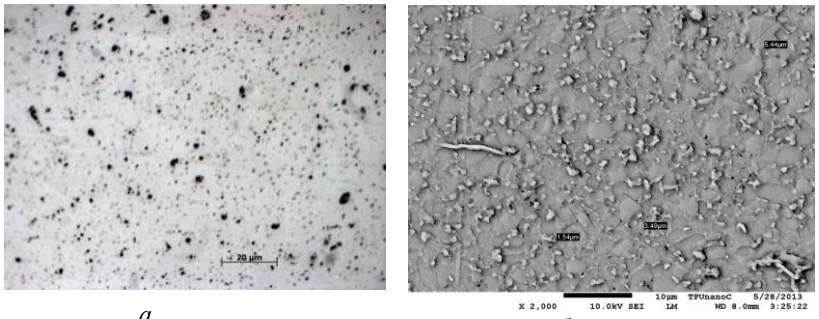
Содержание нанодобавки,%	Hv, ГПа	K_{1c}, МПа · $м^{1/2}$	$\rho_{отн.}$, %	E, ГПа
1	37,27	5,22	0,980	390
5	38,23	6,01	0,995	500
10	37,11	5,66	0,970	383

Таблица 2. Результаты травления керамики из карбида бора

№	Состав травителя	Условия травления	Результаты травления	Лит-ра
1	1% раствор КОН	электролитическое травление 3 сек, J*=3А /$см^2$. Предварительное травление в дымящейся соли $K_2Cr_2O_7$ (1000 К).	Глубокое растравливание поверхности образца	[1]
2	7% раствор КОН	Электролитическое травление. Время травления 5 сек.	Глубокое растравливание	[2]
3	Расплав КОН	Время травления от 3 до 10 минут	Глубокое растравливание	[1]
4	Водные растворы NaOH с 1%, 7%, 10%, 30%	Максимальное время травления - 64 часа	растравливаются поры (Рис. 4а)	[6]
5	Травитель Мураками	$K_3[F(CN)_6]$-10г, КОН-10 г, Вода-100мл, 10минут	Выявляется зеренная структура (Рис. 4б)	[6]

*J-плотность тока

Проведенные исследования показывают, что наилучшие результаты по величине микротвердости и трещиностойкости имеют образцы с 5 мас. % нанодобавкой. Методом химического травления была выявлена микроструктура этих образцов керамики, было опробовано несколько составов химических травителей [5]. Результаты по использованию этих травителей приведены в таблице 2.



а *б*

Рис. 3. Поверхность керамики после травления: а – глубоко растравленная поверхность керамики 30%-ным раствором NaOH, б – зеренная микроструктура, выявленная травителем Мураками

Выводы: 1. Наилучшее сочетание механических свойств «микротвердость-трещиностойкость» реализовано для керамики из смеси субмикронных порошков и 5% мас. нанодобавки. Особенностью такой керамики является наличие однородной равноплотной мелкозернистой структуры.

2. Экспериментально определен травитель для выявления зеренной структуры в керамике, и исследована микроструктура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислый П.С., Кузнецова М.А. Карбид бора. – Киев: «Наук.думка», 1988. – 216 с.

2. Кременчугский М.В. // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 3.–С. 141-146.

3. Лякишев Н.П., Калин Б.А. // «Бюллетень МОМ». – 2000. – №1. – С. 42-47.

4. Орданьян С.С., Арцутанов Н.Ю. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – №11. – С. 8-1.

5. Белов Н.Н., Бирюков Ю. А., Росляк А.Т. Механизмы измельчения частиц при получении субмикронных порошков тугоплавких соединений в пневмоциркулярном аппарате // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 397. – С. 337-341.

6. Коваленко В.С. Металлографические реактивы. Справочник. – 1981. – 102 с.

ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ УГЛЕРОДА НА ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, А.В. Чернявский
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zarkvon@tpu.ru

ACTION OF POWERFUL PULSED CARBON ION BEAM ON SUBSURFACE LAYERS OF ZIRCONIA CERAMICS

I.P. Vasil'ev, S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan, A.V. Chernyavskii
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: zarkvon@tpu.ru

The modifying effects of powerful pulsed beam (PPB) of accelerated carbon ions on subsurface layers zirconium ceramics composition (mol%) $97ZrO_2$-$3Y_2O_3$ were investigated. The ion beam had the following parameters: the energy of the accelerated ions is E = 200 keV, current pulse duration equal τ_u = 100 ns, pulse current density j_i = 40 and 150 A/cm^2. The total number of pulses was N = 100 and 300. At current densities j_i = 40 and 150 A/cm^2 during the pulse 2,5 · 10^{13} and 9,4 ·10^{13} cm^{-2} ions C^+ are implanted in the sample, respectively. The structural-phase state, elemental composition and mechanical properties of subsurface ceramic layers modified by ion beam were investigated. The size of the grains in the longitudinal direction on average 4 times larger than in the transverse direction. According X-ray diffractometry data the carbon ions implantation in the surface layer of ceramics is not accompanied by the formation of new impurity phases. When processing ceramics by ion PPB with W_i = 3 J/cm^2 (fluence $f \geq 9.4 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}) the formation of zirconia cubic phases up to 30 wt. % is observed. Based on analysis of the elemental composition irradiated surface layers by SIMS method and their electrical conductivity a conclusion was drawn that the main cause of the cubic phase stabilization in zirconia is the formation non-stoichiometric oxygen vacancies with high concentrations under ion treatment. It was found that action of ion beam on ceramics leads to a magnitude reduction of such mechanical characteristics as microhardness, nanohardness and Young's modulus.

В последние годы большой интерес вызывают методы поверхностной обработки, основанные на применении сильноточных импульсных пучков ускоренных ионов [1, 2]. Целью настоящей работы является установление эффектов модифицирования, вызванных действием мощного пучка ускоренных ионов углерода на приповерхностные слои циркониевой керамики.

Исследовалась циркониевая керамика состава (моль%) $97ZrO_2$-$3Y_2O_3$, спеченная из ультрадисперсных порошков, полученных плазмохимическим способом. Ионный пучок C^+ имел следующие параметры: энергия ускоренных ионов составляла E=200 кэВ, длительность импульса тока $\tau_и$ =100 нс, плотность тока в импульсе $j_и$= 40 и 150 А/см^2. Скважность составляла 8 с. Указанным характеристикам соответствовала плотность энергии в импульсе $W_и$=0,8 и 3 Дж/см^2. Обработка проводилась серией из 50 импульсов с

перерывом в 5 минут. Общее количество импульсов составляло N=100 и 300. При плотностях тока $j_и$ = 40 и 150 А/см^2 во время действия импульса в образец имплантируется $2{,}5\cdot10^{13}$ и $9{,}4\cdot10^{13}$ ионов углерода, соответственно.

Структурно-фазовое состояние приповерхностных слоев облученной керамики анализировали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Их элементный состав изучали методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Статическую электрическую проводимость модифицированных слоев измеряли в интервале температур *T*=25–250 °С двухзондовым методом сопротивления растекания [3]. Механические характеристики керамики исследовали методами микро и наноиндентирования.

На основании проведенных исследований установлено, что обработка керамики мощным импульсным пучком ускоренных ионов C^+ приводит к оплавлению поверхностного слоя. Результаты микроскопических исследований поперечного сечения образца, приведенные на рис. 1, показывают, что зона проплавления составляет около 3 мкм. На некоторых участках этой зоны проявляется ее микроструктура. Видно, что по своей форме зерна в приповерхностной области и объема образца отличаются друг от друга. В приповерхностных слоях они вытянуты по направлению к поверхности. При этом размеры зерен в продольном и поперечном направлениях отличаются почти в 4 раза.

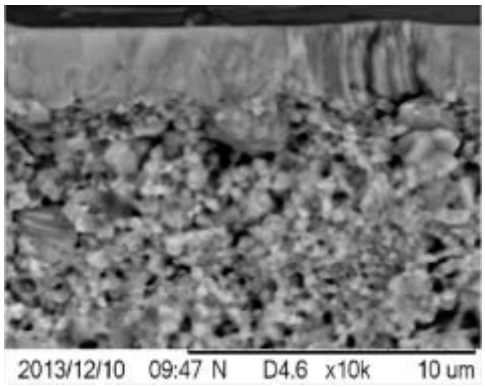


Рис. 1. Микрофотография *поперечного излома циркониевой керамики после ионной обработки*

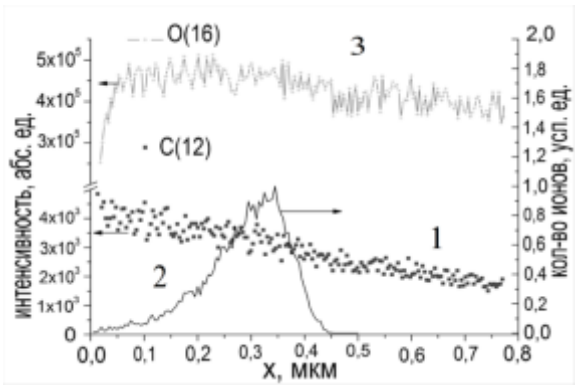


Рис. 2. Глубинные профили распределения ионов кислорода (кривая 3) и имплантированных ионов углерода (1 – эксперимент; 2 – расчет) в приповерхностных слоях керамики

На рис 2. представлены измеренные методом ВИМС глубинные профили распределения имплантированных в образец ионов C^+, а также собственных ионов кислорода в приповерхностном слое керамики. Концентрация имплантированных частиц плавно убывает по мере увеличения расстояния от поверхности. Данная зависимость отличается от рассчитанного по программе TRIM профиля, который имеет кривой с максимумом. Это несоответствие является результатом влияния диффузионных процессов на формирования профиля имплантированных частиц при облучении образцов МИП.

Из данных приведенных на рис 2 видно, что приповерхностные слои облученной керамики характеризуются дефицитом кислорода. Бомбардировка ускоренными ионами поверхности оксидного материала приводит к разрыву связи ионов кислорода с металлом и преимущественной десорбции кислорода при его низком парциальном давлении. Тем самым нарушается стехиометрия поверхностного слоя по кислороду. Согласно результатам РФА (табл.1) имплантация в приповерхностный слой керамики ионов углерода в количестве $3{,}1\cdot10^{19}$–$3{,}6\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ не сопровождалась образованием новых

примесных фаз. Однако из данных, приведенных в таблице видно, что при больших дозах облучения МИП наблюдается образование большого количества фазы диоксида циркония с кубическим упорядочиванием. Максимальное содержание кубической фазы в образцах имело место при флюенсе (*f*) ускоренных ионов $f = 2{,}8 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$. Следует также отметить тот факт, что обработка керамики МИП вызывает существенное уменьшение размеров ОКР присутствующих в материале фаз. Причем размер ОКР фазы c-ZrO_2 составляет всего 15 нм. Таким образом, установлен факт образования в приповерхностном слое циркониевой керамики при ионном облучении наноразмерных частиц кубической фазы. Основная причина стабилизации кубической фазы в диоксиде циркония заключается в образовании при ионной обработке высокой концентрации нестехиометрических вакансий кислорода.

Таблица 1. Структурно-фазовые и механические характеристики приповерхностных слоев керамики до и после ионной обработки

Режим обработки	Фазовый состав, масс.%	L_t, нм	$(\Delta d/d)_t \cdot 10^3$	L_c, нм	$(\Delta d/d)_c$ 10^3	H_v, ГПа	H_N, ГПа	E, ГПа
До обработки	100 t - ZrO_2	101	0,2	-		10,6	14,5	231
$W_и$=0,8 Дж/см^2, N=300	100 t - ZrO_2	54	0,8	-	-	4,1	-	-
$W_и$= 3,0 Дж/см^2, N=100	(57 t+30 c) ZrO_2	34	1,4	15-20	2,3	6,1	9,8	157
$W_и$= 3,0 Дж/см^2, N=300	(79 t+21c) ZrO_2	33	1,3	-	-	5,1	-	-

Примечание: L_t, L_c- размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей тетрагональной (*t*) и кубической (c) фаз, соответственно; $(\Delta d/d)_t$, $(\Delta d/d)_c \cdot 10^3$-величина микроискажений *t* и *c* решетки ZrO_2, соответственно; H_v, H_N, E- микротвердость, нанотвердость и модуль Юнга, соответственно.

Результаты, приведенные в таблице 1, свидетельствуют об изменении механических свойств приповерхностных слоев циркониевой керамики после ионной обработки. Облучение приводило к уменьшению значений микротвердости, нанотвердости, и модуля Юнга. Это указывает на увеличение пластичности модифицированного МИП слоя по сравнению с исходным его состоянием.

Авторы выражают благодарность профессору Ремневу Г.Е. за помощь в организации экспериментов по облучению образцов.

Работа выполнена в рамках НИР по Госзаданию «Наука»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ОвчинниковВ.В., РемневГ.Е., Гусельников В.И., Гущина Н.В., Можаровский С.М., Филиппов А.В., Кайгородова Л.И. Инициируемые импульсными мощными ионными пучками изменения микроструктуры холоднодеформированного алюминий-литиевого сплава 1441 // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010.– № 2.– С. 32–38.

2. Surzhikov A. P. , Lysenko E. N. , Gyngazov S. A. , Franguljyan T. S. , Koval N. N. , Goncharenko I. M., Grigorjev S. V. Ion-plasma Treatment of Lithium-titanium Ferrites // ELEKTROTECHNICA & ELEKTRONICA. – 2012. – V. 47. – №. 5–6. – P. 201–204

3. Mazur R.G., Dickey D.H. A spreading resistance technique for resistivity measurement on silicon // Journal of The Electrochemical Society – 1966. – V. 113. – № 3. – P. 255–259

АНАЛИЗ СТЕПЕНИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ОТНОШЕНИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ К ПЛОЩАДИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Л.С. Викулина, А.В. Номоев
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. А.В. Номоев
Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, 670047
E-mail: ludmila_vik@mail.ru

ANALYSIS OF DEGREE OF HYDROPHILICITY NANOPOWDERS BY METHOD OF RATIO FRACTAL DIMENSION TO SPECIFIC SURFACE AREA

L.S. Vikulina, A.V. Nomoev
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. A.V. Nomoev
Institute of Physical Materials, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Russia, Ulan-Ude, Sakhyanovoy str., 6, 670047
E-mail: ludmila_vik@mail.ru

According to the program developed by the authors calculated the fractal dimension of a large group of nano-silica, alumina, titanium oxide, and Gd_2O_3 and Y_2O_3. Nanopowders of used oxides are created in two main ways, which include evaporation substances by relativistic electron beam and high temperature hydrolysis. The fractal dimension was calculated from transmission electron microscopy images obtained with different magnification. Managed to establish that it's possible to make a comparative assessment of the degree of hydrophilicity of the nano-silica's samples by means of value ratio of fractal dimension to the specific surface area.

Цель данной работы – исследование возможности применения фрактального анализа для определения степени гидрофильности нанопорошков. Гидрофобность и гидрофильность являются важными свойствами нанопорошков, в некоторых случаях позволяющими их использовать в прикладных разработках, поэтому выявление степени гидрофильности нанопорошков определяет практическую актуальность исследований в этом направлении. Теоретическое значение работы имеет установление ранее неизвестной корреляции между фрактальной размерностью изображений просвечивающей электронной микроскопии нанопорошков оксидов кремния, алюминия и степенью их гидрофильности.

В работе использовались 8 образцов нанопорошков диоксида кремния SiO_2, 2 – оксида алюминия Al_2O_3, 2 – оксида титана TiO_2 и по одному образцу Gd_2O_3 и Y_2O_3. Нанопорошки SiO_2 были условно поделены на 3 группы [1]. **Группа А**. Нанопорошки, полученные испарением диоксида кремния пучком электронов (ИТПМ СО РАН, ИЯФ СО РАН, БГУ) [2] – образцы № 1, 2, 3, 4. **Группа В**. Нанопорошки диоксида кремния производимые фирмами Evonik и Wacker – образцы № 5, 6. Порошки производились по технологии высокотемпературного гидролиза. **Группа С**. Гидрофобные нанопорошки – образцы № 7, 8. Были взяты нанопорошки произведенные по способу В, а затем в заводских условиях отдельно обработанные в парах органических жидкостей.

Для вычисления фрактальной размерности образцов нами была разработана компьютерная программа [3], которая по изображению, полученному с помощью просвечивающей электронной микроскопии, проводит необходимые расчеты. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики образцов диоксида кремния

№	Образец	S, м^2/г	d_f	d_{cp}, нм	$\frac{d_f}{S}$, г/м2	Концентрация ОН- групп, 1/нм^2	Степень гидрофильности
1	T05 B06	50,6	1,36	49,42	0,027	0,5	Условно гидрофобный
2	T15 B5	92,3	1,40	41,07	0,015	1	Среднегидрофильный
3	T20	139,5	1,42	22,61	0,010	3,5	Гидрофильный
4	T25 B2	147,8	1,45	18,27	0,010	3,5	Гидрофильный
5	A380	380	1,54	9,12	0,004	> 4	Гидрофильный
6	N20 Wacker	200	1,50	12,03	0,008	3,5-4	Гидрофильный
7	R202	100	1,50	17,76	0,015	0	Гидрофобный
8	HDK H20	170	1,54	14	0,009	>0	Условно гидрофобный

Очевидно, что фрактальная размерность нанопорошков должна зависеть от удельной поверхности, а именно: с увеличением удельной поверхности она должна увеличиваться, что и наблюдается для всех трех групп порошков (табл. 1). Однако на ее значение влияет способ изготовления нанопорошков и их «гидрофобизация». Более грубая поверхность у гидрофобных порошков по сравнению с гидрофильными определяет более высокие значения их фрактальной размерности. Более точно влияние гидрофобности следует определять, используя отношение фрактальной размерности к удельной поверхности d_f / S.

Из табл. 1 следует, что в первой группе порошков, синтезированных методом испарения-конденсации под действием электронного пучка, хорошо прослеживается закономерность: отношение d_f / S уменьшается от 0,027 до 0,01 с увеличением концентрации ОН групп, причем для образцов Т20 и Т25В2 это отношение совпадает при одинаковой концентрации ОН групп на единицу поверхности наночастиц. На основании данных можно предположить, что концентрация ОН групп для порошка N20 находится в интервале 3,5–4. Также видно, что способ получения образцов влияет на фрактальную размерность, поскольку величина d_f / S для порошка R202 с нулевым значением ОН групп, равная 0,015, меньше значения 0,027 для порошка Т05В06, имеющего концентрацию ОН групп – 0,5.

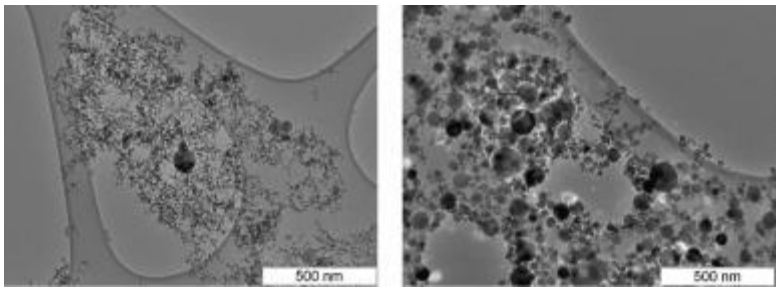


Рис. 1. Изображение просвечивающей электронной микроскопии двух образцов: слева - Al_2O_3 Aeroxide ALu 130, справа – Al_2O_3.

Таким образом, примененный в настоящей работе способ определения фрактальной размерности позволяет не только отличать гидрофобные порошки от гидрофильных по их значениям параметра d_f / S, которые выше для гидрофобных порошков, а также предсказывать значения концентрации ОН групп на их поверхности. Также в работе исследованы нанопорошки Al_2O_3, TiO_2, Gd_2O_3, Y_2O_3, характеристики которых представлены в табл. 2. Изображения, характерные для нанопорошков Al_2O_3, представлены на рис. 1, частицы имеют сферическую форму.

Таблица 2. Характеристики образцов порошков Al_2O_3, TiO_2, Gd_2O_3, Y_2O_3

Нанопорошок	d_f	S, м^2/г	$\frac{d_f}{S}$, г/м^2	d_{cp}, нм	Метод изготовления
Al_2O_3 Aeroxide ALu 130	1,403	130	0,01	-	сжигание AlCl3 в водородно-кислородном пламени, гидрофильный
Al_2O_3	1,410	39,66	0,04	30	на ускорителе электронов, испарением оксида алюминия, гидрофобный
TiO_2Aeroxide P25	1,487	50	0,03	-	сжигание TiCl4 в водородно-кислородном пламени
TiO_2	1,465	42,33	0,03	-	на ускорителе электронов испарением диоксида титана
Gd_2O_3	1,462	17	0,09	54	на ускорителе электронов испарением оксида гадолиния
Y_2O_3	1,491	25	0,06	30	на ускорителе электронов испарением оксида иттрия

Из табл.2 можно сделать следующие выводы.

1) По отношению фрактальной размерности к площади удельной поверхности можно сделать вывод о том, что образец оксида алюминия, полученный при сжигании AlCl3 в водородно-кислородном пламени, является гидрофильным, а образец, полученный на ускорителе электронов испарением оксида алюминия, - гидрофобным.

2) Оксид титана, полученный разными способами, показывает одинаковые гидрофильные свойства, при этом их фрактальная размерность и S практически совпадают.

Проведен расчет фрактальной размерности Gd_2O_3 (1,462) и Y_2O_3 (1,491). Установлено, что изображения этих оксидов, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, фрактальны. Для выяснения степени гидрофильности необходимы дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бардаханов С.П., Викулина Л.С., Лысенко В.И., Номоев А.В., Полуянов С.А., Тузиков Ф.В. Анализ нанопорошков методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2012. – Т. 7. - № 4. – С. 107-116.

2. Пат. 2067077 РФ. МПК8 C01B 33/18. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния. / В.П. Лукашов, С.П. Бардаханов, Р.А. Салимов, А.И. Корчагин, С.Н. Фадеев, А.В. Лаврухин. Заявлено 26.01.1994; опубл. 27.09.1996, Бюл. № 27.

3. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ №2013618905. Расчет фрактальной размерности нанопорошков по изображениям просвечивающей электронной микроскопии «Nanopowder’s Fractal Dimension» / Л.С. Викулина, А.В. Номоев. Заявлено 23.07.13; опубл. от 20.09.2013.

ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ КАК СПОСОБ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ 12Х1МФ И 30ХГСН2А

И.В. Власов[1,2], С.В. Панин[1,2], В.П. Сергеев[1,2], О.А. Богданов[2]
Научный руководитель: профессор, д.т.н., Панин С. В.
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4 [2]Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: good0@yandex.ru

APPLICATION OF VACUUM-ARC ION-BEAM IRRADIATION FOR MODIFICATION OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF 12CR1MOV AND 30CRMNSINI2 STEELS

I. Vlasov[1,2], S. Panin[1,2], V. Sergeev[2], O. Bogdanov[2]
Supervisor: professor Panin S.V.
[1]Department of Material Science in Mechanical Engineering, Institute of High Technology Physics Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Russia
[2] Laboratory of Polymer Composite Materials, Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS, 634021, Tomsk, Russia
E-mail: good0@yandex.ru

A cyclic tension and alternating bending tests of 12Cr1MoV and 30CrMnSiNi2 steels specimens in as–supplied state and after surface nanostructuring by Zr^+ ion beam have been carried out. Distinctions in formation of strain induced relief, as well as the cracking pattern of modified surface layer are illustrated by methods of optical microscopy and interferential profilometry. Changes to occur in subsurface layer are characterized by means of nanoindentation and fractography (scanning electron microscopy) of fracture surfaces. The description of differences of deformation behavior is carried out with use of the multiple cracking concepts.

Введение Проблема изучения и прогнозирования усталостного разрушения сохраняет актуальность и содержит ряд нерешенных научных и практических задач. Эффективным путём повышения прочности и износостойкости деталей машин является модификация поверхностного слоя [1]. В последнее время с использованием ионных источников реализованы режимы ионного облучения поверхности стальных образов, позволяющие проводить модификацию поверхностного слоя [2]. Исследования влияния таких слоев на усталостную прочность образцов конструкционных и жаропрочных сталей представляет особый интерес, в том числе, по причине важной роли поверхности в зарождении и развитие усталостных трещин [3]. Целью работы являлось исследование влияния ионно-лучевого облучения поверхностного слоя сталей 12Х1МФ и 30ХГСН2А на повышение ее усталостной долговечности.

Материал и методика эксперимента В качестве материала исследования была выбрана жаропрочная сталь, предназначенная для работы при высоких температурах и испытывающая во время эксплуатации влияние циклических нагрузок. Выбор материала обусловлен тем, что данная сталь не испытывает структурных изменений при температуре, при которой происходит процесс наноструктурирования поверхностного слоя ионным пучком. Кроме того, сталь 12Х1МФ является достаточно вязкой, поэтому исследование процессов локализованной деформации и разрушения в условиях приложения циклической

нагрузки должно обеспечить большую наглядность при меньшей скорости протекания деформационных процессов. Другим объектом исследований стала высокопрочная сталь 30ХГСН2А.

Обработка поверхности образцов проводилась ионно-дуговой имплантацией цирконием на установке УВН-0,2 «Квант». Плоские образцы в форме прямоугольных пластин были вырезаны из прутка стали методом электроискровой резки. В качестве концентратора напряжений в образцах изготавливали отверстие диаметром 2 мм. После этого образцы были разделены на 2 партии: образцы без обработки; образцы после ионно-лучевой модификации.

Образцы испытывали в режиме циклического растяжения. Для стали 12Х1МФ испытания проводились в двух режимах: «многоцикловый» (max 2,5 кН, min 0,9 кН) и «малоцикловый» (max 2,7 кН, min 0,9 кН). Для стали 30ХГСН2А коэффициент ассиметрии цикла составлял Ra=0.1, максимальный уровень нагрузки был 270 МПа. Испытания проводили на сервогидравлической испытательной машине Biss UTM 150. Фрактографические исследования проводили с помощью растровых электронных микроскопов JSM-7500FA. Испытания на статическое растяжение выполняли на электромеханической испытательной машине Instron 5582. Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Микротвёрдость всех типов образцов измеряли на приборе ПМТ-3.

Структурные исследование модифицированного приповерхностного слоя Сталь 12Х1МФ. Состав стали после обработки потоком ионов Zr представлен фазами Fe-Zr и зернами феррита. Средний размер зерен в поверхностном слое составляет 100-150 нм. Рентгенографические исследования образцов без и после обработки выявили формирование интерметаллидных фаз в системе Fe-Zr: $FeZr_2$ и $FeZr_3$, а так же карбидов ZrC в приповерхностном слое. Измерение микртвёрдости проводили на плоской поверхности образцов. Для образцов после ионно-лучевой обработки дополнительно был сделан поперечный шлиф, где оценивали изменение данного параметра по толщине (поперечному сечению). У образца после обработки наблюдалось разупрочнение приоверхностного слоя до глубины порядка 100 мкм, в то время как на большей глубине наоборот микротвёрдость повысилась на 22%.

Сталь 30ХГСН2А. В результате ионно-лучевой обработки на поверхности образцов наблюдали формирование высокодисперсных частиц размером порядка 100 нм. При рассмотрении структуры образца по поперечному сечению полученной с помощью просвечивающей электронной микроскопии, видно, что вблизи поверхности в результате нагрева сформировались крупные ферритные зёрна. Далее сформировалась структура характерная для сорбита (на глубину не более 100 мкм). В нижележащих слоях образца на фотографии видна исходная структура мартенсита. В облученном образце выявлено наличие фазы α-Fe, кроме этого наблюдаются фазы интерметаллидных соединений, а так же ZrC. Для образца после обработки дополнительно был сделан поперечный шлиф, по которому оценивали изменение микротвёрдости по мере удаления от облученной поверхности. Минимальная твёрдость наблюдается вблизи поверхности. Далее микротвёрдость достигает максимума на глубине 150-180 мкм, после чего снижается и остаётся примерно на одном уровне (5 ГПа). Повышение микротвёрдости в сердцевине образца после обработки может быть обусловлено распадом остаточного аустенита и образованием бейнитно-мартенситной структуры.

Механические испытания Сталь 12Х1МФ. Испытание на статическое растяжения показали, что после использованной обработки предел прочности повысился на 76 МПа (15%), а значения относительного удлинение снизилось на ε=4 % (19%). Результаты испытаний на циклическое растяжение

образцов без обработки и после наноструктурирования поверхностного слоя показал, что количество циклов до разрушения образцов с модифицированным поверхностным слоем повысилось в 2-3 раза. Одновременно увеличилось время до появления трещины в ~2-3 раза.

Сталь 30ХГСН2А. В результате ионной обработки образцов стали 30ХГСН2А предел прочности снизился на 22 %, относительное удлинение повысилось на 25 %. В ходе испытаний на циклическое растяжение были определены средние значения количества циклов до разрушения. Для образцов «без обработки» среднее значение количества циклов до разрушения составляет порядка 110 000±31 000 циклов, для ионно-обработанных 330 000±40 000. Таким образом, поверхностная модификация ионным пучком Zr^+ образцов стали 30ХГСН2А привела к повышению усталостной долговечности в 3 раза.

Выводы Проведена аттестация структуры приповерхностного слоя образцов сталей 12Х1МФ и 30ХГСН после ионно-лучевой обработки. Показано, что в результате обработке на поверхности образуется модифицированный разупрочнённый поверхностный слой глубиной прядка 100 мкм. Структура сердцевины образцов так же подвергается изменению выражающемуся в повышении твёрдости на 22% у стали 12Х1МФ и на 8% у стали 30ХГСН2А.

В результате усталостных испытаний показано, что образцы после ионно-лучевой обработки имеют в 2-3 раза большее количество циклов до разрушения, чем образцы без неё. Основной причиной выявленных изменений является пластификация приповерхностного слоя, в то время как закаленные образцы являются крайне чувствительными к зарождению микротрещин, что завершается быстрым возникновением и ростом магистральной усталостной трещины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоёв конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 286 с.

2. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В. Эффект каналирования пластических сдвигов и нелинейные волны локализованной пластической деформации и разрушения // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т. 13. – № 5. – С. 7–26.

3. Панин С.В., Юссиф С.К., Сергеев В.П. Власов И.В., Панин А.В., Любутин П.С., Полтаранин М.А. и Панин В.Е. Множественное растрескивание как способ повышения стойкости к разрушению поверхностно упрочненных материалов // Перспективные материалы. – 2011. – Т. 1. – № 13. – Спец. выпуск. – С. 177–186.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ CdS МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАДМИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Д.А. Гончарова, И.Н. Лапин
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н.В.А. Светличный
Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: darya.goncharova.1991@mail.ru

SYNTHESIS OF NANOPARTICLES CDS FROM METALLIC CADMIUM BY LASER ABLATION USING DIFFERENT PRECURSOR

D.A. Goncharova, I.N. Lapin
Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: darya.goncharova.1991@mail.ru

The possibility of the formation of CdS by laser ablation using gas (H2S - hydrogen sulfide) and solid precursors (CH3C (S) NH2 - thioacetamide (TAM)) in various solvents was investigated. Structure and spectral properties of the nanomaterials obtained were studied.

Сульфид кадмия – широкозонный полупроводник, широко применяется в микро- и оптоэлектронике. Как и для большинства веществ, его оптические свойства существенно изменяются при переходе из крупнокристаллического состояния в наноструктурированное [1]. Так, при уменьшении размера наночастицы (НЧ) CdS увеличивается ширина запрещенной зоны. Это открывает новые возможности применения НЧ сульфида кадмия в видимом и ультрафиолетовом диапазоне оптического спектра. Они применяются в солнечных батареях, в качестве квантовых точек в оптике и оптоэлектроники, для конструирования органических светодиодов, в фотокатализе и ряде других приложений.

Целью работы является получение НЧ CdS методом лазерной абляции объемных мишеней металлического кадмия в жидкости в присутствии прекурсоров серы и исследование их свойств.

В качестве прекурсоров были использованы: газообразный сероводород (H_2S) и твердый тиоацетамид (ТАМ) предварительно введенные в различные растворители (вода, этиловый спирт, этилацетат и метилметакрилат). В первом случае растворители насыщали сероводородом по методике, приведенной в [2]. Во втором случае в 25 мл растворителя добавляли 0,0188г тиоацетамида (с (ТАМ) = 10^{-2} моль/л). Далее проводили абляцию кадмия в течение 15 минут на установке, представленной в [3] при возбуждении излучением основной гармоники Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 15 Гц). Массовая концентрация кадмия в дисперсиях составляла 0,15÷0,25 г/л. Полученные образцы исследовались методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Результаты исследования характеристик полученных НЧ приведены на рис. 1,2 и в табл. 1. Исследование спектров поглощения дисперсий показало, что при использовании в качестве прекурсора H_2S формирование НЧ сульфида кадмия происходит в течение продолжительного времени после завершения процесса абляции. Появление выраженной полосы экситонного поглощения полупроводниковой НЧ CdS происходит не ранее чем через 24 часа нахождения НЧ в среде, насыщенной сероводородом. После 40 суток изменения в спектре не наблюдалось для всех использованных

растворителей. Наиболее быстро формируются НЧ CdS в полярных водных и этанольных растворах, для слабополярных растворов в этилацетате и ММА формирование происходит медленнее. Кинетика формирования экситонной полосы для раствора этилового спирта приведена на рис. 1а.

При использовании прекурсора ТАМ формирование НЧ CdS при абляции происходит сразу в процессе их получения. Спектры поглощения свежеприготовленных дисперсий приведены на рис. 1б. Это связано с тем, что в процессе абляции происходит локальный нагрев до высоких температур с разложением ТАМ выделением серы, которая вступает в реакцию с наночастицами. Хранение дисперсий НЧ с раствором, содержащим ТАМ, а так же нагрев УЗВ обработка не приводят к значительным изменениям в спектре.

Более подробная информация о составе и структуре получаемых НЧ получена из микроскопических исследований и рентгеноструктурного анализа. Из рис. 2б и табл. 1 видно, что средний размер НЧ составляет 9-15 нм, они имеют форму близкую к сферической. На начальном этапе помимо формирования CdS остается достаточное количество металлического кадмия (ядра крупных частиц). При формировании НЧ с прекурсором ТАМ содержание металлической фазы после 2-3 суток хранения остается большим – до 45 %, что может быть связано с тем, что образующийся при сольволизе ТАМ ацетамид блокирует доступ молекулам H_2S к частицам. С течением времени содержание металлической фазы снижается, так для НЧ, полученных с использованием H_2S, через 40 суток остается не более 2 % остатка металлического кадмия. Отметим, что, поскольку при синтезе использовались прекурсоры серы с большим избытком, в некоторых случаях в среде происходило формирование кристаллов серы (рис 2а) – растворитель H_2O, прекурсор ТАМ.

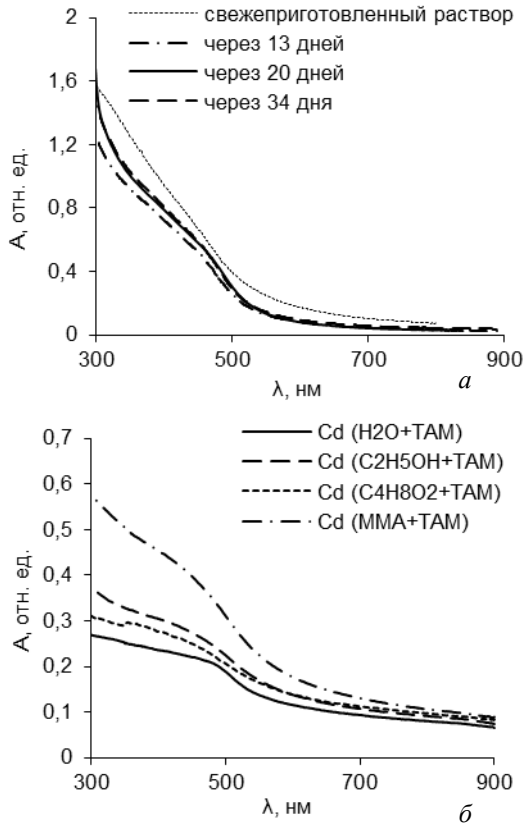


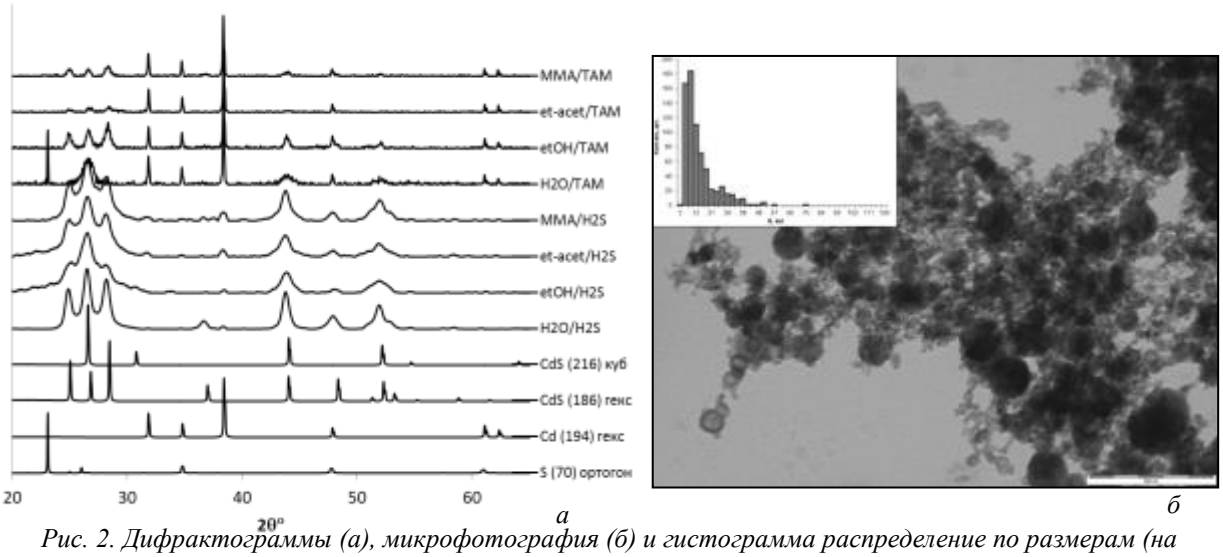
Рис. 1. Спектры поглощения дисперсий наночастиц, полученных методом лазерной абляции металлического кадмия с прекурсорами H_2S (а) и ТАМ (б).

Различие типов решеток, вопрос более сложный. При формировании наночастиц поверхностная энергия должна понижаться, это может происходить за счет плотной упаковки атомов, поэтому для НЧ наиболее характерны ГЦК (гранецентрированная кубическая) и ГПУ (гексагональная плотнейшая упаковка) структуры. В настоящее время для НЧ CdS в литературе представлены различные данные по их структуре и фазовому составу в зависимости от способа получения и среды. В [4] считают, что однозначно определить структуру НЧ CdS нельзя и предлагают расчетную модель атомной структуры. При сравнении данной модели с экспериментом в [4] установили, что НЧ CdS имеют особую разупорядоченную структуру, отличную как от вюрцита (ГПУ), так и от сфалерита (ГЦК). Экспериментальные данные не однозначны, что может быть связанно: с адсорбцией примесей, со структурными превращениями, вызываемые уменьшением размера, с систематической ошибкой методики измерения и т. п. [1]. В табл. 1 на рис. 2а приведены

данные по фазовому составу синтезированных НЧ в сравнении с фазами известных структур (гексагональный и кубический CdS, а так же кристаллические S и Cd).

Табл. 1. Структурные и размерные характеристики НЧ, полученных методом лазерной абляции

Растворитель	H_2S				ТАМ				
	d, нм	CdS,% 30 суток	Тип решетки	Cd,% 30 суток	d, нм	CdS,% 2 суток/ 30 суток	Тип решетки CdS	Cd,% 2 суток/ 30 суток	S, % 2 суток/ 30 суток
H_2O	15	32,2	К	1,3	9	60,2/7,5	К	11,2/0	28,6/92,5
		66,5	Г						
C_2H_5OH	9	34,8	К	0,3	11	71,5/100	Г	28,5/0	-
		64,8	Г						
$C_4H_8O_2$	9	29,8	К	1,3	9	56,8/68,6	Г	43,2/31,4	-
		68,9	Г						
ММА	15	33,4	К	2,1	9	69,7	Г	30,3/0	-
		64,5	Г						



а *б*

Рис. 2. Дифрактограммы (а), микрофотография (б) и гистограмма распределение по размерам (на вкладке) наночастиц, полученных при абляции металлического кадмия.

Так же отметим, что все образцы дисперсий имеют НЧ высокой дефектности, что приводит к полному отсутствию флуоресценции образцов. Полученные в работе наноматериалы могут быть перспективны для использования в фотокаталитическом разложении органических соединений.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (задание №2014/223, код проекта: 1347).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы/ М.: Физматлит, 2000. – 224 с.

2. Назарова А. И. Синтез наночастиц сульфида кадмия методом лазерной абляции объемных мишеней металлического кадмия в жидкости // Химия и химическая технология в XXI: Мат. XIV Всерос. Конф. Им. Проф. Л. П. Кулева. – Томск, ТПУ, 2013. – Т. 1. – С. 73–74.

3. Светличный В.А., Лапин И.Н. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 5 – С. 86–91.

4. Ворох А. С., Ремпель А. А. Атомная структура наночастиц сульфида кадмия // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. № 1 – С. 143–148.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ СПЕКАНИЯ TiN-КЕРАМИКИ

А.А. Евдокимов, Д.Ю. Герасимов, А.А. Усиков
Научный руководитель: д.т.н., А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kraamis@gmail.com

THE POSSIBILITY OF FULL USE OF THE PRODUCT PLASMODYNAMIC SYNTHESIS FOR TIN-CERAMIC SINTERING

A.A. Evdokimov, D.Y. Gerasimov, A.A. Usikov
Supervisor: professor A.A. Sivkov
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050
E-mail: kraamis@gmail.com

This work is devoted to making full use of the product plasmodynamic synthesis, as well as improve its dispersion characteristics. Investigated the possibility of ceramics based on titanium nitride from a mixture of small and large fractions, and physical and mechanical properties of the ceramics.

В ранних работах [1] показана возможность плазмодинамического синтеза нитрида титана. Синтезированный УДП-продукт использовался для получения наноструктурной керамики с высокими физико-механическими характеристиками. Консолидация осуществлялось методом искрового плазменного спекания [2]. Ранее была показана возможность осуществления полного цикла получения объемного поликристаллического TiN с субмикронной структурой плазмодинамическими методами [3].
В продукте синтеза кроме ультрадисперсной фракции присутствует крупная [4]. Для исследования возможности полного использования продукта синтеза крупная фракция подвергалась измельчению на планетарной мельнице со стальными шарами. Результаты XRD-анализа представлены на рисунке 1.
Анализ возможности компактирования измельченного материала показал необходимость добавки примерно 25% УДП-фракции от общей массы. Именно такой порошок был использован для получения TiN-керамики методом искрового плазменного спекания. Был выбран следующий режим SPS: T=1300°C, скорость V_T=100 °C/мин, усилие прессования 5 кН (30 МПа), время выдержки 5 мин.

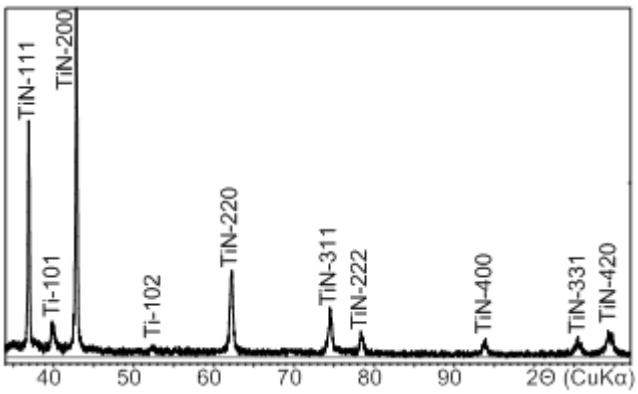


Рис. 1. Результаты рентгеноструктурного анализа порошка TiN, полученного размолом крупных фракций

На рисунке 2 приведены диаграммы изменения параметров режима SPS размолотого порошка TiN с добавкой УДП TiN. Анализ диаграмм показывает, что спекание порошка с распределением по размерам от десятков нанометров до десятков

микрометров подчиняется установленным закономерностям для порошков TiN. Уплотнение происходит в процессе подъема температуры. Отличия от процесса спекания УДП заключаются в том, что уплотнение прессовки начинается с некоторым запаздыванием относительно момента начала роста температуры. Размер частиц определяет объем и массу частиц, материал которых имеет максимальную плотность и высокую теплопроводность. Чем крупнее частицы, тем большее время потребуется для плавления материала поверхностного слоя соседних частиц и их слияния.

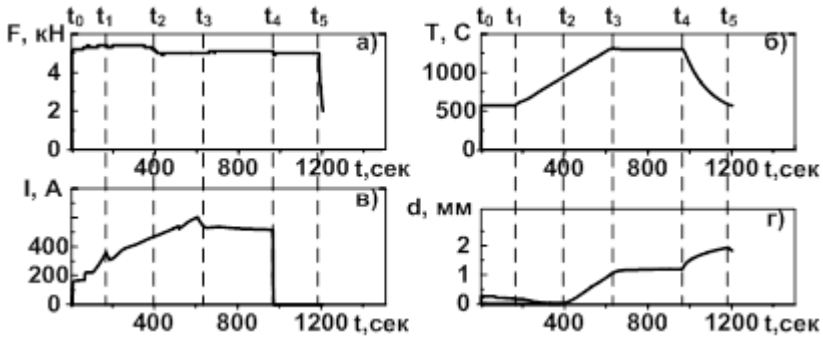


Рис. 2. Диаграммы изменения во времени основных параметров режима SPS дробленого материала крупных фракций с 25%-ной добавкой УДП TiN: а) F, кН – усилие прессования, б) I, А – греющий ток, в) T°C – температура, г) d, мм – перемещение пуансона

Данный режим SPS обеспечил получение прессовки с плотностью материала ρ=5,0 г/см^3 (92%). На рисунке 3 приведена XRD-картина шлифованной поверхности полученного образца (таблетки) SPS-TiN-керамики. Сравнение данных XRD последовательных состояний материала крупной фракции (молотый (рисунок 1) и спеченный (рисунок 3)) показывает исчезновение примесных фаз. Возможно, это обусловлено нитридообразованием в процессе SPS с изменением стехиометрии нитрида титана. Об этом свидетельствует увеличение физического уширения и раздвоение их максимумов.

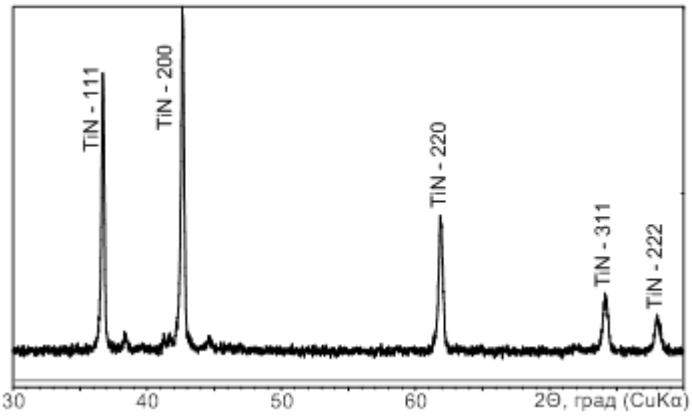


Рис. 3. XRD-картина шлифованной поверхности полученного образца-таблетки SPS-TiN-керамики из размолотого материла крупных фракций (75%) и добавкой УДП (25%)

На рисунке 4 приведены SEM-снимки скола образца. Видно, что даже при низком давлении прессования достигается результат по однородности структуры. Обеспечивается это тем, что УДП заполняет полости между частицами крупной фракции. Зерна размером до 10 мкм имеют пористую структуру, которая сохранилась при размоле крупных кусков, либо возникла при слиянии мелких частиц. Поры достигают размера около 1 мкм.

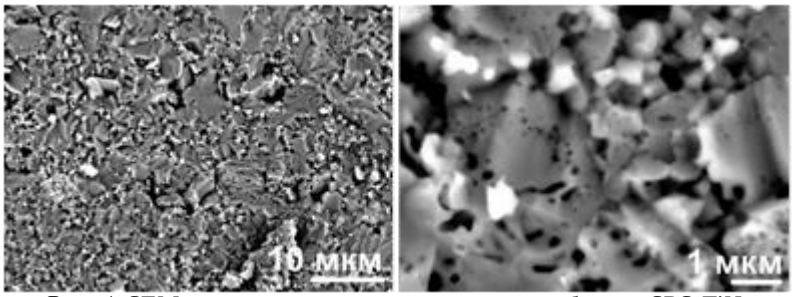


Рис. 4. SEM-снимки микроструктуры скола образца SPS-TiN-керамики из cTiN-порошка плазмодинамического синтеза – смеси дробленой крупной фракции (75%) и УДП (25%)

Микротвердость по среднему радиусу образца, как видно на рисунке 5, изменяется в пределах от 13,0 ГПа до 22,0 ГПа.

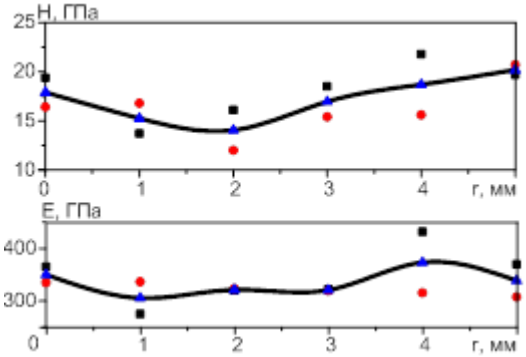


Рис. 5. Профили микротвердости H и модуля Юнга E по радиусу поверхности образца SPS-TiN-кермики из cTiN-порошка плазмодинамического синтеза – смеси дробленой крупной фракции (75%) и УДП (25%)

Среднее значение H по всей поверхности составляет ~17.0 ГПа. Колебания значений модуля упругости E еще менее существенны, что может служить косвенным подтверждением однородности материала всего керамического образца. Уровень значений физико-механических характеристик SPS-TiN-керамики из смесевого порошка сопоставим с характеристиками SPS-TiN-керамики из ультрадисперсного cTiN, спеченного при одинаковых параметрах режима спекания с выдержкой при T=1300°C (5 мин). Экспериментальные результаты однозначно показали возможность 100%-го использования продукта плазмодинамического синтеза для поучения высокотвердой TiN-керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы // Нанотехника. – 2009. - № 2(18). – С. 38–43.

2. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // Journal of Material Science. – 2004. – V. 5(45). – P. 78–82.

3. Евдокимов А.А., Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Сайгаш А.С., Хасанов А.О. О возможности реализации полного цикла получения объемного поликристаллического нитрида титана с субмикронной структурой плазмодинамическими методами // Известия вузов. Физика. – 2012. – № 9 — С. 5–14.

4. Евдокимов А.А., Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А. Dependence of the size of titanium nitride particles andtheir sinter properties from the parameters of theplasmadynamic synthesis // Известия вузов. Физика. – 2012 – № 12(2) – С. 74–76.

СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

С.Р. Жантуаров, А.В. Пустовалов, Т. Г. Кайралиева

Научный руководитель: к.х.н. С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: sultzhantuarov@mail.ru

THE PROPERTIES OF NANO-COPPER PARTICLES PRODUCED BY WIRE EXPLOTION METHOD

S.R.Zhantuarov, A.V. Pustovalov, T. G. Kairalieva

Scientific Supervisor: Ph.D. S. P. Zhuravkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: sultzhantuarov@mail.ru

The work presents results of the research of physical and chemical properties of copper electro-explosive nanopowders. It is defined the relationship between preparation conditions of cooper nanopowder and their dispersity. It is used for research for the physical and chemical properties of nanopowder the Brenauer-Emmett-Teller (N2-BET) adsorption method.

Введение Нанопорошки меди в качестве добавок широко применяются в различных отраслях промышленности: в электронной промышленности влияют на проводимость [1], в химии используются в качестве активного компонента катализаторов [2] и присадок к моторным маслам [3]. На основании анализа работы [1] можно выделить следующие методы получения медных нанопорошков: метод термического восстановления, сонно-химическое осаждение, синтез порошка путём испарения металла, химическое восстановление, вакуумное осаждение из паровой фазы, радиационные методы, микроэмульсионный метод и лазерная абляция. В данной работе рассматриваются нанопорошки меди, полученные методом электрического взрыва проводников (ЭВП), и их применение в химических реакциях в качестве катализаторов. Основными преимуществами метода ЭВП, являются: возможность регулировать условия получения порошков, а также производить их в достаточно больших количествах - от десятков до сотен грамм в час. Одно из достоинств электровзрывных порошков – их высокая химическая активность [4], что и является предпосылкой для применения нанопорошков в роли катализаторов. Основными факторами, влияющими на ход реакции и выход конечных продуктов, являются условия получения порошков и их свойства. Цель данной работы – установление взаимосвязи между условиями получения нанопорошков и их физико-химическими свойствами.

Краткая теория Для достижения поставленной цели необходимо определить основные параметры, характеризующие условия получения, влияющие на свойства нанопорошков. В результате проведенных исследований нами установлено, что одним из таких параметров является введённая в проводник энергия *e,* определяющая средний размер частиц *a.* Кроме того, при выполнении работы необходимо получить экспериментальную зависимость среднего размера наночастиц от введённой в проводник энергии.

В работе [4] приведён вывод уравнения по расчёту энергии *e*, введённой в проводник. Предварительно, средний размер частиц определяется через введённую в проводник энергию по формуле

$$a = 0{,}3 \times 10^{-6}(^{e}/_{e_c}), \qquad (1)$$

где e_c - энергия сублимации материала. Далее после измерения величины удельной поверхности средний размер частиц уточняется по формуле

$$a = \frac{6}{S_{уд} \cdot \rho_{Me}} \qquad (2)$$

где $S_{уд.}$ - удельная поверхность, ρ_{Me} - плотность компактного металла.

Описание эксперимента Электровзрыв проводников – разрушение проводника импульсом тока плотностью более 10^{10} А/м^2, в результате этого происходит образование паров и мельчайших частиц металла. Принципиальная схема контура и внешний вид установки по ЭВП представлена на рисунке 1:

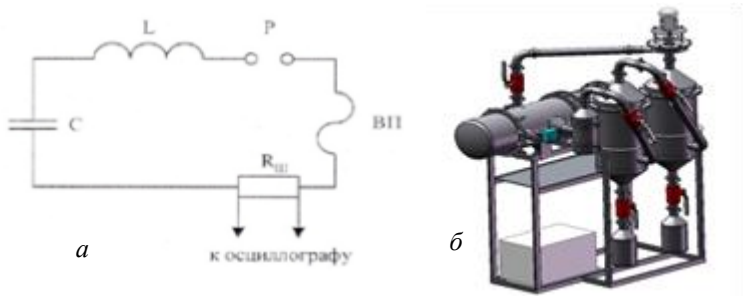


Рис. 1. а) Принципиальная схема контура по ЭВП [2], б) внешний вид установки.

На представленной схеме ёмкостной накопитель энергии C заряжается от источника энергии до напряжении U_0. Далее энергия накопителя направляется на взрываемый проводник с помощью разрядника P. В результате этого осуществляется джоулев нагрев проводника, который начинает плавиться, в то время как импульсный режим и высокие значения силы тока обеспечивают взрыв проволоки. Частицы образуются вследствие взаимодействия паров металла с газовой атмосферой в камере взрыва установки. Далее из камеры взрыва установки частицы увлекаются потоком газа в фильтры, а после прохождения через фильтры порошок собирается в специальных стаканах.

Параметры электрического контура: ёмкость батареи конденсаторов C = 2,16–3,76 мкФ, напряжение зарядки накопителя U = 21,1–29 кВ, индуктивность разрядного контура L = 0,59–0,82 мкГн, длина медной проволоки l = 58,3–106,7 мм, диаметр d = 0,25–0,37 мм. Величина введённой в проводник энергии e/e_c = 1,33–2,88. Для описания явления ЭВП использовали подход, описанный в работе [4]. Введённую в проводник энергию рассчитывали экспериментально из осциллограмм тока [5].

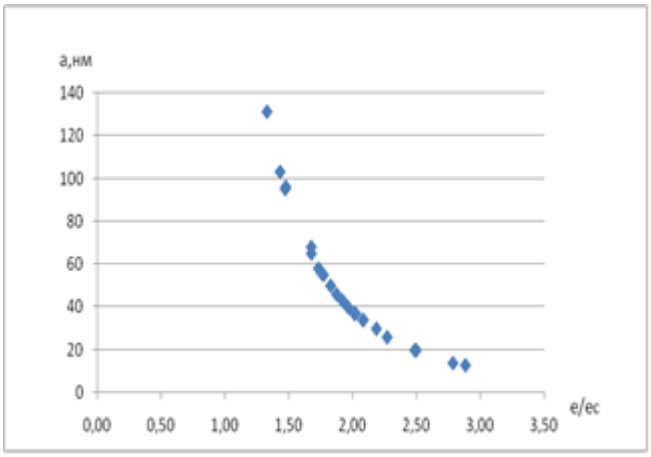


Рис.2. Влияние энергии, введённой в проводник на размер наночастиц Cu.

Результаты их обсуждения В результате выполнения работы была построена экспериментальная зависимость введённой в проводник энергии от размера наночастиц Cu, представленная на рис. 2.

Экспериментальная кривая построена на основании формул (1) и (2) и представляет собой убывающую функцию, демонстрирующую уменьшение размера частиц с увеличением энергии, вводимой в проводник: интервал значений e/e_c = 1,33–2,88, распределение по размерам a = 13-131 нм. Основная часть полученных частиц порошка по размерам расположена в интервале от 20 до 60 нм, что соответствует диапазону e/ec = 1,5–2,0. Для наших дальнейших исследований наиболее интересными

были бы порошки с распределением по размерам менее 100 нм.

Вывод Установлено, что размер частиц нанопорошка меди зависит от введенной в проводник энергии. Наиболее интересны с точки зрения практического применения, нанопорошки меди, полученные при высоких значениях введённой в проводник энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dash P.K., Balto Y. Generation of Nano-copper Particles through Wire Explosion Method and its Characterization // Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. –№ 1. – P. 25–33
2. Нгуен Хай Минь. Исследование галогенирующей активности новых N-бром и N-иод имидов. Синтез органических люминофоров. Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук. – Томск, 2013. – 21 с.
3. Лернер М.И. Основы технологии получения и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков неорганических материалов. Дисс. на соискание учёной степени доктора технических наук. – Томск, 2007. – 325 с
4. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия Вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С.114–136.
5. Кварцхава И.Ф., Бондаренко В.В., Плюто А.А. и др. Осцилографическое определение энергии электрического взрыва проволочек // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1956 . – В.5 – № 31. – С. 745–751.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ АЗОТА НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПАР ТРЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ

С.Ю. Жарков[1], М.П. Калашников[2], О.В. Сергеев[2]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.П. Сергеев

[1]Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,
Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, 634050

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, Академический 2/4,634021

E-mail: retc@ispms.tsc.ru

INFLUENCE OF HIGH DOSE NITROGEN ION IMPLANTATION AS FUNCTION OF WEAR RESISTANT OF COPPER FRICTION PAIR

S.Y. Zharkov[1], M.P. Kalashnikov[2], O.V. Sergeev[2]

Supervisor: Prof. Dr. V.P. Sergeev

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina, 30, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, av. Academicheskii, 2/4, 634021

E-mail: retc@ispms.tsc.ru

Changing of wear resistance of copper couple of friction by nitrogen ion implantation was investigated by tribological tests in argon atmosphere, structural-phase state of treated sample's surface was investigated by TEM, microhardness was determinated by nano-indenter, penetration of nitrogen ions was investigated by mass

spectrometry of the secondary ions. It was established that high dose nitrogen ion implantation increased wear resistant of copper friction pair in 1.5-4.5 times, microhardness of sample's surface increased too.

Эксплуатация в открытом космосе спутниковых антенн, которые в условиях непрерывного вращения принимают слабые электромагнитные сигналы, требует создания электроконтактных пар трения (ЭКПТ), имеющих высокую электропроводность, низкий коэффициент трения и высокую износостойкость в отсутствии смазки [1]. Для изготовления щеток и контактных колец ЭКПТ применяют серебряные и медные сплавы. Для снижения коэффициента трения и повышения износостойкости в сплавы добавляют дисульфид молибдена, углерод и другие элементы.

Одним из методов решения этой задачи может быть ионно-пучковое наноструктурирование поверхностных слоев применяемых материалов. При этом возможно создание максимально однородного распределения напряжений на интерфейсе «наноструктурированный поверхностный слой – основной объем материала», сечение которого в плоскости интерфейса имеет вид «шахматной доски» с чередующимися областями сжатия и растяжения. Действие этого фактора в совокупности с наличием в наноструктуре квазиаморфной фазы могут обеспечить эффективную релаксацию в наноструктурированном поверхностном слое концентраторов напряжений всех масштабов, приводя к значительному повышению трибомеханических свойств нагруженного твердого тела [2].

Целью работы является исследование влияния поверхностной обработки высокоэнергетическими пучками ионов азота на износостойкость и микротвердость медных образцов. При этом поверхность контртела, изготавливаемого также из меди, не подвергается ионной обработке.

В качестве материалов для исследования выступали параллелепипеды размером 5 х 5 х 15 мм из листовой меди марки М1, предварительно полированные до зеркального блеска. Ионы азота имплантировались в медные образцы с помощью имплантера «ИГИ-3». Образцы взвешивались после обработки, испытывались на трение в испытательной машине по схеме «колодка–диск» в паре с медным контртелом той же марки. Глубина проникновения ионов азота в медные образцы определялась методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100. Микротвердость измерялась с помощью нанотвердомера Nanotest-600.

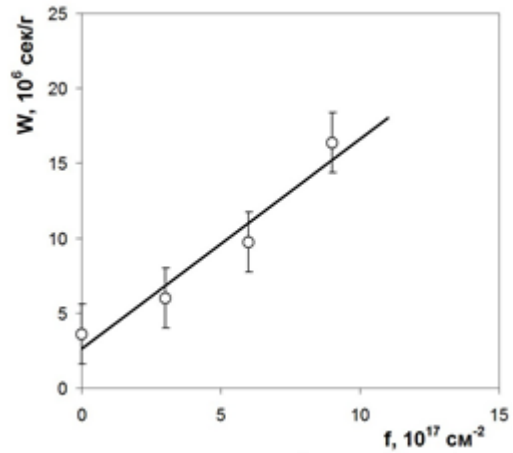


Рис. 1. Изменение износостойкости (W) ионно-модифицированных образцов меди с увеличением флюенса f ионов азота при постоянной энергии 20 кэВ. Время изнашивания образцов – 60 мин

Установлено, что высокодозная имплантация ионов азота медных образцов повышает износостойкость в зависимости от продолжительности обработки в 1,5–4,5 раза при работе в паре с контртелом из меди в среде аргона при времени износа 60 мин. Видно (рис.1), что зависимость износостойкости W от флюенса облучения близка к прямо пропорциональной.

При определении концентрационных профилей внедренного азота методом МСВИ (рис.2) выявлено значительное увеличение в ионно-модифицированном поверхностном слое концентрации азота вплоть до 8–10

ат.%. Изучение структуры медных образцов после бомбардировки ионами азота методом ПЭМ показало, что в поверхностном слое происходит измельчение зеренной структуры (наноструктурирование) основной фазы Cu и образование в нем микропор или газовых пузырей. Эти явления наблюдаются при больших флюенсах ионного облучения, превышающих значение $3 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$. Интенсивность их возрастает с увеличением флюенса. Средний размер зерен меди в ионно-имплантированном поверхностном слое при достижении $f = 1{,}8 \cdot 10^{18}$ см$^{-2}$ уменьшается от ~50 мкм до ~0,5 мкм, поперечный размер образующихся микропор или газовых микропузырей находится в пределах 0,03-0,15 мкм. Определение микротвердости H_μ поверхностного слоя показывает ее слабую зависимость от флюенса f ионного облучения для медных образцов (рис.3). Зависимость H_μ (f) для ионно-модифицированных медных образцов имеет экстремальный характер с максимумом при $f \sim 9 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (рис. 3). Действие этого механизма эффективно в области низких значений $f \leq 1 \cdot 10^{18}$. В области более высоких значений f существенно возрастает пористость в поверхностном слое медного образца, что вызывает понижение его микротвердости.

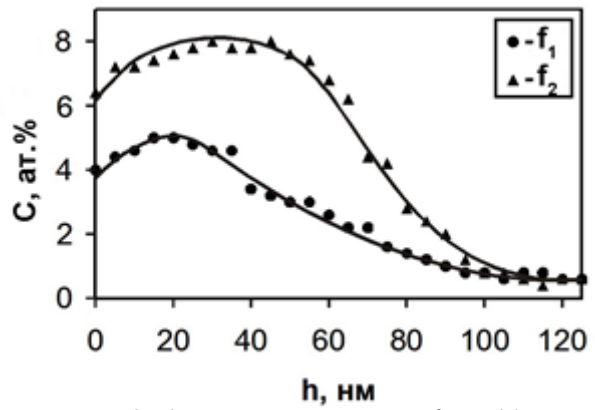


Рис. 2. Концентрационные профили (а) имплантированных в медный образец ионов азота с энергией E = 20 кэВ при флюенсах $f_1 = 9 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ и $f_2 = 1.8 \cdot 10^{18}$ см-

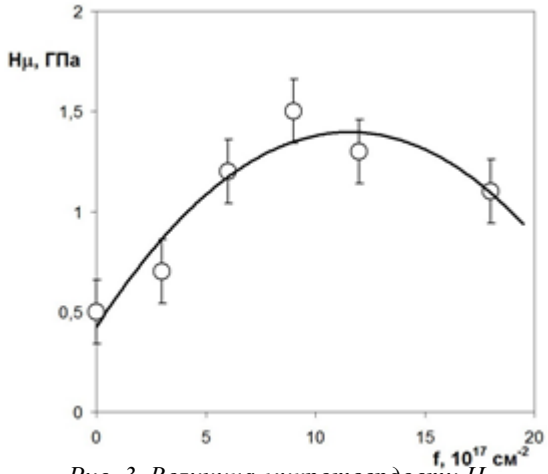


Рис. 3. Величина микротвердости H_μ ионно-модифицированных образцов меди при разных значениях флюенса f ионов азота и постоянной энергии 20 кэВ

Повышение триботехнических свойств исследуемых пар трения при высокодозной имплантации ионами азота может быть связано с повышением релаксационной способности поверхностного слоя в результате значительного увеличения концентрации азота в нем, которое сопровождается измельчением зеренной структуры (наноструктурированием) основной фазы гцк-Cu и образованием микропор или газовых микропузырей в поверхностном слое.

Таким образом, высокодозная имплантация ионов азота в медные образцы повышает износостойкость в 1,5–4,5 раза при работе в паре с контртелом из того же материала в среде аргона. При этом, микротвердость H_μ медных образцов также возрастает. Методом ПЭМ и МСВИ показано, что повышение триботехнических свойств может быть связано с повышением его релаксационной способности вследствие значительного увеличения концентрации азота в нем, которое сопровождается измельчением зеренной структуры основной фазы гцк-Cu и образованием микропор или газовых пузырей в поверхностном слое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авербух В.Я., Гамыгин К.А., Глускин Я.А. Ферромагнитные электроконтактные материалы для многоканальных вращающихся контактных устройств // Электрические контакты, 2002. – С. 148–150.
2. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В.. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. 2008. – Томск: Изд-во ТПУ. – 286 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА АК7Ч.

Л.А. Казанцева[1], А. П. Зыкова[1,2]
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И. А. Курзина[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru

RESEARCHING OF THE MODIFIES ABILITY OF DIFFERENT COMPOSITION ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOY.

L. A. Kazantseva[1], A.P. Zykova[1,2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina[1,2]
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru

In this paper, we carried out a comparative investigation of the influence of the various modifiers on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloy. The modification of aluminum alloy has been reduced for reduction of the size crystal Si and Fe-containing phases.

Среди литейных сплавов на основе алюминия особый интерес представляют сплавы системы Al-Si (силумины), которые характеризуются хорошими литейными, а также высокими технологическими и механическими свойствами. Известно [1], что морфологические характеристики Si кристаллов и Fe-содержащие фазы оказывают существенное влияние на механические свойства Al-Si сплавов, в связи со структурными особенностями – грубым и хрупким строением. Улучшение структуры, повышение механических и технологических свойств сплавов Al-Si можно достичь путем повышения дисперсности кремниевой эвтектики и Fe-содержащих фаз за счет модифицирования сплава малыми добавками модификаторов различного состава: рафинирующих флюсов, солей на основе натрия, нано- ультрадисперсных порошков металлов и др. [1, 2]. Поэтому целью работы являлось изучение влияния различных модифицирующих составов на структуру, фазовый состав и механические свойства сплава АК7ч.

Для оценки влияния различных модифицирующих составов (МС) на физико-химические характеристики и механические свойства силумина использовали сплав марки АК7ч, отливки которого

были получены на НПЦ «Полюс» (г. Томск). Сплав АК7ч исследовали в 5-ти состояниях согласно таблице 1.

Качество отливок оценивали по дендритной структуре α-Al, размеру Si пластин, Fe-содержащих фаз и механическим свойствам. Микроструктура всех исследуемых образцов состоит из дендритов α-Al и эвтектики (α-Al+β-Si) (рис.1). По данным растрового электронного микроскопа (РЭМ) и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) в режиме фазового контраста видно, что во всех образцах присутствуют Fe-содержащие фазы различной формы и размера (рис.1 б, г, е, з, к), однако после введения модифицирующих смесей тип фаз установить не возможно, т.к. на рентгенофазовом анализе (РФА) они не видны, а по данным РЭДМА рассчитать стехиометрический состав не удается.

Таблица 1. Содержание и химический состав модифицирующих смесей.

Образец	Модификатор, масс. %	Состав модификатора
A-1	-	-
A-2	0,2 масс. %	Промышленный модификатор K_2ZrF_6: K 28%, Zr 31,9%, F 40%
A-3	0,4 масс. %	Ультрадисперсные порошки (УДП) оксидов тугоплавких металлов и криолита: F 46,5 %, O 14,3 %, Na 11,6 %, Al 9,6 %, Zr 6,7 %, Ti 5,8 %, K 3,3 %, Ca 2,2 %
A-4	0,2 масс. %	Зарубежный флюс «Arsal»: O 20,9%, Cl 20,2%, F 19,8%, Na 18,8%, K 14,4%, S 2,9%, Si 2,3%, Mg 0,4%, Al 0,1%, Ca 0,1%, Cr 0,03%, Br 0,04%, Fe 0,02%, P 0,01%
A-5	1 масс. %	0,5% ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5% «Arsal»

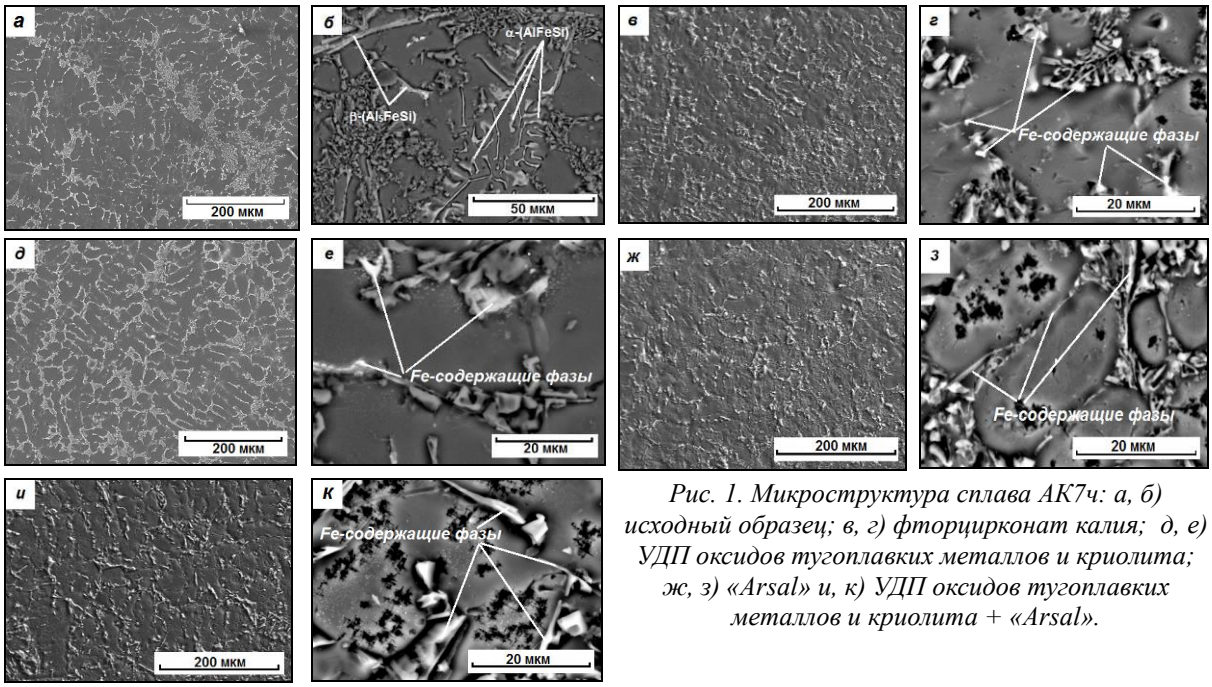


Рис. 1. Микроструктура сплава АК7ч: а, б) исходный образец; в, г) фторцирконат калия; д, е) УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита; ж, з) «Arsal» и, к) УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита + «Arsal».

Исходный образец ***A-1*** состоит из твердого раствора α-Al, эвтектики (α-Al+β-Si) и Fe-содержащих фаз α-(Al_2FeSi) и β-(Al_5FeSi) (рис.1а, б). В структуре образца ***A-1*** наблюдается скопление эвтектики (α-Al+β-Si) и разнозернистость α-Al, которая лежит в пределах от ~13…93 мкм. Средний размер дендритов α-Al составляет ~31 мкм, а Si пластин ~12,5 мкм (рис.2). Фаза α-(Al_2FeSi) кристаллизуется в виде прожилок скелетообразной формы с размером ~15 мкм, а фаза β-(Al_5FeSi) в виде пластин с размером ~70 мкм.

Введение модифицирующих смесей согласно табл.1 оказывает существенное влияние на структуру исследуемых образцов. После введения 0,2% промышленного модификатора K_2ZrF_6 (образец ***A-2***) наблюдается отсутствие скоплений эвтектики (α-Al+β-Si) (рис.1 в). По сравнению с образцом ***A-1*** средний размер α-Al и Si пластин уменьшился, и составил ~30 мкм и ~3,6 мкм соответственно (рис.2). После введения K_2ZrF_6 повышаются механические свойства: $\sigma_в$ увеличилось на 1,4 кгс/мм^2, δ увеличилось на 2,4 % по сравнению с исходным образцом (табл. 2). Несмотря на увеличение механических свойств сплава плотность отливок практически не изменилась, что, по-видимому, связано с наличием пор в образцах (табл.2).

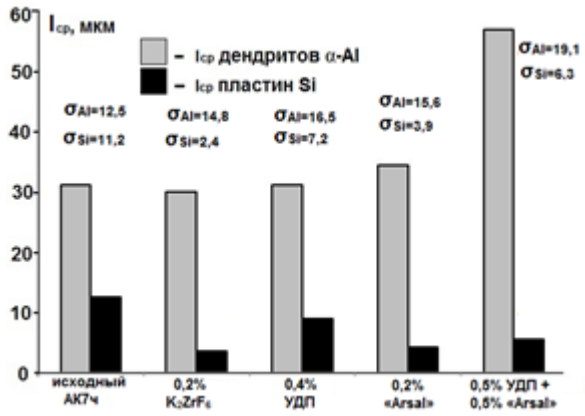


Рис. 2. Гистограмма распределения средних размеров дендритов α-Al и кристаллов Si

После введения 0,4% МС на основе УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита (образец ***A-3***) наблюдается уменьшение размеров эвтектики (α-Al+β-Si) и дендритов α-Al (рис.1 д, е). Введение модификатора привело к уменьшению Si пластин, средний размер которых составил ~9 мкм (рис.2).

Таблица 2. Механические свойства сплавов

Образец	Временное сопротивление разрыву ($\sigma_в$), кгс/мм^2	Относительное удлинение (δ), %	Плотность (ρ), г/м^3
A-1	20,6±0,05	1,3±0,1	2,7±0,01
A-2	22±0,05	3,7±0,1	2,8±0,01
A-3	20±0,05	2,0±0,1	2,8±0,01
A-4	18,5±0,05	2,5±0,1	2,6±0,01
A-5	14,4±0,05	8,4±0,1	3,3±0,01

После введения 0,2% импортного флюса «Arsal» в образце ***A-4*** наблюдается значительное уменьшение Si пластин и Fe-содержащих фаз. По сравнению с образцами ***A-1*** и ***A-3*** средний размер дендритов α-Al увеличился, и составил ~35 мкм (рис.2). Введение импортного флюса «Arsal» привело к уменьшению $\sigma_в$ на 2,1 кгс/мм^2, и увеличению δ на 1,2% по сравнению с образцом ***A-1*** (табл.2).

Введение МС на основе 0,5% УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5% импортного флюса «Arsal» сопровождается значительным увеличением размеров дендритов α-Al, и составляет ~56 мкм, что в 2…2,5 раза выше по сравнению с образцами ***A-1…A-4***. Введенный состав модификатора приводит к уменьшению Si пластин до ~5,5 мкм, $\sigma_в$ до 14,4 кгс/мм^2 и твердости до 39НВ. Однако пластичность увеличивается в 6 раз и составляет 8,4%. Возможно, это связано с увеличением размеров дендритов α-Al и плотностью отливок, которая после модифицирования составляет 3,3 г/м^3 (табл.2).

Таким образом, после модифицирования у всех образцов наблюдается отсутствие скоплений эвтектики (α-Al+β-Si) и равномерное распределение размеров дендритов α-Al. Модифицирование сплава АК7ч также приводит к уменьшению размеров кристаллов Si, Fe-содержащих фаз более чем в 2 раза. В ходе модифицирования для образцов *A-2…A-5* увеличивается относительное удлинение, что связано с уменьшением размеров Si пластин; временное сопротивление разрыву находится в пределах 14,4…22 кгс/мм^2. Оптимальными механическими свойствами обладает образец ***A-2***, модифицированный 0,2% K_2ZrF_6. Самый высокий показатель δ 8,4% у образца ***A-5***, для которого характерно также увеличение плотности до 3,3 г/м^3, уменьшение кристаллов Si в 2,5 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-02-98034 р_сибирь_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Строганов Г.В., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием.- М.: Металлургия,1977. – 272 с.
2. В.Б. Деев, К.В. Пономарева, А.В. Прохоренко, В.Н. Алхимов, О.В. Махина. Эффективные способы модифицирования структуры литейных сплавов // Вестник горно-металлургической секции Российской Академии Естественных наук: Сборник научных трудов. Новокузнецк, 2013. Вып. 31. – С. 44–48.

ЧИСЛЕННОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.В. Калашников, А.В. Номоев

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. А.В. Номоев

ФГБОУ ВПО Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, 670000

E-mail: Betch_Kail@mail.ru

NUMERICAL JUSTIFICATION OF THE METHOD OF ACOUSTIC NANOPARTICLES SIZES DIFFERENTIATION OF : CURRENT STATE OF METHODS OF SEPARATION OF DISPERSED MATERIALS

S. V. Kalashnikov, A.V. Nomoyev

Research supervisor: doctor of sciences A.V. Nomoyev

Buryat State University, Ulan-Ude, Smolin St. 24a, 670000

E-mail: Betch_Kail@mail.ru

In article the method of division of nanostructural objects by the sizes by the acoustic method, based on spatial division of particles by Chladni's figures is considered. The review of modern methods of division of disperse materials is provided. Results of the numerical modeling which has been carried out by the Swiss scientists for a considered method are shown.

В последние годы наблюдается усиление интереса к позиционированию микро- и наночастиц на поверхностях, использованию их для модифицирования известных материалов и создания новых.
Современные методы разделения частиц основаны на разности плотности и размера (размер-селективное осаждение, броуновская диффузия и использование вибрационной сегрегации), на разности поверхностных свойств (высокоэффективная жидкостная хроматография), на разности заряда в зависимости от размера (гель-электрофорез), на разности диэлектрической постоянной в связи с размером частиц (диэлектрофорез), а так же на акустическом импедансе (ультразвуковое разделение).
Что касается акустического разделения, то оно является новым и перспективным методом, однако использование этого способа для наноразмерных систем еще недостаточно изучено. Первые упоминания об использовании микрофигур Хладни для разделения нанодисперсных материалов содержатся в [1]. Обнадеживающие результаты по разделению нанопорошка диоксида кремния акустическим методом получены в [2].

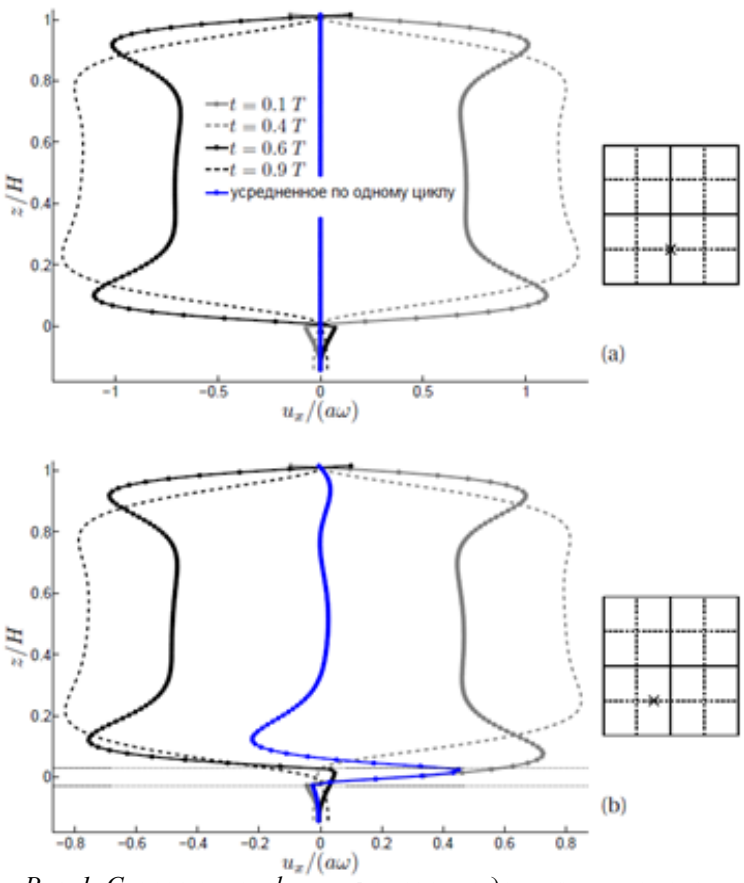


Рис. 1. Скорость как функция высоты в два разных момента – во время первой половины цикла (серые линии) и во время второй половины цикла (черная линия: (a) В узловой линии (x = L/2 и y = L/4), и (b) – на полпути между антиузлом и узловой линией (x = (3/8)·L и y = L/4). Синяя линия представляет амплитуду средней скорости по полному циклу колебания (увеличена в пять раз для наглядности)

Классический способ визуализации стоячих колебаний – нанесение какого-либо порошка (обычно песка) на поверхность пластины, совершающей поперечные колебания под действием, например, смычка скрипки. При этом порошок образует картину, известную под названием фигур Хладни, которые были открыты им в 1787 г. и теперь стали стандартным школьным экспериментом [3]. Намного менее известно то, что очень мелкий порошок скапливается в пучностях (далее по тексту – в антиузлах) колебаний поверхности.

Формирование фигур на гибкой пластине – главный пример воздействия двух сил – силы Ньютона и силы Стокса: ньютоновы силы имеют тенденцию формировать классические фигуры Хладни, в то время как силы Стокса имеют тенденцию образовывать обратные фигуры Хладни.

Именно свойство фигур Хладни пространственно разделять частицы на две фракции, различные по размеру, и используется в акустическом методе разделения частиц. В этой статье приведены основные результаты прямого численного моделирования (взяты из [4]).

Для моделирования исследователями [1] использована программа (код) «Комплексная дисперсная динамика» (Granular Dynamics – GD), вычисляющая гидродинамические силы. GD-код вычисляет траектории сферических частиц исходя из закона Ньютона и учитывая взаимодействия частиц, которое дается трехмерной моделью столкновения сфер. Последняя, в свою очередь, учитывает тангенциальное трение. Код GD вычисляет параметры движения газовой фазы, оценивая уравнение Навье-Стокса конечным дифференциальным методом.

Моделируемая система состоит из гибкой прямоугольной пластины размером 40×40 мм^2, по которой однородно распределены 80000 шариков с диаметром d = 0,075 мм. Пластина прикреплена вдоль ее внешней оправы. На высоте H = 2 мм над пластиной установлена защитная поверхность.

Если моделирование выполнено с золотыми частицами, их движением управляют ньютоновы силы. Из-за колебаний пластины частицы начинают подпрыгивать и последовательные прыжки имеют

тенденцию увеличивать кинетическую энергию частиц. Однако в узловых линиях у пластины нулевая скорость и столкновения с ней уменьшают кинетическую энергию частиц. В результате, начиная со всех 80000 частиц, однородно распределенных по пластине, в течение нескольких секунд большинство из них скопилось в узловых линиях, формируя стандартные фигуры Хладни.

Теперь уменьшаем плотность частиц до 20 кг/м^3, держа постоянный диаметр. Это приводит к силе Стокса, которая почти в тридцать раз больше, чем гравитационная сила, действующая на частицу. Эти легкие частицы перемещаются в антиузлы и образуют инверсные фигуры Хладни.

Очевидно, частицы не подпрыгивают на резонирующей пластине, так как движением частиц управляют силы Стокса. Кроме того, частицы следуют за движением газа. Физической причиной инверсных фигур Хладни является то, что циклическое движение газа (туда-сюда), усредненное по одному циклу, не является нулевым.

В момент времени $t = 0 \cdot T$, у пластины нулевая скорость и максимальное ускорение. Пластина ускоряет газ около поверхности, и импульс газа впоследствии передается к более высоким слоям. После $t = 0{,}25 \cdot T$, пластина замедляется, и градиент горизонтальной скорости в граничном слое становится меньшим. Эта последовательность повторяется через половину цикла ($t = 0.5 \cdot T$), но в противоположном направлении, как обозначено на рис. 1 (a). На этом рисунке показана скорость в точке на узловой линии ($x = L/2$, $y = L/4$) в двух моментах времени: в первой половине цикла (серые линии) и во время второй половины цикла колебания (черная линия). Ясно, что скорости во время обоих половин цикла аннулируют друг друга, поэтому средняя скорость в этой точке равна нулю. Другая ситуация в точке, находящейся посередине между антиузлом и узловой линией ($x = (3/8) \cdot L$ и $y = L/4$), как показано на рис. 1 (b). Здесь пластина во время фазы ускорения первой и второй половины цикла находится в разном положении. В результате средняя скорость по одному колебанию не равна нулю, и происходит устойчивый поток, который и приводит к инверсным фигурам Хладни путем воздействия потока (вихря) на частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Acikalin T., Bietsch A., Dorrestijn M., Gerber Ch., Hegner M., Meyer E., Raman A. Chladni Figures Revisited Based on Nanomechanics. // Physical review. – 2007. – № 98.

2. Калашников С.В., Лыгденов В.Ц., Номоев А.В., Романов Н.А. Разделение наночастиц диоксида кремния по размерам методом фигур Хладни // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2012. – № 8. (43). – С. 21–28.

3. Stöckmann H.-J. Ein Nomade der Wissenschaft // Physik Journal. – 2006. – № 5, 47.

4. Van Gerner H.J. Newton vs stokes: competing forces in granular matter. – Enschede, 2009.

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ

Е.Е. Карепина[1], А.Ю. Годымчук[1,2], Д.В. Кузнецов[2], А.А. Гусев[2,3]
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]НИТУ «МИСиС», Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4, 119049
[3]Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
Россия, г.Тамбов, ул. Интернациональная, 33, 392000
E-mail: karepina_ee@mail.ru

AGGREGATIVE STABILITY OF METAL PARTICLES IN SOLUTIONS OF LOW-MOLECULAR SURFACTANTS

E.E. Karepina[1], A.Yu. Godymchuk[1,2], D.V. Kuznetsov[2], A.A. Gusev[2,3]
Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD, A.Yu. Godymchuk
[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]National University of Science and Technology “MISIS”, Russia, Moscow, Leninsky pr.,4, 119049
[3]Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Russia, Tambov, International str., 33, 392000
E-mail: karepina_ee@mail.ru

An impact of ionic strength (0,001...10 mM) of low-molecular carboxylic acids on aggregation of engineered nanoparticles in water suspensions was considered in the paper. With the help of light dynamic scattering it has been shown that the increase of surfactant concentration 1) leads to stabilization of Al and Al_2O_3 nanoparticles in sodium citrate solution, 2) has no significant effect on particles aggregation in sodium oxalate solution, and 3) provokes nanoparticles aggregation in sodium acetate solution. Experimental data allows revealing optimal conditions to create aggregation-sustainable hydrosols of biologically active nanoparticles.

Не смотря на возможности современной медицины, ветеринарии и микробиологии, в XXI веке инфекционные болезни в России и мире сохраняют свою высокую социально-экономическую значимость, нанося ущерб здоровью людей и животных, нанося экономический ущерб регионам и государству в целом [1]. Согласно статистике, только в США около 2 млн. человек в год погибает от внутрибольничных инфекций [2]. Однако большинство патогенных организмов устойчивы к распространенным дезинфектантам, поэтому разработка новых высокоэффективных дезинфицирующих композиций является одной из актуальной задачей химиков, биологов и материаловедов. При этом одной из основных особенностей нового средства должна быть его безопасность для человека, а также пролонгированное действие.

Известно, что наночастицы различных металлов обладают высоким токсическим действие по отношению ко многим бактериям [3] за счет обеспечения пролонгированного бактерицидного действия не только жидкой (продукты гидролиза) средой, но и твердой фазой (сами наночастицы). Однако для такой лиофобной дисперсной системы основной проблемой является ее низкая агрегативная устойчивость.

Среди всех методов диспергирования (увеличение агрегативной устойчивости) твердых частиц (ультразвуковое воздействие, перемешивание и др.) только добавление поверхностно-активных веществ является самым эффективным [4]. Известны работы, в которых применяют карбоновые кислоты для стабилизации наночастиц при их синтезе. Однако, для диспергирования промышленных наночастиц данных о влиянии концентрации и природы карбоксильной группы недостаточно.

Поэтому целью данной работы являлось показать влияние ионной силы ПАВ разной основности на агрегативную устойчивость суспензий металлических наночастиц.

В качестве объектов исследования были выбраны электровзрывные нанопорошки Zn и Al (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). В качестве растворителя был выбран буферный раствор HEPES (2-[4-(2-hydroxyethy l)-1-piperazinyl] ethanesulfonic acid), который является экологически безопасным растворителем [5] и широко используется в аналитических, неорганических, физиологических и биологических исследованиях в силу своей нетоксичности и биосоместимости [6].

В качестве стабилизаторов наночастиц в водной дисперсионной среде выбраны натриевые соли карбоновых кислот: ацетат натрия NaAc (CH_3COO^-, уксусная, 1-основная кислота), оксалат натрия Na_2Ox ($C_2O_4^{2-}$, щавелевая, 2-основная кислота) и цитрат натрия Na_3Cit ($C_3H_5O(COO)_3^{3-}$, лимонная, 3-основная кислота). Все ПАВ являются основными компонентами межклеточных, внутриклеточных и физиологических жидкостей и не являются токсичными.

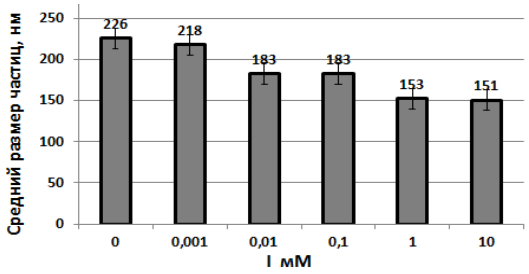


Рис. 1. Изменение размера частиц Al в буфере с разным содержанием Na3Cit при pH=7.

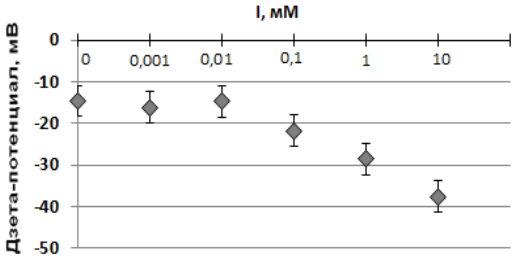


Рис. 2. Изменение ζ-потенциала частиц Al в буфере с разным содержанием Na3Cit при pH=7.

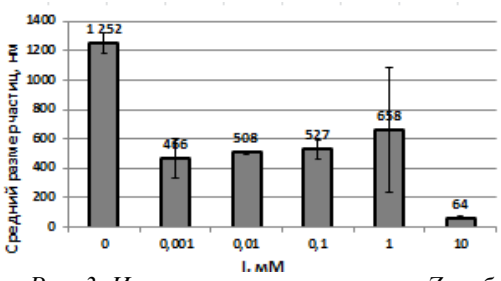


Рис. 3. Изменение размера частиц Zn в буфере с разным содержанием Na3Cit при pH=8

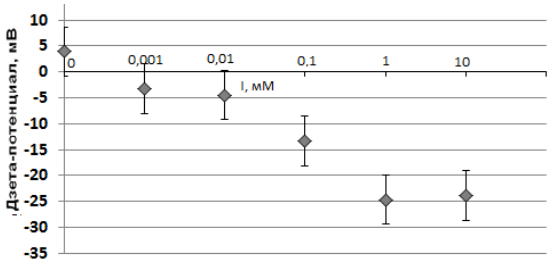


Рис. 4. Изменение ζ-потенциала частиц Zn в буфере с разным содержанием Na3Cit при pH=8

Суспензии для измерений подготавливались следующим образом: в 25 мл приготовленных растворов с заданным значением pH= 7…8 и ионной силой 0,001…10 мМ вливали 5 мл предварительно подготовленной суспензии нанопорошка. Подготовленная для измерений суспензия имела концентрацию наночастиц 10^{-3} М. Стабильность дисперсных систем изучали методом динамического рассеяния света через изменение ξ-потенциала частиц и среднего размера частиц ($d_{ср}$), рассчитанного из численного распределения частиц по размерам. Для измерения использовали прибор Zetasizer Nano (Malvern, США). Экспериментально показано, что увеличение ионной силы неоднозначно влияет на степень

диспергирования наночастиц в растворах ПАВ разной природы.

На примере металлических наночастиц показано, что добавление Na3Cit способствует деагрегации суспензий. Например, в сильно разбавленном растворе цитрата натрия с $I=10^{-6}$ М размер агрегатов Al уменьшился от 226 до 218 нм (pH=7), Zn – от 1252 до 466 нм (pH=8). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ до $I = 10^{-2}$ М размер частиц уменьшается до 151 нм (Al), а для наночастиц Zn-60 – наблюдается полная деагрегация суспензий (до 64 нм). Электростатическая стабильность гидрозолей, образованных при ионной силе ПАВ 10-2 М подтверждается значительным увеличением абсолютного значения электрокинетического потенциала: ζ-потенциал уменьшился от -7,2 до -37,6 мВ для наночастиц Al, и от 3,9 мВ до -24 мВ – для наночастиц Zn, при этом смена знака потенциала происходит при 10^{-6} М.

Приведенные на рис.1-4 зависимости можно объяснить тем, что с увеличением концентрации ПАВ возрастают как потенциал диффузной части ДЭС, так и расстояние до плоскости скольжения.

При $I > 10^{-2}$ М размер частиц не изменялся, а в случае с наночастицами цинка, была высокая вероятность увеличения кислотности до pH < 4 и растворения нано-цинка.

Таким образом, на примере ряда анионогенных ПАВ «NaAc - Na_2Ox - Na_3Cit» продемонстрировано влияние ионной силы электролита на стабилизацию цинковых и алюминиевых наночастиц размером 40…220 нм. Показано, что увеличение ионной силы раствора от 0 до 10 мМ приводит к стабилизации частиц в растворе Na_3Cit, не оказывает существенного влияния на агрегацию в растворе Na_2Ox и способствует агрегации с увеличением концентрации NaAc цинковых и алюминиевых наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аржаков В.Н., Ермакович М.М., Аржаков П.В. Оценка резистентности микроорганизмов к дезинфицирующим препаратам // Достижения науки и техники АПК. - 2004. - № 11. - С. 40-42.

2. Klevens R.M. Estimating health care-associated infections and deaths in U.S. hospitals // Public Health Reports. - V. 122. - 2007. - P. 160-166.

3. Weaver L., Noyce J.O., Michels H.T., Keevil C.W. Potential action of copper surfaces on meticillin-resistant Staphylococcus aureus//Journal of Applied Microbiology. - 2010. - V.109. - Is. 6. - P. 2200-2205.

4. Farre M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – V. 393. – P. 81-95.

5. Hanitzsch R., Küppers L. The influence of HEPES on light responses of rabbit horizontal cells // Vision Research. – 2001. – V. 41. – P. 2165-2172.

6. Habib A., Tabata M. Oxidative DNA damage induced by HEPES (2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethanesulfonic acid) buffer in the presence of Au(III) // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2004. – V. 98. – P. 1696-1702.

FESTIGKEITSSTEIGERUNG VON BORCARBIDKERAMIC MIT HILFE DES ZUSATZES VON NANOPULVER

N.V. Kashirina
Wissenschaftliche Begleiterin und Sprachberaterin: Fr. Dr. E.K. Prochorets
Polytechnische Universität Tomsk, Russland, Tomsk, Lenin-Prospekt, 30, 634050
E-mail: nvk2@tpu.ru, lenpro@tpu.ru

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ КАРБИДА БОРА ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК НАНОПОРОШКОВ

Н.В. Каширина
Научный руководитель: кандидат педагогических наук, доцент Е.К. Прохорец
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail:nvk2@tpu.ru, lenpro@tpu.ru

В данной статье рассмотрено влияние ультрадисперсной добавки порошка карбида бора в промышленный порошок того же вещества на прочностные свойства готового спеченного изделия.

Die Entwicklung und die Vervollkommnung der Technologie des Panzerkeramikerhaltens aufgrund des Borcarbids ist einer der perspektiven Entwicklungsrichtungen im Bereich Stoffkunde. Zu den wichtigen Eigenschaften der Keramik aufgrund des Borcarbids gehören die hohe Festigkeit (30 GPa) und die verhältnismäßig niedrige Dichte (2,52 g/cm). Aber solche Keramik besitzt eine ziemlich niedrige Rissbeständigkeit. Eine effektive Vorgehensweise der Verbesserung von physikalisch-mechanischen Eigenschaften der keramischen Materialien ist der Einsatz der Nanopulver in die existierenden Industriepulver [1].

Das Ziel des Artikels ist die Analyse der wissenschaftlichen Literatur im Forschungsbereich mit dem Zweck, den Einfluss der nanodispersen Zusätze auf die Festigkeitseigenschaften der Keramik einzuschätzen.

Die Nanoteilchen in der Pulvermetallurgie werden für das Erhaltendes Konstruktionsmaterials mit der feindispersen Mikrostruktur und mit den erhöhten physikalisch-mechanischen und Betriebseigenschaften breit verwendet [2]. Es gibt eine Rückabhängigkeit der Festigkeit der Materialien von der Korngröße im Pulver. Die Bildung und das Wachstum der Risse der kritischen Größe in den Materialien mit der feinkörnigen Struktur wird wegen der kleinen Größe der strukturellen Fragmente und des Vorhandenseins der großen Zahl der Grenzen gebremst [3]. Das Erhalten des feindispersen Materials unmittelbar aus den Pulvern der Nanoteilchen fordert große Kosten für die Produktion der notwendigen Zahl der Nanoteilchen. Das Verhalten der Nanoteilchen unter der Einwirkung der äußerlichen Parameter in der Wurzel unterscheidet sich vom Verhalten der räumlichen Materialien. Deshalb wird die Ausarbeitung der neuen technologischen Arbeitsverfahren mit dem Material gefordert. Mehr traditionell wird die Nutzung der Nanoteilchen als Zusätze zu den industriellen Pulvermischungen angenommen [2]. Die Prozentverhältnisse der Zusätze, ihr Größe und die Kennziffer des Sinters beeinflussen die erhaltene Festigkeit der Keramik [3].

Traditionell bekommt man die Keramik aufgrund des Borcarbids mit Hilfe der Methode des Heißpressens. Zu den Nachteilen der Methode zählen die niedrige Produktivität und Energiekapazität, die Unmöglichkeit des Erhaltens von Werkstück der komplizierten Form (wirkt sich auf die Selbstkosten der Produktion aus). Die hohe

Temperatur und die Dauer des Prozesses des Heißpressens lassen die Größe des Kornes auf dem submikronen Niveau nicht aufsparen. Es werden die Festigkeitseigenschaften des Erzeugnisses negativ beeinflusst – die optimale Kombination der Festigkeit und Rissbeständigkeit [4]. In letzter Zeit wird die Methode der Herstellung der Erzeugnisse aus den keramischen Pulvern mittels von Sinter im Plasma des Ausfunkens oder Englisch *Spark Plasma Sintering* (weiter die SPS-Methode) intensiv verwendet. Die SPS-Methode kombiniert die Einfachheit des Pressens des Pulvers in den geschlossenen Pressformen mit den Vorteilen der Methode des Heißpressens bei der wesentlichen Kürzung der Dauer und der Temperatur der Konsolidierung der Pulver bis porenfreien Zuständen. Das Prinzip der SPS-Methode besteht in der gemeinsamen Einwirkung auf das Pulvermaterial durch mächtige impuls - elektrische (3,3 … 1000 msec) Entladung zwischen zwei Elektroden (die Energie 1 … 100 kJ) und dem mechanischen Druck. Das Material in der Zone der Einwirkung wird bis zu den hohen Temperaturen, bis zum Plasmazustand aufgewärmt, es geschieht das Hochgeschwindigkeitssinter der Teilchen, deren Ausgangsmaßstab in den Körnern dabei erhalten bleibt [5].

Für die Einschätzung der Veränderung der Festigkeitseigenschaften fertig der Erzeugnisse waren die Arbeiten einiger russischer Gruppen betrachtet.

In der Arbeit von russischen Forschern I.V. Blinkov und B.N. Anikin wurde die Borcarbidmischung betrachtet, die aus den Elementen(B. - 77,5 % (Masse), C - 21,1 % (Masse), O - 0,55 % (Masse)) synthetisiert ist. Dabei ist die mittlere Größe der Teilchen über1 μm und *nanodispersen Pulver* (in weiteren NDP)B_4C mit der Zahl von 10 % (Masse). Die Ergebnisse sind im Artikel [1] und hier in der Tabelle 1 vorgestellt.

Tabelle 1. Die Eigenschaften von Sintermaterialien

Bestand des Materials	Relative Dichte	Festigkeit	$\sigma_{be,}$ MPA	$\sigma_{kon,}$ MPA
B_4C+10%(Masse) НДП B_4C	0,98	98HRA	480	1640
B_4C	0,94	94HRA	380	1500

Aus der Tabelle 1 ist die bemerkenswerte Erhöhung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Keramik, die aus dem Einsatz mit den Zusätzen NDP B_4C bekommen ist, synthetisiert im Impulsplasma, zu ersehen. Diese Ergebnisse sind offenbar mit der erhöhten Dichte der Keramik und mehr feinkörniger Struktur verbunden. Im Pressen mit 10 % (Masse) NDP werten Nanoteilchen die Leeren ausgefüllt. Nanoteilchen bilden damit die Schichten zwischen den Teilchen der niedrigen Dispersität [3].

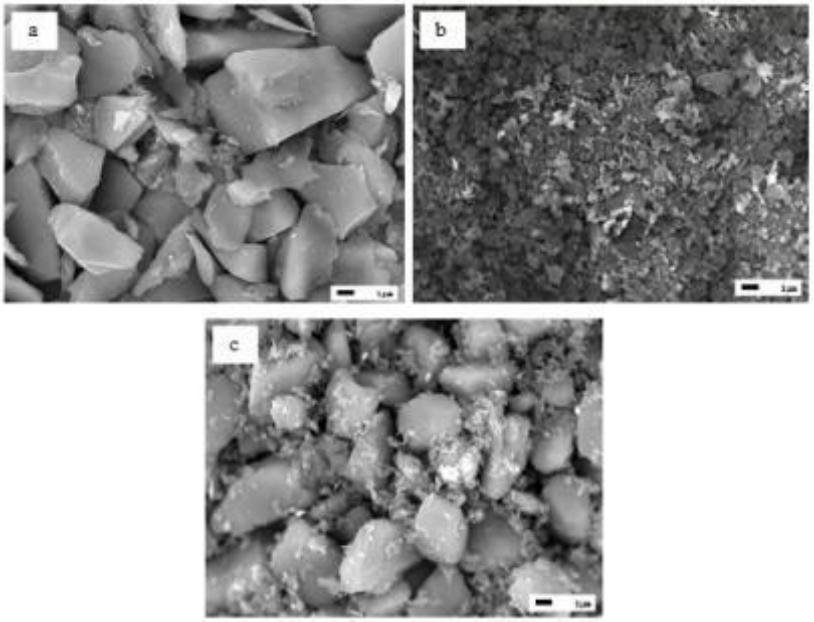
In einer anderen Arbeit (die Gruppe von O.L.Khasanov) wurde der Einfluss der Zusätze des ultradispersen Pulvers des Borcarbids (10 % Masse) in den industriellen Pulver des Borcarbid (die Marke M5, GOST 3647-80) auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Keramik untersucht, die von der SPS-Methode bekommen wurde – das Sinter bei verschiedenen technologischen Modes[4**Ошибка! Закладка не определена.**]. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 vorgestellt.

Tabelle 2. Der Vergleich der Sinter-Kennziffer der Keramik

T_{max}, [°C]	P_{max}, [MPa]	*Hv*, [GPa]	
		B_4C	B_4C_{mix}
1850	30	7,38	23,75
1950	60	12,206	22.46
1850	90	24,772	24,77

Die Tabelle 2 enthält die Daten der Mikrofestigkeit der Sinterkeramik mit NDP und ohne sie. Aus der Tabelle ist es sichtbar, dass der SPS-Modus des Sinters von der Keramik bei 1850°C mit UDP -Zusatz die bedeutende Vergrößerung der Mikrofestigkeit (von 13 % bis 47 %) im Vergleich zu solcher Größe in der Keramik ohne Zusatz gibt.

Infolge der literarischen Übersichtkann man die Schlussfolgerung darüber ziehen, dass die Nutzung der ultradispersen Zusätze dem industriellen Pulver zulässt, die Senkung der Bedeutungen von Kennziffer des Sinterns für das Erhalten der Erzeugnisse derselben Festigkeitseigenschaften zu bekommen.



Die Abb. 1. SAM-Zeichnung: a - des Ausgangspulvers B_4C, b – NDP, c - B_4C_{mix}

QUELLEN

1. Blinkov I.N., Anikin V.N. Die Nutzung Nanopulver des Borcarbids für die Herstellung der Hochfest-Keramik // Die Sammlung der Thesen der Vorträge der Teilnehmer des Zweiten Internationalen Forums nach den Nanotechnologien.– 2009. – S. 351–352.

2. Hvostantsev L.G., Borovskij G.V., Brashkin V.V., Lajtsan L.A., Borovskij V.G. Die wirksame Einleitung Nanoteilchen des Wolframkarbids in die feste Legierung // Die russischen Nanotechnologien – T.8. - №9-10. – S. 79–81.

3. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Khasanov A.O., Bikbaeva C.G., Polisadova V.V., Sokolov V.M., Katschaev A.A., Valova J.V. Die Bestimmung der optimalen Modus der Herstellung der hochdichten Keramik aus dem Pulver des Borcarbids von der Methode des Sinters im Plasma des Ausfunkens // Die Nachrichten der Polytechnische Universität Tomsk. – 2012 – T.320- №2 – S. 58–62.

4. Saenko L.V., Omarov G.Sh., Khasanov A.O. Der Einfluss des ultradispersen Zusatzes des Pulvers des Borcarbids auf die Festigkeitseigenschaften der Keramik, die von der SPS-Methode hergestellt ist // Die Perspektiven der Entwicklung grundgelegend der Wissenschaften: Die Werke der IX. internationalen Konferenz der Studenten und der jungen Gelehrten. –Tomsk, 2012. – S. 197–199.

5. Dobedoe R.S., West G.D., Lewis M.H. Das Sinter im Plasma des Ausfunkens der Keramik // Meldung der europäischen keramischen Gesellschaft. – 2003. – T. 1. – S. 19–24.

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОПОРОШКОВ В РАСТВОРАХ ПАВ

А.С. Комутова[1], А.Ю. Годымчук[1,2], Д.В. Кузнецов[2], С.И. Сенатова[2]
Научный руководитель: доцент А.Ю. Годымчук
[1] Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2] НИТУ «МИСиС», Россия, г.Москва, Ленинский пр., 4, 119049
E-mail: ainagul_komutova@mail.ru

SEDIMENTATION STABILITY OF NANOPOWDERS IN SURFACTANT SOLUTIONS

A.S. Komutova[1], A.Y. Godymchuk[1], D.V. Kuznetsov[2], S.I. Senatova[2]
Scientific Supervisor: Ass. Prof. A.Y. Godymchuk
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2] National University of Science and Technology «MISiS», Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4, 119049
E-mail: ainagul_komutova@mail.ru

The development of stable suspensions of nanoparticles is an urgent task for creation of bactericidal sols, biological supplements, paint coatings etc. The influence of low molecular anionic surfactants on the sedimentation stability of aqueous dispersions of TiO_2, ZnO plasmochemical nanopowder is demonstrated in this work. It is shown that the electrokinetic properties of the nanoparticles depends on the concentration and type of ionic surfactant. The carboxyl groups of citric and acetic acids were used as surfactants. Using the method of dynamic light scattering it was shown that the adsorption proceeds less intensively in the sodium acetate suspensions than in sodium citrate.

Получение стабильных суспензий является актуальным для разных направлений: создание бактерицидных золей, биодобавок, добавок в лакокрасочные покрытия и т.д. Среди всех методов приготовления стабильных суспензий (ультразвуковая обработка, перемешивание и др.) только добавление стабилизаторов позволяет контролировать дисперсность суспензий продолжительное время и не требует длительной пробоподготовки [1]. Известны работы, в которых простейшие карбоновые кислоты используют при синтезе наночастиц [2, 3] или для снижения агрегации некоторых наночастиц [4]. Однако, экспериментальных данных крайне недостаточно для разработки стабильных лиозолей промышленных наночастиц. В настоящей работе исследовали влияние низкомолекулярных карбоновых кислот на седиментационную устойчивость водных суспензий наночастиц .

Объектами исследования выступали плазмохимические наночастицы TiO_2 и ZnO, производство которых постоянно растет для добавок в самоочищающиеся, необрастающие, противомикробные покрытия, краски, пасты, строительные лаки и фасадные краски и др. [5].

В работе готовили водные суспензии с добавлением натриевых солей уксусной (AcetNa) и лимонной кислоты (CitNa). Суспензии готовили путем смешивания (5 минут, гомогенизатор) 5 мг нанопорошка (весы ANDGR-202, Германия) с 50 мл раствора с концентрацией ПАВ 0, 20 и 100 мг/л. Седиментационную устойчивость суспензий оценивали по изменению дисперсионных (размер частиц/агрегатов) и электрокинетических свойств (ζ-потенциал) наночастиц в осветленной суспензии с помощью прибора Zetasizer Nano Malvern (Великобритания).

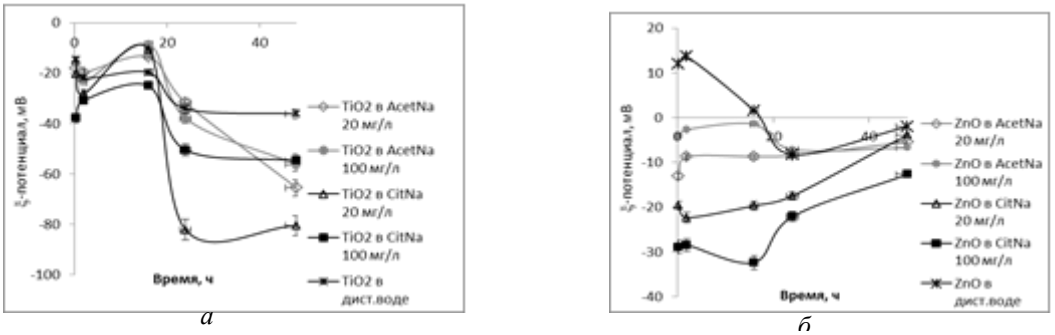
Исследуемые нанопорошки TiO_2 и ZnO подвержены определенной степени агрегации (табл.).

Таблица. Размерные характеристики порошков

Нанопорошок	Метод низкотемпературной адсорбции азота		Просвечивающая электронная микроскопия	
	Удельная поверхность, м2/г	Средний размер частиц, нм	Средний размер частиц, нм	Средний размер агрегатов, нм
TiO_2	22,45	66	51	204
ZnO	26,80	40	42	105

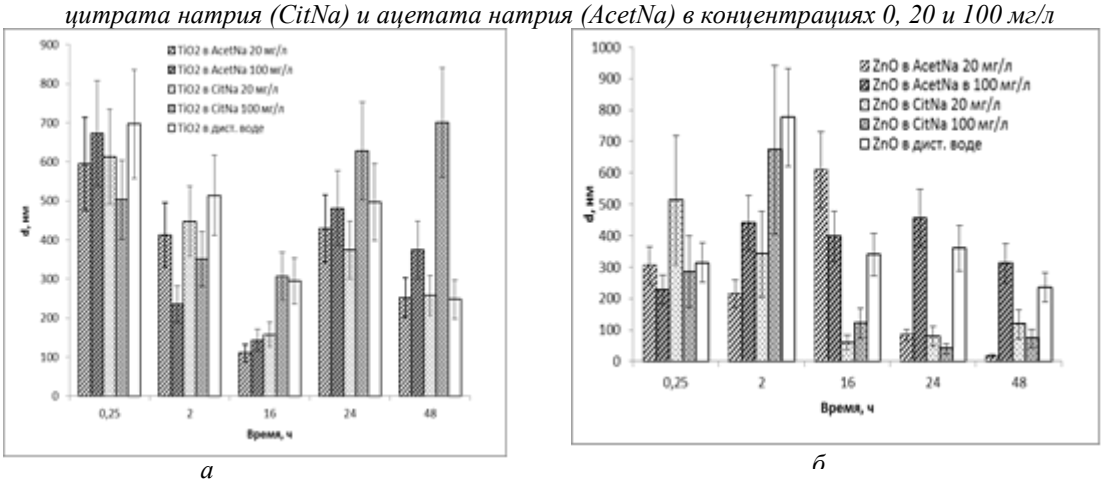
При попадании в дистиллированную воду образуются малоустойчивые суспензии (рис.1), электрокинетическая устойчивость которых меняется во времени и зависит от природы и концентрации используемого ПАВ.

Так, при добавлении ПАВ в концентрации 20 мг/л ξ-потенциал частиц в TiO_2-суспензиях уменьшился от -14,53 мВ (без ПАВ) до -17,93 мВ (AcetNa) и до -20,36 мВ (CitNa). При этом, чем выше концентрация ПАВ, тем ниже заряд частиц. Однако вне зависимости от концентрации и содержания дисперсионной среды в течение первых 16 часов величина ξ-потенциала стремилась к нулю (рис.1а). Подтверждением образования неустойчивых суспензий является осаждение крупной фракции. Например, в растворе без ПАВ по данным дисперсионного анализа $d_{ср}$ уменьшался от 697 нм до 248 нм.



а *б*

Рис. 1. Изменение ξ-потенциала частиц/агрегатов суспензий TiO_2 (а) и ZnO (б) на основе цитрата натрия (CitNa) и ацетата натрия (AcetNa) в концентрациях 0, 20 и 100 мг/л



а *б*

Рис. 2. Изменение дисперсионного состава частиц/агрегатов суспензий TiO_2 (а) и ZnO (б) на основе цитрата натрия (CitNa) и ацетата натрия (AcetNa) в концентрациях 0, 20 и 100 мг/л

Дальнейшее отстаивание суспензий привело к образованию седиментационно устойчивого в течение 48 часов лиозоля с низким значением ξ-потенциала. Например, в ряду растворов «H_2O- AcetNa- CitNa» образуются дисперсии с зарядом «-36,12 – -65,5 мВ – -80,5 мВ», соответственно. По всей видимости, в

первые сутки диффузия карбоксильных групп к поверхности конкурирует с диффузией OH^--групп, способствующих агрегации и препятствующих адсорбции ПАВ на поверхности. После того, как конкуренцию выигрывают Cit- и Acet-группы, в суспензии формируется агрегационно- и седиментационно-устойчивый лиозоль частиц TiO_2 со стабильными электрокинетическими параметрами и $d_{ср}$ = 258…595 нм (рис.2а).

В ZnO-суспензиях добавление ПАВ приводит к перезарядке поверхности частиц (рис.1б), но это не оказывает большого влияния на их размер (рис.2б). В растворах ПАВ суспензии более стабильны в течение 1–2 часов: в растворе CitNa (100 мг/л) ξ-потенциал достигает -28,4 мВ, $d_{ср}$ – 479 нм. Однако вне зависимости от типа и концентрации ПАВ все суспензии через 48 часов теряют свою стабильность: электрокинетический потенциал частиц ZnO за 48 часов стремится к нулю: -3,81…-5,32 мВ, а в суспензии остаются лишь частицы с $d_{ср}$ ~ 80 нм. По всей видимости, в ZnO-суспензиях в дисперсионной среде накапливается слишком большое содержание OH-групп, а при увеличенном pH может протекать адсорбция не карбоксильных групп, а молекул солей. При этом, не смотря на небольшие значения ξ-потенциала, в ацетатном растворе и дистиллированной воде наблюдается наибольшая седиментационная устойчивость суспензий.

Таким образом, показано, что адсорбционная активность наночастиц TiO_2 по отношению к цитрат-анионам уменьшается, а по отношению к ацетат-анионам увеличивается. Для наночастиц ZnO наблюдается обратная тенденция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farré M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barceló D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // International Journal of Refrigeration. – 2011. – № 2008. – P. 81–95.

2. Kawagoe Y., Moriyama K., Togo H. Facile preparation of amides from carboxylic acids and amines with ion-supported Ph3P // Tetrahedron. – 2013. – № 69. – P. 3971–3977.

3. Jiang B., Yin H., Jiang T., Fan Z., Li Ch., Wu J., Wada Y. Size-controlled of anatase TiO2 nanoparticles by carboxylic acid group-containing organics. – 2005. – № 2. – P. 595–599.

4. Zhao Z., Wang X., Zhao C., Zhu X., Du S. Adsorption and desorption of antimony acetate on sodium montmorillonite // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. – № 345. – P. 154–159.

5. Shi L., Zhao Y., Zhang X., Su H., Tan T. Antibacterial and anti-mildew behavior of chitosan/nano-TiO2 composite emulsion // Korean J. Chem. Eng. – 2008. – № 25. – P. 1434–1438.

ПОВЕРХНОСТНЫЙ СПЛАВ TI-Y, СФОРМИРОВАННЫЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ВОЗДЕЙСТВИЯ

Н.Н. Морозова, К.В. Соснин
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Сибирский государственный индустриальный университет,
Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, 654007
E-mail: morozova.nadejda.n@mail.ru

SURFACE ALLOY Ti-Y, FORMED BY HIGH-ENERGY METHOD OF EFFECT

N.N. Morozova, K.V. Sosnin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov
National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Siberian State Industrial University, Russia, Novokuznetsk, Kirov str., 42, 654007
E-mail: morozova.nadejda.n@mail.ru

Surface alloys of system Ti-Y with different yttrium concentration have been synthesized. Formation of two-phase mixture α-Ti+α-Y has been revealed. It was shown that a structure of grained type was formed at volume fraction of α-Y(50-60) %. Elongated interlayers of α-Y are seen along the grain boundaries, and two-phase (α-Ti+α-Y) structure of a cellular crystallization with cell sizes of ~ 0.5 μm – in a grain volume and nano-sized particles – along the boundaries. A structure of nanosize lamellar eutectics with a relatively small grain size (10-20 μm) is formed at volume fraction of α-Y (70-80) %. It was shown that a surface alloy formation is accompanied by a multiple decrease of friction coefficient and wear speed, and microhardness increase of modified layer in comparison with the similar titanium one.

В связи с последними достижениями в области разработки технологий сверхбыстрого затвердевания металлических расплавов, реализующегося, в частности, при высокоэнергетических импульсных методах воздействия (электронные и ионные пучки, потоки плазмы, лучи лазера и т.д.), сформировался явно выраженный интерес к легирующих компонентам, ранее считавшимся неперспективными из-за их малой растворимости в твердом состоянии. Для титана это редкоземельные элементы, легирование которыми может позволить создавать жаропрочные титановые сплавы с термически стабильным дисперсионным упрочнением [1].

Цель работы – разработка метода формирования поверхностного сплава Ti-Y, исследование его структуры и свойств. В качестве материала основы был использован титановый сплав ВТ6. Легирование и формирование поверхностного сплава системы Ti-Y осуществляли по двухступенчатой схеме. На первом этапе использовали метод электровзрывного легирования (установка ЭВУ-60/10М в СибГИУ, г. Новокузнецк) [2]. В качестве взрываемого электропроводящего материала была использована фольга технически чистого титана ВТ1-0 массой 100 мг. На поверхность фольги в область взрыва помещали навеску наноразмерного порошка иттрия массой 400 мг. Время воздействия плазмы на поверхность

образца ~100 мкс, поглощаемая плотность мощности на оси струи ~5,5 ГВт/м^2, давление в ударно-сжатом слое вблизи поверхности ~12,5 МПа, температура плазмы на срезе сопла ~10^4 К. толщина поверхностного сплава ~30 мкм, толщина зоны термического влияния ~50 мкм. Последующую высокоскоростную термическую обработку сплава осуществляли высокоинтенсивным импульсным пучком электронов на установке «СОЛО» (ИСЭ СО РАН, г. Томск). Оценки показывают, что при времени воздействия пучка электронов на поверхность металла (50…200) мкс скорость нагрева и охлаждения модифицированного слоя составляет ~10^6 К/с [3]. Режим облучения: энергия электронов 18 кэВ; плотность энергии пучка электронов (20…50) Дж/см^2; длительность импульса 150 мкс; количество и частота следования импульсов 3 и 0,3 с$^{-1}$. Исследования морфологии поверхности, определение элементного и фазового состава осуществляли методами оптической, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Трибологические свойства поверхностного сплава определяли при сухом трении по схеме диск-шарик (контртело - шарик диаметром 3 мм из твердого сплава WC-Co, нагрузка 1 Н). Твердость поверхностного слоя определяли на твердомере ПМТ-3.

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии выявлено формирование поверхностного легированного слоя толщиной 20…30 мкм, под которыми располагается зона термического влияния, толщиной около 40 мкм. Объемная доля α-Y в легированном слое (по результатам рентгенофазового анализа) изменяется в пределах от 55 % до 73 % (остальное α-Ti) и зависит от плотности энергии пучка электронов. При малой объемной доле α-Y (~55 %) на поверхности облучения формируется структура зеренного типа. По границам зерен фиксируются протяженные прослойки α-Y (рис. 1, а), в объеме зерен двухфазная (α-Ti + α-Y) структура ячеистой кристаллизации с размером ячеек ≈0,5 мкм (рис. 1, б). При объемной доле α-Y ~73 % на поверхности формируется структура пластинчатой эвтектики с относительно малым размером зерен (10…20) мкм (рис. 1, в).

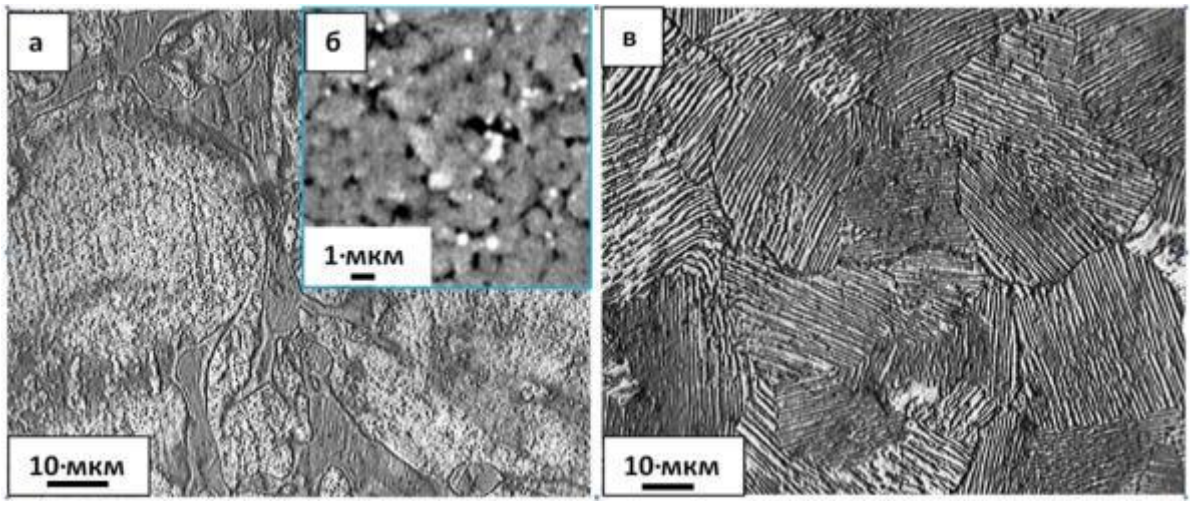


Рис. 1. Структура поверхностного сплава Ti-Y, формирующаяся при электровзрывном легировании и последующей электронно-пучковой обработке; а, в - оптическая; б – сканирующая микроскопия

Исследование элементного состава поверхностного сплава, выполненные методами микрорентгеноспектрального анализа (рис. 2), подтвердили высказанное выше предположение о распределении иттрия в поверхностном слое. А именно, прослойки по границам зерен сформированы иттрием (рис. 2, в), в объеме зерен преимущественным элементом является титан (рис. 2, б).

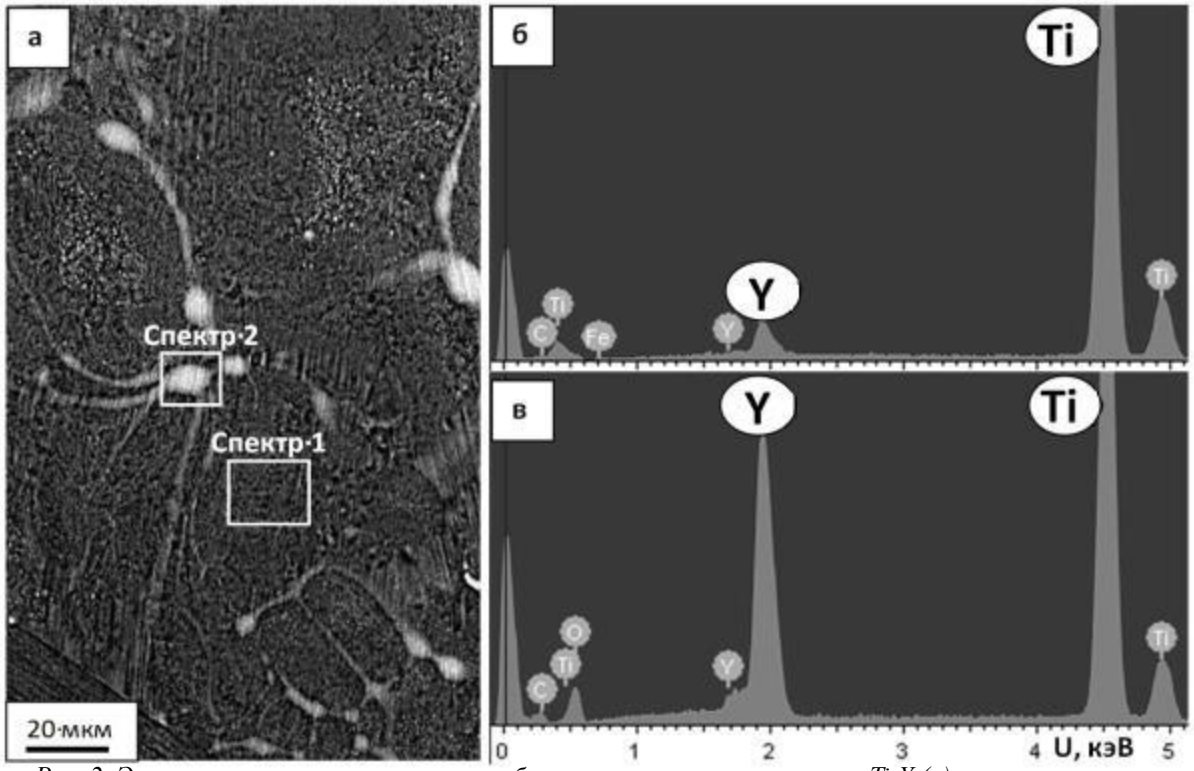


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности сплава Ti-Y (а) и энергетические спектры (б, в), полученные с площадок, выделенных рамками на (а); б – спектр 1, в – спектр 2.

Трибологические свойства поверхностных сплавов Ti-Y изучали, определяя коэффициент трения и скорость изнашивания поверхности. Установлено (по отношению к сплаву ВТ6), что формирование структуры зеренного типа сопровождается снижением скорости износа в ≈1,75 раз, коэффициента трения в ≈1,1 раза; при формировании структуры пластинчатой эвтектики наблюдается многократное снижение коэффициента трения (более, чем в 7 раз) и скорости изнашивания (более, чем в 3 раза). Микротвердость модифицированной поверхности увеличивается более чем в 3 раза.

Таким образом, выполненные на примере системы Ti-Y исследования показывают, что методы высокоэнергетического воздействия позволяют формировать структуры нано- и субмикронного диапазона с высокими свойствами в сплавах из несмешиваемых в твердом состоянии элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. Сплавы редкоземельных металлов. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1962. – 268с.

2. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. – 301 с.

3. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams // in Y. Pauleau "Materials surface processing by directed energy techniques", Elsevier Publishing. – 2006. – P. 205–240.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

А.Ю. Мосолков, Ф.Е. Сапрыкин

Научный руководитель: к.х.н. Журавков С.П.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ornitolog99@gmail.com

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF ELECTRIC DISPERSED NANOPOWDER SILVER IN DIFFERENT MEDIUMS

A.Yu. Mosolkov, F.E. Saprikin

Scientific Supervisor: Ph.D. S. P. Zhuravkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail:ornitolog99@gmail.com

The work presents research of properties of nanopowder silver obtained by electrical dispersion. Specific surface area, electrokinetic potential and phase composition of nanopowders obtained in different mediums have been presented.

Нанопорошки серебра интересны своими уникальными свойствами, которые используются в различных отраслях промышленности и в медицине [1, 2]. Проявление различных свойств зависит не только от размеров частиц серебра, но также связано с их структурой, строением и средой в которой их получают. Одним из известных методов получения наноразмерных порошков (НП) является электроискровое диспергирование (ЭИД). Целью данной работы являлось получение НП серебра (Ag) методом ЭИД в дистиллированной воде и гексане, а также изучение их физико-химических свойств.

Методика эксперимента В данной работе для получения наночастиц серебра нами использовалась установка по электроимпульсному диспергированию металлов. Экспериментальная установка состоит из импульсного источника питания и реактора, изготовленного из диэлектрического материала, в котором размещены электроды из Ag (рис.1). Межэлектродный промежуток заполнен гранулами из Ag с диаметром 2÷4 мм, длиной 5÷8 мм. Под действием импульсов электрической энергии между гранулами Ag, находящимися в межэлектродном промежутке, возникает множество микроразрядов, вызывающих эрозию гранул. Вследствие небольших зазоров между контактирующими гранулами энергия импульса расходуется в основном на локальный нагрев металла в области контакта, испарение и отрыв мельчайших частиц металла от основы. В результате происходит плавление, испарение и разбрызгивание (диспергирование) расплавленного металла [3].



Рис 1. Схема рабочего реактора электроимпульсного диспергирования

В качестве рабочей жидкости в реакторе использовали гексан и дистиллированную воду. Слой рабочей

жидкости (суспензию) после каждого диспергирования над дисперсной металлической загрузкой, сливали в стакан. Затем в реактор заливали следующую порцию рабочей жидкости для повторения процесса. После накопления определенного количества порошка Ag в виде суспензии, проводили отстаивание частиц в специальном стакане в течение 10 минут, в ходе которых под действием гравитационных сил частицы с размером более 1 мкм выпадали в осадок. Затем верхнюю часть суспензии сливали и из полученной суспензии выделяли наноразмерные частицы Ag с помощью центрифуги при скорости вращения ротора 10000 оборотов/мин в течение 30 минут. Полученные влажные осадки объединяли путем концентрирования их на чашке Петри. Полученный концентрат сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре не более 40 ^{0}C, в случае с порошком полученным в воде, нагревание проводилось в несколько этапов на протяжении не менее 3-4 часов.

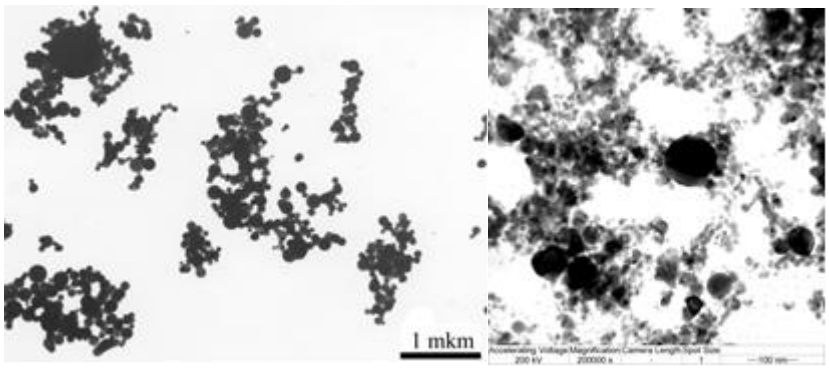
Величину удельной поверхности порошка серебра определяли по тепловой десорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности и пористости «Сорбтометр М», программное обеспечение которого рассчитывает величину удельной поверхности исследуемого образца по методу БЭТ.

Для определения дзета-потенциала (ζ) использовался метод движущейся границы [4], определяя скорость перемещения границы раздела золь-контактная жидкость и рассчитывают электрофоретическую подвижность, по которой вычислялось электрокинетическое значение потенциала.

Исследование фазового состава и структурных параметров образца проводилось на дифрактометре «Shimadzu XRD-7000» на CuKα-излучении.

Исследование морфологии наночастиц Ag проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL).

Результаты экспериментов и их обсуждение На рис. 2 (а, б) приведены микрофотографии образцов порошка Ag полученных в гексане и дистиллированной воде. Согласно изображениям, представленным на рис. 2, форма частиц Ag преимущественно сферическая, присутствуют как крупные частицы, образующиеся в результате плавления и разбрызгивания металла, так и мелкие, происхождение которых, вероятно связанно с испарением металла и последующей конденсацией паров.



а *б*

Рис. 2. Микрофотографии частиц серебра: а – полученные в воде; б – полученные в гексане

Расчетная величина площади удельной поверхности для порошка Ag, полученного в гексане составила 5,75 м^2/г, а для порошка, полученного в воде, - 3,44 м^2/г. Исходя из этих данных можно предположить, что у нанопорошка, полученного в гексане, на поверхности частиц образуется углеродная пленка, которая останавливает рост зерен в отличие от частиц, полученных в воде.

Важнейшей характеристикой наночастиц является электрокинетический потенциал или ζ-потенциал, который является характеристикой стабильности системы и способности частиц к агломерации. Согласно экспериментальным данным частицы Ag, полученные в гексане, имеют значение ζ – потенциала -59,73

±11,68 мВ (при pH =5,96), а частицы Ag, полученные в дистиллированной воде, имеют значение -60,28 ±11,74 мВ, что позволяет считать суспензии стабильными.

Анализ фазового состава порошка, полученного методом ЭИД как в воде, так и в гексане показал, что продукт состоит в основном из хорошо окристаллизованных частиц, с четкими дифракционными линиями, соответствующими Ag (2θ = 38,14, *I* = 2342; 2θ = 44,32, *I* = 1002; 2θ = 64,45, *I*= 588; 2θ = 77,41, *I* = 630; 2θ = 81,55, *I* = 242). Расчет параметров кристаллической решетки НП Ag проводили по методу Ритвельда. Установлено, что НП Ag имеют кубическую кристаллическую решетку с параметрами, близкими к стандартным - $a = b = c = 4{,}0871$ Å.

В результате проделанной работы были сделаны следующие выводы:

В зависимости от природы дисперсионной среды гексан и вода, величина удельной поверхности нанопорошков различна 5,75 $м^2/г$ и 3,44 $м^2/г$ соответственно.

По полученным значениям дзета-потенциала равным -59,73 и -60,28 мВ можно заключить, что метод электроискрового диспергирования позволяет получать стабильные суспензии нанопорошков серебра.

Результаты рентгенофазового анализа позволяют утверждать, что продукт состоит их хорошо окристаллизованных частиц и имеет четкие дифракционные линии соответствующие серебёру.

Авторы выражают благодарность Качаеву А.А. (Нано-Центр ТПУ) за помощь в проведении и интерпретации результатов рентгенофазового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wong K. V., De Leon O. 2010, Applications of nanofluids: Current and Future, Advances in Mechanical Engineering, 2010:1–11.

2. Cao G. Nanostructures and Nanomaterials, Imperial College Press, 2004. – P. 433.

3. Журавков С.П., Плотников Е.В., Мартемьянов Д.В., Яворовский Н.А., Xasse U., Zander S. Изучение свойств наноразмерных частиц серебра, полученных электроимпульсным методом // Известия вузов. Физика, 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 141–145.

4. Фролов Ю.Г. Курс колодной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). – М.: Химия, 1982. – 400 с.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

Е.А. Нагорных, Д.В. Мартемьянов, П.Е. Слядников
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Б. Назаренко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Kate4ka@sibmail.com

MODIFICATION OF ZEOLITES WITH THE PURPOSE OF GIVING ADDITIONAL SORPTION PROPERTIES FOR WATER PURIFICATION

E.A. Nagornykh, D.V. Martemyanov, P.E. Slyadnikov
Scientific Supervisor: professor O.B. Nazarenko
National research Tomsk polytechnic university,
Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050
E-mail: Kate4ka@sibmail.com

In this work we present comparative characteristics of zeolites of various deposits and their modified analogues, and also methods of their definition. The aim of the work is a modification of samples of natural zeolites of nanoparticles оксогидроксида aluminium, with the aim of improving the sorption properties for water treatment.

Введение Использование природных минералов в процессах водоочистки находит сегодня самое широкое применение [1]. Природные минералы являются более дешёвыми материалами, нежели синтетические сорбенты. Среди известных минеральных сорбентов особое место занимаю природные цеолиты [2]. Они широко применяются в процессах водоочистки и способны очистить воду от различных видов загрязнений. Среди приоритетных видов загрязняющих веществ, цеолиты хорошо сорбируют из воды ионы тяжёлых металлов [3-4]. Известно, что для увеличения сорбционных свойств минералов применяют иммобилизацию наночастиц оксогидроксида алюминия на поверхности данных носителей [5]. В данной работе производят модификацию поверхности природных цеолитов наночастицами оксогидроксида алюминия с целью придания ей увеличенной поверхности и дополнительных сорбционных свойств. Поэтому актуальной является задача исследования свойств данных модифицированных образцов, с целью дальнейшего их применения для более эффективной очистки водных сред от ионов тяжёлых металлов. Среди различных месторождений природных цеолитов были взяты на исследования образцы Шивыртуйского и Холинского цеолитов.

В данной публикации осуществляется сравнение полученных структурных и сорбционных характеристик исходных образцов цеолитов Шивыртуйского и Холинского месторождений и их модифицированных аналогов. Образцы брались с размером фракций менее 0,1 мм. Модифицирование исходных образцов цеолитов проводилось путём иммобилизации наночастиц оксогидроксида алюминия на их поверхности посредством золь-гель процесса.

Структурные характеристики сорбционных материалов определяли с использованием метода

тепловой десорбции азота. Проводя измерения на анализаторе «СОРБТОМЕТР М», оценивали площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) и значения удельного объема пор (Р) исследуемых образцов.

Сорбционные характеристики образцов цеолитов и их модифицированных аналогов определяли в процессе осадительной сорбции, с применением растворов содержащих ионы тяжёлых металлов: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}. Модельные растворы готовились из государственных стандартных образцов (ГСО) цинка Zn^{2+}, кадмия Cd^{2+} и свинца Pb^{2+}, на дистиллированной воде, с концентрациями С (Zn) = 5 мг/дм^3; С (Cd) = 0,5 мг/дм^3; С (Pb) = 5 мг/дм^3. Навеску каждого образца брали 0,2 г и помещали в 20 см^3 модельного раствора. Процесс осадительной сорбции проводился на магнитной мешалке в течении 150 минут, с дальнейшим отделением фильтрата на бумажном фильтре «синяя лента». Данная методика эксперимента описана в [6].

В табл. 1 представлены некоторые физико-химические параметры природных цеолитов и их модифицированных образцов: химический состав, удельная поверхность и удельный объём пор.

Таблица 1. Химический состав и структурные характеристики образцов цеолитов

Образец	Содержание AlOOH, % масс.	$S_{уд}$, м^2/г	P, см^3/г	Химический состав, %
Шивыртуйский	0	16,78	0,007	SiO_2 (64,3), Al_2O_3 (13,9), Fe_2O_3 (1,24), FeO, TiO_2, MgO (1,36), MnO, CaO (2,16), Na_2O (1.55), K_2O (2.38), P_2O_5, H_2O (12.08)
Шивыртуйский 1	10,1	43,62	0,018	
Шивыртуйский 2	17,4	69,76	0,03	
Холинский	0	17,24	0,007	SiO (69,0-74,0), TiO, Al_2O_3 (11,4-14,0), Fe_2O_3 (0,60-1,8), MnO, CaO (1,7-3,3), MgO (0,4-1,7), K_2O (4,0-5,5), Na_2O, H_2O (до 10)
Холинский 1	10,2	45,38	0,019	
Холинский 2	17,6	72,23	0,034	
Бемит (AlOOH)	100	192,55	0,083	AlOOH

Как видно из таблицы, исходные образцы Шивыртуйского и Холинского цеолитов имеют гораздо меньшую поверхность и удельный объём пор по сравнению с модифицированными образцами. Исходя из этого, можно предположить, что при очистке воды с использованием модифицированных природных цеолитов, возможно более эффективное извлечение ионов тяжёлых металлов из растворов.

В работе определена эффективность сорбции различных природных цеолитов и их модифицированных образцов при извлечении ионов Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} из водных растворов. В табл. 2. представлены сорбционные свойства рассматриваемых минералов, где показаны конечные концентрации (С) ионов Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} в растворах и степень их извлечения (а).

Таблица 2. Сравнение сорбционных характеристик различных природных цеолитов при извлечении ионов Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} из водных растворов

Наименование образца цеолита	Zn^{2+}		Cd^{2+}		Pb^{2+}	
	С, мг/дм^3	а, %	С, мг/дм^3	а, %	С, мг/дм^3	а, %
Шивыртуйский	0,112	97,76	0,0362	92,76	0,0137	99,72
Шивыртуйский 1	0,0024	99,95	0,0016	99,68	0,00081	99,98
Шивыртуйский 2	0,00036	99,99	0,0002	99,96	0,00039	99,99
Холинский	0,641	87,18	0,0102	97,96	0,0094	99,81
Холинский 1	0,0276	99,44	0,00085	99,83	0,00069	99,98
Холинский 2	0,00471	99,9	0,00017	99,96	0,00015	99,99

Как видно из табл. 2 модифицированные образцы цеолитов показывают значительно лучшую сорбционную способность. Наилучшими сорбционными свойствами при извлечении из водных растворов Cd^{2+} и Pb^{2+} обладают образцы цеолитов Холинского месторождения. А по извлечению из

раствора Zn^{2+}, лучшие свойства показал Шивыртуйский цеолит.

Выводы Была проведена работа по модификации поверхности образцов цеолитов Шивыртуйского и Холинского месторождений, путём иммобилизации наночастиц оксогидроксида алюминия на поверхности данных носителей. В результате иммобилизации наночастиц алюминия на поверхности цеолитов наблюдается увеличение удельной поверхности образцов и увеличение удельного объёма пор. По итогам проведённых исследований получены сравнительные сорбционные характеристики природных цеолитов Шивыртуйского и Холинского месторождений и их модифицированных образцов при извлечении ионов Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наука,1981. – 172с.

2. Беляев Р.А. Цеолиты – «минерал XXI века» // Водоснабжение и санитарная техника/ – 1999.

3. Жантуаров С. Р., Мартемьянов Д. В., Левченко О. Н. Влияние фракционного состава цеолитов, на эффективность извлечения ионов железа из растворов // Химия и химическая технология в XXI веке: Тезисы докладов XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – Т. 2. – С. 190–192.

4. А. Ю. Мосолков, Д. В. Мартемьянов, П. С. Дозморов, Ю. Р. Мухортова. Возможность использования природных цеолитов для очистки сточных вод электростанций от соединений тяжёлых металлов // Энергетика: Эффективность, надежность, безопасность: Тезисы докладов XIX Всероссийской научно-технической конференции Томский политехнический университет. – 4–6 декабря 2013. – Томск: Изд-во ООО «Скан», 2013. –Т. II. – С. 434.

5. Мартемьянов Д. В., Галанов А. И., Юрмазова Т. А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{2+} из водных сред // Фундаментальные исследования № 8 (часть 3). – 2013. – С. 666–670.

6. Жантуаров С. Р., Умирзаков А. Г., Мартемьянов Д. В. Определение сорбционных характеристик природных цеолитов различных месторождений, по извлечению ионов железа из водных сред // Перспективы развития фундаментальных наук: тезисы докладов X Международной конференции студентов и молодых учёных. – Томск, 23–26 апреля 2013. – С. 312–314.

УПРАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПРОДУКТА СИСТЕМЫ SI-C, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ КОАКСИАЛЬНОГО МАГНИТОПЛАЗМЕННОГО УСКОРИТЕЛЯ

Д.С. Никитин
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dima_n@sibmail.com

THE MANAGEMENT OF SI-C PRODUCT CHARACTERISTICS OBTAINED USING COAXIAL MAGNETOPLASMA ACCELERATOR

D.S. Nikitin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dima_n@sibmail.com

The direct plasmodynamic synthesis of ultradispersed silicon carbide under the action of supersonic pulse flow of carbon–silicon electric discharge plasma onto a copper barrier in the argon atmosphere has been realized. A powdered product with a high SiC content has been obtained, whose single crystals have a mean size of about 100 nm and natural crystallographic habit close to the ideal one.

История использования карбида кремния в промышленности начинается с применения его механических характеристик. Впервые SiC был получен в графитовой электропечи Ачесона посредством высокотемпературного отжига продукта и пропускания сквозь порошкообразные прекурсоры (песок и какой-либо углеродный продукт) [1]. Полученный материал нашел широкое применение в обрабатывающей промышленности: для создания высококачественного и архиострого лезвийного, режущего, абразивного инструмента. В дальнейшем начали создаваться функциональные керамические изделия из карбида кремния, имеющие высокие механические (износостойкость, сверхтвердость), тепловые (высокая устойчивость к воздействию высоких температур, низкий коэффициент теплового расширения, высокая температура плавления, жаропрочность), химические (коррозионная стойкость), радиационные (устойчивость к радиационному излучению) [2-4]. Это обусловило широкое применение карбида кремния в промышленности и технике – в двигателестроении, химической промышленности и металлургии, машиностроении, атомной промышленности и др. Особенного внимания заслуживает научно-техническое направление, связанное с применением полупроводниковых свойств SiC и созданием устройств электроники, в особенности силовой и высокочастотной, устойчивой к внешним воздействиям [5].

Следует отметить, что одним из наиболее перспективных направлений научной мысли сегодня является применение нанотехнологий. При наноструктурном подходе используются возможности различных нанотехнологий для создания наноструктуры, характеризующейся малыми размерами (от 1-2 до ~100 нм) основных структурных составляющих (зерен, фазовых включений, слоев и пор). Причина актуальности вопроса состоит в том, что наноструктурный подход обеспечивает получение разнообразных конструкционных и функциональных материалов с высоким уровнем физико-химических и физико-механических характеристик [6]. Получение наноразмерных образований карбида кремния

также является, судя по отечественным и зарубежным научным публикациям, весьма обсуждаемой проблемой, активно развиваются методы синтеза нано-карбида кремния [7].

Одним из путей получения нанопорошков карбида кремния является специфическая импульсная плазменная установка – коаксиальный магнитоплазменный ускоритель [8]. Такой метод синтеза получил название плазмодинамический [8]. В основе метода лежит проведение синтеза в гиперскоростной струе углерод-кремниевой электроразрядной плазмы. В качестве прекурсоров использовались микронные порошки кремния и углерода в виде сажи. Синтез происходил в условиях действия сверхвысоких энергетических параметров в скачке уплотнения плазменного потока, что обуславливает создание высокоэнергетических связей Si-C.

В настоящей работе используются данные, относящиеся к двум опытам. Магнитоплазменный ускоритель получал электропитание от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторных батарей 6 мФ и зарядным напряжением 3 кВ. Таким образом, накопленная энергия составляла 27 кДж. В опытах изменялось только соотношение прекурсоров Si/C – от 2,5/1 в первом опыте к 3,0/1 во втором. Выделенная энергия, судя по осциллограммам, составляла около 19 кДж.

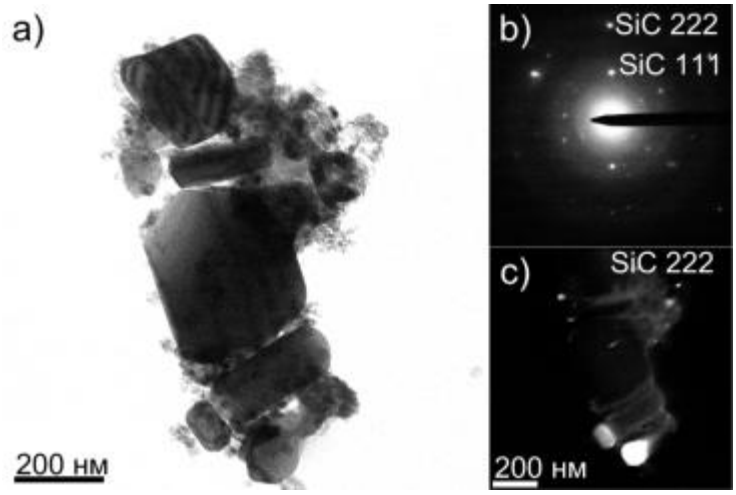


Рис. 1. Микроснимки продукта при соотношении прекурсоров Si/C 2,5/1

После проведения экспериментов со стенок камеры-реактора был собран ультрадисперсный порошкообразный продукт, который без какой-либо предварительной обработки анализировался методами просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 1 приведены результаты исследования продукта, полученного в первом опыте средствами просвечивающей электронной микроскопии (transmission electron microscopy – TEM). На рис. 1,а приведен светлопольный микроснимок, на котором видно, что продукт преимущественно состоит из многогранных кристаллов размерами в несколько сотен нанометров. На картине электронной дифракции, изображенной на рис. 1,б, заметны максимумы интенсивности, соответствующие монокристаллам кубического карбида кремния. На рис. 1-с изображен темнопольный TEM-снимок, на котором светятся отражающие плоскости доминирующих в продукте кристаллографически оформленных частиц, соответствующих фазе кубического карбида кремния. Следует также отметить, что оставшуюся в продукте фракцию составляют мелкие неопределенной формы частицы размерами до десятков нанометров.

На рис. 2 приведены для сравнения микроснимки, полученные для продукта второго опыта. Доминирующей в продукте фракцией является карбид кремния в виде монокристаллов многогранной формы (рис. 2-а); на картине дифракции отчетливы дифракционные кольца, соответствующие SiC. Однако в продукте отсутствуют частицы неопределенной формы, о наличии которых говорилось в прошлом эксперименте. При этом появились более крупные округлые частицы, соотносящиеся с фазой

кубического кремния, о чем говорит картина дифракции и темнопольные изображения. По совокупности приведенных микроснимков, в продукте значительно увеличилось количество кремния. Содержание же чисто углеродных фаз в виде мелкой фракции уменьшилось.

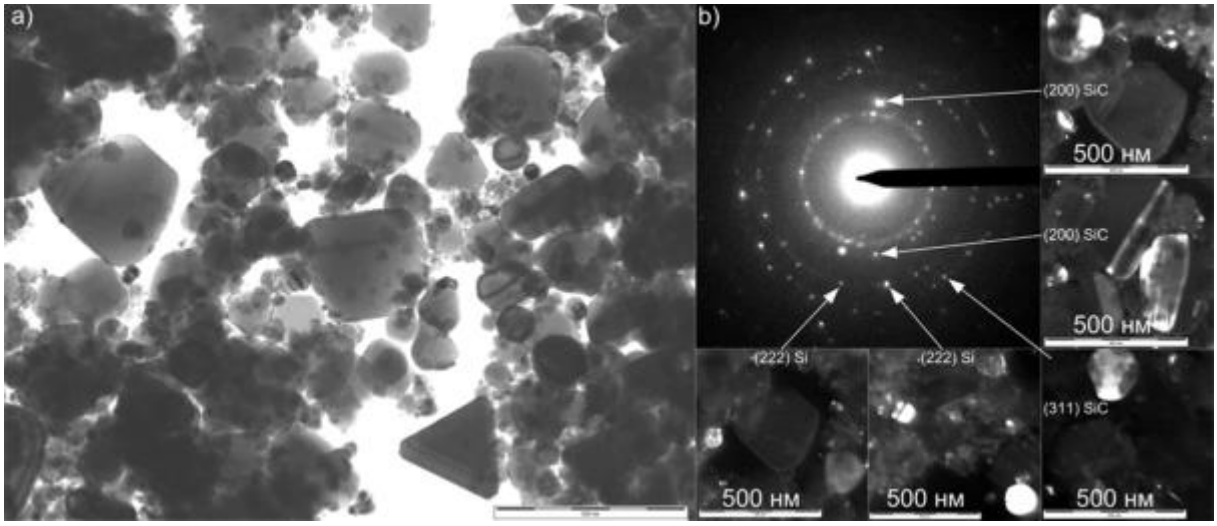


Рис. 2. Микроснимки продукта при соотношении прекурсоров Si/C 3,0/1

Таким образом, в работе приведены данные о синтезе кубической фазы нанодисперсного карбида кремния плазмодинамическим способом. Исследованы особенности наночастиц синтезируемого материала на основе приведенных ТЕМ-снимков. Выявлена возможность управления фазовым составом продукта посредством изменения соотношения прекурсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 492 767 США. Production of artificial crystalline carbonaceous material / Acheson, G. – 1893.
2. Narushima T., Goto T., Hirai T. and Iguchi Y. High-Temperature Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride // Materials transactions, JIM. – 1997. – V. 38. – № 10. – P. 821–835.
3. Wesch W. Silicon carbide: synthesis and processing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1996. – V. 116. – P. 305–321.
4. Silicon Carbide: Synthesis and Properties / Edited by Rosario Gerhardt. – USA: InTech, 2011. – 546 p.
5. Лучинин В., Таиров Ю. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми нано-структурно-зависимыми свойствами // Наноиндустрия. – 2010. – Вып. 1. – С. 36-39.
6. Андриевский Р.А.. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. - М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. – 252 с.
7. Andrievski R.A. Synthesis, structure and properties of nanosized silicon carbide // Reviews on advanced materials science. – 2009. – V. 22. – P. 1–20.
8. Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния // Письма в ЖТФ. – 2013. – Том 39, Вып. 2. – С. 15–20.

СИНТЕЗ БЕСПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ В ПЛАЗМЕ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

В.Д. Пайгин
Научный руководитель: А.А. Качаев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vpaygin@mail.ru

SYNTHESIS OF NONPOROUS TRANSPARENT STRUCTURE ZrO_2 BASED CERAMICS BY SINTERING SPARK PLASMA

V.D. Paygin
Scientific Supervisor: A.A. Kachaev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vpaygin@mail.ru

Examination of the structure and properties of transparent ceramics based on cubic zirconia (ZrO_2) stabilized with 10 mol. % yttrium oxide (Y_2O_3) prepared by spark plasma sintering at temperatures of 1300-1400 °C. Synthesized ceramic samples have zones with varying opacity, due to uneven heating and transmit the light in the visible and infrared wavelengths.

Наноструктурированная керамика на основе диоксида циркония является одним из самых востребованных в современной технике материалов, качестве конструкционного заменителя металлов и сплавов. Прежде всего, это обусловлено её высокой твёрдостью и рекордной трещиностойкостью при относительно низких значениях коэффициентов трения и теплопроводности. Благодаря этим свойствам интенсивно исследуются методы и способы получения наноструктурированной керамики на основе диоксида циркония в том числе прозрачной. Актуальность разработки оптически прозрачной керамики на основе диоксида циркония обусловлена ещё одним замечательным свойством – аномально высоким среди материалов подобного класса коэффициентом преломления (2,2). Основной проблемой при получении прозрачной керамики является получение её в беспористом состоянии и с субмикронным размером зёрен. Одним из способов сохранения наноструктуры в керамике является метод спекания в плазме искрового разряда (Spark Plasma Sintering - SPS).

Цель настоящей работы – анализ влияния параметров SPS синтеза, таких как время спекания на оптические свойства прозрачной керамики на основе ZrO_2.

Материал и методика исследования Для изготовления образцов прозрачной керамики, в работе, был использован коммерческий порошок кубического иттрий стабилизированного диоксида циркония (ZrO_2 10 мол.l% Y_2O_3, TZ–10YS) фирмы TOSOH (Япония). Спекание образцов производилось методом спекания в плазме искрового разряда на установке SPS-515S, Sumitomo (Япония).

По литературным данным [1, 2] спекание прозрачной керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония проводилось при температурах 1000-1350 ℃. В данных работах использовался диоксид титана (TiO_2) в качестве добавки улучшающий оптические свойства керамики. При этом отмечается, что прозрачные образцы были получены при температуре 1300 ℃ и выше.

В настоящей работе был выбран диапазон температур процесса синтеза 1300-1400 °С. После синтеза, образцы были отполированы, была измерена их плотность и оптические характеристики. Режимы спекания образцов и результаты измерения плотности приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полученных прозрачных керамических образцов

Номер образца	Температура спекания, *°С*	Скорость нагрева, *°С/мин.*	Время выдержки при макс. температуре, *мин.*	Давление прессования, *МПа*	Усилие прессования, *кН*	Абсолютная плотность, *г/см³*	Относительная плотность, *%*
1	1300	93	10	72	22,6	5,81	98,27
2	1300	50	10	72	22,6	5,83	98,68
3	1300	200	10	72	22,6	5,83	98,59
4	1300	25	10	72	22,6	5,88	99,49
5	1300	10	10	72	22,6	5,88	99,51
6	1400	93	10	72	22,6	5,77	97,65
7	1300	93	10	72	22,6	5,83	96,65
8	1300	10	10	72	22,6	5,86	99,10

При синтезе данной керамики было замечено, что при высоких скоростях нагрева и малом времени синтеза в образце образуются зоны с разной прозрачностью.

На рисунке 1 изображен скан на просвет синтезированной керамики. Выделенная центральная область, имеет большую прозрачность. Она всегда смещена к противоположному краю от технологических отверстий в пресс-форме и теплоизоляции для замера температуры пирометром. Возможно, такое распределение обусловлено неравномерностью нагрева. Поскольку при повышении температуры возрастает проводимость ZrO_2, что усиливает SPS-эффект. Со стороны отверстия происходят потери тепла, а значит, уменьшается температура и SPS-эффект. Для устранения этого эффекта было проведено спекание в режиме ручного задания температуры мощностью без использования пирометра. Это позволило выровнять тепловое поле в внутри пресс-формы и минимизировать перепад прозрачности по диаметру таблетки.

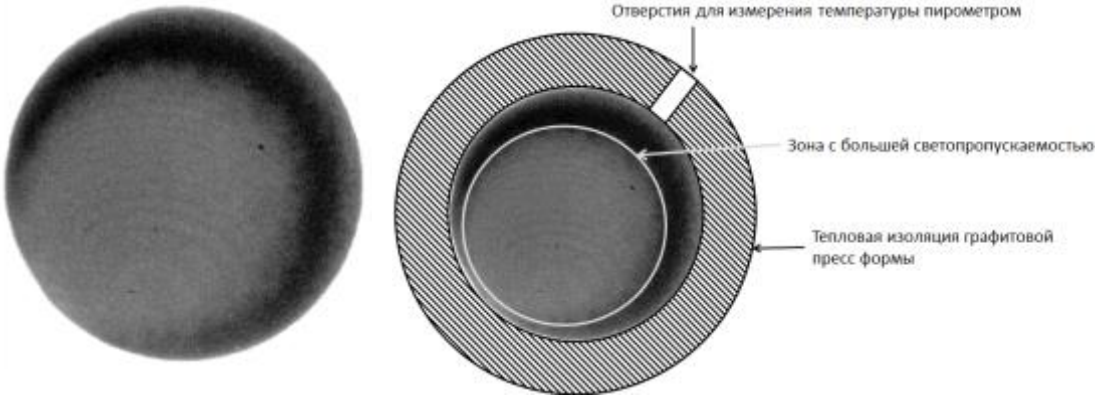


Рис. 1 . Скан изображения прозрачной керамики на основе ZrO_2 стабилизированного 10% мол. Y_2O_3

Оптические характеристики, полученных образцов, были измерены в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн. Оптические характеристики приведены в таблице 2. На рисунке 2 изображен график светопропускания полученных образцов.

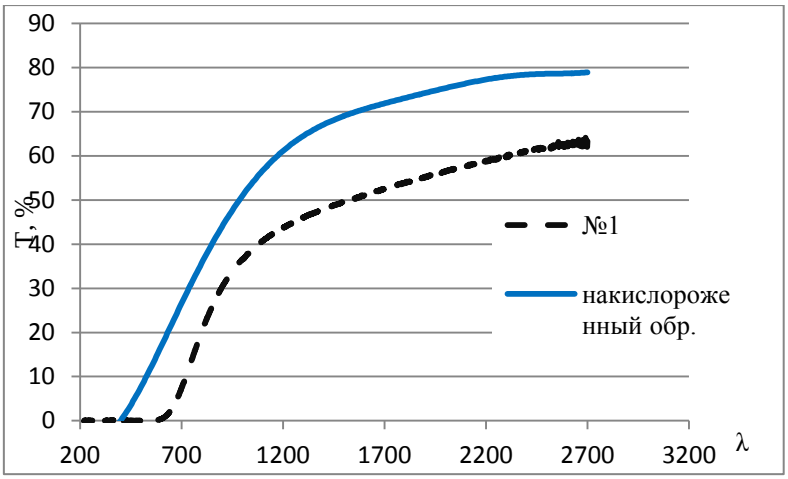


Рис. 2. коэффициент светопропускания полученных образцов

Из графика видно, что светопропускание полученной прозрачной керамики в видимом диапазоне длин волн незначительно, а в середине коротковолновой области инфракрасного диапазона составляет примерно 50%. После чего один из образцов был подвержен термическому отжигу в атмосфере кислорода, его показатель светопропускание в видимом диапазоне длин волн составил 11,91%.

Таблица 2. Оптические характеристики полученных образцов

Номер образца	Светопропускание на длине волны 555 *нм*, %	Светопропускание на длине волны 1620 *нм*, %	Оптическая плотность на длине волны 1620 *нм*	Оптическая плотность на 1 *мм* толщины на длине волны 1620 *нм*
1	0,01	51,30	0,29	0,22
2	0,00	46,00	0,33	0,26
3	0,00	44,76	0,35	0,27
4	0,03	47,24	0,32	0,25
5	0,00	42,48	0,37	0,28
6	0,10	23,79	0,82	0,63
7	0,02	48,26	0,31	0,24
8	0,44	44,76	0,40	0,32
Накислороженый образец	11,91	59	-	-

Заключение В результате работы получены прозрачные керамические образцы из иттрий-стабилизированного диоксида циркония. Полученные образцы пропускают свет в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн 11,91 % и 59 % соответственно. В ходе работы была разработана методика изготовления прозрачной керамики позволяющая минимизировать перепад прозрачности по диаметру таблетки.

Автор выражает свою благодарность инженеру каф. НМНТ А.О. Хасанову за помощь в работе на установке SPS-515S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lei L.W.; Fu Z.Y., Wang H., Lee S.W., Nihara, K. Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering // Ceramics International. – 2012. – № 38. – С. 23–28.

2. Zhang H.B., Kim B.N., Morita K., Hiraga H.Y. Effect of sintering emperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high pressure spark plasma sintering // Science and Technology of Advanced Materials. – 2011. – Т. 5. – № 12. – С. 34–36.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ B4C, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ПОРОШКОВ СУБМИКРОННОЙ ФРАКЦИИ С НАНОДОБАВКАМИ

М.С. Петюкевич, А.С. Братухина, А.О.Хасанов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: petukevich@tpu.ru

A new way of obtaining products of boron carbide powders with upgraded strength characteristics leading to improved performance properties by the using of submicron powders and nano-additives has been proposed in the paper. The properties of ceramics modified nanoparticles in different mass quantities have been investigated.

Карбид бора (B_4C) является наиболее предпочтительным материалом по созданию бронезащиты, сочетающим высокую твердость (третий по твердости материал после алмаза и кубического нитрида бора) с низким удельным весом (2,52 г/см3) и температурой плавления 2350°C. Керамика на основе B_4C, широко используемая до настоящего времени в технике, характеризуется крупнокристаллической структурой, хрупкостью, низкой трещиностойкостью и высокой чувствительностью к эрозионному и абразивному воздействию, что является недостатком и значительно ограничивает ее применение [1,2]. Для достижения оптимального баланса характеристик «твердость-трещиностойкость» керамики на основе карбида бора, а следовательно, для улучшения эксплуатационных свойств изделий, необходимо создание плотной керамики с минимальным размером зерна, минимальной пористостью и хорошо сформированными межзеренными границами [3]. Новым направлением получения высокоэффективных изделий из порошков карбида бора, является применение субмикронных порошков и использование нанодобавок [4].

Цель работы – получение керамических образцов призматической формы из порошков B4C субмикронной фракции с нанодобавками, методом SPS-спекания.

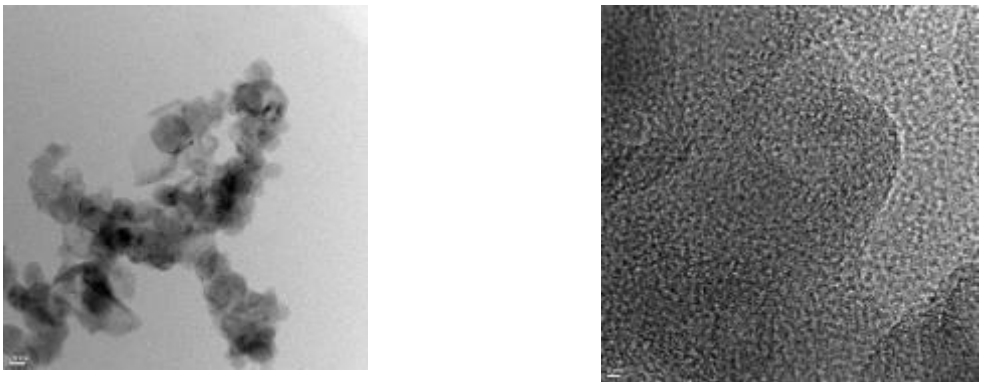
В качестве шихты для изготовления керамики были выбраны смеси на основе карбида бора с различным содержанием добавокнанопорошка карбида бора (НП) (PlasmaChem GmbH, Германия). Порошок карбида бора марки М-60 был диспергирован в пневмо-циркуляционном аппарате до субмикронного размера (0,8 мкм) и принят за основу для приготовления смеси [4].

Для исследования физических свойств порошковых смесей (из субмикронного порошка с 1, 5, 10 мас.% добавкой нанопорошка) были исследованы: гранулометрический состав на лазерном анализаторе размера частиц SALD 7101; морфология частиц нанопорошка и их размеры исследованы на просвечивающем электронном микроскопе JEOL2100F; морфологические особенности частиц – на сканирующем электронном микроскопе (JEOL SEM-7500FA); удельная поверхность – методом БЭТ (на приборе «СОРБИ – М».

Керамические образцы призматической формы размерами (35×4,5×4,5) из порошковой смеси были получены на установке SPS (модель Labox-1575 компании Sinter Land) в институте Гидродинамики СО РАН (г. Новосибирск). Механические свойства спеченных образцов исследовались методом индентирования с использованием алмазной пирамидки Виккерса на приборе ПМТ-3М. Микротвердость

керамики и ее трещиностойкость изучались при средних нагрузках P = 1,98 и 4,9 Н.

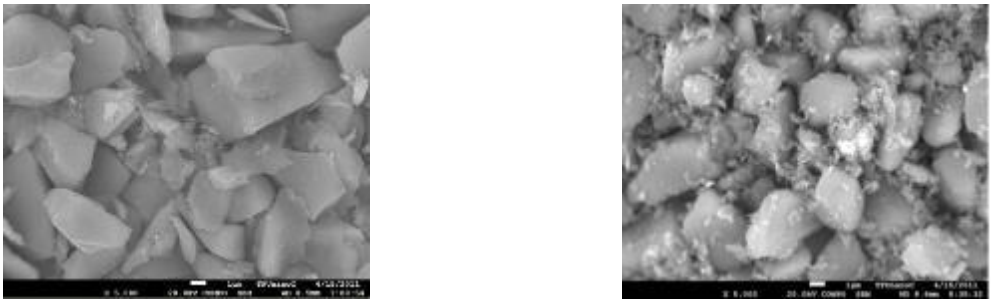
Исследование нанопорошков карбида бора на просвечивающем электронном микроскопе показало, что частицы нанопорошка имеют как сферическую форму с размерами 20–40нм так и форму пластин толщиной 1 нм и поперечными размерами 10–100 нм,(рис.1а, 1б).



а *б*

Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение частиц нанопорошка: а- сферическая и пластинчатая форма частиц порошка, б-кристаллическая структура нанопорошка пластинчатой формы.

СЭМ-анализ порошковых смесей показывает, что частицы нанопорошка довольно равномерно распределены по поверхности субмикронных порошков карбида бора без образования скоплений (рис. 2а, 2б)).



а *б*

Рис.2. (а,б) СЭМ изображение исходного порошка карбида бора (а)и порошка с нанодобавками.

Результаты измерения гранулометрического состава и удельной поверхности порошковых смесей представлены в табл. 1–2.

Таблица 1.Удельная поверхность порошковых смесей

№	Образец	Масса, г	Удельная поверхность, $м^2/г$	Коэффициент корреляции
1	B4C 1% -01	0.5293	13.37 ± 0.0477	0.99998
2	B4C 1 % -02	0.4744	13.52 ± 0.16	0.99976
3	B4C 5%-02	0.3769	16.71 ± 0.912	0.99445
4	B4C 5%-03	0.5315	16.76 ± 0.112	0.99988
5	B4C 5%-04	0.5257	16.26 ± 0.138	0.99986
6	B4C 10%-01	0.3196	14.75 ±0.102	0.99994
7	B4C 10%-02	0.4999	13.92 ±0.178	0.99981
8	B4C 10%-03	0.3215	14.83 ± 0.145	0.99986
9	НП B4C Plasma -02	0.0636	61.12± 0.875	0.99969

Видно, что внесение нанопорошка карбида бора в исходный диспергированный порошок ведет к увеличению удельной поверхности смеси порошка.

Измерения плотности керамики с добавками 1, 5, 10 мас.%, показали ее высокие значения. По всей

вероятности, такое высокое значение плотности связано с равномерным распределением нанопорошка карбида бора по объему используемой шихты и созданием плотной мелкозернистой структуры в керамике.

Значение коэффициента трещиностойкости при этой концентрации значительно увеличивается, достигая величины 6,01 МПа · м$^{1/2}$, также увеличивается микротвердость, достигая величины 38, 23 ГПа.

Таблица 3. Физико-механические свойства образцов цилиндрической формы из карбида бора

Содержание нанодобавки,%	*H*v, ГПа	K_{1c}, МПа · м$^{1/2}$	$\rho_{отн.}$	E, ГПа
1	37,27	5,22	2,47	390
5	38,23	6,01	2,52	500
10	37,11	5,66	2,50	383

Выводы:

1. Методом спекания в плазме искровых разрядов из порошка карбида бора субмикронной фракции с нанодобавками 1, 5, 10 мас.% получены высокоплотные образцы призматической формы размерами (35×4,5×4,5) с повышенными физико-механическими свойствами.

2. Проведены исследования физических свойств порошковых смесей и исследованы механические свойства керамик. Наилучшим сочетание микротвердости и трещиностойкости обладает керамика из шихты с добавкой нанопорошка 5 мас.%. Сочетание состава из субмикронных фракций с нанодобавкой 1,5,10 мас.% благоприятно для получения плотной керамики, а присутствие в шихте 5 %.мас. нанодобавки активирует процесс спекания и способствует достижению высокой плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислый П.С., Кузнецова М.А. Карбид бора. – Киев: Наук.думка, 1988. – 216 с.

2. Кременчугский М.В., Г.Г Савкин, В.И. Малинов, А.И. Рачковский, Г.Ю. Сморчков. Сверхлегкие керамические бронезащитные материалы, получаемые с применением наноструктурных механоактивированных порошков карбида бора // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3 – № 3–4. – С. 141–146.

3. Хасанов А.О. З.Г. Бикбаева., В.В. Полисадова, Валова Я. В., А.А. Качаев, Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011): Труды III Междунар. научно-практической конференции и специализированной выставки.– Новосибирск: Изд-во «Нонпарель», 2011. – С.122.

4. Белов Н.Н., Бирюков Ю.А., Росляк А.Т. Механизм измельчения частиц при получении субмикронных порошков тугоплавких соединений в пневмоциркуляционном аппарате // Доклады Академии наук 2004 – Т. 397 – № 3. – С. 337–341.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПУТЕМ НАПЫЛЕНИЯ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Т.С. Прямушко, И.Ю. Грубова, Т.М. Мухаметкалиев
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Р.А. Сурменев
Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

THE POLYTETRAFLUOROETHYLENE SURFACE MODIFICATION BY RF-MAGNETRON SPUTTERING OF THE TARGET MADE OF HYDROXYAPATITE

T.S. Pryamushko, I.Yu. Grubova, T.M. Mukhametkaliyev
Scientific Supervisor: Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

The ossteointegration rate of the polytetrafluoroethylene (PTFE) dental implants is related to their composition and properties of surface. Osteoconductive calcium phosphate coatings promote bone healing and apposition, leading to the rapid biological fixation of implants. The deposition of the hydroxyapatite (HA) coating on the PTFE surface by the RF magnetron sputtering method and the influence of this modification on the wettability, and physicochemical properties are presented in the present work.

В настоящее время полимеры используются во многих отраслях промышленности за счёт высокой стойкости к истиранию, которая позволяет выдерживать высокую нагрузку, в том числе и в агрессивных средах. Одним из самых успешно применяемым полимеров для изготовления имплантатов является политетрафторэтилен (ПТФЭ)(-C2F4-)n. Данный материал не токсичен, химически стойкий и обладает высокой биологической совместимостью с организмом человека [2]. Однако ПТФЭ биоинертен и слабо воздействует на рост костной ткани *in vivo*, что особенно важно на начальном постоперационном периоде. С целью повышения скорости остеоинтеграции имплантата, была проведена модификация поверхности путем нанесения тонкого покрытия на основе гидроксиапатита (ГА). Данное покрытие обладает биоактивными свойствами: химический состав ГА на 90% схож с составом кости человека. Покрытия были сформированы с помощью высокочастотного (ВЧ-) магнетронного напыления. ВЧ-магнетронное напыление позволяет получать тонкие покрытия с высокой адгезией и контролируемым стехиометрическим соотношением элементов в покрытии.

Целью данной работы является модифицирование поверхности ПТФЭ с помощью ВЧ-магнетронного метода напыления ГА покрытия; исследование влияния модификации поверхности ПТФЭ на значение краевого угла смачиваемости и свободной энергии поверхности.

В качестве исходного материала был выбран пористый ПТФЭ (20x20x1 мм^3) компании «Экофлон» для замещения дефектов костей и глазницы. Данный материал химически инертен, прошел клиническое исследование и уже используется в медицине.

Порошок ГА – $Ca_{10}(PO_4)_6(HO)_2$, для мишени был получен механохимическим методом. Мишень для распыления (Ø 220 мм, толщина 10 мм) готовилась по керамической технологии: прессование порошка

при давлении 70 МПа, затем отжиг полученной пресс-формы при температуре 1100°С в течение 1 часа на воздухе. Напыление ГА-покрытия проводили в разных режимах при рабочем давлении 0,4 Па и заземлённом подложкодержателе (ЗП) на полностью автоматизированной установке 08ПХО–100Т-005 с ВЧ-магнетронным источником (5,28 МГц) (таблица 1).

Таблица 1. Маркировка исследуемых образцов

Режим обработки	Маркировка
исходник	ПТФЭ_1
500Вт; 2 часа	ПТФЭ_5_2_ГА
300Вт; 2 часа	ПТФЭ_3_2_ГА
300Вт; 4 часа	ПТФЭ_3_4_ГА
300Вт; 6 часов	ПТФЭ_3_6_ГА

Для определения смачиваемости и свободной энергии поверхности (СЭП) использовалась установка EASYDROP фирмы KRUSS с программным обеспечением DSA1.

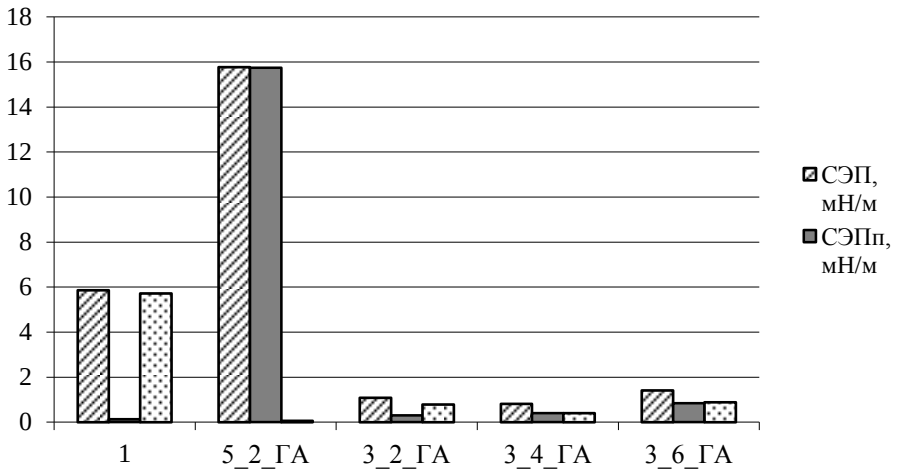


Рис. 1. Значения свободной энергии поверхности исходных и модифицированных образцов

После модификации образцов посредством напыления ГА покрытий поверхность образцов становится более гидрофобной у образцов, обработанных при мощности 300 Вт в течение 4 и 6 часов: краевой угол смачивания водой увеличился на 5-6° (с 139,23° до 144,16°для ПТФЭ_3_4_ГАи до 144,53° для ПТФЭ_3_4_ГА), СЭП данных образцов уменьшилась в 6 раз (с 5,86 мН/м до 0,81 мН/м для ПТФЭ_3_4_ГА и до 1,41 мН/м для ПТФЭ_3_6_ГА), причем полярная и дисперсионные ее составляющие равны. Однако результаты исследования образца ПТФЭ_5_2_ГА показали гидрофилизацию поверхности: краевой угол смачивания деионизированной водой поверхности уменьшился на 35,3° относительно исходного материала и стал равен 103,93°. Кроме того СЭП у образца ПТФЭ_5_2_ГА возросла в 3 раза (с 5,86 мН/м до 15,77мН/м), причем за счет его полярной составляющей (рисунок 1).

По полученным значениям краевого угла смачивания были построены графики, отражающие его изменения в соответствии с мощностью и временем напыления. На рисунке 2апредставлена зависимость контактного угла от времени обработки для мощности 300 Вт – с увеличением времени возрастает угол смачивания от 132° до 143°, что свидетельствует о гидрофобности поверхности.

На рисунке 2б представлена зависимость угла смачивания водой от мощности напыления для времени 2 часа – с увеличением мощности наблюдается уменьшение угла смачивания с 139° до104°. Наибольшее снижение контактного угла (на 35,3°) наблюдается у образца, обработанного при мощности 500 Вт в течение 2-х часов. Образец, модифицированный при 300 Вт в течение 2-х часов, практически не изменил значения краевого угла смачивания (от 139,23° до 137,79°).

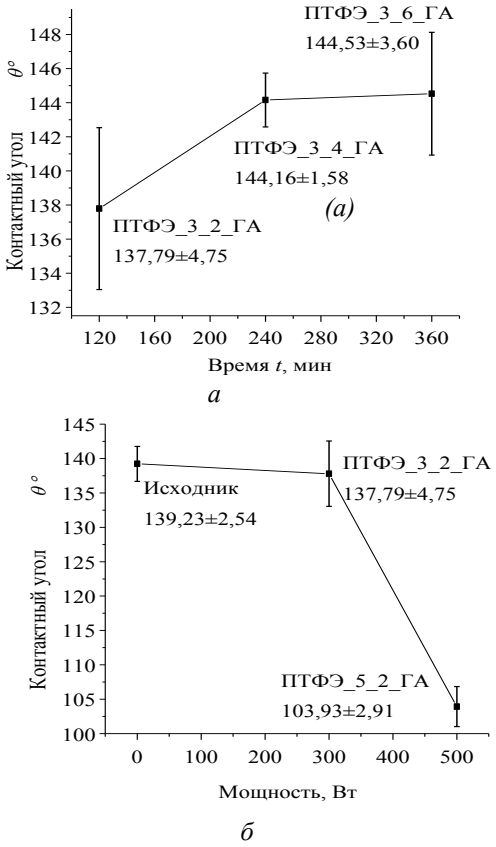


Рис.2. Графики зависимости краевого угла смачивании от: а) времени обработки образцов для мощности 300 Вт; б) от мощности

Таким образом, в ходе данного исследования была проведена модификация поверхности образцов ПТФЭ при варьируемой мощности и времени. Анализ полученных данных привел к выводу о том, что для гидрофилизации поверхности при ВЧ-магнетронном напылении ГА-покрытий на ПТФЭ, необходимо варьировать мощность в окрестности значения 500 Вт и уменьшать время обработки поверхности.

Исследование выполнено при поддержке гранта и стипендии Президента РФ СП-6664.2013.4 и МК-485.2014.8, российского фонда фундаментальных исследований (13-08-98082, 14-08-31027 мол-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. 2nd edition / ed. by B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. – 851 p.;

2. Ребиндер П.А., Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. – М.: Наука, 1979. – 384 с.;

3. Штанский Д.В., Башкова И.А., Левашов Е.А., Многофункциональные наноструктурные покрытия для имплантатов, работающих под нагрузкой // Доклады академии наук. – 2005. Т. 404. – №2. – С. 1–4.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Si-Al-N

К.С. Пузанова[1], И.А. Божко[1,2], М.П. Калашников[2]
Научный руководитель профессор, д.т.н. В.П. Сергеев
[1]Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,
Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, 634050
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, пр. Академический 2/4,634021
E-mail: retc@ispms.tsc.ru

STRUCTURAL-PHASE STATE OF CERAMIC NANOCOMPOSITE COATINGS ON THE BASIS OF Si-Al-N

K.S. Puzanova[1], I.A. Bozhko[1,2], M.P. Kalashnikov[2]
Supervisor Prof. Dr. V.P. Sergeev
[1]National Research Tomsk Polytechnic University,
Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science,
Russia, Tomsk, Academichesky ave, 2/4, 634021

Structural-phase state of coatings on the basis of Si-Al N formed by magnetron sputtering was investigated by TEM, SEM and X-ray analysis. It was established that the coatings on the basis of Si-Al-N are polyphase. They have a nanocrystalline structure and there is the aluminum nitride, the silicon nitride α-Si_3N4 in their compound

Теплозащитные покрытия на основе нитридов кремния − алюминия применяются в турбореактивных и ракетных двигателях для снижения воздействия высокой температуры на основные узлы камеры сгорания, сопловые и рабочие лопатки и т. д. В работе в качестве покрытия выбран нитрид кремния алюминий, который отвечает основным требованиям материала покрытия для использования в условиях высоких ударных нагрузок при высоких температурах [1].

Целью данной работы является исследование структурно-фазового состояния наноструктурных покрытий на основе Si-Al-N, полученных методом магнетронного напыления.

В качестве материалов для исследования использовали стекло марки КВ как исходный материал и стекло той же марки с нанесенным на него покрытием Si-Al-N. Покрытия наносили методом магнетронного напыления на установке типа «КВАНТ». На предварительно очищенные стеклянные диски сначала наносили слой покрытия на основе никеля (подслой для обеспечения адгезии). Затем наносили второй основной слой нанокомпозитного покрытия на основе Si-Al-N.

Элементный состав образцов с покрытием и без него исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) [2], используя энергодисперсионный рентгеновский микроанализатор (EDX) INCA-Energy (Oxford Instruments), встроенный в сканирующий электронный микроскоп LEO EVO-50XVP (Carl Zeiss GmbX). Структурно-фазовое состояние образцов исследовали

методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [3] на микроскопе JEM-2100 и методом рентгеноструктурного анализа на приборе «ДРОН-7» [4] (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН). Изображения структуры материала, полученные при просмотре в электронном микроскопе, использовали для классификации структуры и установления фазового состава и идентификации фаз. Для решения этих задач использовались изображения структуры совместно с соответствующими микродифракционными картинами и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз.

Фольги для ПЭМ готовили методом «cross-section», на установке ION SLISER EM-09100IS (Jeol, Япония). Ускоряющее напряжение 4 кВ угол полировки 4°, тонкая полировка 2 кВ, угол полировки 4,5°.
На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения покрытия на основе Si - Al – N. Видно, что покрытия на основе Si – Al - N имеют аморфно - нанокристаллическую структуру. Об этом свидетельствуют микродифракционные картины. Рефлексы являются точечно-кольцевыми, причем контраст точечных рефлексов более яркий по сравнению с кольцевыми (рис.1, а).

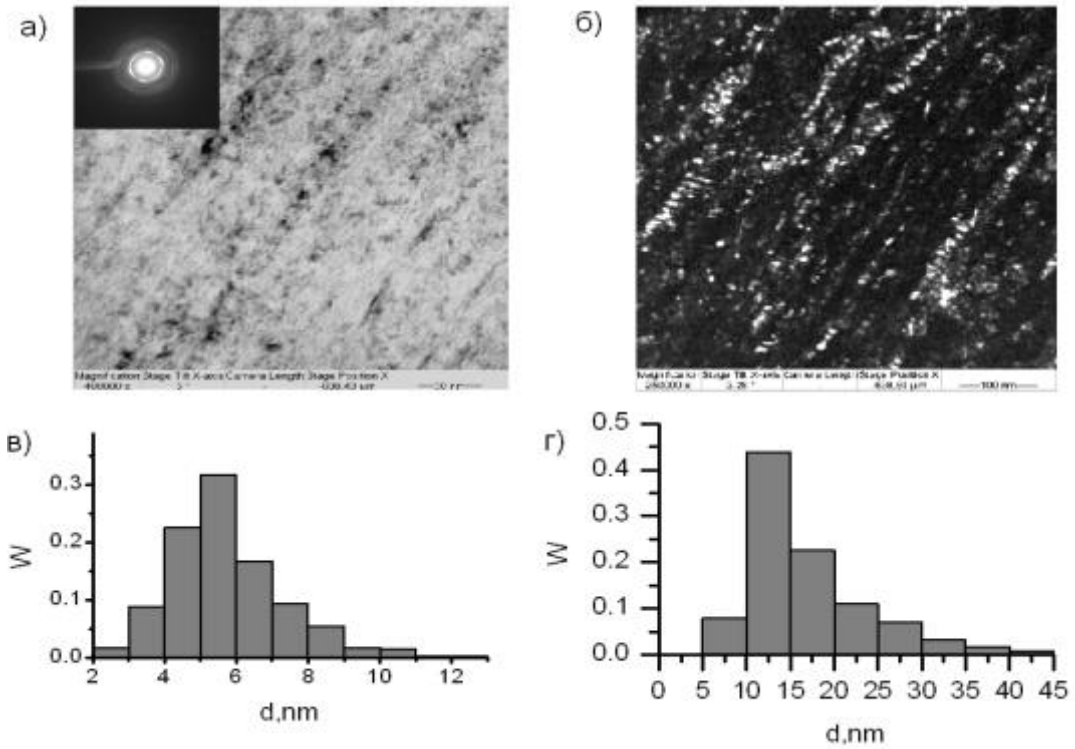


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры покрытия на основе Si – Al - N в светлом (а) и темном (б) поле; в верхнем левом углу изображения микроструктуры (а) показаны микродифракционные картины покрытий, распределение зерен по размерам (в) и распределение столбцов по поперечному размеру (г).

Видно, что покрытие материала представляет собой сложный кристаллический агрегат. В материале покрытия можно выделить образования трех масштабных уровней. Первое, это столбцы, проходящие практически по всей толщине покрытия. Их средний поперечный размер составляет около 17 нм. Максимальный поперечный размер столбцов около 45 нм (первый масштабный уровень). Распределение столбцов по поперечному размеру приведено на рис.1, г. Внутри столбцов находятся более мелкие зерна (рис.1,в). Их средний и максимальный размер составляет 2 и 12 нм соответственно (второй масштабный уровень). Располагаются они достаточно хаотично. И последние образования представляют собой прослойки, располагающиеся между мелкими зернами, размер которых составляет несколько нанометров (третий масштабный уровень).

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис.1) установлено, что покрытия Si-Al-N имеют многофазную структуру и включают в свой состав: нитрид алюминия (AlN) с ГПУ-решеткой с параметрами a=3,114, c=4,9792A, нитрид кремния: α-Si_3N_4 с ГПУ-решеткой с параметрами a=7,754 и c=5,621A.

Данные, полученные методом ПЭМ, подтверждают данные рентгеноструктурного анализа. На рис. 2 приведен участок рентгенограммы, демонстрирующий наличие фаз, которые были обнаружены методом ПЭМ.

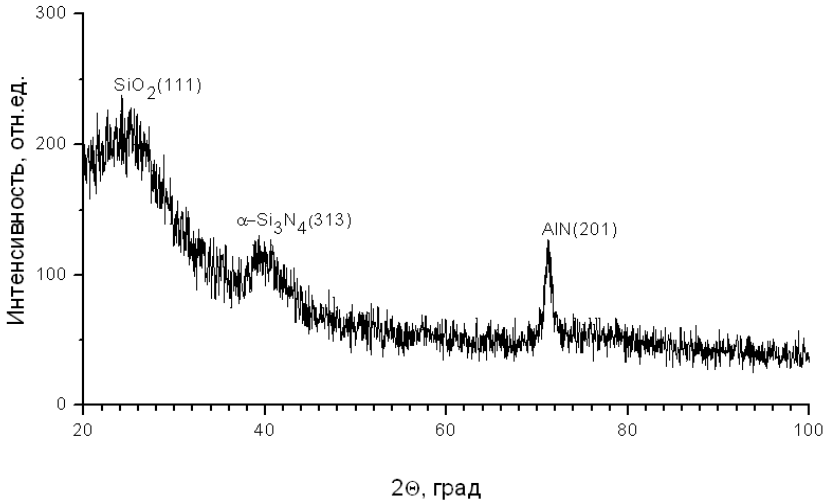


Рис.2. Участок рентгенограммы покрытия на основе Si-Al-N (Cok$_\alpha$-излучение)

Методом МРСА был определен элементный состав покрытия на основе Si-Al-N. Содержание элементов в покрытии составляет Si – 12,9 ат.%, Al – 36, 9 ат.%, N – 50,2 ат.%. .

Таким образом, методами ПЭМ, РСА и МРСА установлено, что магнетронное покрытие на основе Si-Al-N представляет собой сложный аморфно-нанокристаллический агрегат, в котором содержатся образования трех масштабных уровней. Покрытие состоит из нескольких фаз: нитрида алюминия AlN, нитрида кремния α-Si_3N_4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.П. Сергеев, М.В. Федорищева и др. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при их осаждении методом импульсного магнетронного распыления// Известия Томского Политехнического Университета. – 2011. – Т. 329. - № 2. – С. 103–108.

2. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа. – М: Наука. – 1973. – 312с.

3. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир. – 1971. – 256 с.

4. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – Москва: МИСИС. – 1994. – 328 с.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Si-Al-N НА КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ

Е.В. Рыбалко, М.П. Калашников, А.В. Воронов,
Научный руководитель: проф., д.т.н. В.П. Сергеев*
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия,г.Томск, пр. Академический,2/4, 634021
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск,пр. Ленина,30, 634050
E-mail:evgeniaribka@yandex.com

MECHANICAL PROPERTIES OF TRANSPARENT COATINGS BASED Si-Al-N ON QUARTZ GLASSIS

E.V. Rybalko, M.P. Kalashnikov, A.V. Voronov
Scientific Supervisor: Prof. V.P. Sergeev*
Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences
Russia, Tomsk, Av. Akademicheskii, 2/4 634021
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Av. Lenin, 30, 634050
E-mail: evgeniaribka@yandex.com

The transparent coatings on the basis of Si-Al-N were prepared by reactive magnetron sputtering method. Structural-phase state of coatings on the basis of Si-Al-N was investigated by TEM, SEM and X-ray analysis. Nanohardness was measured by nanoindentation method, also we measured the shock durability of samples with and without coating.

Столкновения космических аппаратов (КА) с метеорными телами естественного происхождения и продуктами антропогенного загрязнения космоса относятся к числу важнейших факторов, вызывающих повреждения и разрушения КА.В наибольшей степени от ударов мелких частиц страдают различные оптические элементы: иллюминаторы, линзы, зеркала и т. д. Удар высокоскоростной микрочастицы, вне зависимости от ее происхождения, вызывает механические и плазменные процессы, при которых на поверхности образуется кратер, распространяется ударная волна, нарушающая связи в слоистой структуре оптических элементов [1].Одним из эффективных способов решения этой проблемы является нанесение износостойких сверхтвердых покрытий с высоким коэффициентом упругого восстановления инизким термическим коэффициентом линейного расширения, прозрачных в видимой области спектра,в частности, нанокомпозитных керамических покрытий на основе нитридов и оксидов кремния-алюминия (Si-Al-O-N).

Целью работы является исследование структурно-фазового состояния и механических свойств покрытий на основе Si-Al-N на кварцевых стеклах.

Исследования проводили на двух видах образцов, изготовленных из кварцевого стекла марки КВ: с покрытием на основе Si-Al-N толщиной ~10мкм, без покрытия. Осаждение покрытий проводили на вакуумной установке типа «КВАНТ» [2].

Структурно-фазовое состояние исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 в Co-K_α излучении (для отсечения β-излучения использовали Fe-фильтр) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на приборе JEOM-2100. По темнопольным изображениям, полученных методом ПЭМ, определяли средний размер зерен <d>. Элементный состав покрытий определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (EDX) INCA-Energy (OxfordInstruments) (МРСА), встроенного в растровый электронный микроскоп LEOEVO-50XVP (РЭМ).

Микротвердость, приведенный модуль упругости и коэффициент упругого восстановления покрытий и стеклянных подложек измеряли, используя нанотвердомер NanoHardnessTester при нагрузке на индентор 20мН (табл.1). Испытания экспериментальных образцов на ударную стойкость проводили с помощью легкогазовой пушки МПХ23/8 в научно-исследовательском институте прикладной математики и механики Томского государственного университета. Для проведения испытаний экспериментальных образцов была сконструирована специальная технологическая оснастка – предметный стол, который помещался в барокамеру в строго определенное положение относительно ствола легкогазовой пушки.

В качестве частиц для обстрела экспериментальных образцов были выбраны микрочастицы отклассифицированного порошка железа со средним размером 56,3±8,2 мкм, с формой частиц близкой к сферической. Общая масса порции порошка для каждого выстрела была постоянной 60,0±0,1 мг, при этом их скорости метания составляли 3-5 км/с.

После выстрела на поверхность с кратерами наносилась тонкая (10-20 нм) серебряная пленка (электропроводящий слой). Далее на РЭМ исследовали морфологию поверхности образцов. Съемка проводилась в режиме вторичных электронов с увеличением 100крат при ускоряющем напряжении 20кВ. На каждом образце снималась серия изображений и далее склеивалась в одно панорамное. После склеивания выбиралась площадка 100 $мм^2$ на каждом из 8-ми образцов, на этой площадке производились замеры поперечного размера кратеров. После этого результаты по всем 4-м образцам стекол с покрытием заносились в одну таблицу и обрабатывались одним массивом. Эти данные сравнивались с аналогичными данными, полученными на 4-х исходных стеклах без покрытий, которые обстреливались вместе со стеклами с покрытиями на одной оснастке.

Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что покрытия Si-Al-N имеют многофазную структуру и имеют в своем составе AlN и α-Si_3N_4 с ГПУ-решеткой. По темнопольным изображениям, полученных методом ПЭМ, определен средний размер зерен покрытия <d>, он находится в пределах 5…12нм. Показано методом МРСА, что соотношение атомной концентрации Al:Si в покрытии ≈ 4:1.

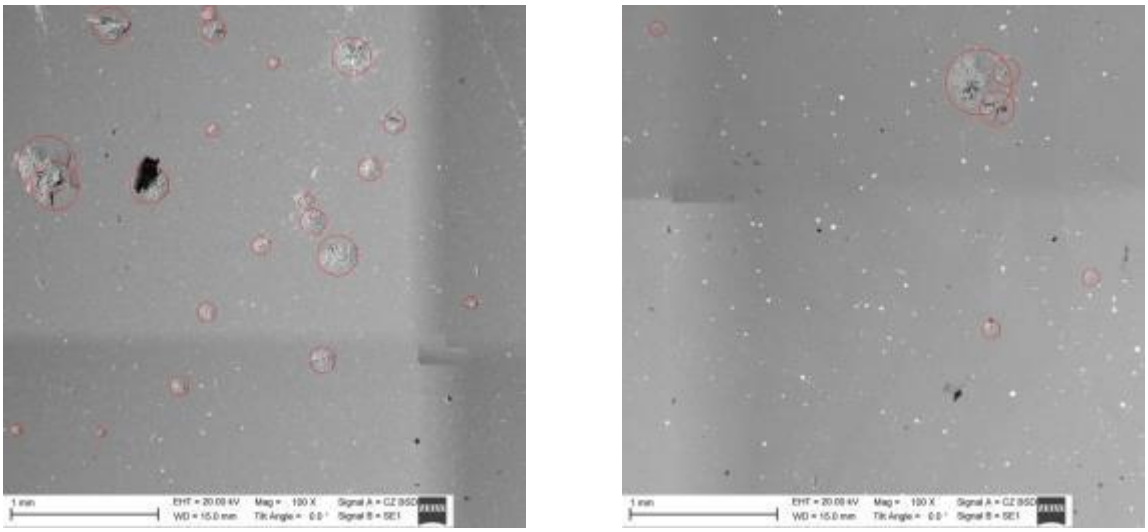
Для кварцевого стекла с покрытием на основе Si-Al-N и без него была измерена микротвердость и рассчитаны значения приведенного модуля упругости E* и коэффициента упругого восстановления k_y. Эти данные приведены в таблице 1. Видно, что микротвердость для образцов с покрытием в 3,4 раза выше, чем для образцов без покрытия. Что касается приведенного модуля упругости, то его значение для образца с покрытием превышает значение для кварцевого стекла в три с половиной раза.

На рис. 1 приведено изображение, полученное методом РЭМ, где кружками обведены кратеры, возникающие после обстрела.

Таблица 1. Средние значения микроотвердости H_m, приведенного модуля упругости E, коэффициента упругого восстановления k_y*

Образец	H_m, ГПа	E*, ГПа	k_y
Стекло КВ без покрытия	9,26±0,58	75,1	0,48
Стекло КВ с покрытием	31,6 ± 3,6	264,7	0,91

Установлено, что на стеклах с покрытием поверхностная плотность образующихся кратеров ρ при одних и тех же условиях испытания существенно ниже, чем на стеклах без покрытия (рис.1). Подсчет количества образовавшихся кратеров за один выстрел на общей площади испытанных стекол показывает, что значения ρ равны $1{,}08 \times 10^6$ м$^{-2}$на стеклах без покрытия и $0{,}39 \times 10^6$ м$^{-2}$, на стеклах с покрытиями.



а б

Рис. 1. Изображения кратеров, образовавшихся при воздействии потока частиц железа на образце без покрытия (а) и с покрытием (б)

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что нанесение на кварцевое стекло твердых прозрачных покрытий на основе нитрида кремния-алюминия повышает его микротвердость, а также ударную стойкость против воздействия микрочастиц железа, движущихся со скоростями в интервале 3-5 км/сек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романченков В.П., Бровкин А.Г., Люлин И.Б. Моделирование влияния факторов антропогенного загрязнения околоземного космического пространства на элементы конструкций и систем космических аппаратов. – М.:Гидрометеоиздат, 1992.

2. Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н., Сергеев О.В., Козлов Д.В., Журавлев С.А. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий (КВАНТ) // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спец. выпуск. – Ч. 2. – С. 333–336.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

А.А. Тимофеева, С.И. Юсин
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Г. Баннов
Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073
E-mail: Bannov_a@mail.ru

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF EXPANDED GRAPHITE

A.A. Timofeeva, S.I. Yusin
Scientific Supervisor: ass. prof., Dr. A.G. Bannov
Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, K. Marx pr., 20, 630073
E-mail: Bannov_a@mail.ru

The expanded graphite was obtained from graphite oxide. To determinate the influence of the synthesis parameters on the properties of expanded graphite, the analysis of experimental data was carried out. The samples of expanded graphite were characterized by SEM, EDX and BET.

Новым углеродным материалом, широко используемым в промышленности, является терморасширенный графит (ТРГ). ТРГ представляет собой низкоплотный углеродный материал, насыпная плотность которого варьируется от 0,15 до 0,001 г/мл. Удельная поверхность ТРГ может достигать величины до 300 $м^2$/г, с преимущественным наличием макро- и мезопор. Он обладает целым рядом свойств, которые выгодно отличают его от других материалов и позволяют использовать в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленностях, в автомобилестроении и электронике. К таким свойствам относятся высокая химическая стойкость, анизотропная электропроводность и теплопроводность, сжимаемость, температуростойкость, способность прессоваться без полимерного связующего [1, 2]. Высокопористый терморасширенный графит применяют в различных технологических процессах для фильтрации газовых и сточных выбросов, в качестве набивочного материала, герметика. Кроме того, новым направлением применения терморасширенного графита является использование его в качестве электродного материала для электрохимических устройств.

Процесс синтеза терморасширенного графита является немаловажным этапом, поскольку от него напрямую зависят свойства выходного материала. В настоящее время проводится большой объем исследований по установлению оптимальных параметров синтеза терморасширенного графита, направленный на повышение не только ресурсо- и энергоэффективности технологического процесса, но и на улучшение физико-механических свойств материала.

Цель данной работы заключалась в синтезе терморасширенного графита и исследовании его характеристик. В процессе синтеза варьировались следующие параметры: скорость нагрева, максимальная температура нагрева, время изотермической выдержки. Полученные образцы исследовались с помощью энергодисперсионной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота.

Прекурсором терморасширенного графита в данной работе служил оксид графита – материал, полученный воздействием сильных окислителей на графит (метод Хаммерса). Терморасширенный графит получали из двух различных образцов: №1 – с отношением кислорода к углероду O/C=0,6 и №2 – с большим содержанием кислорода (O/C=0,67). Размеры частиц образцов составляли менее 250 мкм. В процессе синтеза варьировались три параметра: скорость нагрева (°C/мин), максимальная температура нагрева (°C) и время изотермической выдержки при максимальной температуре нагрева (мин). Образцы массой 1 г. загружались в стальные барабаны с плотно закручивающейся крышкой, затем в печи устанавливался определенный режим с тремя заданными параметрами. Температурный режим состоял из динамического нагрева образца от комнатной температуры до температуры выдержки и самой изотермической выдержки.

Для исследования влияния параметров синтеза терморасширенного графита на его характеристики была поставлена задача математического планирования эксперимента. В нашем случае планирование позволило установить зависимость полученных характеристик материала от параметров синтеза с помощью уравнений регрессии, что может быть использовано для улучшения физико-механических свойств выходящего продукта. Планирование эксперимента также позволило минимизировать число опытов [3].

Планирование включало в себя факторы, параметры оптимизации и расчет коэффициентов регрессии. Рассмотрению подлежали следующие параметры оптимизации для образцов терморасширенного графита:

- выход;
- соотношение кислорода к углероду (O/C);
- насыпная плотность;
- удельная поверхность;
- удельная емкость в суперконденсаторах;

При обработке полученных данных была составлена таблица трехфакторного эксперимента с тремя параметрами оптимизации: насыпная плотность, выход и удельная емкость. Также для них были рассчитаны коэффициенты регрессии и составлены уравнения зависимости выходных характеристик от параметров синтеза.

При анализе данных для построения графиков зависимости характеристик полученных образцов от параметров синтеза была введена безразмерная величина Ti (1):

$$Ti = \frac{C}{\tau \cdot a} \quad (1),$$

где a – скорость нагрева образца (°C/мин), C - максимальная температура нагрева (ºC), τ- время выдержки в изотермическом режиме (мин). Введение данной величины позволило более просто описать зависимость выходных характеристик материала от параметров синтеза.

Были получены данные по энергодисперсионной спектроскопии. Соотношение O/C показывает какое количество кислорода осталось в полученном образце, то есть насколько полно произошло терморасширение. По мере снижения содержания кислорода в материале, полнота расширения увеличивается, а насыпная плотность уменьшится. Были получены данные по низкотемпературной адсорбции азота. Удельная поверхность ТРГ формируется при нагревании оксида графита за счет

выделения газовой фазы из образца. Более высокие показатели удельной поверхности были зафиксированы у терморасширенного графита, полученного из образца оксида графита с меньшим содержанием кислорода.

Микрофотографии показали высокую пористость и слоистую структуру образцов (рисунок 1). Данные низкотемпературной адсорбции азота хорошо согласуются с данными растровой электронной микроскопии.

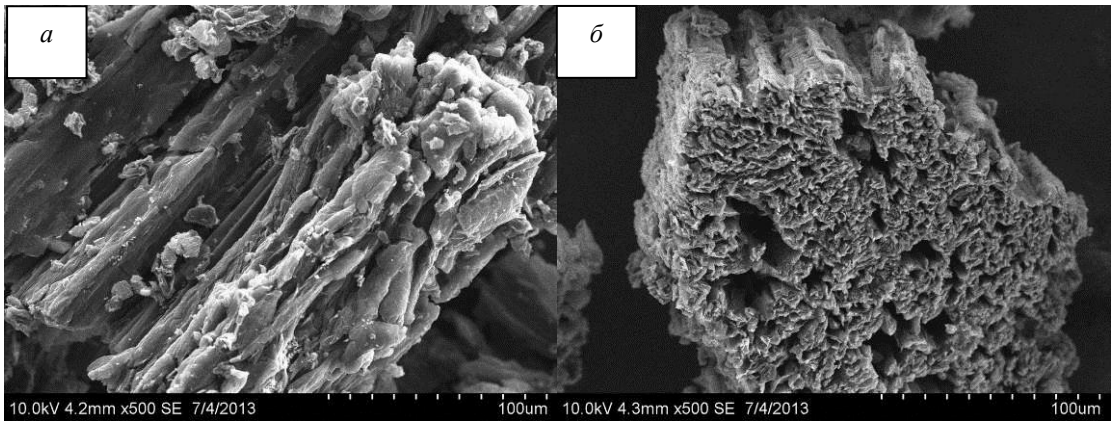


Рис. 1. Микрофотографии образцов терморасширенного графита: а – № 1, б – № 2

Полученные данные по планированию эксперимента использовались для анализа параметров при синтезе терморасширенного графита. Они показали, необходимость изменения каждого фактора для достижения максимального значения вышеописанных выходных характеристик.

Образцы ТРГ были протестированы на показатель удельной емкости в суперконденсаторах. Было получено регрессионное уравнение для оптимизации параметров синтеза с целью повышения показателя емкости. Определили, что высокие показатели емкости получаются только при определенных значениях степени расширения. Кроме того, на емкость образцов существенное влияние оказывало содержание диоксида марганца в ТРГ (как зольный остаток от процесса синтеза оксида графита). Даже незначительное наличие включений MnO_2 (до 0,5 масс.%) способно повысить емкость в несколько раз (с 60 Ф/г до 130 Ф/г). Результаты исследования позволят улучшить качество изделий из терморасширенного графита, повысят их производственные характеристики, облегчат процесс производство, сделают его более ресурсо- и энергоэффективным, а также, за счет улучшения отдельных характеристик позволят применять ТРГ в катализе и электрохимических устройствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keiko F., Hiroshi S. Thermophysical properties and reaction rate of composite reactant of calcium chloride and expanded graphite // Nature Chemistry. – 2010. – Т. 1. – № 11. – С. 1015–1024.

2. Jeong H., Lee Y.P., Jin M.H., Kim E.S., Bae J.J., Lee Y.H. Thermal stability of graphite oxide // Chemical Physics Letters. – 2009. – Т. 1. – № 410. – С. 255–258.

3. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. –278 с.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРОДИСПЕРСНОГО МАТЕРАЛА В СИСТЕМЕ Ti-Si-N

А.И. Усиков, Д.Ю. Герасимов, А.А. Евдокимов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: trius.strannik@gmail.com

INFLUENCE ENERGY PARAMETERS ON THE CHARACTERISTICS OF THE ULTRADISPERSED MATERIAL IN THE SYSTEM Ti-Si-N

A.I. Usikov, D.Yu. Gerasimov, A.A. Evdokimov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: trius.strannik@gmail.com

Changes in the phase composition of the material achieve regulatory properties in a wide range. The ultradisperse material in this research was obtained by a direct synthesis in the hypersonic high-current electrical discharge plasma arc obtained using a coaxial magneto-plasma accelerator (CMPA). Regulation of the phase composition of the ultradisperse particles in the system Ti-Si-N (was) have been done by measuring the energy released in the CMPA, ceteris paribus. The influence of the CMPA supplied energy on the ultradisperse material phase composition was investigated.

X-ray diffraction patterns of the synthesized powders were obtained. The result of research of the phase composition has been identified having three groups of compounds: initial reactants (Si, Ti); transitional phase ($TiSi_2$, Ti_2N, etc.) and final product (TiN and Ti_5Si_3).

Therefore, with increasing supplied energy transitional phase disappears, and the amount of unreacted materials is reduced. Increase in the content titanium nitride caused by increase of titanium surface electrical erosion of the accelerating channel. Availability of the transitional phases is due to lack of supplied energy.

Материалы, полученные в системе Ti-Si-N, обладают рядом уникальных свойств: высокая твёрдость (до 50-60 гПа [1, 2]), износостойкость, высокая температура плавления, коррозионная стойкость [3]. Изменением фазового состава материала добиваются регулирования свойств в широком диапазоне.

Ультрадисперсный материал, в рамках данного исследования, был получен методом прямого плазмодинамического синтеза в гиперскоростной импульсной струе электроразрядной плазмы сильноточного дугового разряда в азотной атмосфере, полученного с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ), рис. 1, [4]. Предполагалось получить материал, состоящий из смеси ультрадисперсных фаз кубического нитрида титана (TiN) и силицида кремния (Ti_5Si_3).

Одним из способов изменения состава является изменение выделившейся в КМПУ энергии, при прочих равных условиях. Изменение энергии производится изменением ёмкости, С, мФ, и напряжения заряда, U_c, кВ, накопителя энергии. Количество засыпанного в КФПС кремния $m_{кр}$=1 г., давление азотной атмосферы в камере-реакторе Р=3 атм. Геометрические размеры ускорительного канала, выполненного из титановой трубы сплава марки ВТ-1-0, неизменны: длинна 254 мм, диаметр 21 мм.

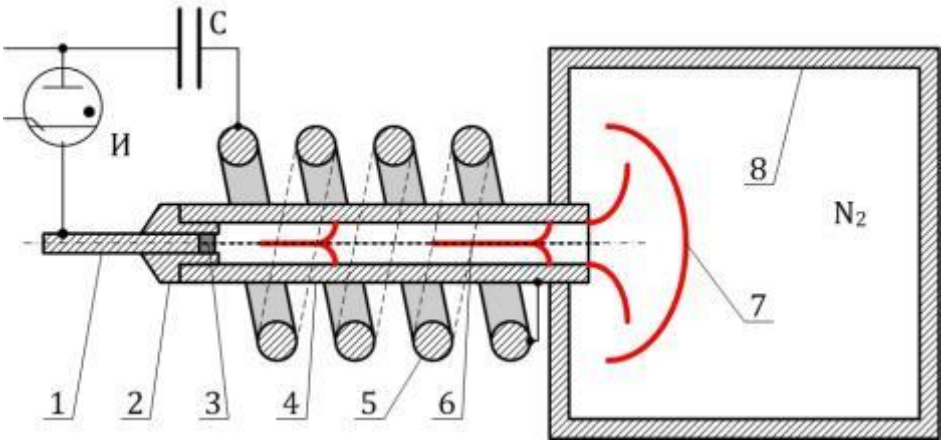


Рис. 1. Лабораторная установка. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель: 1) центральный электрод (ЦЭ); 2) изолятор ЦЭ; 3) канал формирования плазменной структуры (КФПС); 4) электрод-ускорительный канал; 5) соленоид; 6) плазменная структура; 7) гиперскоростная плазменная струя; 8) камера-реактор

Для исследования влияния подведённой к КМПУ энергии на фазовый состав получаемого ультрадисперсного порошка было проведено три эксперимента. Энергия, W, кДж, выделившаяся в КМПУ, а так же некоторые другие энергетические характеристики, приведена в табл. 1. Максимальный ток i_m в экспериментах составил 225 кА, максимальное напряжение на дуге u_m – 2 кВ, максимальная мощность P_m – 450 МВт.

Таблица 1. Условия эксперимента: энергетические характеристики

№ эксперимента	1	2	3
C, мФ	4,8	14,4	19,2
U_c, кВ	3,7	3,0	3,4
i_m, кА	105	189	225
u_m, кВ	1,2	1,6	2,0
P_m, МВт	126	219	450
W, кДж	16,6	42,0	80,6

Для синтезированных порошков были получены картины рентгеновской дифракции, с использованием рентгеновского дифрактометра Simadzu XRD 7000 ($Cu\text{-}K_\alpha$), представленные на рис. 2. Содержание каждой фазы в массовых процентах, получено с помощью ПО PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+, представлено в табл. 2. В результате исследования фазового состава было выделено наличие трёх групп соединений: исходные реагенты (Si, Ti); переходные фазы ($TiSi_2$, Ti_2N и др.) и конечный продукт (TiN и Ti_5Si_3).

Из приведённых данных видно, что с увеличением подведённой энергии переходные фазы исчезают, а количество непрореагировавших (исходных) материалов уменьшается, вплоть до уровня погрешности. Увеличение содержания нитрида титана вызвано увеличением электрической эрозии титана с поверхности ускорительного канала. Наличие переходных фаз вызвано неполнотой протекания процессов при недостатке подведённой энергии.

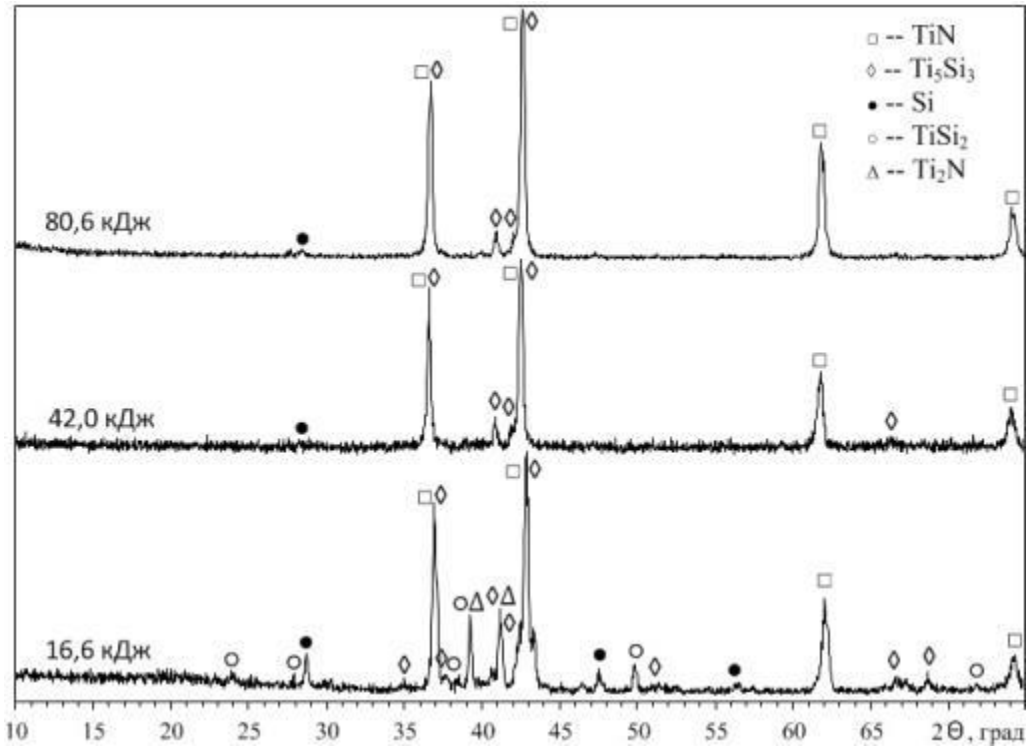


Рис. 2. Рентгенограммы порошков из экспериментов с разной подведённой энергией

Таблица 2. Данные фазового анализа порошкообразного материала

Фаза \ Опыт		1	2	3
cTiN	Содержание, мас.%	57,2	82,3	89,8
Ti_5Si_3		28,4	16,0	10,2
Si		4,3	1,7	--
$TiSi_2$		2,4	--	--
Ti_2N		7,0	--	--

Из приведённых данных очевидна зависимость фазового состава ультрадисперсного порошки полученного методом прямого плазмодинамического синтеза в гиперскоростной импульсной струе электроразрядной плазмы сильноточного дугового разряда в азотной атмосфере, полученного с помощью КМПУ, от выделившейся на дуге энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vepřek Stan. The Search for novel, superhard materials // Journal Vacuum Science Technology A. – 1999. – V.17. – № 5. – P. 2401–2420.

2. Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н., Неклюдов И.М., Мигаль А.А., Романов А.А., Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Казаринов Ю.Г. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si_3N_4 покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники. – 2006 г. – № 4. – С. 185–190.

3. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь М.М.. Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.

4. Пат. № 2459394 РФ. H05H 5/03. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А. Заявлено: 06.12.2010, Опубл. 20.08.2012, Бюл.: № 23.

КЕРАМИКА TiN/Ti_5Si_3 ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ SPS

А.И. Усиков, Д.Ю. Герасимов, А.А. Евдокимов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: trius.strannik@gmail.com

SPS CERAMICS TiN/Ti_5Si_3

A.I. Usikov, D.Yu. Gerasimov, A.A. Evdokimov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: trius.strannik@gmail.com

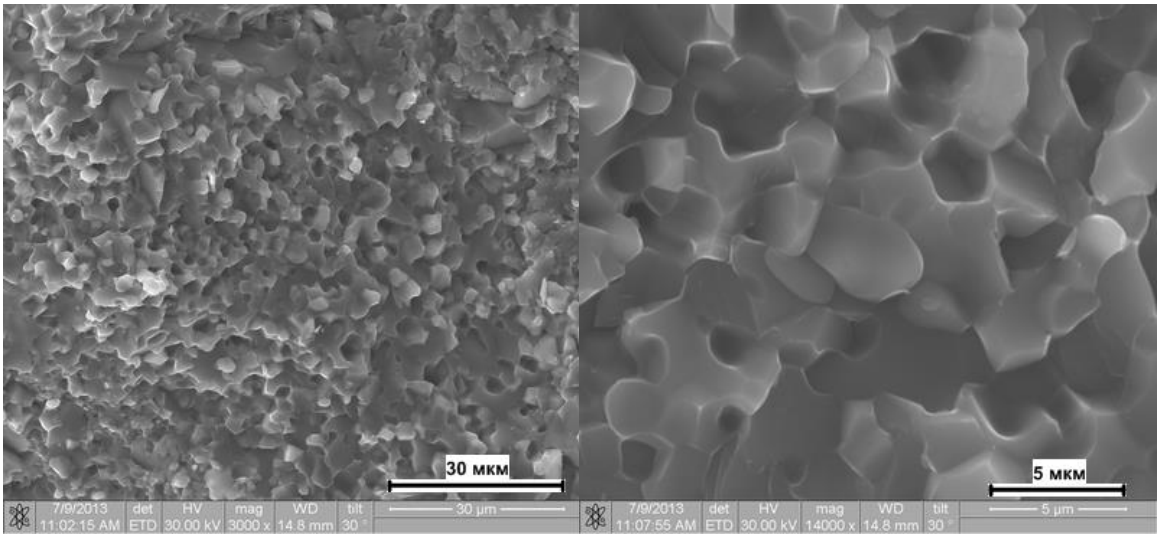
This report covers properties of ceramics produced in the system Ti-Si-N, by SPS. Hardness and fracture toughness were measured. In this research the raw material was produced by a direct synthesis in the hypersonic high-current electrical discharge plasma arc obtained using a coaxial magneto-plasma accelerator (CMPA). The phase composition of the raw material and the obtained ceramics were explored. Ceramics has the high mean value of hardness (about 20 GPa), the elastic modulus (about 333 GPa) and the fracture toughness (about K_{1C} *= 9,03 MPa·*$m^{1/2}$*).*

Материалы, полученные в системе Ti-Si-N, обладают рядом уникальных свойств: высокая твёрдость (до 50-60 гПа [1, 2]), износостойкость, высокая температура плавления, коррозионная стойкость [3]. В настоящей работе рассматривается получение объемных керамических образцов, путем компактирования порошкообразных материалов в системе Ti-Si-N, методом искрового плазменного спекания. Данная технология, на сегодняшний день, является одной из самых перспективных. В работе [4] показано, что композиционный объемный материал на основе Si_3N_4-TiN получен методом искрового плазменного спекания при температуре 1250-1300 °С. Композитный материал обладал твердостью 17,78 ГПа. Кроме того, в институте проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины, получены объемные образцы на основе нанокомпозита TiN-25%/Si_3N_4. Компактирование осуществлялось при высоком давлении и электроразрядным спеканием. При этом твердость образцов достигала 24 ГПа, а коэффициент трещиностойкости 7,0 МПа·$м^{1/2}$.

Исходный материал для получения объёмного образца был получен ранее методом прямого плазмодинамического синтеза порошкообразных нанодисперсных фаз системы Ti-Si-N в гиперзвуковой импульсной струе электроразрядной плазмы сильноточного дугового разряда, получаемой с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) [5]. Исходный материал имел размер частиц ниже 100 нм.

Образец получен на установке SPS 515S для проведения искрового плазменного спекания (ИПС). Процесс спекания основан на образовании электрических искровых разрядов на границе частиц спекаемого материала под действием импульсного электрического тока. При этом происходит частичное расплавление деформация границ частиц. Быстрый нагрев и малая продолжительность процесса

позволяет значительно сократить рост зерна, в отличие от метода горячего прессования. Компактирование порошкообразного материала осуществлялось при следующих параметрах: внутренний диаметр пресс-формы 15,0 мм; масса порошка в прессовке 3,0 г, величина усилия сжатия F = 5 кН. Нагрев спекаемого образца производился со скоростью 100 °С/мин. с выдержкой при максимальной температуре 1300 °С в течение 5 минут.



а *б*

Рис. 1. Изображения, полученные на электронном сканирующем микроскопе

Полученный объёмный образец был подготовлен и исследован на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D. На рисунке 1 приведены микрофотографии структуры образца при увеличении X3000, рисунок 1, а), и X14000, рисунок 1, б). Визуализация микроснимка, рисунок 1, а), показывает о наличии небольших пор в структуре керамического образца.

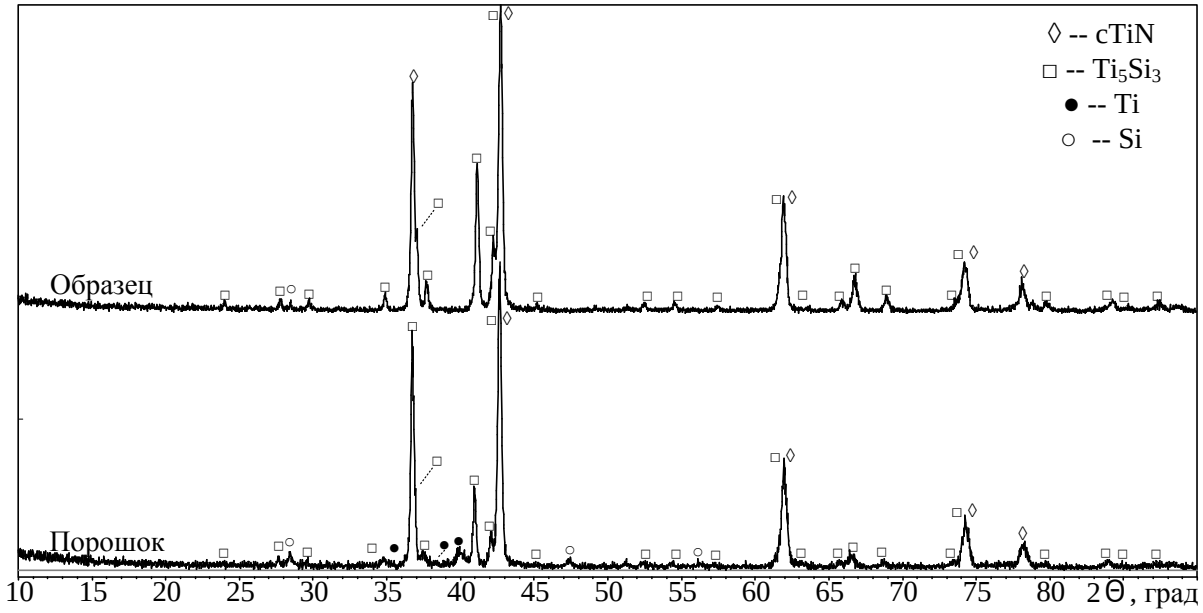


Рис. 2. XRD-спектр *результатов экспериментов*

Для сравнения фазового состава исходного материала и полученного объёмного образца были сняты картины рентгеновской дифракции, представленные на рисунке 2. С использованием рентгеновского дифрактометра Simadzu XRD 7000 (Cu K_α). Процентный состав, полученный с помощью ПО

PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+, представлен в таблице 1. Размер ОКР, полученный для силицида титана составил 62 нм.

По данным рисунка 2 и таблицы 1 видно, что в спечённом образце концентрация силицида кремния увеличилась, за счёт реакции между кремнием, титаном и, возможно, разложения нитрида титана, с выделением газообразного азота.

Таблица 1. Данные фазового анализа порошкообразного материала и керамики на его основе

Фаза \ Опыт		Порошок	Образец
cTiN	Содержание, %	66	60
Ti_5Si_3		24	40
Si		4	--
Ti		6	--

Исследования физико-механических характеристик объемного образца проведены с использованием компьютеризированного комплекса Nanohardness tester. Измерения твердости, H, ГПа, проведены при максимальной нагрузке на индентор Виккерса 300 мН. При этом было проведено несколько серий индентирования по разным радиусам отшлифованной поверхности образцов. Среднее значение твёрдости для образца, полученного в системе Ti-Si-N, -- 19,9 ГПа.

Модуль упругости измерялся одновременно с твёрдостью, E(r), ГПа, для полученного образца составил 333 ГПа. Кроме того, сравниваемые образцы были исследованы на трещиностойкость при нагрузке на индентор 5,0 кН. Коэффициент трещиностойкости для керамики, полученного из материала системы Ti-Si-N составил K_{1C} = 9,03 МПа·м$^{1/2}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Veprek Stan. The Search for novel, superhard materials // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – V.17. – № 5. – P. 2401–2420.

2. В.В. Кунченко, и др. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si3N4 покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники. – 2006 г. – № 4. – С. 185–190.

3. Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, М.М. Рудь. Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.

4. Norhayati Ahmad, Hidekazu Sueyoshi. Properties of Si_3N_4-TiN composites fabricated by spark plasma sintering by using a mixture of Si_3N_4 and Ti powders // Ceramics International 36. – 2010. – P. 491-496.

5. Пат. № 2459394 РФ. H05H 5/03. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель. / Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А. Заявлено: 06.12.2010, Опубл. 20.08.2012, Бюл.: №23.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРА НА СТРУКТУРУ ФОТОАКТИВНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Е.Д. Фахрутдинова, Е.С. Сударева, А.В. Шабалина
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Г.М. Мокроусов
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: elenli@sibmail.com

INVESTIGATIONOFFLUORINE INFLUENCEON THE STRUCTUREOF PHOTOACTIVETITANIUM DIOXIDE

E.D. Fachrutdinova,E.S.Sydareva, A.V. Shabalina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.M. Mocrousov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: elenli@sibmail.com

Thiswork is devoted to study ofinfluence offluorinedopingon the structureof titanium dioxide.The TiO_2 and F-TiO_2structureswere studied by XRD in the bulkand DRS spectroscopy on the surface. It was foundthat thefluorinedopingpreventsphase transitionfrom anatase to rutile asin the bulkso as on the surface, alsoincreases the catalyticactivity of the material.

Диоксид титана находит широкое применение в качестве сорбента и активного катализатора для очистки воды и фотокаталитических процессов [1-2]. Анализ использования данного материала показывает, насколько он эффективен в тех или иных процессах благодаря высокой активности, химической устойчивости и коммерческой доступности. Установлено, что для процесса фотокатализа фаза диоксида титана анатаз является более каталитически активной по сравнению с другими фазами (рутил и брукит) [3].Учитывая, существенную роль поверхности в фотокаталитических процессах важным является идентификация не только структуры объемной фазы, но и строение поверхностного слоя в пределах толщины до нескольких десятков нанометров [4]. Известно, что на формирование той или иной фазы TiO_2 влияют условия, при которых происходит синтез диоксида титана, а также существенное влияние оказывает режим термообработки. При процессах термообработки переход в твердом веществе начинается с перестройки решетки в приповерхностном слое при значительно более низких температурах. Таким образом, на поверхности диоксида титана образование фазы рутила может происходить при более низкой термообработке, что будет влиять на использование данного материала в фотокаталитическом процессе. Для предотвращения данного перехода предлагается допировать диоксид титана ионами фтора. Изучение таких систем показало, что даже при малом содержании фтора повышается кристалличность модификации анатаз, предотвращается температурный переход анатаза в рутил, а также значительно повышается активность в фотокаталитическом процессе [5].

В данной работе чистый и допированный фтором диоксид титана были получены методом гидролиза изопропоксида титана. В качестве источника фтора использовался NH_4F. Полученные материалы подвергались термообработке при 400, 600, 800 ^{0}C. Все полученные материалы были исследованы методом рентгенофазового анализа РФА. На рисунке 1 и 2 представлены рентгенограммы для чистого и

допированного фтором TiO_2. При высокотемпературной обработке чистый диоксид титана легко переходит из фазы анатаз в рутил, однако допирование фтором предотвращает данный переход.

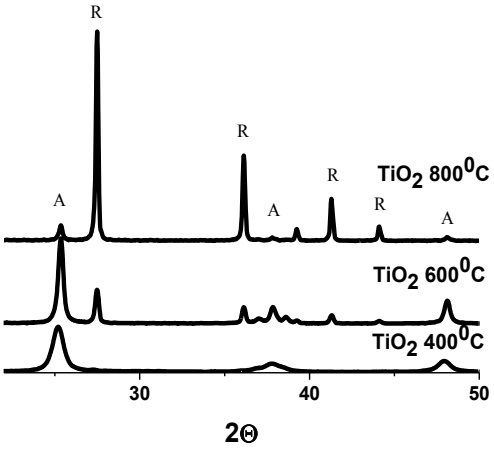


Рис.1. Рентгенограмма TiO_2

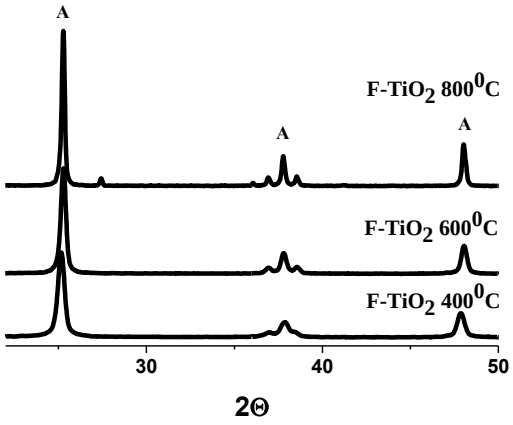


Рис.2. Рентгенограмма $F\text{-}TiO_2$

Метод РФА дает информацию о фазовом составе как об интегральной величине и не позволяет количественно оценить вклад объема и поверхности кристаллических компонентов твердофазной системы. Согласно работе [4] спектры диффузного отражения (СДО) дают информацию о слоях не толще 50 нм, поэтому кристаллическое состояние поверхности диоксида титана можно оценивать исходя из спектров СДО. Известно, значения ширины запрещенной зоны TiO_2 для анатаза и рутила различны, следовательно, край полосы поглощения на спектрах СДО для данных фаз, тоже будет различен. Таким

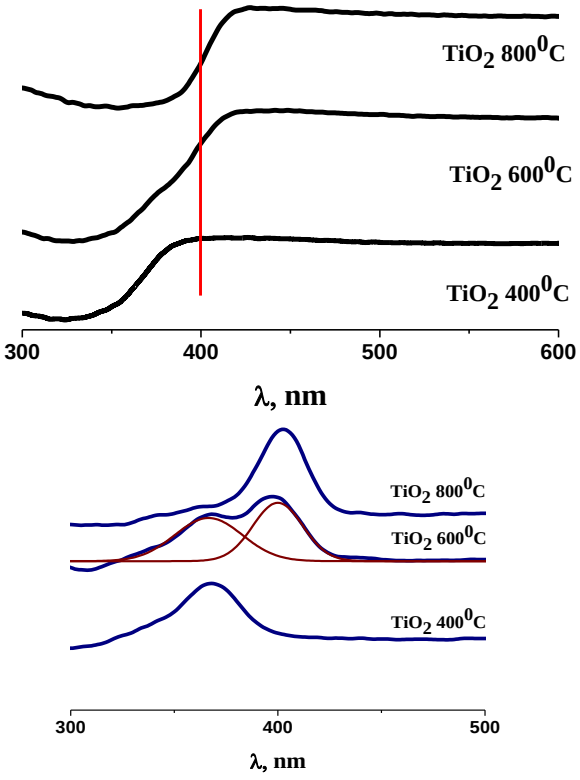


Рис.3. Спектры диффузного отражения и их первые производные для TiO_2

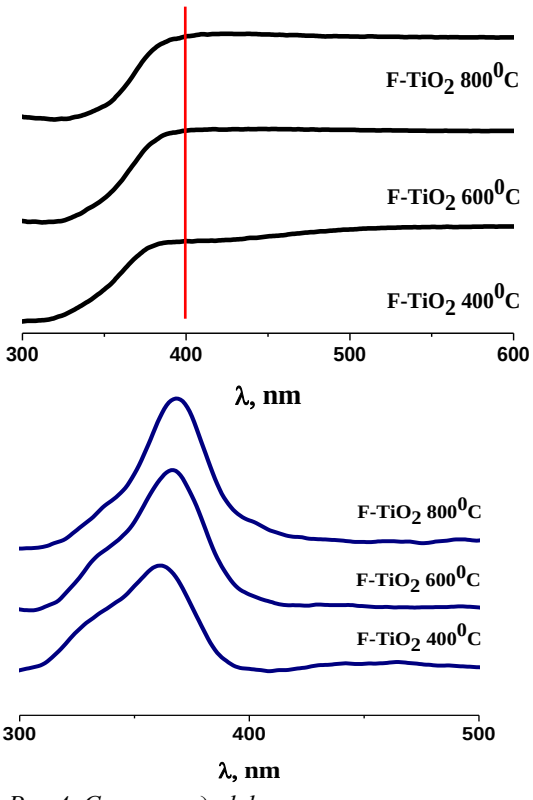


Рис.4. Спектры диффузного отражения и их первые производные для $F\text{-}TiO_2$

образом, содержание той или иной фазы на поверхности можно определить исходя из положения края полосы поглощения. Для более точного определения было проведено аппаратное дифференцирование с разложением на гаусовские компоненты для количественного определения фазового состава поверхности. На рисунках 3 и 4 представлены СДО спектры и первые производные данных СДО спектров. Для чистого TiO_2 на поверхности наблюдается интенсивный переход фазы анатаз в рутил при 600^0C.

Однако, как видно из рисунка 4 допирование фтором не только в объеме, но и на поверхности предотвращает данный фазовый переход. Только при обработке при 800^0C на поверхности начинает формироваться фаза рутила.

Проводилось исследование фотокаталитической активности в процессе выделения водорода при облучении видимым светом образцов из водно-метанольного раствора. По полученным результатам можно сделать вывод, что F-TiO_2 более активен по сравнению с чистым TiO_2. Возможно, ключевым моментом в данном процессе является формирование термически устойчивой фазы анатаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.L. Linsebigler, G.Lu, J.T. Yates. PhotocatalysisonTiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results // Chemical reviews. – 1995. – V. 95. – P. 735–758.

2. L. Liu, Z. He, J. Wan, W. Zhou. Preparation of anatase F doped TiO2 sol and its performance for photodegradation of formaldehyde // Journal of material science. – 2007. – V. 42. – P. 8193–8202.

3. A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, T. Oekermann, D. Bahnemann. Photocatalytic activities of different single crystal TiO2 surfaces: Anatase versus rutile // Journal of physical chemistry letters. – 2011. –V. 2. – 2461–2465.

4. Ю.М. Кошлял, А.С. Чернов, К.Л. Васильева, А.А. Малков, А.А. Малыгин. Определение соотношения кристаллических модификаций диоксида титана в смеси по данным рентгенофазового анализа и электронной спектроскопии диффузного отражения // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2012. – № 13. – С. 38–41.

5. J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang. Effect of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystallineTiO2powders // Chemistry of materials. – 2002. – V. 14. – P. 3808–3816.

STUDYING OF THE STRUCTURE, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ti-Nb ALLOY BILLETS PRODUCED BY ARC MELTING BEFORE SEVERE PLASTIC DEFORMATION

M.A. Khimich[1,2], E.A. Parilov[3], A.V. Belyakov[3]
Scientific supervisor: Dr. Zh. G.Kovalevskaya[2,3]
[1] National Research Tomsk State University, Russia., Tomsk, Lenin prosp., 36, 634050
[2] Institute of Strength Physics and Material Science SB of RAS,
Russia, Tomsk, Akademichesky prosp. , 2/4, 634021
[3] National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin prosp. , 30, 634050
E-mail: shinju2902@tambo.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАГОТОВОК СПЛАВА TI-NB ПЕРЕД ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

М.А. Химич[1,2], Е.А. Парилов[3], А.В. Беляков[3]
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Ж.Г. Ковалевская[2,3]
[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021
[3] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: shinju2902@tambo.ru

В работе представлены результаты исследования структуры и физико-механических свойств слитков сплава Ti-Nb разного состава, изготовленных электродуговой плавкой. Для исследования применялись методы рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, измерялась микротвердость, оценивались значения модуля упругости.

One of the most perspective materials for producing bioimplants are alloys of titanium-niobium because their value of the Young's modulus is considerably lower than for pure titanium and a number of its alloys. Moreover, their technological properties allow producing nano-sized structures by means of severe plastic deformation (SPD) [1]. Billets of such alloys are prepared by arc melting in a vacuum or argon. Then they are plastically deformed to produce blanks. During metallurgical manufacturing of alloys in the process of crystallization chemical heterogeneity and internal dendritic liquation can be formed on the ingot [2]. Thus, inhomogeneity is formed in ingots. It affects the further processes of producing these billets from ingots by means of SPD methods, so it is essentially important to study the structure of the ingot.

The possible inhomogeneity of structure, physical and mechanical properties of Ti-Nb alloy ingots of different composition made by arc melting was investigated.

The initial billets (or buttons) made of the Ti-Nb alloys with different concentration of Nb (10, 25 and 40wt.%) were investigated in this study. They were provided by Institute of Non-ferrous Metals, Beijing. The buttons were made by arc melting with nonconsumable electrode. X-ray diffraction analysis was performed on

the X-ray diffractometer DRON-7. The microstructural analysis was carried out by the microscope Carl Zeiss AxioObserver. Micro hardness and the Young's modulus values were estimated by "Nano Hardness Tester" NHT-S-AX-000X by the unrestored print method.

The X-ray diffraction pattern of the casting alloy Ti-10wt.% Nb shows that the main phase is an α-Ti (Fig. 1a). Probably, there is a small amount of α'-phase, as indicated by the broadening of the peaks at high angles: reflex corresponding to the angle $130{,}06^0$ blends into the background.

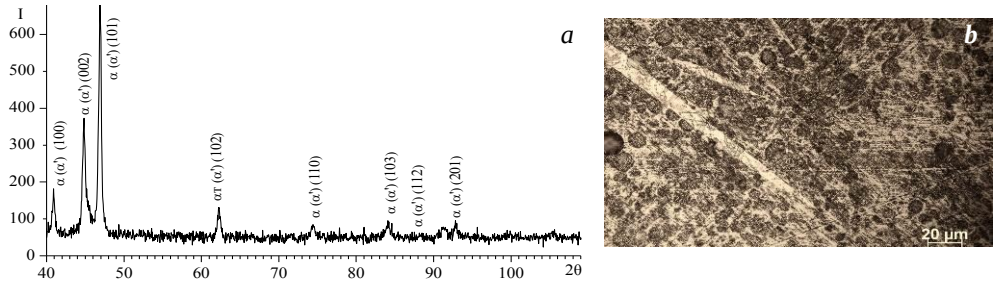


Fig. 1.Fragment of X-ray diffractogram of the casting alloy Ti-10wt. % Nb (a), metallographic image of thin section of casting alloy Ti-10wt.% Nb – (b).

The microstructural analysis confirms availability of α'-phase. Both phases are clearly seen on metallographic images (Fig. 1b). α-phase consists of primary dendrites with a size of about 12 microns, spaced evenly across all study sites. The acicular structure in the picture indicates formation of non-equilibrium α'-martensitic phase. The width of martensitic needles is about 10 microns and their length is up to 300 microns. α-phase is represented by dark patches of metallographic images. The mean hardness is HV_{av} = 1958 MPa; the average value of the Young's modulus is E_{av} = 106 GPa. α'-phase is represented by needle-shaped areas. HV_{av} = 1850 MPa and E_{av} = 92,4 GPa.

Figure 2a shows a fragment of the X-ray diffraction patterns of the cast alloy Ti-25wt.% Nb. Diffractogram shows that an alloy is represented by α''- and β-phases. α''-phase is characterized by a split of the interference lines but to trace it in this case is not possible. All reflexes go into the background so we don't see this split. Reflex with the maximum intensity and the corresponding angle value 59.66^0 is likely to belong to α- or α'-phase.

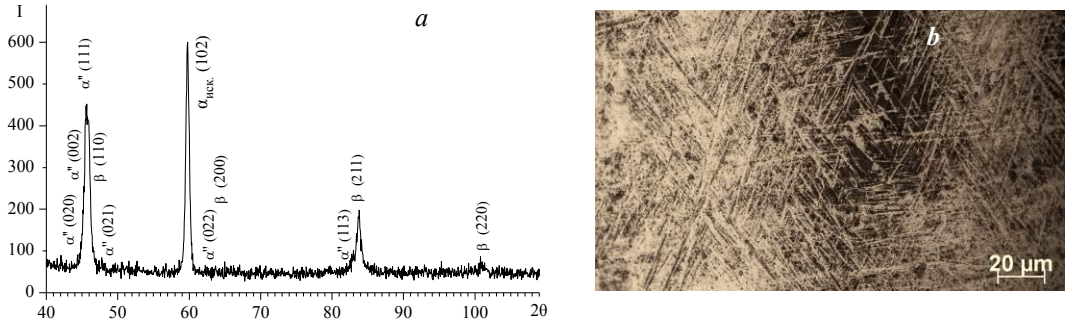


Fig. 2. Fragment of X-ray diffractogram of the casting alloy Ti-25wt.% Nb (a), metallographic image of thin section of casting alloy Ti-25wt.% Nb – (b).

Such phase structure is confirmed by microstructural analysis (Fig. 2b). As can be seen the alloy is heterogeneous in its structure. There are dendrites with finely acicular martensitic structure which is disposed uniformly throughout the sample. The fine-needle structure which occupies most of the volume is α''-phase. Besides, the white portions in a sample with high magnifications are observed. They occupy a small area of studied surface and presumably represented by β-structure. Micro hardness measurements revealed that the

structural region of α"-phase has HV_{av} = 4100 MPa, E_{av} = 140,8 GPa. β-structural region has HV_{av} = 4060 MPa and E_{av} = 140 GPa. Most likely, the structural heterogeneity is associated with dendritic segregation.

Figure 3 shows a fragment of X-ray diffraction patterns of the cast alloy Ti-40% Nb. The main is the β-phase in the initial cast state. There may be a small amount of α"-phase as indicated by X-ray line asymmetry in the angular range 43–46^0. Structure formation of casting occurs under conditions of directional solidification as indicated by the redistribution of the peaks intensity.

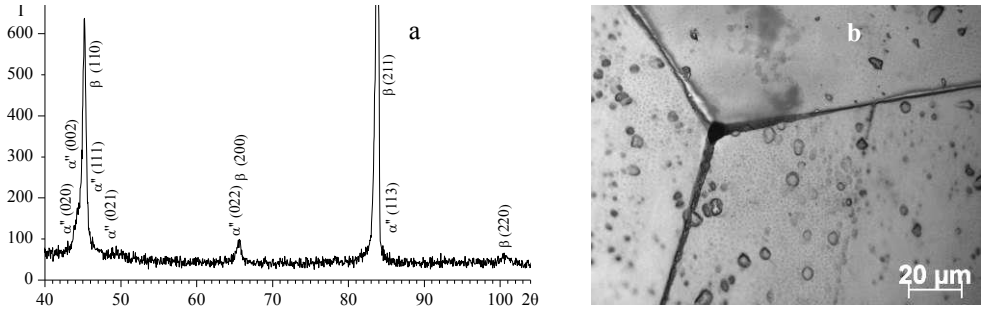


Fig. 3. Fragment X-ray diffractogram of the casting alloy Ti-40wt.% Nb (a), metallographic image of thin section of casting alloy Ti-40wt.% Nb – (b).

Primary dendritic structure is well discernible by metallographic analysis at low magnifications. It is pronounced and has clear boundaries. There are clearly visible grain boundaries which are well established and have linear form at high magnification (Fig. 3b). The grain size is about 600-1200 microns. According to the results of X-ray analysis the main phase grains are β-phase. As a separate structural component for metallographic images α"-phase isn't observed. The micro hardness determining results confirm it. Throughout the volume of the ingot micro hardness is HV_{av} = 3220 MPa. Young's modulus is E_{av} = 86,5 GPa.

Conclusions

1. Equilibrium and non-equilibrium phases are formed during the formation of ingots of the alloy Ti-Nb by arc melting. Their presence and amount is determined by the alloy composition: at 10wt.% Nb it is observed α-phase and non-equilibrium α'-phase; with 25wt.% Nb – β-phase and non-equilibrium α'- and α"-phases are observed; with 40wt.% Nb – β-phase is observed.
2. There is no observed pronounced structural heterogeneity in ingots of alloy Ti-Nb. It allows using them for severe plastic deformation.

REFERENCES

1. Biocomposites based on the calcium phosphate coatings, nanostructured and ultrafine bioinert metals, their biocompability and biodegradation / J. P. Sharkeev [and others]. – Tomsk, 2013 (2014). – 579 p.
2. Wilkinson W. D. Fabrication of refractory metals / W. D. Wilkinson. – Gordon & Breach, 1970. – 429 p.

АДСОРБЦИЯ CU(II) НА ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННОМ В КУЛЬТУРЕ БАКТЕРИЙ

О.В. Цибина[1,2], М.И. Теремова[2]
Научный руководитель: д.ф.-м.н., г.н.с. Ю.Л. Гуревич
[1]Сибирский федеральный университет, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041,
[2]Красноярский научный центр СО РАН, Россия, г.Красноярск, Академгородок, 50, 660036
E-mail: tsibineil@mail.ru

ADSORPTION OF Cu(II) ON THE IRON HYDROXIDE SYNTHESIZED IN CULTURES OF BACTERIA

O.V. Tsibina[1,2], M.I. Teremova[2]
Scientific Supervisor: Dr. Yu.L. Gurevich
[1]Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny str. 79, 660041,
[2]Krasnoyarsk Scientific Centre of SB of RAS, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok., 50, 660036
E-mail: tsibineil@mail.ru

The objective of this work was to study the adsorption of copper ions on biogenic iron hydroxide nanoparticles. It has been shown that the sorption capacity of nanoparticles leaded to the values of more than 50 g of Cu (II)/g of sorbent in the form as sol. As a result of experiment where the sorbent was used in the form of powder, dynamics of sorption was constructed. It was proved that sorption has two-phasic character.

Сорбционно-десорбционные процессы играют важную роль в природном обмене веществ. При техногенном загрязнении окружающей среды адсорбция ограничивает миграцию тяжелых металлов, что приводит к локализации очагов загрязнений. Эффективными сорбентами служат вещества природного происхождения – монтмориллонит, гидроксиды и оксиды железа, алюминия и др., а также синтетические сорбенты. Особый интерес привлекают наноразмерные вещества, в том числе гидроксиды и оксиды железа (ферригидрит, гетит, гематит и др.). Наиболее мелкий среди них – ферригидрит имеет плохо упорядоченную структуру, которая до сих пор служит предметом обсуждений [1]. В зависимости от упорядоченности его кристаллической структуры изменяется соотношение химически связанной и несвязанной воды. Степень упорядоченности структуры зависит от условий гидролиза и преципитации Fe(III). Условия образования гидроксидов и оксидов железа при участии микроорганизмов существенно отличаются от тех, что имеет место при получении их различными физико-химическими методами.

В данной работе в качестве сорбента использовали биогенный гидроксид железа, получаемый в культуре бактерий Delftia tsuruhatensis [2]. Бактерии выращивали на минеральной среде с цитратом железа в реакторе с аэрацией воздухом и механическим перемешиванием. По данным малоуглового рассеяния доля частиц радиусом 1–5 нм составляла более 90% от общего числа частиц. Согласно мессбауэровской спектроскопии исследуемые наночастицы представляют собой гидроксид железа, а по рентгенофазовому анализу порошков – ферригидрит [3].

Цель настоящей работы состояла в определении и сравнении сорбционных свойств биогенного гидроксида железа в коллоидном растворе и в порошке на примере сорбции ионов меди.

Для первой серии экспериментов были приготовлены растворы сульфата меди с концентраций в интервале от 10^{-7} до 10^{-1} моль/л. Гидроксид железа (ферригидрит) в концентрации от 60 до 120 мг/л, вносили в растворы сульфата меди с известной концентрацией. Гидроксид железа вносили в виде золя, приготовленного путем разбавления исходного раствора, выделенного из культуры бактерий. Сорбционную емкость определяли расчетом количества сорбировавшихся ионов в мг на мг наночастиц ферригидрита. Измерения проводили ионселективным электродом ЭЛИС-131 Cu (ЭК-19.01.01) на приборе «Мультитест ИПЛ 513». В ряде экспериментов проводили измерения на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAnalyst 400. Результаты спектрофотометрических измерений оказались незначительно ниже данных, полученных с селективным электродом. Эксперименты проводились при нейтральном начальном значении pH и температуре в пределах 15 - 20°C.

Во второй серии экспериментов сорбент использовали в виде порошка, полученного путем высушивания коллоидного раствора в сушильном шкафу при температуре + 65˚C в течение 24 часов. Полученный мелкодисперсный порошок вносили в раствор меди известной концентрации. Динамику сорбции и извлечение меди определяли путем отбора проб через определенные промежутки времени.

По результатам экспериментов с коллоидным раствором наночастиц гидроксида железа построена изотерма адсорбции ионов меди (рис. 1).

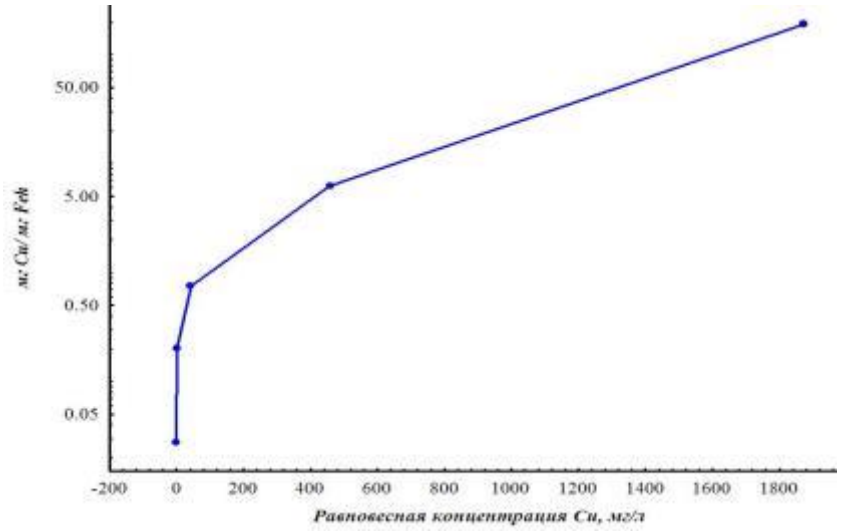


Рис. 1 Изотерма адсорбции меди на гидроксиде железа.

Сорбционная емкость бактериального ферригидрита достигает значений более 50 г Cu/г ферригидрита (относительная ошибка измерения составила 10%). Полученная оценка намного превышает данные ряда авторов и равные 30-70 мг/г ферригидрита, полученного физико-химическим методом осаждения из раствора [4]. Кроме того, при взаимодействии адсорбированных ионов меди с гидроксидом железа происходила трансформация с образованием гидроксида и окиси меди. Этот вывод следует из данных мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа.

По результатам второго этапа была построена динамика сорбции на высушенном образце гидроксида (рис.2). Эксперименты показывают, что процесс сорбции имеет двухстадийный характер. На первой стадии идет быстрая сорбция. Для коллоидных частиц ее продолжительность составляет около 60 мин, для порошков – порядка 2 мин (относительная ошибка измерений составила 10%). Стадия медленной сорбции занимает от 60 минут до 1,5 суток.

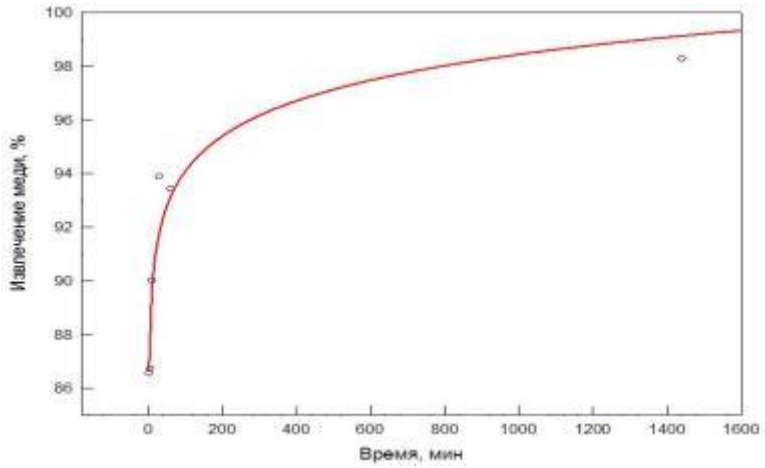


Рис.2 Динамика сорбции меди на гидроксиде железа.

В литературе отмечается, что сорбция на органоминеральные комплексы гидроксидов железа выше, чем на ферригидрит [5]. Причем сорбция тем выше, чем больше содержание органического углерода. Биогенный ферригидрит отличается очень малыми размерами и, соответственно, большой площадью поверхности наночастиц, а также тем, что на его поверхности присутствуют элементы от биоматрикса, в котором происходило его образование. Кроме того, можно предполагать, что столь большая емкость обусловлена взаимодействием адсорбированных ионов меди с гидроксидом железа.

Работа выполнена при поддержке проекта партнерских фундаментальных исследований СО РАН № 21. Авторы благодарят за помощь в проведении анализов О.А. Баюкова, Г.Н. Бондаренко и Э.А. Петраковскую.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michel F.M., Barrón V., Torrent J., Morales M.P., Serna C.J., Boily J.-F., Liu Q., Ambrosini A., Cismasu A. C., and Brown G.E., Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism // Proceedings of National Academy of Science of the USA. – 2010. – V. 107. – No. 7. – P. 2787–2792.

2. Ладыгина В.П., Пуртов К.В., Баюков О.А., Столяр С.В., Тузиков Ф.В., Гуревич Ю.Л. Технология получения наночастиц суперпарамагнитного ферригидрита с помощью бактерий.//Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: V Ставеровские чтения. – Красноярск, 2009. – Т.1. – С. 431–433.

3. Столяр С.В., Баюков О.А., Гуревич Ю.Л., Ладыгина В.П., Исхаков Р.С., Пустошилов П.П. Мессбауэровские исследования бактериального ферригидрита // Неорганические материалы. – 2007. – Т.43. – №6. – С. 725–728.

4. Scheinost A.C., Abend S., Pandya K.I., Sparks D.L. Kinetic Controls on Cu and Pb Sorption by Ferrihydrite. // Environmental Science and Technology. – 2001. – V. 35. – P. 1090–1096.

5. Zhua J., Pignaa M., Cozzolinoa V., Caporalea A. G., Violante A. Competitive sorption of copper(II), chromium(III) and lead(II) on ferrihydrite and two organomineral complexes // Geoderma. – 2010. – V. 159. – P. 409–416

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Е.А. Чудинова, М.А. Сурменева, И.Ю. Грубова
Научный руководитель: к.ф.-м.н., с.н.с. Р.А. Сурменев
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: e_chudinova93@mail.ru

PROSPECTS OF USING A PULSE ELECTRON BEAM FOR MODIFICATION OF THE MEDICAL IMPLANTS SURFACE

E.A. Chudinova, M.A. Surmeneva, I.Yu. Grubova
Scientific Supervisor: Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: e_chudinova93@mail.ru

One of the effective ways to improve the adhesive properties of biocompatible coatings on implants is the using of electron-beam melting of the surface, accompanied by a partial or complete mixing area "coating-substrate". The surface of the titanium substrate bearing calcium phosphate coating received by RF magnetron sputter is processed by a pulsed electron beam having an energy density of 0.8 - 8 J/cm2. After treatment by a pulsed electron beam under different regimes the significant changes in the topography of the formed surface were observed. Treatment regimes with an energy density of 0.8 J/cm2 and 3 lead to the thermal annealing of the coating. The use of a beam having an energy density of the substrate of 8 and 6.5 J/cm2 leads to partial vaporization and mixing the coating material with a titanium matrix.

Исследования в области материалов медицинского назначения к настоящему моменту имеют большие перспективы. Поскольку материал на основе фосфатов кальция (CaP) является биологически совместимым с тканью, это представляет уникальные возможности применения CaP в качестве материала покрытия для имплантатов. Однако, актуальной остается проблема разрушения покрытия при помещении в жидкую биологическую среду, т.е. образование трещин, которые достигают границы раздела «покрытие-подложка» [1]. Одним из эффективных способов решения данной проблемы, предлагаемым рядом авторов, является применение электронно-лучевого оплавления поверхности, сопровождающегося частичным или полным перемешиванием области «покрытие-подложка».

Целью данной работы является исследование морфологии и элементного состава CaP слоя, нанесенного на подложку титана, после обработки импульсным электронным пучком (ИЭП).

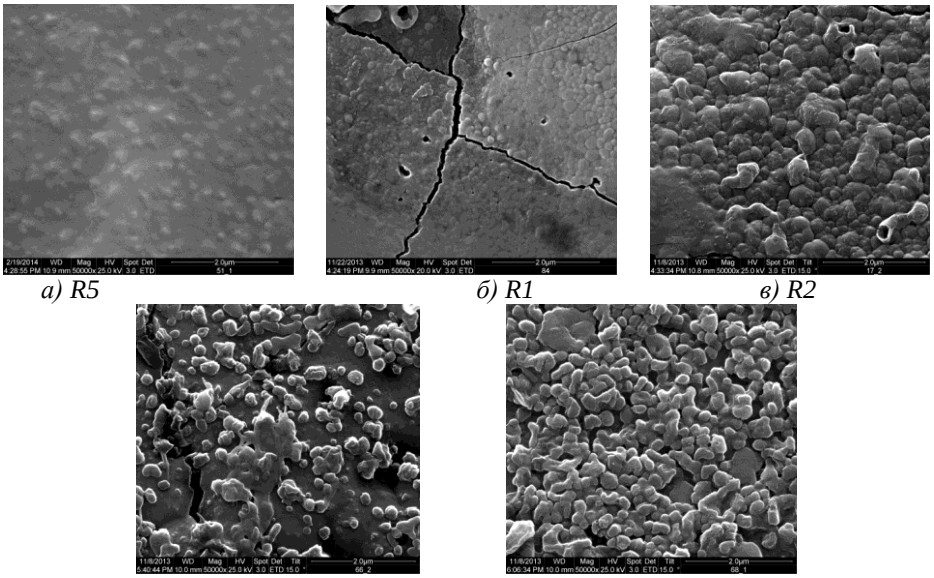
Осаждение покрытий на основе кремнийсодержащего CaP производилось с помощью установки COMDEL (13,56 МГц). Расстояние между подложками и магнетронным источником – 40 мм, ВЧ-мощность – 500 Вт, давление рабочего газа – 0,1 Па, рабочий газ – Ar, время напыления – 8 часов. Получение и исследование порошка и мишеней для распыления представлено в работе [2].

В качестве материала подложки использовался чистый титан марки ВТ1-0. Облучение поверхности образцов проводилось на вакуумной импульсной электронно-пучковой (ИЭП) установке «СОЛО» (Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, в коллективе под руководством Коваля Н.Н.). Режимы облучения образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы облучения образцов импульсным электронным пучком до (R5) и после обработки (R1-R4).

Режимы	Плотность энергии E_s, Дж/см^2	Длительность импульса τ, мкс	Частота следования f, Гц	Число импульсов N
R1	3	50	0,3	3
R2	0,8	50	5	50
R3	6,5	50	0,3	3
R4	8	50	0,3	3
R5	–			

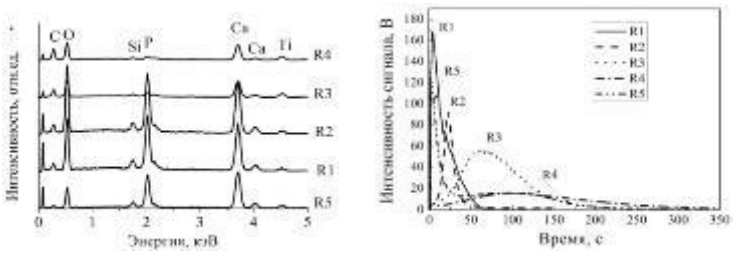
Морфология поверхности CaP покрытий была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, ESEM Quanta 400 FEG) со встроенным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS analysis system Genesis 4000, S-UTW-Si(Li)detector). Для измерения элементного состава был использован оптический эмиссионный спектрометр тлеющего разряда (RF GD-OES) – GD Profiler 2. На рис. 1 представлена морфология поверхности системы «покрытие-подложка» до и после обработки ИЭП.



а) R5 *б) R1* *в) R2* *г) R3* *д) R4*

Рис.1. Морфология поверхностности композита «покрытие-подложка» до (а) и после обработки ИЭП (б - д).

Обработка пленок и титана вносит существенные изменения в рельеф формируемой поверхности. До обработки поверхность покрытия представляет собой чередование равномерно распределенных выступов, переходящих во впадины. В процессе обработки в режимах R1 и R2 произошёл кратковременный термический отжиг поверхности, который обуславливает формирование однородной поверхностной морфологии, однако присутствуют трещины. Сохраняется чешуйчатое строение поверхности, но форма и размер зерен претерпевают изменение. В случае, когда плотность энергии составляет 6,5 и 8 Дж/см^2, поверхность композита состоит из множества мелких, сплавленных,



а) *б)*

Рис. 2. EDS-спектр (а) и распределение кальция по глубине (б) для поверхностного слоя композита «покрытие-подложка» до (R5) и после обработки импульсным электронным пучком (R1-R4)

бесформенных и неравномерно распределенных частиц (рис. 1, г–д) с областями, обладающими низкой рельефностью.

Таблица 2. Значения отношенийCa/P и Ca/(P+Si)

Режим	Ca/P	Ca/(P+Si)
R5	1.94	1,66
R1	1.80	1.56
R2	1.87	1.66
R3	8.27	5.82
R4	11.96	8.29

В случае режимов R3 и R4 доминирующими элементами являются элементы подложки. При этом отношение Ca/P для данных режимов увеличилось (таблица 2), что говорит об преимущественном испарении с поверхности при обработке фосфорсодержащих элементов. Однако при данных энергиях пучка могло произойти перемешивание покрытия с материалом подложки при образовании новых фаз.

Предположение о перемешивании подтверждается при анализе содержания кальция в поверхности композита по глубине, представленном на рисунке 2 б. Ось абсцисс показывает время распыления покрытия в момент исследования, что отражает изменения состава образца в зависимости от глубины. Таким образом, режимы обработки ИЭП с плотностью энергий 0,8 и 3 Дж/см^2 приводят к термическому отжигу покрытия. Использование пучка с плотностью энергий 6,5 и 8 Дж/см^2 приводит к частичному испарению и перемешиванию материала покрытия с титановой матрицей.

Авторы благодарят Тересова А.Д. и к.ф.-м.н. Пушилину Н.С. за подготовку и помощь в исследовании образцов. Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента СП-6664.2013.4 и РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31027.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайз Е., Голдман М., Гомез-Вега И. М., Томсиа А. П., Маршал Г. В., Маршал С. И. Поведение покрытия из силикатного стекла на Ti6Al14 in vitro. //Биоматериалы. – 2002. – Т. 23. – № 17. – С. 3749–3756.

2. Сурменева М. А., Чайкина М. В, Зайковский В.И, Пичугин В. Ф., Примак О., Бук В., Эппле М., Сурменев Р. А. Исследование методом высокого разрешения структуры покрытия из силикатсодержащего гидроксиапатита, полученного ВЧ-магнетронным распылением.//Технологии поверхности и покрытий. – 2013. – № 218. – С. 39–46.

RELEASE AND STABILITY OF ALUMINUM METAL NANOPARTICLES IN SURFACE WATER: EFFECTS OF PARTICLE LOADING

E.N. Yunda[1], G. Herting[2], I. Odnevall Wallinder[2], A. Yu. Godymchuk[1,3]
Scientific supervisor: Dr. Anna Godymchuk
[1]National Research Tomsk Polytechnic University,
Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050
[2]KTH Royal Institute of Technology
Div. Surface and Corrosion Science, Dr. Kristinas v. 51, SE-100 44 Stockholm, Sweden
[3]National University of Science and Technology «MISIS», Russia, Moscow, Leninskiy ave., 4, 119049
E-mail: eny@tpu.ru

РАСТВОРЕНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ: ВЛИЯНИЕ НАВЕСКИ ЧАСТИЦ

Е.Н. Юнда[1], Г. Хертинг[2], И. Одневалл Валлиндер[2], А.Ю. Годымчук[1,3]
Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]KTH Королевский технологический институт, Швеция, г. Стокгольм, Dr. Kristinas v. 51, SE-100 44
[3]НИТУ «МИСиС», Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 4, 119049
E-mail: eny@tpu.ru

При определении экотоксичности наночастиц важную роль играют условия пробоподготовки суспензий. В работе с помощью фотонной кросскорреляционной и атомной абсорбционной спектроскопии показано влияние концентрации суспензии (10 и 100 мг/л) на степень растворения и агрегацию электровзрывных наночастиц алюминия в растворе, моделирующем поверхностную воду пресного водоема.

The demand and production of nanosized powders is growing due to a rapidly emerging use of nanomaterials on the global market. From this follows an increased need for an improved understanding of characteristics and potential toxicity of nanomaterials, essential data for classification and risk assessment. Nanosized particles represent a new class of potential pollutants of the environment. As the properties of nano-powders may change significantly when exposed to test media of varying characteristics, the assessment of their toxic response is not straightforward [1-2].

Several parallel processes take place upon introduction of nano-powders into aqueous media. Metal release is the predominant process that largely depends on water chemistry and on surface oxide characteristics [2] (often different compared with micron sized particles or massive surfaces). Depending on particle reactivity, surface properties and amount of particles in solution (particle loading), nano-powder particles form aggregates of different size and stability in solution at the same time as different dissolution/metal release processes take place. The wide range of nano-powders available and limited quantitative and mechanistic understanding of these processes (often both chemically and electrochemically induced) make it very difficult to predict their behavior in solution.

The aim of this work was to evaluate the effect of particle loading on the extent of particle dispersion and release of aluminum from a metallic nano-powder in artificial surface water with time. Electroexplosive aluminum (Al) nano-powder sized 90-110 nm was supplied by LLC “Advanced Powder Technologies”, Tomsk, Russia.

All experiments were performed in standard solution of artificial surface water (OECD 203 medium, ISO 6341: $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ – 29.4 mg/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 12.3 mg/L; $NaHCO_3$ – 6.48 mg/L; KCl – 0.58 mg/L; pH = 6). The solution pH was adjusted by acid-base titration with a 0.95 % solution of H_2SO_4.

Two particle loadings, 10 mg/L and 100 mg/L, were investigated. Triplicate samples were prepared for each time period (0.25, 0.5 and 1 h). The nano-powder was weighed in Nalgene® polymethylpentene jars using a Mettler Toledo XP26 balance with an accuracy of 0.00001±0.000002 g to which 50 mL of the OECD 203 test medium was carefully added. Prepared suspensions and corresponding blank solutions (only OECD 203 test media, no added nano-powder) were exposed for the different time periods at 21°C in closed vessels under conditions of delicate bi-linear agitation and light conditions. After the predetermined exposure times, 15 mL of the suspensions were removed using a pipette dispenser and consecutively centrifuged for 10 min (13400 rpm/min) to separate particles from solutions. The solution was, after separation, pH adjusted to a pH<2 and the total aluminum concentration in solution determined by means of atomic absorption spectroscopy-graphite furnace, AAS-GF (Perkin Elemer AAnalyst 800, USA).

Size distribution measurements of nanoparticles in solution with time were measured in parallel using photon cross-correlation spectroscopy, PCCS (Nanophox, Sympatec GmbH, Germany). The prepared suspensions were manually shaken for 1 min before transferring 1 mL of the suspension to a cuvette for the measurements, performed every 60 s for 1 h.

AAS measurements show very low amounts of released aluminum in solution up to 1 h of exposure (<0.5% of the particle mass), amounts that were slightly reduced with time (significant only between 0.5 and 1h) for both particle loadings, 10 mg/L and 100 mg/L. Generated findings are presented in Fig. 1. This effect could be explained by changes in particle size distribution and extent of particle agglomeration with time and concomitant changes in the exposed surface area to solution volume ratio, and possibly to a minor extent, be related to complexation and sedimentation of released aluminum as Al^{3+} ions only are stable in solution at acidic conditions [3].

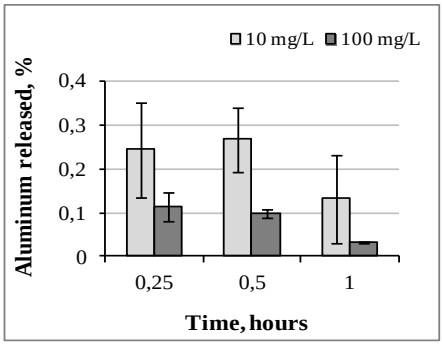


Fig.1 Amount of released aluminum with time compared with the loaded particle mass for aluminum nanoparticles exposed in OECD 203 surface water medium of pH 6.0

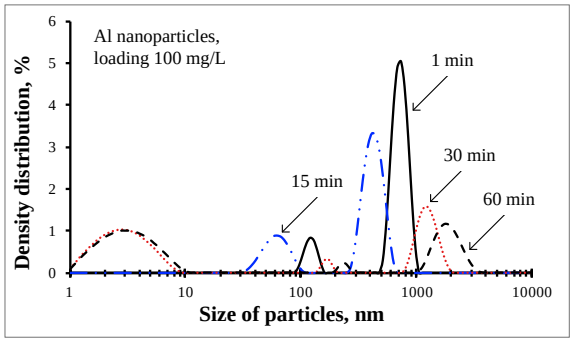


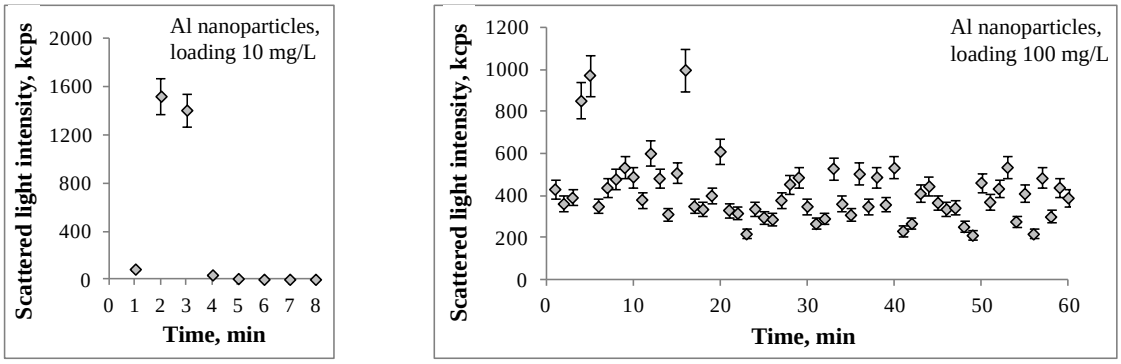
Fig.2. Changes in particle size distribution with time illustrated for the higher loading (100 mg/L).

The total amount of released aluminum measured in solution from the particle suspensions was 24 and 115 µg/L after 15 min of exposure and particle separation of the 10 and the 100 mg/L suspensions, respectively.

However, although the total concentration of released aluminum in solution was higher for the highest particle loading, was the released fraction compared with the total particle mass lower when compared with the suspension of lower loading, illustrated in Fig. 1. These effects are mainly believed to be attributed to differences in exposed surface area and extent of particle agglomeration. The probability for particle collision and aggregation increases with particle loading.

Time resolved measurements, illustrated for the highest loading (100 mg/L), clearly show (Fig. 2) the formation of agglomerates of increased size up to 1 h of exposure, i.e. reduced surface area, Fig. 2 and Fig. 3b. Relatively similar scattered light intensities with time indicate that most particles remained suspended during the investigated time frame (Fig. 3b).

Observed scattered light intensities for the lower loading (10 mg/L) were too low to generate any measurable particle size distribution (Fig. 3a), effects related to detection limitations and/or possibly to particle sedimentation after 3 min of exposure. However, even the suspension of lower particle loading resulted in measurable amounts of released aluminum (Fig. 1) that may induce toxic effects.



a) b)

Fig. 3. Changes in scattered light intensity, measured by means of PCCS, of aluminum metal nanoparticle suspensions exposed up to 1h in OECD surface water at two different loadings,10 mg/L (a) and 100 mg/L (b).

In all, the particle loading influences the total amount of released aluminum in solution and the extent of agglomeration with time. Observed findings underline the importance for an improved understanding of how standard experimental conditions of e.g. ecotoxicity testing influence the transformation and agglomeration of metal nanoparticles.

This work was supported by the scholarship of the President of the Russian Federation for studying abroad, and performed by E. Yunda at the Division of Surface and Corrosion Science at KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

REFERENCES

1. Midander K., Odnevall Wallinder I., Leygraf C. In vitro studies of copper release from powder particles in synthetic biological media // Environmental Pollution. – 2007. – V. 145. – P. 51–59.

2. Misra S.K., Dybowska A., Berhanu D., Luoma S.N., Valsami-Jones E. The complexity of nanoparticle dissolution and its importance in nanotoxicological studies // Science of the Total Environment. – 2012. – V. 438. – P. 225–232.

3. Roelofs F., Vogelsberger W. Dissolution kinetics of nanodispersed γ -alumina in aqueous solution at different pH: Unusual kinetic size effect and formation of a new phase // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 303. – P. 450–459.

IT-ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОНИКА:

- интеллектуальные системы управления; автоматизированные системы обработки информации и управления;
- информационная безопасность;
- радиолокация, радиосвязь, радиометрия; СВЧ электроника, оптоэлектроника и фотоника;
- интеллектуальная силовая электроника.

ИНТЕРАКТИВНАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОЖДЕНИЯ

В.В. Анисимов, Д.Е. Железовский

Научный руководитель: доцент, д.т.н. С. Г. Михальченко

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: msg@ie.tusur.ru

INTERACTIVE MONITORING SYSTEM OF QUALITY OF DRIVING

V.V. Anisimov, D.E.Zhelezovsky

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S. G. Mikhalchenko

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: msg@ie.tusur.ru

The system is developed for continuous monitoring of quality of driving of passenger motor transport, definition emergency and dangerous situations, continuous control of the current values of coordinates of a place, time and traveling speed of the vehicle, and also their transfer on control office on channels of a wireless communication.

В современных городах, основным средством перемещения пассажиров является автобусный транспорт. Зачастую мы остаёмся недовольными функционированием сервисов этой структуры. Несоблюдение графика движения, плохие условия перевозки, недостаточный уровень профессионализма водителей – всё это встречал каждый. В век автоматизации и информационных технологий, это кажется неуместным. Разработанная авторами *интерактивная система контроля качества вождения* (ИСККВ) призвана решить следующие проблемы:

1) Низкое качество автомобильных трасс, покрытий автомобильных дорог.

2) Низкое качество вождения, отсутствие системы оценивания качества вождения и квалификации водителей, отсутствие системы контроля.

3) Разрозненность и неконтролируемость автотранспорта участвующего в пассажирских перевозках.

4) Отсутствие автоматизированных средств сбора информации о состоянии дорог, автотранспорта.

В рамках группового проектного обучения (ГПО), проводимого студентами в Томском университете систем управления и радиоэлектроники, был в основном реализован проект ПРЭ-0848 «Микропроцессорная система сбора информации с датчиков автомобиля», результатом работы которого явилась ИСККВ.

Разработанная система представляет собой распределенный комплекс *устройств контроля качества вождения* (УККВ), размещаемых в салоне и жестко закрепляемых на корпусе транспортного средства, связанных воедино *системой сбора информации* (ССИ). На рис. 1 приведена структурная схема ИСККВ, предназначенная для непрерывного мониторинга качества вождения пассажирского автотранспорта, определения аварийных и опасных ситуации, непрерывного контроля текущих значений координат места, времени и путевой скорости транспортного средства, а также передачи их на *диспетчерский пункт* (ДП) по каналам беспроводной связи. Программное обеспечение, размещенное на вычислительных мощностях ДП, представляет собой *геоинформационную оболочку* (ГИО), визуализирующую информацию о местоположении транспортного средства и протоколирующей технические характеристики (телеметрию)

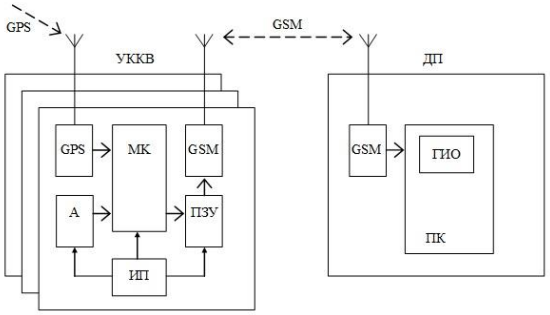


Рис. 1. Интерактивная система контроля качества вождения. Схема структурная

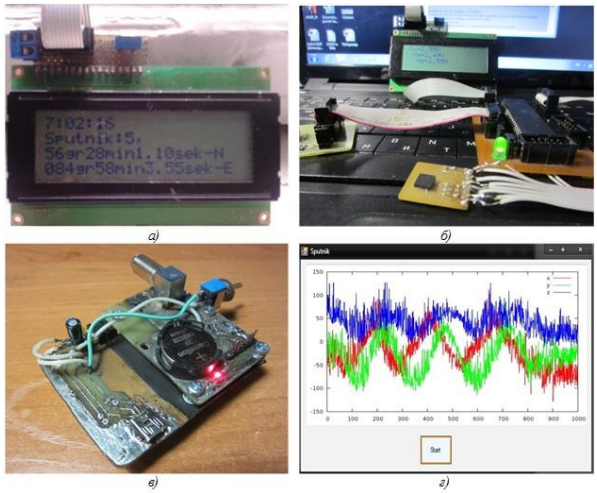


Рис. 2. а) выведенные данные с модуля GPS; б) подключение акселерометра; в) модуль связи GPS г) программная оболочка диспетчерского пункта с выведенными показаниями акселерометра

движения автотранспорта в каждой точке маршрута.

Устройство контроля качества вождения, размещаемое на транспортном средстве, состоит из следующих модулей: микроконтроллер (МК), модуль спутниковой навигации ГЛОНАСС/GPS, модуль мобильной связи (GSM), датчик ускорения акселерометр (А), ПЗУ, автономный источник питания (ИП).

Основным блоком обработки информации является микроконтроллер (МК). В тестовой реализации выбран МК семейства AVR Atmega16, который управляет работой всех модулей.

В качестве модуля спутниковой навигации выбран ML8088s компании НАВИА [1], который использует 32 параллельных канала приема сигнала и может использовать одновременно две спутниковые системы – ГЛОНАСС и GPS. Погрешность определения координат этого модуля составляет не более 3 метров, а горячий запуск порядка 4 секунд. Для связи микроконтроллера с модулем в макете устройства используется последовательный интерфейс UART. Функцией этого блока является определение координат местоположения, скорости транспортного средства, а также предварительных данных об ускорении в начале движения и при торможении.

Передача данных от устройства в диспетчерский пункт происходит при помощи мобильной сети. Для этой цели был выбран модуль Sim5320 [2]. Модуль совмещает в себе функции модуля стандартов WCDMA/GSM/GPRS/EDGE, имеет скорость чтения до 3,6 Мбит/с из сети на модуль, и до 384 кбит/с из модуля в сеть. Кроме того, этот модуль можно использовать для более точного, быстрого определения координат с использованием технологии A-GPS. Основным модулем контроля является трехосевой цифровой акселерометр LIS302DL, который определяет ускорение по терм основным углам в разных плоскостях: крен, тангаж и рыскание. С помощью угла крена можно фиксировать качество вхождения автобуса в поворот и опасность маневров. С помощью угла тангажа можно фиксировать ускорение в начале движения и при остановке (комфортным ускорением является 1-2 м/с). С помощью

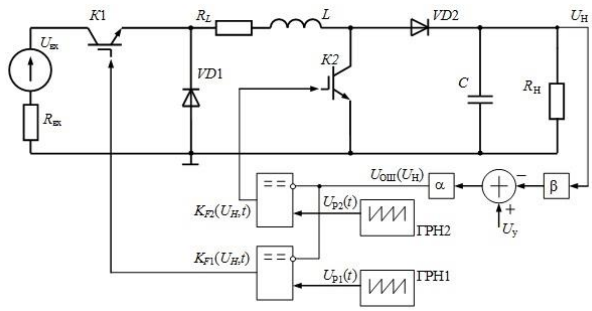


Рис.1. Структурная схема двухзонного комбинированного преобразователя напряжения

угла рыскания можно фиксировать опасность маневров и заносы автобуса. Кроме того, данные, получаемые с акселерометра, позволяют исключить дрейф координат и скорости при стоянке автобуса, получаемых по каналу GPS. Для связи микроконтроллера с модулем используется последовательная шина данных I^2C.

Лабораторный образец УККВ, представленный на рис. 2, выполнен навесным монтажем, снабжен LCD-монитором для визуализации передаваемых в ДП данных (рис. 2,а). Экспериментальный образец УККВ, проходящий в настоящее время испытания, выполнен на печатной плате, имеет изолирующий корпус и не имеет монитора. На рис. 2,г приведена программная оболочка диспетчерского пункта с выведенными показаниями акселерометра по трем осям координат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аппаратура навигационная потребителей глобальных навигационных спутниковых систем ГЛОНАСС, GPS GL8088s и ML8088s. Руководство по эксплуатации. – Санкт-Петербург, 2013, 35 с.
2. SIM52xx GPS. Application Note V1.00. Руководство по эксплуатации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.mt-system.ru/catalog/sim5320 - 10.03.14.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОМБИНИРОВАННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ НАПРЯЖЕНИЯ С ДВУХЗОННОЙ ИМПУЛЬСНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ

В.И. Апасов

Научный руководитель: доцент, д.т.н. С.Г. Михальченко
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: msg@ie.tusur.ru

MATHEMATICAL MODEL OF THE COMBINED VOLTAGE CONVERTERWITH TWO-LEVEL PULSE-WIDTH MODULATION

V.I. Apasov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.G. Mikhalchenko
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: msg@ie.tusur.ru

The control system of the combined voltage converter represents structure with separate contours of management for switches of Buck and Boost converters.

Динамические свойства замкнутых импульсно-модуляционных систем определяют надежность функционирования устройств, создаваемых на их основе, поскольку они всегда нелинейны. Для качественного проектирования необходима максимально полная информация о динамике таких систем.

В работе поставлена и решена задача получения достоверной математической модели преобразователя напряжения с двухзонной [1] широтно-импульсной модуляцией (ШИМ). Данная модель

будет использована в дальнейшем для построения границ его устойчивой работы в зависимости от входных параметров и параметров силовой части. Преобразователь обеспечивает одинаковую полярность входного и выходного напряжения, с возможностью работы в режиме повышения и понижения. Схема замещения преобразователя приведена на рис.1. На рис. 1 приняты следующие обозначения: Uвх – входной источник э.д.с.; Rвх – сопротивление входного источника; К1, К2 – силовые коммутационные элементы; VD1, VD2 – силовые диоды; RL – сопротивление обмоток дросселя; L – индуктивность дросселя; С – емкость выходного фильтра; Rн – сопротивление нагрузки; β – коэффициент передачи датчика обратной связи по выходному напряжению; УУ – управляющее напряжение; α – коэффициент усиления пропорционального звена; Up1(t), Up2(t) – развертывающее (пилообразное) напряжение ШИМ, формируемое ГРН1, ГРН2 – генераторами развертывающего напряжения; KF1(UH, t), KF2(UH, t) – коммутационные функции для управления ключами К1, К2, зависящие от времени t и выходного напряжения UH.

Математическая модель данного преобразователя представляет собой систему дифференциальных уравнений, построенных в базисе коммутационно-разрывных функций [1], она может быть записана в виде обыкновенных дифференциальных уравнений с переменными матрицами состояний A и B для каждого из возможных состояний схемы, зависящей от коммутационных функций:

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{A}\left(K_F\right)\cdot\mathbf{X} + \mathbf{B}\left(K_F\right), \qquad \mathbf{X}\left(t_0\right) = \mathbf{X}_0 . \tag{1}$$

Здесь X – вектор переменных состояний X = {iL, UH} – ток в дросселе и выходное напряжение. Коммутационные функции для соответствующего ключа К1, К2 строятся как разность сигнала ошибки UОШ(UH) и развертывающего напряжения UPi(t):

$$K_{Fi}\left(U_{\text{H}}, t\right) = \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{sign}\left(U_{\text{ОШ}}\left(U_{\text{H}}\right) - U_{\text{P}i}\left(t\right)\right)\right], \quad i = 1, 2 . \tag{2}$$

Сигнал ошибки и развертывающее напряжение каждой зоны формируется по следующему закону:

$$U_{\text{ОШ}}\left(U_{\text{H}}\right) = \alpha\cdot\left(U_{\text{У}} - \beta\cdot U_{\text{H}}\right), \quad U_{\text{P}i}\left(t\right) = U_{\text{ОП}}\cdot\left(\frac{t}{\tau} - \text{E}_1\left(\frac{t}{\tau}\right)\right) + U_{0i}, \quad i = 1, 2 , \tag{3}$$

где UОП – амплитуда развертывающего напряжения, U0i – отклонение развертывающего напряжения соответствующей зоны, τ – период квантования ШИМ, E1 – целочисленная функция Антье.

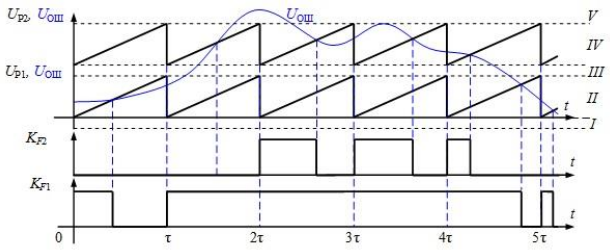


Рис. 2. Формирование коммутационных функций ключей К1, К2

В системе управления используется многозонная модуляция для управления ключами К1, К2. Основное условие работы коммутационных элементов состоит в том, что ключ повышающего преобразователя может переходить в замкнутое состояние только при условии того, что ключ понижающего преобразователя уже находится в замкнутом состоянии. Кроме того, коммутационные функции могут принимать единичное значение только в начале тактового интервала, см. рис. 2.

Решение задачи (1–3) ввиду кусочной линейности матриц A и B (Таблица 1) может быть найдено аналитически путем интегрирования системы ОДУ (1) на участках линейности.

Таблица 1. Вид матриц **A** *и* **B** *системы (1) на участках линейности, в зависимости от состояния* K_F

$K_{F1}=1,\ K_{F2}=0$	$K_{F1}=0,\ K_{F2}=0$	$K_{F1}=1,\ K_{F2}=1$
$\mathbf{A}_1=\begin{bmatrix}\frac{-(R_L+R_{вх})}{L} & \frac{-1}{L}\\ \frac{1}{C} & \frac{-1}{R_н\cdot C}\end{bmatrix}$	$\mathbf{A}_2=\begin{bmatrix}\frac{-R_L}{L} & \frac{-1}{L}\\ \frac{1}{C} & \frac{-1}{R_н\cdot C}\end{bmatrix}$	$\mathbf{A}_3=\begin{bmatrix}\frac{-(R_L+R_{вх})}{L} & 0\\ 0 & \frac{1}{R_н\cdot C}\end{bmatrix}$
$\mathbf{B}=\left[\frac{U_{вх}}{L},0\right]^{\mathrm{T}}$	$\mathbf{B}_0=\begin{bmatrix}0\\0\end{bmatrix}$	$\mathbf{B}=\left[\frac{U_{вх}}{L},0\right]$

Искомое решение на каждом интервале линейности при начальных условиях $\mathbf{X}\left((k-1)\tau\right)=\mathbf{X}_{k-1}$, где k – номер тактового периода ШИМ, может быть записано в виде:

$$\mathbf{X}(t)=\mathbf{e}^{\mathbf{A}\cdot\left(t-(k-1)\tau\right)}\cdot\left(\mathbf{X}_{k-1}+\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\right)-\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\,. \qquad (4)$$

Аналогично исследованиям [1–3] построено рекуррентное стробоскопическое отображение (отображение Пуанкаре), позволяющее вычислять значение вектора переменных состояния **X** в узловых точках тактовых интервалов:

$$\mathbf{X}(k\tau)=\mathbf{e}^{\mathbf{A}_3\cdot[k\tau-t_{k2}]}\cdot\left\{\mathbf{e}^{\mathbf{A}_2\cdot[t_{k2}-t_{k1}]}\cdot\left[\mathbf{e}^{\mathbf{A}_1\cdot[t_{k1}-(k-1)\tau]}\cdot\left(\mathbf{X}_{k-1}+\mathbf{A}_1^{-1}\mathbf{B}\right)-\mathbf{A}_1^{-1}\mathbf{B}\right]+\mathbf{A}_3^{-1}\mathbf{B}\right\}-\mathbf{A}_3^{-1}\mathbf{B}. \qquad (5)$$

Нахождение моментов коммутации tk1, tk2, используемых в отображении (5), производится численно из уравнений $U_{ОШ}\left(U_H\left(t_{k1},t_{k2}\right)\right)=U_{P1}\left(t_{k1}\right)$, $U_{ОШ}\left(U_H\left(t_{k1},t_{k2}\right)\right)=U_{P2}\left(t_{k2}\right)$ строящихся по формуле (3).

Построенная математическая модель пригодна для проведения бифуркационного анализа и исследований динамической устойчивости рассматриваемого преобразователя напряжения.

Верификация полученной математической модели комбинированного преобразователя с активной нагрузкой производилась сравнением результатов математического моделирования в пакете MatLab с результатами моделирования в САПР LTSpice. Обнаружено качественное совпадение результатов, погрешность определяется ошибкой численного метода в САПР, что подтверждает правильность полученной математической модели, ее адекватность и применимость для дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нелинейная динамика полупроводниковых преобразователей/А.В. обзев, Г.Я.Михальченко, С.Г Михальченко, А.И.Андриянов // Томск: Том. гос. ун-т систем управления и радиоэлектроники, 2007. – 224 с.

2. Бородин К.В., Михальченко Г Я., Михальченко С.Г., Обрусник В П. Оценка нелинейных динамических свойств полупроводниковых преобразователей с дозированием энергии по коэффициентам пульсаций тока и напряжения // Научный вестник НГТУ. – 2012. – № 2(47). С. 79–90.

3. Михальченко С Г. Функционирование импульсно-модуляционных преобразователей в зонах мультистабильности // Доклады Томского университета систем управления и радиоэлектроники. – 2012. – № 1(25), Часть 1. – С. 259–268.

СКРЫТАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛЬЗОВАТЕЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ И ЕГО ПСИХОФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

А.А. Архипов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Б.Н. Епифанцев
Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия, Россия, г.Омск, пр. Мира, 5, 644008
E-mail: arkhipovit@gmail.com

HIDDEN IDENTIFICATION OF THE INFORMATION SYSTEM USER AND ITS PSYCHOPHYSIOLOGICAL STATE DURING THE PROFESSIONAL ACTIVITY

A.A. Arkhipov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. B.N. Epifancev
Siberian State Automobile and Highway Academy, Russia, Omsk, Mira Blvd., 5, 644008
E-mail: arkhipovit@gmail.com

This paper describes basic principles of creating the fully-automated system that allows to identify the user of information system and to measure its psychophysiological state using regular webcam. Implementing such a system in the organization helps to resist the wide range of cyber-security threats.

Большинство инцидентов информационной безопасности на предприятии связано с реализацией внутренних угроз, источниками которых являются инсайдеры – собственные сотрудники, способные неумышленно либо злонамеренно причинить вред интеллектуальной и коммерческой собственности организации. Вероятность реализации подобных угроз может быть значительно снижена путем непрерывного скрытого мониторинга психофизиологического состояния (ПФС) сотрудников.

В данной работе представлен метод автоматической идентификации пользователя информационных систем и его ПФС в ходе профессиональной деятельности. В качестве входных данных используется видеоизображение, получаемое с веб-камеры, установленной на рабочем месте оператора.

В основе системы идентификации человека лежит спектрально-геометрическая система распознавания лиц, базирующаяся на использовании особого оптимизированного композитного фильтра, а именно асимметрично-сегменированного фазового фильтра (Asymmetric segmented phase-only filter, ASPOF) для повышения эффективности работы корреляционных техник [1]. Методы оптической корреляции подразумевают сравнение целевого изображения с набором изображений, выбранным из базы данных на основе критерия.

$$\frac{E^l_{\mu,\vartheta}}{\sum_{i,j} E^l_{\mu,\vartheta}} > a \frac{E^k_{\mu,\vartheta}}{\sum_{i,j} E^k_{\mu,\vartheta}}, \quad (1)$$

который производит последовательное сравнение энергий частот обрабатываемого изображения (нормализованных по общей энергии спектра) с аналогичными энергиями связанных изображений, находящимися в базе данных. В связанную выборку попадают изображения с максимальными энергиями. Применение техник оптической корреляции изображений в задачах распознавания лиц позволяет создавать системы надежной и быстрой идентификации личности.

Принцип применения композитного фильтра заключается в слиянии нескольких опорных изображений после спектральной оптимизации. Слияние изображений представляет собой умножение спектров Фурье анализируемого изображения и корреляционного фильтра – спектра связанного изображения, с последующим представлением произведения на спектральном плане. После 5 итераций алгоритма фазовой фильтрации (см. рис.1) точность работы корреляционного метода, а следовательно и точность идентификации составила порядка 92%, что является удовлетворительным результатом. Метод асимметрично сегментированной фазовой фильтрации изображений в значительной степени устойчив к различного рода шумам и изменениям, вызванным поворотом головы объекта наблюдения [2]. Оценка ПФС пользователя информационных систем основывается на оценке степени напряженности регуляторных систем его организма. Существует множество методов оценки степени напряженности регуляторных систем организма: контроль изменения диаметра зрачка, контроль гормонального состава крови, анализ состояния венозного рисунка глазного дна и др., однако наиболее подходящим для реализации системы скрытой оценки ПФС оператора является анализ ритмов сердца. Любое ощутимое воздействие факторов внешней среды влечет изменение сердечного ритма. Для решения конкретной задачи выбран метод вариационной пульсометрии, основанный на анализе кардиоинтервалов, т.к. в изменении длительности кардиоинтервалов заключена основная информация о состоянии систем, регулирующих ритм сердца. Сущность вариационной пульсометрии заключается в получении закона изменения кардиоинтервалов. В процессе анализа строятся кривые распределения – гистограммы (вариационные пульсограммы). Их основными характеристиками являются: мода, амплитуда моды – число кардиоинтервалов, соответствующих значению моды, в процентах к объему выборки и вариационный размах – разность максимального и минимального значений кардиоинтервалов. Амплитуда моды отражает стабилизирующий эффект централизации управления ритмом сердца, а вариационный размах - степень вариативности значений кардиоинтервалов в исследуемом динамическом ряде. По данным вариационной пульсометрии вычисляются интегральные параметры: индекс напряжения регуляторных систем (ИН) и показатель активности регуляторных систем (ПАРС) [3]. Пульс пользователя информационных систем может быть измерен по видеоизображению дистанционно и бесконтактно с применением метода независимых компонент (Independent components analysis, ICA) по отношению к совокупности сигналов каждого цветового канала RGB области лица человека

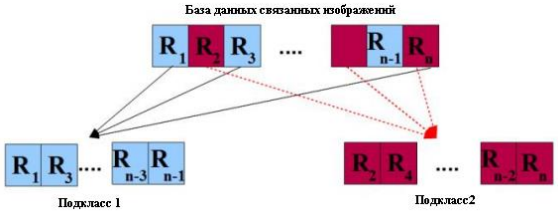


Рис. 1. Разбиение связанных изображений на подклассы согласно критерию (1) в процессе работы корреляционного алгоритма с применением асимметрично-сегменированного фазового фильтра

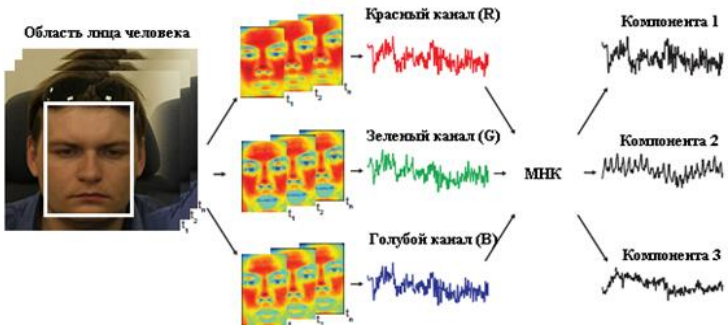


Рис. 2. Разложение области лица человека согласно МНК

Метод независимых компонент (МНК) – это метод обработки статистических данных,

позволяющий выделить основные факторы (независимые компоненты), обладающие статистической независимостью и негауссовским распределением. Для того, чтобы учесть временной порядок значений в работе использован МНК для временных рядов, определенный следующим образом: $x_i(t) = \boldsymbol{A}s_i(t)$, где $x_i(t)$, $s_i(t)$ – временные сигналы, t – временной отсчет.

В результате, вторая компонента результирующего сигнала полученная с применением МНК содержит информацию о ритме сердечных сокращений (см. рис. 2).

В настоящее время проводятся опытные испытания, целью которых является выявление особенностей ПФС оператора в различных состояниях, а также систематизация полученных знаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leonard I., Alfalou A. C. Brosseau Face recognition based on composite correlation filters: analysis of their performances [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/78/29/61/PDF/book_chapter_2012.pdf. – 25.01.14.
2. Leonard I., Alfalou A. C. Brosseau Spectral optimized asymmetric segmented phase-only correlation filter [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/78/29/66/PDF/AO_2012.pdf. – 25.01.14.
3. Баевский Р.М. Анализ вариабельности сердечного ритма: история и философия, теория и практика // Клиническая информатика и телемедицина. – 2004. – № 1. – С. 54–64.
4. Ming-Zher Poh, D.J. McDuff, R.W. Picard Non-contact, automated cardiac pulse measurements using video imaging and blind source separation [Электронный ресурс].

ЦИФРОВАЯ СИСТЕМА АВТОМАТИЧЕСКОЙ ПОДСТРОЙКИ ЧАСТОТЫ ГЕНЕРАТОРА СВЧ

А.В. Волков
Научный руководитель: к.т.н., доцент Е.Ю. Буркин
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: a.volkov.tomsk@gmail.com

DIGITAL SYSTEM OF AUTOMATIC FINE TUNING MICROWAVE GENERATOR FREQUENCIES

A.V. Volkov
Scientific Supervisor: associate professor, Ph.D. E.Y. Burkin.
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: a.volkov.tomsk@gmail.com

The system of extreme regulation in resonator system was developed for automatic frequency trim of a magnetron. The system carries out searching of frequency of a magnetron with which the system will work in a resonance mode, and deduction of a resonance mode. The presented system allows to operate a magnetron with a high precision, both in automatic, and in a manual mode that gives the opportunity to completely automate magnetron work in resonator system.

Магнетроны нашли широкое применение в приборах для генерации колебаний сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения большой мощности. Они используются, в основном, в

передатчиках радиолокационных станций, в ускорителях заряженных частиц и для высокочастотного нагрева. В многорезонаторном магнетроне на электроны, движущиеся в пространстве между катодом и анодным блоком, действуют три поля: постоянное электрическое поле, постоянное магнитное поле и электрическое поле СВЧ (резонаторной системы). В результате совместного действия этих полей на потоки электронов в магнетронах возникает генерация СВЧ колебаний.

Выпускаются как неперестраиваемые (фиксированная частота), так и перестраиваемые в небольшом диапазоне частот (обычно менее 10%) магнетроны, в которых изменяется собственная частота резонаторов. Для получения более коротких волн в резонаторы вводят медные цилиндры, которые уменьшают индуктивность, а для получения более длинных волн — металлические пластинки, увеличивающие электроемкость. Для медленной перестройки частоты применяются механизмы, приводимые в движение человеком, а для быстрой (до нескольких тысяч перестроек в сек.) - ротационные и вибрационные механизмы.

В данной работе решалась задача автоматической подстройки частоты магнетрона путём изменения расстояния между пластинами резонатора. Изначально для подстройки частоты применялся ручной механизм, который подгибал или отгибал одну из пластин. Это не позволяло в автоматическом режиме настроить магнетрон на резонансную частоту и удерживать её, так как в процессе работы резонансная частота может несколько изменяться. Автоматическая подстройка позволит найти и удерживать нужную частоту, при которой мощность излучения после резонатора будет максимальной.

Для решения подобных задач используют системы экстремального регулирования (СЭР), которые способны находить и удерживать экстремальное значение некоторого параметра, характеризующего качество функционирования данного объекта [1]. Определяющим обстоятельством в рассматриваемой системе является метод поиска экстремального значения функции. Для нахождения экстремума следует найти такое значение управляющего параметра ($x = x_0$) при котором функция $U = \Phi(x)$ максимальна, чему соответствует условие

$$\frac{dU(x_0)}{dx} = 0 \qquad (1)$$

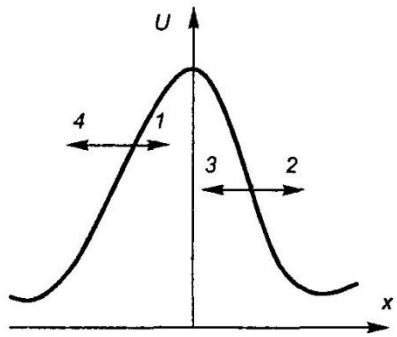


Рис. 1. Характеристика U(x) и направления изменения параметра x

В нашем случае непосредственно измерить производную (1) не представляется возможным и поэтому она заменяется производными выходной и входной координат по времени

$$y = \frac{dU}{dt} \quad \text{и} \quad z = \frac{dx}{dt}$$

С целью определения этих производных параметр x при помощи регулирующего органа принудительно изменяется с постоянной скоростью, т.е. осуществляется непрерывный независимый поиск. В зависимости от расположения выходной координаты U на характеристике $U(x)$ и направления изменения параметра x (рис. 1) возможны четыре варианта знаков производных, отраженные в табл. 1. Варианты 1 и 3 указывают на то, что координата U приближается к экстремуму, варианты 2 и 4 – к удалению от него, т.е. неправильному направлению движения.

Поэтому при вариантах 2 и 4 следует произвести реверс регулирующего органа, т.е. поменять направление изменения координаты x.

В рассматриваемой экстремальной системе различают два этапа работы: поиск экстремума и удержание управляемого параметра относительно найденного экстремального значения. После нахождения экстремума система продолжает функционировать, непрерывно отслеживая возможные флуктуации управляемого параметра. Это приводит к автоколебаниям относительно экстремума, что обусловливает амплитудную модуляцию управляемого параметра. Частота и амплитуда этих автоколебаний максимально уменьшаются благодаря специальному алгоритму, который постепенно уменьшает шаг управляющего параметра и увеличивает временной интервал между шагами, после нескольких последовательных смен направления регулирующего органа. Таким образом, система переводится в режим удержания экстремума. Если величина управляемого параметра значительно меняется в таком режиме, то система снова переходит в режим поиска.

Таблица 1. Возможные варианты знаков производных и направления движения

Номер варианта	$z = dx/dt$	$y = dU/dt$	Оценка движения
1	+	+	Правильно
2	+	-	Неправильно
3	-	+	Правильно
4	-	-	Неправильно

Для обеспечения обратной связи используется датчик излучения. Электрический сигнал на выходе датчика прямо пропорционален мощности излучения после резонатора и имеет амплитуду 100 мВ при частоте сигнала 10 кГц и длительности импульса 1 мкс. Недостаточно точное измерение амплитуды импульса может привести к ложным реверсам управляющего органа, вследствие этого увеличится время поиска экстремума. Для повышения точности измерений было решено использовать двухкаскадный пиковый детектор на операционных усилителях (ОУ) (рис. 2) [2]. Сигнал с датчика поступает на вход пикового детектора, конденсатор С заряжается до амплитудного значения импульса. Одновременно с этим на вывод внешнего прерывания микроконтроллера поступает сигнал синхронизации (Sync), для запуска измерения напряжения на выходе пикового детектора. Транзистор Q1 предназначен для сброса пикового детектора.

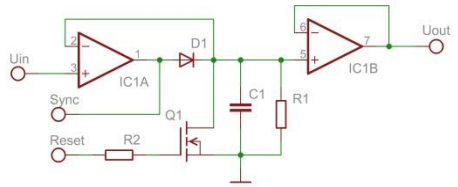


Рис. 2. Пиковый детектор на основе ОУ

В качестве механизма подстройки используется линейный шаговый двигатель, заменяющий стандартный регулировочный механизм магнетрона. Поворот ротора шагового двигателя на один шаг приводит к пропорциональному линейному перемещению штока актуатора. Это позволяет с высокой точностью и скоростью регулировать расстояние между пластинами резонатора.

Главным элементом системы является микроконтроллер AVR со встроенным аналогово-цифровым преобразователем (АЦП) и интерфейсом USART для обмена информацией. Микроконтроллер выполняет следующие задачи: сброс пикового детектора; измерение напряжения на выходе пикового детектора; определение производных и решение о необходимости реверса органа управления; манипулирование органом управления; обмен информацией с компьютером или другим устройством.

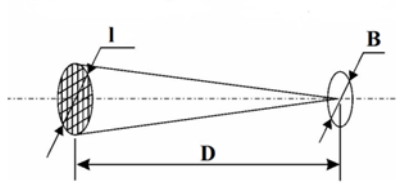


Fig. 2. Le rapport de distance entre la source et le plan d'objet et la largeur de bonde interférentiele

Для сопряжения системы управления с компьютером используется интерфейс RS485. Предусмотрен как полностью автоматический режим работы с поиском и удержанием

экстремума, так и ручной режим, позволяющий настроить нужное положение пластины резонатора с компьютера.

Таким образом, представленная система даёт возможность управлять магнетроном с высокой точностью, как в автоматическом, так и в ручном режиме, что позволяет полностью автоматизировать работу магнетрона в резонаторной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каганов В.И. Радиоэлектронные системы автоматического управления. Учебное пособие. — М.: Горячая линия-Телеком, 2009. – 432 с.
2. А. Дж. Пейтон, В. Волш. Аналоговая электроника на операционных усилителях. — М.: БИНОМ, 1994. – 352 с.

ВВЕДЕНИЕ В ЦИФРОВУЮ ГОЛОГРАФИЮ

Т.Р. Вуец, В.Е. Беляева
Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.П. Ципилев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vuechv@mail.ru

INTRODUCTION A L'HOLOGRAPHIE NUMERIQUE

T.R. Vuyets, V.E. Belyaeva
Consultant de recherche: V.P. Tsipelev
Université Polytechnique de Tomsk, Russie, Tomsk, rue Lenine, 30, 634050
E-mail: vuechv@mail.ru

The article presents a brief overview of the basic concepts and terms used in digital holographic microscopy, describes the main advantages and disadvantages of this method of research, as well as the prospects for its application.

Introduction. L'holographie numérique est comparativement nouvelle méthode que on utilize pour observation et investigation les particules les plus petites avec la resolution des submicrons. Bien que l'hologramme a été inventé déjà en l'an 1947 par un physician hangrois, D. Gábor [1], le developpement d'holographie numérique commencait seulement après une demie du siècle grâce à l'apparition des appareils numériques pour enregistrement des images, matrices CCD.

En comparaison avec une microscopie traditionelle, qui est représentée par un microscope électronique à balayage, un microscope électronique à transmission et un microscope à diffraction de rayons *X* [2], un microscope holographique est plus simple pour utilization et moins cher pour réalisation. Les éléments essentiels pour capture un hologramme sont un illuminant monochromatique puissant, un objectif de microscope et un appareil photographique numérique avec assez bonne resolution.

Les principes fondamentals. L'enregistrement d'hologramme numérique est, de meme que c'est celle

classique, par rapport à la phenomena d'interférence. Fig. 1 illustre la schéma du principe de capture d'hologramme numérique. La lumière de la source lumineuse est se dirigée à l'objet examiné, en formant l'onde de référence. Une partie du flux de lumière se diffuse par surfaces des particules, en passant par le milieu, et forme l'onde objet. Les deux ondes interférent sur le plan du capteur de caméra. Ainsi, l'image capturée ne presente que la figure d'interférence consistant en franges d'intensité alternants.

L'hologramme détecté donne l'information des amplitudes et phases des objets observes, c'est dire que on peut reconstruire les localisations au volume, les tailles et les configurations des particules, qui plus est possibilité des vélocimétrie et pistage.

Les appareils mathematiques. Pour obtenir une information nécessaire d'objet analysé, qui est enregistrée par capteur, il faut reconstruire l'hologramme. Dans l'holographie numérique la reconstruction est faite par méthode calculative. Les appareils mathematiques comme le calcul direct de diffraction de Fresnel, le calcul de diffraction de Fresnel via transformation de Fourier et la méthode du spectre angulaire sont connus bien et sont utilisés largement. On peut se mettre au courant des ses méthodes dans une litérature spécialle [3]. En reconstruisant des hologrammes, il faut considérer que la taille de capteur CCD est limitée toujours, c'est pourquoi il faut assortir la distance entre la source lumineuse et l'objet, et entre l'objet et la caméra de manière à la largeur de bonde d'interférence se contient la taille effective de pixel.

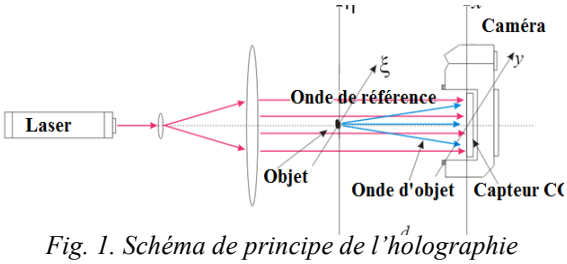


Fig. 1. Schéma de principe de l'holographie numérique en ligne

Conformément à la théorie de discrétisation, la fréquence de la discrétisation du signal doit être plus 2 fois que la fréquence maximale du spectre:

$$F_D \geq 2 f_m \quad (1)$$

où F_D est une fréquence de la discrétisation, *Hz*; f_m est une fréquence maximale du spectre, *Hz*. En ne suivant pas cette condition, c'est impossible de reconstruire d'hologramme.

Alors, en considération de la condition qui est la taille effective de pixel doit être commesurable à la largeur de bonde interférentiele, on peut écrire:

$$\Delta x \approx \frac{1}{\Delta f} \approx B = \frac{D}{2l}\lambda \quad (2)$$

là x est une taille effective de pixel, *m*; B est une largeur de bonde interférentiele, *m*; λ est une longeur d'onde de la source lumineuse, *m*; l est une distance entre points lumineux (une largeur de la source lumineuse), *m*; D est une distance de la source au plan d'objet (parfois celà est une distance du plan d'objet au plan d'image), *m*; f est une gamme de fréquences du signal.

Pour obtenir des hologrammes d'une grande capacité la caméra doit être ajustée à l'image défocalisée. Conséquemment il permet reconstruire des images à la profondeur différente, en changant la valeur de distance du plan d'objet au plan du capteur, ainsi on peut «scanner» tout le volume d'objet examiné.

Le procédé de reconstruction est une problème calculatif compliqué pour l'ordinateur, il occupe beaucoup de mémoire et demande comparativement une grande quantité de temps calculatif. Depuis les années passées pour amélioration du stade de calcul on réalise la programmation par rapport à processeur graphique avec l'utilisation d'architecture des calculs parallèles. Dans l'article [4] il y a une comparaison de la rapidité des calculs faits par les deux processeur graphique et processeur central. De quoi il est clair que le programme marchant par

processeur graphique est 1000 fois plus rapide que le programme marchant par processeur central. On peut obtenir une réduction de la memoire utilisée par méthodes calculs speciales, par example, à l'étude [5] on a fait la reconstruction par calculs de deux d'étape de diffraction de Fresnel avec une bonde de fréquence limitée. En effet, cette méthode a permis d'avoir accées à 75% de réduction de la memoire utilisée en comparaison de méthode du spectre angulaire.

Capacité de résolution. Les problèmes de reconstruction. La schéma en ligne convient bien d'analyser des petites particules non-transparentes (la taille d'un micron) et plus grandes particules transparentes. Les objets d'investigation sont un tissu adipeux, un plasma, un sang, des aérosols. Au laboratoire du département de technique lasere et lumineuse de l'université polytechnique de Tomsk le montage expérimental sera utilisé pour enregistrement d'hologramme des poudres d'explosibilité. Celà permettra analyser leur composition et propriétés dispersives.

Cependant, cette méthode a les restrictions. Premièrement, le densité des particules influe sur résolution spatiale et profondeur de reconstruction. La cause des restritions de densité consiste en la nécessité d'avoir un faisceau non-dispersé pour former l'onde de référence, sans quoi l'interférence n'arrive pas. Si, on examine un milieu d'haute densité, tous les faisceaux dispersent sur particules. Pour élever la resolution de densité au maximum il faut utiliser la source lumineuse à faible cohérence, mais dans cette situation des particules au région de rayonnement proche sont seulement vues.

Le bruit à speckle est une autre problème fondamental, qui forme en se reflétant et dispersant sur des surfaces optiques défectueux, qui sont des lentilles, miroirs, surfaces couvertes de poussière. Ainsi, une lumière cohérent interfére avec sa pertie reflétée en espace et met sur image d'hologramme. Pour résoudre ce problème, on propose aussi utiliser une source à faible cohérence ou c'est possible ajouter la fonction de filtration aux calculs.

Comme il a été dit plus haut, les autres difficultés de reconstruction holographie sont le choix de fréquence de discrétisation suite à la limitation de pixel; la validation des distances entre l'objet et la caméra, et entre l'objet et le plan d'image; la superposition des image réelle et image virtuelle, quand on applique la schéma en ligne, la restriction de résolution par profondeur.

Conclusion. Donc, la microscopie holographique numérique est un courant scientifique prometteur, elle permet d'avoir accées au mesurage et à l'investigation des tailles, formes, et les localisations en espace des particules, leur nombre, vélocité et trajectoire en temps réel. Plus, cette méthode appartient à les méthodes de contrôle non destructif, qui fait possible d'observation des cellules en vie, déroulement de microprocesses en organisme.

REFERENCES

1. Сайт. Цифровая голография [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://physique.unice.fr/sem6/2009-2010/PagesWeb/Holographie/diff-opt-num.html– 01.03.14
2. Суворов А. Л. Микроскопия в науке и технике. – М.: Наука, 1981. – 136 с.
3. Андреева О.В. Прикладная голография: Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2008. – 184 с.
4. D. Ekimov, V. Kaikkonen, A. Mäkynen, Using digital holographic microscopy for 4D tracking of colloid particles, in Laser Applications in Life Sciences, edited by Matti Kinnunen, Risto Myllylä, Proceedings of SPIE Vol. 7376 (SPIE, Bellingham, WA 2010) 737615.
5. N. Okada, T. Shimobaba, Y. Ichihashi, R. Oi, K. Yamamoto, M. Oikawa, T. Kakue, N. Masuda, T. Ito, Band-limited double-step Fresnel diffraction and its application to computer-generated holograms, J. Opt. Express 21 (2013) 9192–9197.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИОРИТЕТНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ КАПИТАЛЬНЫХ РЕМОНТОВ НА УЧАСТКАХ ТРУБОПРОВОДОВ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ

А.А.Голубева

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Ю.Б. Гриценко

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: sasha_karateka@mail.ru

DETERMINATION PRIORITY OF THE CAPITAL REPAIRS IN THE PIECE PIPELINES OF THERMAL NETWORK

A.A. Golubeva

Scientific Supervisor: docent, Dr. Yu.B.Gritsenko

Tomsk state university of control systems and radioelectronics , Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: sasha_karateka@mail.ru

Consider the problem determination priority of the capital repairs in the piece pipelines of thermal networks. For the decision of this problem is offered to use the apparatus of the theory fuzzy logic and heuristics. Methods and algorithms was developed and realized. The estimation of efficiency of the developed methods and algorithms in solving the problem of determination priority of the capital repairs in the piece pipelines of thermal networks.

ВведениеОдной из важнейших задач для крупных промышленных предприятий, на сегодняшний день, является контроль состояния объектов инженерной инфраструктуры. Существующие методы контроля основаны на проведении больших организационных мероприятий, и требуют привлечения значительных денежных и трудовых ресурсов. Не всегда предоставляется возможность использования этих ресурсов в связи, с чем получение информации об объекте исследования может быть затрудненно. Данная статья посвящена исследованию приоритетности проведения капитальных ремонтов на участках трубопроводов тепловых сетей [1].

Постановка задачи Определение приоритетности проведения капитальных ремонтов на участках трубопроводов тепловых сетей основывается на значениях параметров состояния труб. По большей части эти параметры имеют нечеткие или приближенные значения. Для решения вышеобъявленной задачи может быть разработана матрица «Критериев оценки отрицательных факторов на состояние тепловых сетей». Исходя из многолетнего опыта эксплуатации тепловых сетей, специалистами-экспертами сформирован перечень факторов, влияющих на надежность и продолжительность безотказной работы тепловых сетей. На основе этого перечня эксперты могут определить степень риска возможного повреждения трубопровода.

Для решения задачи определения приоритетности вывода в капитальный ремонт участков трубопроводов производится аддитивный подсчет балов, позволяющий определить участок с наибольшим влиянием отрицательных факторов. На основе полученной суммы происходит ранжирование приоритетности выполнения капитальных ремонтов трубопроводных участков.

В связи с оперированием приближенными значениями факторов можно предположить, что для решения поставленной задачи могут быть применимы аппарат теории нечеткой логики и эвристические методы.

Нечеткая система Исследуем решение поставленной задачи с использованием аппарата нечеткой логики и эвристических методов на основе трех типов систем нечеткого вывода: синглтон, Мамдани, Такаи-Сугено [**1**].

Как известно построение нечеткой системы основано на двух этапах, таких как идентификация параметров и идентификация структуры нечеткой системы [2]. Инициализации консеквентов правил для нечеткой системы типа синглтон ведется методом ближайшего соседа. Для нечеткой системы типа Такаги- сугено разработанной и реализованной модификацией алгоритма многомерной линейной регрессии. Для нечеткой системы типа Мамдани реализованным методом на основе интегральной дефаззификации.

На этапе параметрической идентификации для настройки антецедентов правил нечетких систем типа синглтон, Такаги- Сугено, Мамдани используется алгоритм роящихся частиц.

Для настройки консеквентов правил нечеткой системы типа синглтон и Такаги- Сугено используется разработанный и реализованный модифицированный алгоритм метода наименьших квадратов. Для нечеткой системы типа Мамдани используется разработанный и реализованный модифицированный алгоритм градиентного спуска с применением интегральной дефаззификации.

Для настройки параметров нечетких систем типа синглтон, Такаги-Сугено разработан и реализован гибридный алгоритм, основанный на методе роящихся частиц и методе наименьших квадратов и для настройки параметров нечеткой системы типа Мамдани разработан и реализован гибридный алгоритм, основанный на методе роящихся частиц и алгоритме параметрической идентификации на основе модифицированного алгоритма градиентного спуска для настройки консеквентов правил нечеткой системы типа Мамдани с применением интегральной дефаззификации. Разработка и реализация вышеуказанных методов и алгоритмов для решения задач аппроксимации пространственно-временных данных, описывающих состояние элементов инженерной сети, на основе нечеткого моделирования позволит значительно снизить ошибку прогнозирования.

Эксперимент Исследования тестовой выборки проводились на основании статистических данных тепловых сетей томского филиала ОАО «ТГК-11». Решалась задача определения приоритетности проведения капитальных ремонтов участков магистральных трубопроводов тепловых сетей. В эксперименте участвовало от 9 до 5 входных параметров и 88 наблюдение. За входы системы принимался ряд факторов, которые влияют на надежность и продолжительность безотказной работы тепловых сетей. К таким факторам относится длинна трубопровода, диаметр, срок эксплуатации участка, год последней замены, внешняя и внутренняя коррозия, коэффициент удельной повреждаемости, коэффициент удельной повреждаемости за последние 2 года, потребление.

Эксперимент проводился методом перебора сочетания всех параметров, за исключением ряда из них. Число термов на которые были разбиты переменные от 2 до 7. Исследуемые методы участвующие в эксперименте: модифицированный метод наименьших квадратов, гибридный алгоритм, основанный на методе роящихся частиц и методе наименьших квадратов для нечеткой системы типа синглтон и Такаги-Сугено; модифицированный алгоритм градиентного спуска с применением интегральной дефаззификации, гибридный алгоритм, основанный на методе роящихся частиц и алгоритме параметрической идентификации на основе модифицированного алгоритма градиентного спуска для нечеткой системы типа Мамдани.

В таблице 1 представлены результаты работы исследуемых алгоритмов.

Таблица 1. Результаты работы исследуемых алгоритмов

Алгоритм	СКО до обучения	СКО после обучения
Метод наименьших квадратов нечеткая система типа синглтон	0,207849	0,078638
Метод наименьших квадратов нечеткая система типа Такаги-Сугено	0,048471	0,024987
Алгоритм градиентного спуска с применением интегральной дефаззификации, нечеткая система типа Мамдани	0,138975	0,071132
Гибридный алгоритм, нечеткая система синглтон	0,168306	0,046736
Гибридный алгоритм, нечеткая система Такаги-Сугено	0,437541	0,056338
Гибридный алгоритм, нечеткая система Мамдани	0,139784	0,063494

Заключение Для решения задачи определении приоритетности проведения капитальных ремонтов участков трубопроводов тепловых сетей были разработаны алгоритмы метода наименьших квадратов, гибридный алгоритм, основанный на методе роящихся частиц и методе наименьших квадратов для нечеткой системы типа синглтон и Такаги-Сугено; модифицированный алгоритм градиентного спуска с применением интегральной дефаззификации, гибридный алгоритм, основанный на методе роящихся частиц и алгоритме параметрической идентификации на основе модифицированного алгоритма градиентного спуска для нечеткой системы типа Мамдани.

Исследование алгоритмов идентификации нечеткой системы проводилось при решении задачи аппроксимации, суть исследования заключалась в оценке эффективности методов инициализации и обучения. Результаты исследований показали, что разработанные методы позволяет снизить ошибку системы по сравнению с начальной: метод наименьших квадратов для нечеткой системы типа синглтон на 62%; метод наименьших квадратов для нечеткой системы типа Такаги-Сугено на 49%; алгоритм градиентного спуска с применением интегральной дефаззификации для нечеткой системы типа Мамдани на 49%; гибридный алгоритм для нечеткой системы типа синглтон на 70 %; гибридный алгоритм для нечеткой системы типа Такаги-Сугено на 55%; гибридный алгоритм для нечеткой системы типа Мамдани на 85%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубева А.А. Интеллектуальный анализ пространственно-временных данных объектов инженерной инфраструктуры // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2012. – № 2 (26). – С. 216–219.
2. Ходашинский И.А. Идентификация нечетких систем: методы и алгоритмы // Проблемы управления. – 2009. – № 4. – С. 15–23.

GaAs МИС PIN-ДИОДНЫХ СВЧ КОММУТАТОРОВ 1×2 И 1×3 С ИНТЕГРИРОВАННЫМИ ЦЕПЯМИ УПРАВЛЕНИЯ

В.А. Гущин, И.В. Юнусов, А.Ю. Плотникова

Научный руководитель: главный конструктор НПК "Микроэлектроника", к.т.н., В.С. Арыков

ЗАО "НПФ "Микран", Россия, г.Томск, ул. Вершинина, 47, 634045

E-mail: vovan545182@gmail.com

MONOLITHIC GAAS PIN-DIODE SWITCHES 1×2 AND 1×3 WITH INTEGRATED BIAS NETWORK

V.A. Gushchin, I.V. Yunusov, A.Yu. Plotnikova

Scientific Supervisor: chief designer SPC "Microelectronics, Ph.D. V.S. Arykov

CJCS "RPC "Micran", Russia, Tomsk, Vershinina str., 47, 634045

E-mail: vovan545182@gmail.com

This article describes results of design and producing Gallium Arsenide monolithic pin diode switches 1×2 and 1×3 channels with integrated bias network, usable at frequencies (4÷27) GHz. By measured characteristics, this MMIC's have low insertion loss and high isolation.

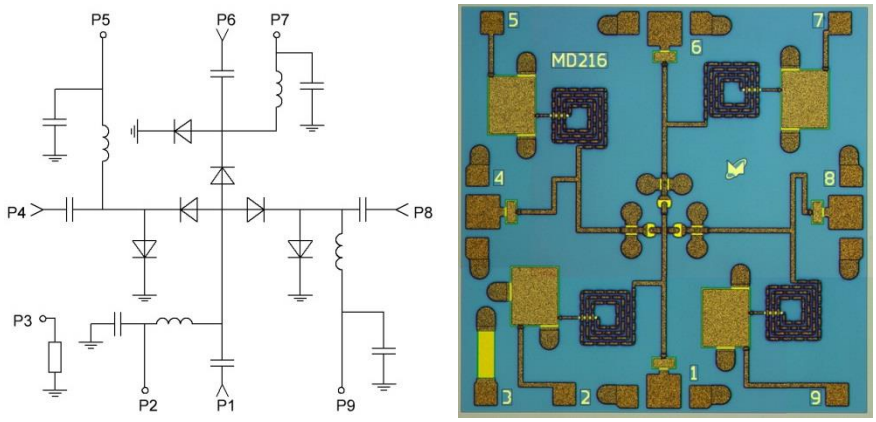
Использование современными российскими производителями измерительной техники СВЧ, зарубежных СВЧ монолитных интегральных схем (МИС) обусловлено нехваткой российских электронных компонентов. Поскольку многие российские компании имеют свое собственно производство измерительной аппаратуры СВЧ, для них является актуальной использование отечественных СВЧ МИС.

В измерительной технике широкого частотного диапазона для управления сигналом активно используют pin-диоды и МИС на их основе, так как они обладают следующими преимуществами: более простая технология изготовления и более высокое коммутационное качество по сравнению с ПТШ, а также большая максимальная мощность, которую может выдержать диод [1].

В настоящей работе приведены результаты разработки GaAs МИС коммутаторов 1×3 и 1×2 канала с интегрированными цепями управления по постоянному току (ЦУ) для применения в диапазоне частот (4÷27) ГГц. В качестве основы для проектирования МИС использована технология гетероструктурных AlGaAs/GaAs квазивертикальных pin диодов разработанная в ЗАО «НПФ «Микран» [2].

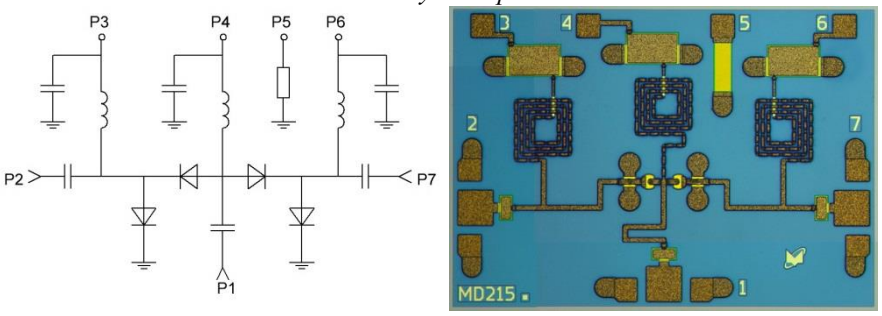
Эквивалентные низкочастотные (НЧ) схемы МИС коммутаторов представлены на рис. 1а. и рис. 2а. В данных схемах используется последовательно-параллельное включение pin диодов в каждом выходном канале. Цепи управления выполнены в виде фильтра низких частот (ФНЧ) - катушка индуктивности и два конденсатора [3]. Для коммутатора 1×3 порт P1 является входом, а порты P4, P6, P8 - выходами для СВЧ сигнала. Управление состоянием канала (открыто/закрыто) осуществляется подачей постоянного тока -10 мА на соответствующий ему порт: P5, P7, или P9, при этом на два других порта должен подаваться такой же ток но положительной полярности. Ток задается токозадающим резистором подключенным к порту P2. Аналогично производится управление коммутатором 1×2 .Для расчета характеристик и оптимизации топологий были созданы компьютерные модели МИС. PIN-диоды были взяты из созданной компонентной базы, остальные элементы топологии, такие как катушки индуктивности, микрополосковые линии передач (МПЛ) и тонкопленочные конденсаторы прошли предварительную верификацию. Микрофотографии МИС коммутаторов приведены на рис. 1б. и рис. 2б. соответственно.

Особенностью данных схем является использование катушек индуктивности выполненных в виде воздушных мостов, что позволило улучшить характеристики и расширить диапазон рабочих частот МИС. Другой особенностью МИС является возможность использования встроенного токозадающего резистора для смещения диодов, либо подключения внешнего. Также, контактные площадки были спроектированы с учетом монтажа схем - разварки проволочкой.



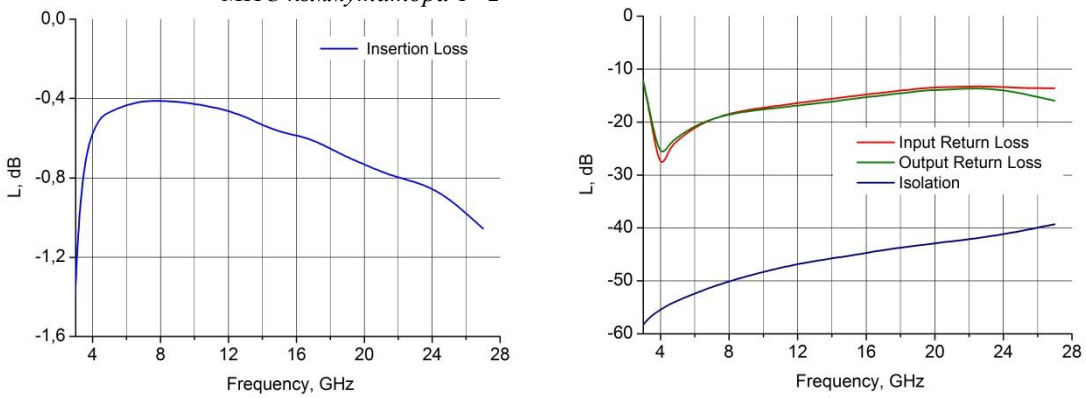
а *б*

Рис. 1. а) Эквивалентная НЧ схема коммутатора 1×3; б) Микрофотография МИС коммутатора 1×3



а *б*

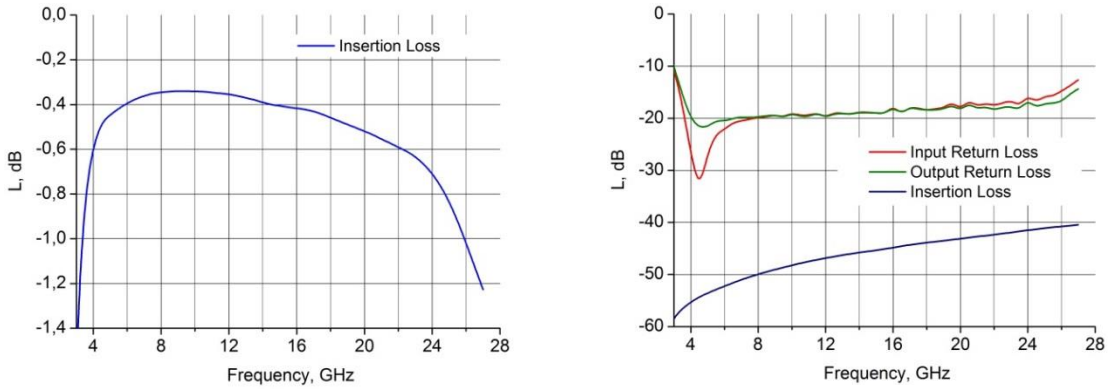
Рис. 2. а) Эквивалентная НЧ схема коммутатора 1×2; б) Микрофотография МИС коммутатора 1×2



а *б*

Рис. 3. АЧХ S-параметров МИС коммутатора 1×3

Параметры рассеяния (S-параметры) с учетом монтажа МИС коммутаторов 1×3 и 1×2 в диапазоне частот (4÷27) ГГц приведены на рис. 3. и рис. 4 соответственно. Из графиков видно, что коммутаторы обеспечивают малые вносимые потери открытых каналов и отличную изоляцию закрытых каналов. Возвратные потери по входу и выходу в открытых каналах коммутаторов имеют достаточно малое значение во всем рабочем диапазоне частот.



а *б*

Рис. 4. АЧХ S-параметров МИС коммутатора 1×2

Разработанные МИС коммутаторов 1×3 и 1×2 канала с ЦУ обладают хорошими характеристиками на СВЧ в диапазоне частот (4÷27) ГГц и не имеют аналогов на отечественном рынке, что позволит успешно внедрять данную МИС в отечественные приборы, и заменять зарубежные МИС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.И. Веселов, Е.Н. Егоров, Ю.Н. Алехин и др. Микроэлектронные устройства СВЧ: Учеб. пособие для радиотехнических специальностей вузов. - М.: Высш. шк., 1988. – 280 с.

2. Юнусов И.В., Ющенко А.М., Плотникова А.Ю., Арыков В.С., Баров А.А. Монолитные интегральные схемы GaAs pin диодных коммутаторов СВЧ. Всероссийская конференция «Микроэлектроника СВЧ», 4–7 июня 2012, Санкт-Петербург, С. 93–96.

Г.С. Хижа, И.Б. Вендик, Е.А. Серебрякова. СВЧ фазовращатели и переключатели: Особенности создания на p-i-n-диодах в интегральном исполнении. – М.: Радио и связь, – 1984. – 184 с.

ПОСТРОЕНИЕ АНСАМБЛЯ КЛАССИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДЕРЕВЬЕВ РЕШЕНИЙ

В.А. Дель

Научный руководитель: профессор, д.т.н. И.А. Ходашинский

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: Rush.vr@gmail.com

CREATING AN ENSEMBLE OF CLASSIFIERS BASED ON DECISION TREES

V.A. Del

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Hodashinsky

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: Rush.vr@gmail.com

This article is devoted to the process of constructing an ensemble of classifiers based on decision trees. This article describes the general idea of building a decision tree for solving classification problem. Furthermore, it explains how to increase classification accuracy using an ensemble of classifiers. The article presents results of comparing a single classifier with an ensemble of classifiers of the same type. In addition, it explains the local deterioration and techniques that can help to avoid them in future.

Интеллектуальный анализ данных (data mining) – это научный подход к обнаружению в данных ранее не известных, нетривиальных, практически полезных и интерпретируемых закономерностей, необходимых для принятия решений в различных областях человеческой деятельности.

Одним из методов интеллектуального анализа данных является использование деревьев решений. Данный метод имеет следующие преимущества: позволяет решать широкий круг задач, таких как классификация, регрессия, кластеризация; позволяет обрабатывать различные типы значений: номинальные, непрерывные, дискретные; позволяет использовать для обучения наборы данных с пропущенной информацией; результат, полученный с использованием данного метода, может быть легко интерпретирован [1].

Целью данной работы является разработка метода повышения точности классификации с использованием деревьев решений путем построения ансамбля классификаторов.

Для построение дерева решений был использован алгоритм C4.5 [2]. Его идея заключается в следующем. Пусть задано некоторое множество T, содержащее объекты, каждый из которых характеризуется m атрибутами, причем один из них указывает на принадлежность объекта к определенному классу. Обозначим метки классы через $C_1, C_2, \ldots, C_n$. Тогда возможны три ситуации:

Множество T содержит один или более примеров, относящихся к классу Ck. Тогда дерево решений для T – это лист, определяющий класс Ck.

Множество T не содержит ни одного примера, т.е. является пустым множеством. Тогда этот узел является листом, а класс, ассоциированный с листом, выбирается из другого множества, отличного от T, например из множества, ассоциированного с родителем.

Множество T содержит примеры, относящиеся к разным классам. В этом случае следует разбить множество T на некоторые подмножества по определенному критерию. Для этого выбирается один из признаков, имеющий два и более отличных друг от друга значений O1, O2, …, On. Множество T разбивается на подмножества T1, T2, …, Tn таким образом, что каждое подмножество Ti содержит все примеры, имеющие значение Oi выбранного признака. Эта процедура рекурсивно вызывается из каждого подмножества до тех пор, пока конечное множество не будет состоять из объектов, принадлежащих одному и тому же классу.

Разбиение производится таким образом, чтобы в узле было как можно больше объектов одного класса, и как можно меньше объектов других классов.

Одним из методов повышения точности классификации является использование комбинаций классификаторов. Основная идея заключается в том, что вместо использования одного обученного и хорошо настроенного классификатора используется множество классификаторов, которые обучаются независимо друг от друга и так же независимо предоставляют свое решение относительно выходной переменной классифицируемого примера. После этого их решения объединяются и на их основе формируется единственный ответ. Таким образом данная система может быть рассмотрена как один классификатор.

В данной работе был построен ансамбль из десяти классификаторов C4.5. Для комбинирования ответов классификаторов был применен метод взвешенного голосования. Тестирование производилось на наборах данных Wine, Iris, Glass, Vehicle. Результаты тестирования представлены в таблице 1. Числа 5 и 10 означают перекрестную проверку: набор данных разбивается на 5 или 10 частей, затем одна часть

используется в качестве проверочной выборки, а остальные – в качестве обучающей выборки. Такая процедура повторяется до тех пор, пока не будет покрыт весь набор данных.

Таблица 1. Результаты эксперимента

Набор данных	C4.5		Ансамбль	
	Корректность	С.К.О.	Корректность	С.К.О.
Wine 5	0.85	0.05	0.88	0.03
Wine 10	0.95	0.06	0.94	0.06
Iris 5	0.95	0.02	0.94	0.03
Iris 10	0.96	0.05	0.95	0.05
Glass 5	0.61	0.06	0.68	0.02
Glass 10	0.67	0.12	0.71	0.13
Vehicle 5	0.67	0.03	0.70	0.02
Vehicle 10	0.75	0.05	0.75	0.03

Как видно из рисунка, в целом ансамбль дает лучший результат по сравнению с одиночным классификатором. Локальные ухудшения могут быть связаны с тем, что количество классификаторов в ансамбле недостаточно велико для проведения объективного голосования. Возможны ситуации, когда несколько классификаторов с низким коэффициентом уверенности имели более значительное влияние, нежели классификатор с высоким коэффициентом уверенности

Таблица 2. Уменьшение точности классификации

Вес классификатора	Класс A	Класс B	Класс C
0.43	0	1	0
0.95	1	0	0
0.47	0	1	0
0.45	0	1	0

В данном случае ансамбль примет решение, что объект принадлежит классу B, хотя на самом деле он принадлежит классу A. Данный результат можно улучшить, применив другие методы агрегации, например, нечеткий интеграл Шакэ или Суджено [3], а также задействовав другие алгоритмы построения деревьев решений (ID3, CART).

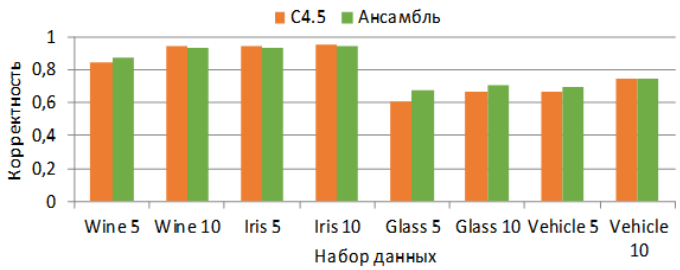


Рис.1. Сравнение одиночного классификатора с ансамблем

Результатом исследования является доказанная целесообразность использования ансамблей классификаторов, т.к. даже с использованием простого оператора агрегации (взвешенное голосование) результат получается не хуже, чем у одиночного классификатора. Кроме того, имеются большие возможности для дальнейшего повышения точности, например, использование различных алгоритмов классификации в одном ансамбле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rocak L., Maimon O. Data Mining with decision trees. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2009 – 244 p.
2. Quinlan J. R. C4.5: programs for machine learning. – Morgan Kaufmann Publishers Inc, 1993 – 302 p.
Stevka D. Using fuzzy integral as an aggregation operator in dynamic classifier systems – Praha, 2013 – P. 12-14.

УЧЁТ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ ИНДЕКСА ПРЕЛОМЛЕНИЯ ТРОПОСФЕРЫ ПРИ РАСЧЁТЕ КОГЕРЕНТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СЛУЧАЙНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ф.Н. Захаров
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ю.П. Акулиничев
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: Fzakharov89@gmail.com

ACCOUNTING REFRACTION INDEX SPATIAL CORRELATION FOR CALCULATION OF COHERENT COMPONENT OF STOCHASTIC ELECTROMAGNETIC FIELD

F.N. Zakharov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Akulinichev
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: Fzakharov89@gmail.com

The goal of the paper is improving the accuracy of calculation of the coherent component of the stochastic electromagnetic field by the numerical solution of the wave parabolic equation. Using the method of geometrical optics we remove the limitation on the delta-correlated inhomogeneities (Markov approximation). There are tested three models of medium inhomogeneities: Booker-Gordon, Gaussian and Kolmogorov-Obukhov. Estimates of mean field obtained for each of models were compared with the results obtained in the Markov approximation.

В задачах, связанных с проектированием систем связи, систем радиолокации и радионавигации, возникает необходимость заранее спрогнозировать зоны радиовидимости. В настоящее время для моделирования распространения радиоволн (РРВ) в реальных средах широкое распространение получил метод численного решения волнового параболического уравнения (ПУ) [1]. Этот метод учитывает основные эффекты, возникающие при РРВ: потери при распространении, рефракцию, замирания сигналов, затенения (или экранирование), многолучевое распространение и т.д..

Для численного решения ПУ расчётную область покрывают прямоугольной сеткой с размерами ячеек, соответствующих величине шага квантования непрерывных функций напряженности электромагнитного поля (ЭМП) и диэлектрической проницаемости среды РРВ. После чего, с помощью одного и того же алгоритма вычисляют значения комплексной напряжённости поля в каждом узле расчётной сетки [1].

Для того чтобы учесть неоднородности среды, нужно на каждом шаге решения ПУ задать значения коэффициента преломления, который является функцией от высоты. Реальная среда РРВ не постоянна во времени и изменяется случайным образом достаточно быстро, что приводит к случайным изменениям характеристик ЭМП. Поэтому в точке приёма сигнала важнее знать значение среднего уровня сигнала и статистические параметры его случайной составляющей (дисперсию, пространственный интервал корреляции, направление распространение). В связи с этим возникает совершенно новая проблема – разработка численного метода совместного расчёта значений когерентной (детерминированной) составляющей ЭМП и статистических характеристик его случайной (флуктуирующей) составляющей.

В литературе получены уравнения параболического типа для среднего поля и функции когерентности,

но данные уравнения получены для ряда простых типичных моделей и аналитически решаются при достаточно сильных ограничениях на параметры неоднородной среды. Например, В.И. Татарским [2] было предложено параболическое уравнение для среднего ЭМ поля в предположении, что неоднородности среды дельта-коррелированы вдоль направления распространения волны, а неоднородности среды предполагаются нормально распределёнными. В работе Л.А. Чернова [3] ограничение на дельта-коррелированнось было снято, но система уравнений приняла приближённый характер. В работе В.Н. Алексеева и В.М. Фролова [4] было произведено распространение результатов двух предыдущих работ на случай произвольного соотношения между длиной волны и размером неоднородностей, но были установлены некоторые другие существенные ограничения. В частности, требование малости рассеяния не только на длине неоднородности, но и на длине волны. Кроме того, полученные Алексеевым уравнения справедливы только в трёхмерном пространстве, а перенос полученных результатов на одномерный случай незаконен. А. Исимару [5] и В.И. Кляцкин [6] в своих книгах повторяют выводы Татарского, предполагая, что интервал корреляции флуктуаций индекса преломления вдоль трассы РРВ намного меньше длины трассы (марковское приближение). При численном решении ПУ сеточным методом, когда вся трасса разбивается на короткие участки, такое предположение не справедливо. Таким образом, оставаясь в рамках параболического приближения для среднего поля, необходимо определить дополнительный множитель ослабления, учитывающий продольную корреляцию неоднородностей среды.

Для решения поставленной задачи был использован метод геометрической оптики [7], с помощью которого получено выражение для когерентной составляющей случайного ЭМП на расстоянии $x + \Delta x$ от источника радиоизлучения (ИРИ):

$$\bar{u}(x+\Delta x) = \bar{u}(x)\cdot \exp\left[\frac{1}{2} ik\tilde{\varepsilon}_p \Delta x\right] \exp\left[-\frac{k^2}{8}\int_x^{x+\Delta x}\int_x^{x+\Delta x} R_\varepsilon(\xi_1,\xi_2)d\xi_1 d\xi_2\right] \exp\left[-\frac{k^2}{4}\int_0^x\int_x^{x+\Delta x} R_\varepsilon(\xi_1,\xi_2)d\xi_1 d\xi_2\right], \quad (1)$$

где Δx – величина шага расчётной сетки вдоль трассы РРВ, $\bar{u}(x)$ – среднее поля на расстоянии x от ИРИ, $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, $\tilde{\varepsilon}_p$ – регулярная компонента вариаций диэлектрической проницаемости среды РРВ, $R_\varepsilon(\xi_1,\xi_2)$ – корреляционная функция флуктуаций неоднородностей среды. Если флуктуации неоднородностей предположить дельта-коррелированными, то получится формула, аналогичная формуле В.И. Татарского [7]. Из (1) видно, что уровень регулярного радиосигнала, распространяющегося в случайно неоднородной среде, зависит от корреляционной функции флуктуаций неоднородностей этой среды. Последние два экспоненциальных множителя в (1) играют роль дополнительных множителей ослабления, которые связывают уровень среднего ЭМП со статистическими характеристиками среды вдоль трассы РРВ.

Рассмотрим три основных модели флуктуаций коэффициента преломления [5]: модель Букера – Гордона, гауссовскую модель, модель Колмогорова – Обухова. Для каждой из этих моделей были вычислены значения коэффициентов ослабления и построены дистанционные зависимости множителя ослабления когерентной компоненты случайного ЭМП, приведенные на рис. 1 и 2. Вычисления проводились при следующих исходных данных: частота 3 ГГц, шаг сетки по дальности 10 м, СКО коэффициента преломления 10–5, интервал корреляции неоднородностей вдоль трассы 100 м (для гауссовской модели и модели Букера-Гордона), внешний масштаб турбулентности 1 км (для модели Колмогорова – Обухова).

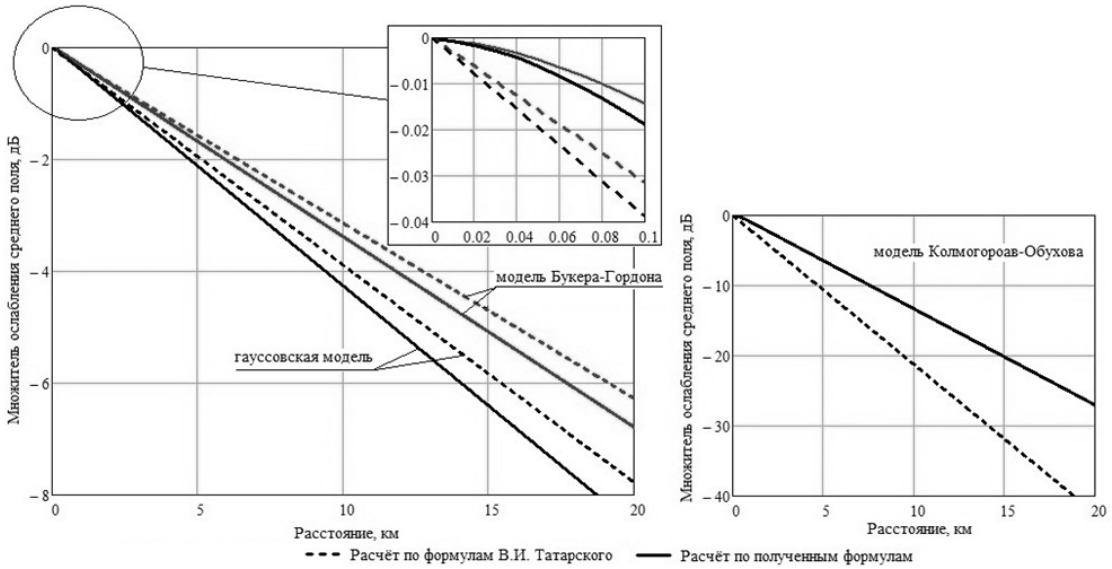


Рис. 1. Множитель ослабления среднего поля для трех моделей флуктуаций коэффициента преломления

Из приведённых графиков видно, что на малом удалении от ИРИ расчёт по полученным формулам даёт меньшее ослабление, чем в марковском приближении вследствие того, что длина трассы меньше интервала корреляции тропосферных неоднородностей. А при достаточно большом удалении от ИРИ наблюдается более сильное ослабление за счёт учёта корреляции неоднородностей вдоль трассы РРВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levy M. Parabolic equation methods for electromagnetic wave propagation. – London: The IEE, 2000 – 336 p.

2. Татарский В.И. Распространение волн в турбулентной атмосфере. – М.: Наука, 1967. – 548 с.

3. Чернов Л.А. Уравнения для статистических моментов поля в случайно-неоднородной среде // Акустический журнал. – 1969. – Т. 15, в. 4. – С. 594–603.

4. Алексеев В.Н., Фролов В.М. Уравнения для статистических момен-тов волнового поля в случайно-неоднородной среде // Акустический журнал. – 1972. – Т. 18, в. 4. – С. 506–512.

5. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах: В 2 т. – М.: Мир. – 1981. – Т. 2. – 320 с.

6. Кляцкин В.И. Стохастические уравнения и волны в случайно-неоднородных средах. – М.: Наука, 1980. – 337 с.

7. Рытов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И. Введение в статистическую радиофизику. Часть 2. Случайные поля. – М.: Наука, 1978. – 464 с.

КОМБИНИРОВАННЫЙ РЕЖИМ УПРАВЛЕНИЯ МОСТОВЫМ ИНВЕРТОРОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОДНОПОЛЯРНОЙ И ДВУХПОЛЯРНОЙ РЕВЕРСИВНОЙ МОДУЛЯЦИИ

В.В. Иванов

Научный руководитель: доцент, д.т.н. С.Г. Михальченко

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: msg@ie.tusur.ru

THE COMBINED CONTROL MODE BY THE BRIDGE INVERTER WITH APPLICATION OF UNIPOLAR AND TWOPOLAR REVERSIVE MODULATION

V.V. Ivanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.G. Mikhalchenko

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: msg@ie.tusur.ru

The combined (mixed) control mode is that control of power switches of the inverter is exercised serially two types of pulse-width modulation. When current and voltage of loading coincide on a sign, unipolar reversive modulation if they have different signs joins, twopolar reversive modulation is applied.

На сегодняшний день к системам гарантированного электропитания предъявляются все более жесткие требования по таким параметрам как КПД, электромагнитная совместимость, надежность и т.д. Немаловажным параметром является также и форма выходного сигнала, обеспечиваемого в нагрузке. Так при изменении типа нагрузки должна меняться реакция и режим управления преобразователя. А показателем формы сигнала считается *коэффициент нелинейных искажений* (КНИ). В случае появления дополнительных гармоник выходной сигнал отличается от требуемого сигнала и получается искаженным. Проблема заключается в том, что высшие гармоники напряжения могут оказывать отрицательное влияние на работу систем электроснабжения. Искаженный сигнал вызывает дополнительные активные потери в трансформаторах, электрических машинах и сетях. Это может так же приводить к повышенной аварийности в кабельных сетях.

На сегодняшний день существует несколько способов управления инвертором напряжения. Применяемые способы управления зависят так же от типа нагрузки. Так для управления активной нагрузкой обычно используют режимы *однополярной реверсивной модуляции* (ОРМ) и *однополярной нереверсивной модуляции* (ОНМ), а для управления активно-индуктивной нагрузки используют режимы *двухполярной реверсивной модуляции* (ДРМ).

Режим ОРМ является более выгодным с точки зрения КНИ режимом, но он не может быть использован в чистом виде на активно-индуктивную нагрузку из-за того, что при такой модуляции нет сброса энергии, накопленной в индуктивных элементах нагрузки. Тогда на участках, где ток и напряжение имеют противоположные знаки, мы получаем всплеск напряжения и большое значение КНИ. Поэтому для такой нагрузки обычно используется режим ДРМ. Но недостаток режима ДРМ в том, что для него коэффициент нелинейных искажений в 2 раза больше чем при режиме ОРМ.

В связи с вышесказанным, возникла идея повысить качество выходного синусоидального сигнала, формируемого однофазным мостовым инвертором на активно-индуктивной нагрузке за счет уменьшения

КНИ. А уменьшение искажений осуществить за счет смешанного режима управления ключами инвертора. Смешанный режим заключается в том, что мы совмещаем режимы однополярной (ОРМ) и двухполярной (ДРМ) реверсивной импульсной модуляции. В моменты времени, когда ток и напряжение совпадают по знаку, мы будем применять режим ОРМ. В моменты, когда ток и напряжение будут иметь разный знак, мы будем применять режим ДРМ. Переключение между режимами осуществляется с небольшой коммутационной паузой для уменьшения влияния переходных процессов.

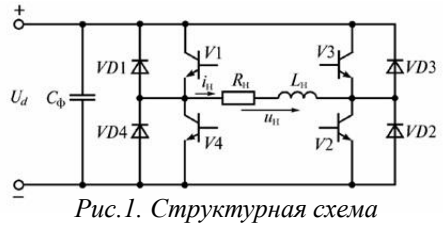


Рис.1. Структурная схема мостовогоинвертора напряжения

Исследуемая схема классического однофазного инвертора напряжения приведена на рис. 1. В качестве ключевых элементов выбраны силовые транзисторы V1-V4. Возвратные диоды VD1-VD4 необходимы для рекуперации энергии, накопленной в индуктивности Lн во входную емкость Сф. Здесь Ud – источник э.д.с., а Rн – сопротивление нагрузки.

Математическое модель данного преобразователя и его системы управления представляет собой систему дифференциальных уравнений с разрывными функциями в правой части и уравнениями системы управления, построенными в базисе коммутационно-разрывных функций.

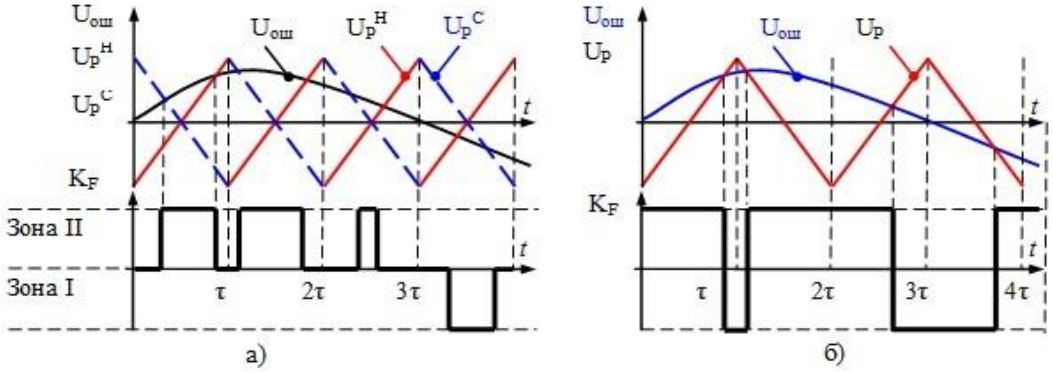


Рис. 2. Виды импульсной модуляции: а) однополярная реверсивная; б) двухполярная реверсивная

На рис. 2 проиллюстрированы принципы формирования импульсной последовательности KF для однополярной реверсивной модуляции (рис. 2,а) и двухполярной реверсивной модуляции (рис. 2,б). Коммутационная функция K_F изменяет свой знак в тот момент времени, когда сигнал ошибки $U_{ош}$, полученной по обратной связи, сравнивается с величиной развертывающего напряжения U_P (для ОРМ – соответствующего нарастающего U_P^H и спадающего U_P^C развертывающего напряжения).

Таблица 1. Формирование коммутационной функции для ОРМ и ДРМ

ОРМ	ДРМ
$\begin{cases} K_F^H(U_H,t)=\operatorname{sign}\left(U_{ош}(U_H)-U_P^H(t)\right); \\ K_F^C(U_H,t)=\operatorname{sign}\left(U_{ош}(U_H)-U_P^C(t)\right); \end{cases}$ $K_F=\frac{1}{2}\cdot\left(K_F^H+K_F^C\right).$	$K_F(U_H,t)=\operatorname{sign}\left(U_{ош}(U_H)-U_P(t)\right),$ $U_{ош}(U_H)=\alpha\left(U_У-\beta\cdot U_H\right).$
$U_P^H(t)=U_O\cdot\left(-\frac{1}{2}+\frac{t}{\tau}-E_1\left(\frac{t}{\tau}\right)\right);$ $U_P^C(t)=-U_O\cdot\left(-\frac{1}{2}+\frac{t}{\tau}-E_1\left(\frac{t}{\tau}\right)\right).$	$U_P(t)=(-1)^k\cdot U_o\cdot\left(1-2\cdot\left(\frac{t}{\tau}-E_1\left(\frac{t}{\tau}\right)\right)\right)$

На рис.2 и в Таблице 1 приняты следующие обозначения: U_H – напряжение на нагрузке, β – коэффициент передачи датчика обратной связи, α – коэффициент усиления пропорционального регулятора системы управления, U_O – опорное напряжение; τ – период квантования ШИМ; E_1 – целая функция Антье, *k* – номер тактового интервала ШИМ. При проведение вычислительных экспериментов были выбраны следующие параметры модели: напряжение питания U_d = 390 В; Rн = 23 Ом; Lн = 73,2 мГн; входная емкость Сф = 3000 мкФ, силовые транзисторы V1-V4: IPW60R045CP, возвратные диоды VD1-VD4: MUR460. Рассчитаны КНИ, для всех трех вариантов:

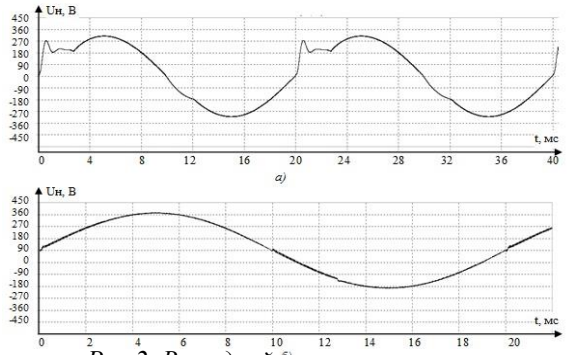


Рис.2 Выходной сигнал инвертора: а) ОРМ; б) комбинированный режим (ОРМ+ДРМ)

- для ОРМ: КНИ = 3.155502%, КПД = 92%;
- для ДРМ: КНИ = 2.391503%, КПД = 91,36%;
- для комбинированного режима (ОРМ + ДРМ): КНИ = 1.237334%, КПД: 91,36%.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при использовании комбинированного режима управления удается примерно в два раза уменьшить значение КНИ при этом КПД преобразователя остается на уровне, аналогичном ДРМ.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНОК СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ В ЗАДАЧАХ РАДИОЛОКАЦИИ

Д.А. Коротков
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Е.П. Ворошилин
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: korotkovdmit@gmail.com

POWER SPECTRAL DENSITY METHODS INVESTIGATION IN THE RADAR TASKS

D.A. Korotkov
Scientific Supervisor: assistant professor, Dr. E.P. Voroshilin
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: korotkovdmit@gmail.com

In this paper we investigate different power spectral density (PSD) methods from classical Fast Fourier transform to modern autoregressive parametric methods, like Burg and covariance methods. The methods are applied to PSD estimation of small duration reflected signal, which is common in radar tasks.

Оценивание спектральной плотности мощности (СПМ) или просто спектра дискретизованных детерминированных и случайных процессов обычно выполняется с помощью процедур, использующих

быстрое преобразование Фурье (БПФ). Такой подход к спектральному анализу эффективен в вычислительном отношении и обеспечивает получение приемлемых результатов для большого класса сигнальных процессов. Однако, несмотря на указанные достоинства, подходу, основанному на вычислении БПФ, присущ ряд принципиальных ограничений. Наиболее важное из них - это ограничение частотного разрешения, т.е. способности различать спектральные линии двух и более сигналов. Второе ограничение обусловлено неявной весовой обработкой данных при вычислении БПФ. Два указанных ограничения подходов на основе БПФ особенно сильно проявляются при анализе коротких записей данных, с которыми чаще всего и приходится иметь дело на практике. Многие измеряемые процессы обладают малой длительностью или же медленно изменяющимися во времени спектрами, которые можно считать постоянными только на коротких участках записей данных. Например, для изучения характеристик внутриимпульсной модуляции в радиолокаторах в пределах очень короткого радиолокационного импульса можно осуществить лишь несколько временных отсчетов [1].

В течение трех последних десятилетий предложено большое число самых различных процедур спектрального оценивания, которые разработаны для того, чтобы, так или иначе, ослабить ограничения, присущие подходу на основе БПФ. Среди этих методов можно выделить две основные группы:

Параметрические методы, использующие моделирующий подход к спектральному оцениванию, такие как модели авторегрессии и авторегрессии-скользящего среднего. Наибольшую популярность среди этих методов получили методы Юла-Уокера, Берга, и ковариационный [2,3].

Так называемый моделирующий подход к спектральному оцениванию становится трехэтапной процедурой. Первый этап состоит в выборе модели исследуемого временного ряда. Модель временного ряда, которая пригодна для аппроксимации многих встречающихся на практике случайных процессов с дискретным временем, описывается выходом фильтра, выражаемым следующим линейным разностным уравнением с комплексными коэффициентами (1):

$$x[\mathrm{n}] = -\sum_{k=1}^{p} a[\mathrm{k}]x[\mathrm{n}-\mathrm{k}] + \sum_{k=0}^{q} b[\mathrm{k}]u[\mathrm{n}-\mathrm{k}] = \\ = \sum_{k=0}^{\infty} h[\mathrm{k}]u[\mathrm{n}-\mathrm{k}], \quad (1)$$

где $x[\mathrm{n}]$ - последовательность на выходе физически реализуемого (каузального) фильтра, $u[\mathrm{n}]$ - входная возбуждающая последовательность (белый шум с нулевым средним и дисперсией ρ_w), $h[\mathrm{k}]$ - импульсная характеристика фильтра ($h[\mathrm{k}] = 0$, при $\mathrm{k} < 0$, $\mathrm{h}[0] = 1$), $a[\mathrm{k}]$ - коэффициенты авторегресии, $b[\mathrm{k}]$ - коэффициенты скользящего среднего ($b[0] = 1$).

Второй этап состоит в оценивании параметров принятой модели либо с использованием имеющихся отсчетов данных, либо значений автокорреляционной функции (известной или оцениваемой по имеющимся данным). Системная функция, связывающая вход и выход этого фильтра, имеет рациональную форму (отношение полиномов) (2):

$$H(z) = \frac{B(z)}{A(z)}, \quad (2)$$

где $$A(z) = 1 + \sum_{k=1}^{p} a[\mathrm{k}]\mathrm{z}^{-k},$$

$$B(z) = 1 + \sum_{k=1}^{q} b[\mathrm{k}]\mathrm{z}^{-k},$$

$$H(z) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} h[\mathrm{k}]\mathrm{z}^{-k},$$

Наконец, третий этап состоит в получении спектральной оценки путем подстановки оценок параметров модели в расчетное выражение для СПМ, соответствующее этой модели. Спектральная плотность мощности АРСС-процесса имеет вид (3):

$$\mathrm{P}_{APCC}(a) = T\rho_w \left| B(f) / A(f) \right|^2, \quad (3)$$

где

$$A(f) = 1 + \sum_{k=1}^{p} a[\mathrm{k}]\exp(-\mathrm{j}2\pi\,\mathrm{k}\mathrm{T}\mathrm{f}),$$

$$B(f) = 1 + \sum_{k=1}^{q} b[\mathrm{k}]\exp(-\mathrm{j}2\pi\,\mathrm{k}\mathrm{T}\mathrm{f}),$$

$-\frac{1}{2T} \le f \le \frac{1}{2T}$, T - период взятия отсчетов.

Ценность такого подхода в том, что при хорошем соответствии выбранной модели наблюдаемым данным получаются более точные оценки СПМ при более высоком разрешении, чем при традиционном подходе на основе БПФ, поскольку отпадает необходимость в функциях окна и устраняются связанные с ними искажения. Платой за улучшение оценок СПМ оказывается возрастание вычислительной сложности алгоритмов получения оценок, которая стала успешно преодолеваться только на современном уровне развития вычислительной техники.

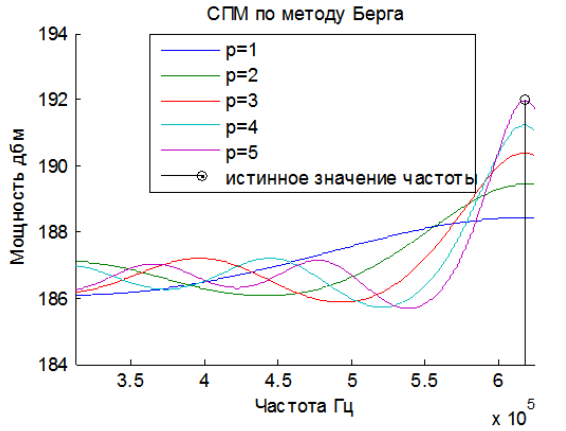


Рис. 1. Оценка СПМ синусоидального сигнала методом Берга.

На рисунке 1 представлены результаты СПМ по методу Бергу синусоидального сигнала длительностью 100 мс с частотой 618 кГц при авторегресии порядков 1–5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривошеев В.И. Современные методы цифровой обработки сигналов (цифровой спектральный анализ). Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Современные системы мобильной цифровой связи, проблемы помехозащищенности и защиты информации». Нижний Новгород, 2006, – 117 с.

2. Марпл-мл. С.Л. Цифровой спектральный анализ и его приложения. – М.: Мир, 1990.

3. Stoica, P., and R.L. Moses, Introduction to Spectral Analysis, Prentice-Hall, 1997.

ПОСТРОЕНИЕ ДВУХМЕРНОЙ КАРТЫ ОКРУЖАЮЩЕГО ПРОСТРАНСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОДОМЕТРИИ, СТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОДСВЕТКИ И ТЕХНИЧЕСКОГО ЗРЕНИЯ

А.Е. Косова

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент каф. ТОИ фИнф ТГУ А.И. Попков
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: kosova_ae@mail.ru

BUILDING TWO-DIMENSIONAL MAP OF THE SURROUNDING AREA USING ODOMETRY WITH STRUCTURED LIGHT AND COMPUTER VISION

A.E. Kosova
Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor of TOI fInf TSU A.I. Popkov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: kosova_ae@mail.ru

In this work performed design, implementation, testing and debugging a program to get a two-dimensional map of the surrounding area using odometry with structured light and computer vision.

Задача автономной навигации в окружающем пространстве Решение задачи управления в системе автономной навигации мобильной робототехнической системы имеет важное практическое значение. Робототехнические системы применяются при чрезвычайных ситуациях для анализа экологической обстановки в зонах химико-биологического или радиационного загрязнения, при разборе завалов после землетрясений, для формирования рельефа местности после селевых сходов и оползней в зонах бедствия и т.д. Для автономного движения робототехническая система должна обладать системой навигации, на основании результатов измерений которой предотвращаются столкновения робота с препятствиями. Сегодня существуют различные автономные системы навигации, применяемые в робототехнических системах, решающих задачи специального назначения и бытовые хозяйственные задачи (например, роботы-пылесосы). Чаще принципы движения таких систем основаны на хаотичном перемещении устройства по обслуживаемой территории. Большинство таких устройств не оснащено измерительными датчиками и интеллектуальной системой обработки, парирующими столкновение робота с препятствиями. [1]

Цель и постановка задачи Целью работы является создание такой программной системы, которая позволяет получать двухмерную карту окружающего пространства для устройства, на котором она установлена, с учётом перемещения его в пространстве, в реальном времени. В дальнейшем такая программа будет использоваться системой управления для автономной ориентации (навигации) мобильных роботов в пространстве, которые, в свою очередь, могут быть применены для решения задач в различных сферах человеческой деятельности.

Необходимо для заданного расположения камеры и устройства структурированной подсветки, а также при использовании средства оценки перемещений в пространстве - одометрии [2], выполнить проектирование и реализацию программы таким образом, чтобы на выходе после обработки каждого кадра и данных о положении была построена двухмерная карта окружающего пространства.

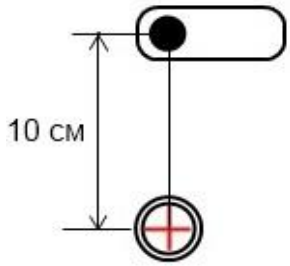


Рис. 1. Взаимное расположение камеры и лазерной указки - вид спереди

Проектирование, реализация, тестирование и отладка программы Имеется (была ранее выбрана) камера Logitech C310 [3]. С учётом угла обзора, размера матрицы и других характеристик данной камеры, а также взаимного расположения её с устройством структурированной подсветки – а именно – на расстоянии 10 см по одной вертикальной оси (камера вверху, устройство подсветки внизу), и с расположением их осей в одном направлении в одной плоскости (рис.1). В данной работе в качестве устройства подсветки предполагается лазерная указка. Лазер позволяет подсвечивать достаточно удалённые объекты, даёт яркий (хорошо идентифицируемый) рисунок и не дорог, по сравнению, к примеру, с проекторной подсветкой. Рисунок, который проецируется лазерной указкой – крест, с перпендикулярными линиями – вертикальной (перпендикулярной полу) и горизонтальной (параллельной полу). Но используется только горизонтальная, исходя из взаимного расположения камеры и лазерной указки в пространстве.

Для вычисления двухмерной карты на вход программы поступают кадры с видеокамеры, на которых присутствуют (или нет - при определённом положении) подсвеченные объекты, а также данные, которые показывают изменение положения по двум координатам (x и y, координата высоты не используется) и углу, на который в данный момент отклонены камера с лазером относительно начального положения. Реализация программы выполняется на языке программирования C++. Структура программы приведена на рис. 2.

Далее происходит обработка видеокадров и поиск областей подсветки, как описано в работе [4] с использованием библиотеки компьютерного зрения OpenCV [5].

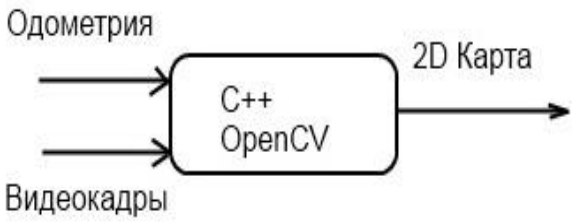


Рис. 2. Входные параметры модели программы, выдающей на выходе двухмерную карту

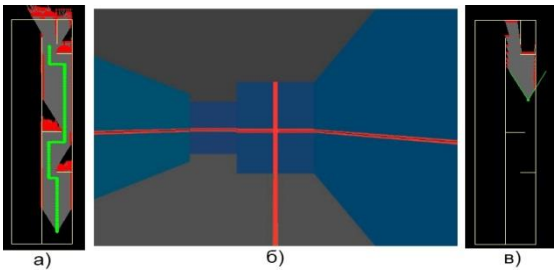


Рис. 3. а) Карта с наложением видимых в каждый момент времени препятствий и траектории движения, б) Кадр из лабиринта, в) Карта с видимыми препятствиями из кадра, показанного в б)

Тестирование и отладка программы выполняется в виртуальном пространстве - трёхмерном лабиринте, построенном с помощью редактора трёхмерной графики Blender [6]. На рис. 3 приведены примеры построения карты. Светлым – обозначены реальные расположения стен лабиринта в масштабе 1 pixel = 10 см квадратных, красным – полученные после обработки данных препятствия, зелёная точка – движущийся объект. На рисунке видно, что присутствует погрешность построения. В будущих исследованиях планируется изучать природу погрешности с целью корректировки построения карты.

Заключение В данной работе выполнено проектирование, реализация, тестирование и отладка программного модуля, позволяющего строить двухмерную карту на пути следования объекта. Показаны

графические результаты работы программы. В дальнейшем планируется модификация рисунка (формы) структурированной подсветки, изменение взаимного расположения камеры, а также добавление ещё одной – для использования возможностей стереозрения, и устройства структурированной подсветки, создание алгоритмов обработки кадров с подсвечиваемыми объектами и дальнейшая работа с применением найденного света лазерной указки для вывода и использования более разнообразной информации о подсвечиваемых объектах, как, например, вычисления их формы уже в построенной трёхмерной карте с использованием датчиков измерения перемещений в трёхмерном пространстве (гироскоп, акселерометр, компас), применение на реальных робототехнических платформах, вычисление погрешностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.О. Костишин, И.О. Жаринов, В.Д. Суслов. Автономная навигация мобильного робота на основе ультразвукового датчика измерения расстояний // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2013. - № 2 (84). – С. 162–163.
2. Википедия. Одометрия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Одометрия. – 2.02.14.
3. Веб-сайт «Logitech» [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.logitech.com/ru-ru/product/hd-webcam-c310. – 9.09.13.
4. А.Е. Косова, Р.А. Барышников, Д.С. Медведев, А.И. Попков. Реализация системы управления движением колёсной платформы с использованием машинного зрения // Материалы IX международной научно-практической конференции «Электронные средства и системы управления» (заочная) 30-31 октября 2013 г. – Томск : В-Спектр, 2013: В 2 частях. – Ч. 1. – 194с. – С. 177–182.
5. Gary Bradski, Adrian Kaehler. Learning OpenCV, ISBN: 978-0-596-51613-0, 2008. – 556 с.
6. Википедия. Blender [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Blender. – 10.04.13.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В.А. Котов, Е.И. Громаков, В.Е. Беляева
Научный руководитель: к.т.н., доцент Е.И. Громаков
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vladimirkotov91@mail.ru

LE CHOIX DE LA QUANTITÉ D'AUTOMATION DE PROCEDE TECHNOLOGIQUE

V.A. Kotov, E.I. Gromakov, V.E. Belyaeva
Scientific Supervisor: Associate prof., Ph.D. E.I. Gromakov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vladimirkotov91@mail.ru

Represent the different methodology for determining the scope of the project of automation of technological processes of oil and gas industry. Identifies the main recommendations for determining the required volume automation, to be followed in solving problems of development of automated systemsю

En établissant le projet de système de gestion automatisé de procès du pétrole de la branche et du gaz il est apparu souvent de l'incertitude quand il s'agit du choix de la quantité nécessaire des appareils de contrôle et de automatique. C'est conditionné par ce que employer la formule generale universelle de calcul, quantité de automation de procédé technologique ou tout objet de commande, qui indique, en plus, quels appareils de contrôle et de automatique doivent être choisis, il est impossible, puisque chaque processus analysé de l'industrie du pétrole et du gaz est strictement individuel selon le caractère du processus et les exigences de sécurité.

Toutes les variables informatiques, qui caractérisent complètement le fonctionnement du système sont divisés en variables en projets (établies) et des variables qui fournissent des besoins supplémentaires des clients. (supposés, de haute qualité).

Le but de cet article est de développer une méthodologie de choix (définition) de volume du projet d'automatisation des processus d' industrie du pétrole et du gaz.

On peut indiquer des recommandations de base pour la détermination de l'automatisation de volume nécessaire à suivre dans le traitement des problèmes de établissement de système automatique.

Principe de décomposition - une formalisation mathématique de la méthode de décomposition fonctionnelle et le calcul ultérieur des degrés de liberté (Degrees of Freedom, DOF) objet de commande [1]. Pour cela, d'abord tout le processus technologique est divisé en un certain nombre de sous-systèmes fonctionnels, puis chacun d'eux est divisé au niveau des unités individuelles (unités), qui détermine le nombre de degrés de liberté de leurs processus et quel genre d'instruments devraient être choisi pour contrôler les variables libres (indépendantes) caractérisant le processus.

Principe heuristique - est aussi la formalisation de la méthode heuristique intuitive, largement utilisée par les concepteurs qui permet aux spécialistes dans les secteurs technologiques d'automatisation de conception de l'industrie du pétrole et du gaz de choisir les projets les plus réussis de solution des problèmes d'automatisation sans recherche exhaustive de toutes les alternatives possibles.

Le concept de degrés de liberté est un outil dans lequel les degrés de liberté a rapport à chaque variable indépendante qui est integrée en processus , dont le changement influencera plus ou moins un ou plusieurs paramètres caractérisant la performance de tout le processus. En conséquence, la description des contours de l' système automatique par ces variables détermine l'automatisation de volume nécessaire.

Ainsi, en utilisant le système automatique on essaie de réduire le degré de liberté en utilisant le procédé et l'appareil (commandes électroniques, pneumatiques, hydrauliques et mécaniques), intégrés dans le contour de commande.

Principe de règlement - une formalisation mathématique de calcul quantitatif du nombre de degrés de liberté (Degree of Fredom) de l'installation de traitement (DOF). Il vous permet de définir la liste et le nombre de variables de processus qui sont nécessaires pour contrôler le processus.

La description du modèle mathématique est basé sur un certain nombre *m* de variables et de paramètres, qui caractérisent l'état d'avancement et le respect des spécifications . Ces variables sont liées à l'information des fonctions implicites indépendants . Le nombre de ces fonctions *n*. En général , le système d'équations du modèle mathématique de l' objet technologique contient un excès de variables d'information par rapport au nombre d'équations . Cet excès détermine le nombre de variables indépendantes (libres) [2] , qui doit être géré avec l'utilisation de l'automatisation et est appelé le degré de liberté d'un processus d'installation séparée ou de

production dans son ensemble DOF . Selon [6] , le degré de liberté du processus commodément calculé par la formule:$DOF = S_i + S_o + H - A$ *Si* - nombre de variables d'entrée, *So* - nombre de variables de sortie,

H prend la valeur 1 si l'extérieur dans le procédé de l'énergie provient, sinon il est égal à 0,

A prend la valeur 1 s'il n'est pas utilisé (pas contrôlée) l'une des variables qui caractérisent la production d'arrivée / carburant processus sinon 0.

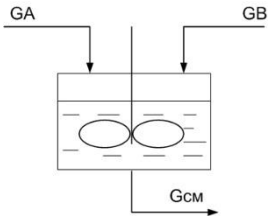


Figure 1. Mélangeur schématique

Prenons comme exemple le mélangeur (fig. 1). Ici *Si=2; So=1; H=0; (pas d'énergie venant de l'extérieur) et A =0 (on pense que les deux flux d'entrée, la création d'un doit / avoir de produits de composantes d'écoulement dans le mélangeur commandé).* Partant, *DOF*=3. A la base des exigences de la protection du volume de l'automatisation peut être représenté sous la forme d'un diagramme (Fig. 2) La fonctionnalité de tout le système automatique doit être suffisante pour permettre la gestion de cet objet technologique en conformité avec les objectifs de l'établissement et le fonctionnement du système décrit dans le correspondant instructions techniques. Dans le choix des objectifs et des fonctions de personnel associés doivent garder à l'esprit que le système augmente importants avantages économiques ne peut souvent être atteint par l'application de nouvelles fonctions et des algorithmes de contrôle.

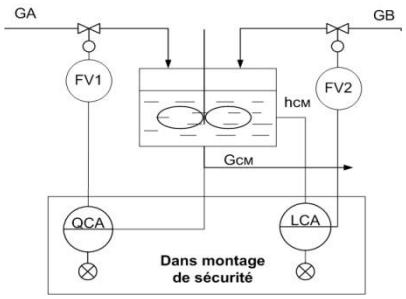


Figure 2. Géré mélangeur

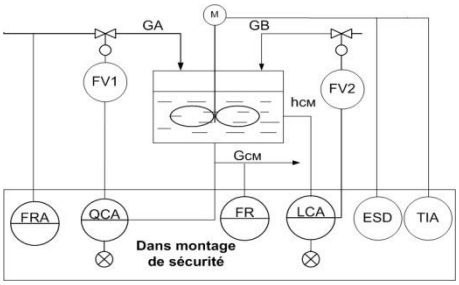


Figure 3. Gestion de la qualité

Étant donné le contrôle des paramètres électriques du moteur du mélangeur, qui sont des sources supplémentaires de l'efficacité de l'automatisation, le contrôle présumé de mélangeur pertinentes existantes régime international de l'option d'automatisation de la pratique peut être (Fig. 3).

La méthodologie proposée permet l'automatisation de volume approximatif lors de l'exécution des projets système automatique pour différentes classes de base pour les systèmes de haute qualité.

LITTÉRATURE

1. Green, D. W., Perry, R. H. Chemical Engineers Manuel 8 édition de l'Perry, Le McGraw-Hill Entreprises, Inc. , 2008, 2728 p.

2. Kafarov V.V., Glebov M.B. La modélisation mathématique des processus fondamentaux de la production de produits chimiques, Manuel pour les universités. – M.: l'école supérieure , 1991, 400 p.

3. Rodríguez M., Gayoso J.A. Degrés de l'analyse de la liberté pour le contrôle de processus 16 Symposium européen sur l'ordinateur Processus Ingénierie assistée et 9 Symposium international sur les systèmes de génie des procédés, 2006, 1489–1494 p.

ПОИСК ПРОТОТИПОВ СЛОЖНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТЕКСТА

М.И. Кочергин, В.В. Ганджа, С.А. Панов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.М. Дмитриев

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: sorlak@yandex.ru

SEARCH FOR PROTOTYPES OF COMPLEX TECHNICAL SYSTEMS AND THEIR ELEMENTS BASED ON THE AUTOMATIC TEXT ANALYSIS

M.I. Kochergin, V.V.Gandzha, S.A. Panov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.M. Dmitriev

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: sorlak@yandex.ru

The paper describes an automated system designed to search for the prototypes of complex technical systems and their elements. Raises the problem of automation of designing and the relevance of its solutions. Describes all stages of algorithm of automated search of project text.

Введение. В настоящее время в проектировании существует сложная совокупность прототипов, организованных в специальные типологические системы. Сами прототипы фиксируются во множестве схем, чертежей, графиков, описаний, спецификаций и т.п., тесно связанных с нормативами, методиками и техническими средствами организации современного проектирования. Прототип лежит в основе практически любого проектного решения и в значительной степени определяет его. Прототип фиксирует: строение, внешний вид, пространственные черты, функциональную схему объекта и др. Несмотря на актуальность разработки новых методов и алгоритмов автоматизированного проектирования, исследований в данной области проводится недостаточно. Относительная ограниченность научных исследований в технологическом проектировании является негативным фактором и препятствует процессу совершенствования систем промышленной автоматизации.

Автоматизированная система поиска прототипов (АСПП). Коллективом кафедры моделирования и системного анализа Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (МиСА ТУСУР) спроектирована и разрабатывается автоматизированная система управления проектами (АСУПР), представляющая собой сложный программно-аппаратный комплекс [1]. АСУПР обеспечивает выполнение следующих функций: получение интерактивного технического задания на проект; поиск прототипа проектируемого технического объекта по параметрам, указанным в техническом задании (ТЗ); управление процессом разработки технического объекта.

Алгоритм работы АСПП. Поиск прототипов в АСУПР осуществляется автоматизированной системой поиска прототипов (АСПП). На рис. 1 представлена его структурная схема. В состав АСПП входят три модуля: внутреннего поиска, внешнего поиска и автоматизированного анализа текста.

АСПП автоматически получает параметры технических объектов из ТЗ. В первую очередь АСПП соединяется с банком проектных решений и, если значения параметров, введенные проектировщиком, соответствуют значениям, хранящимся в этом банке, АСПП предоставляет проектировщику полное описание найденного прототипа. Если же внутренний поиск не дал положительных результатов, АСПП

осуществляет поиск среди внешних источников информации о прототипах. Такими источниками могут быть, например, базы данных или веб-сайты. При поиске прототипа АСПП обязательно должна учитывать различные условия: минимальное значение, максимальное значение, единицы измерения, формат числа (целое, с плавающей точкой) и др.

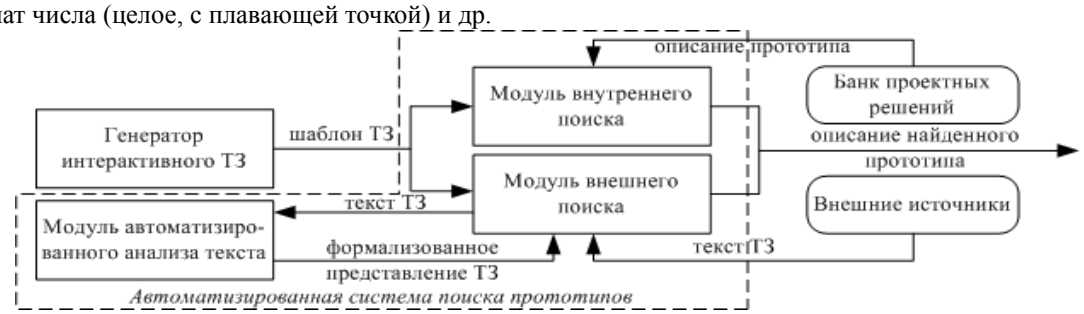


Рис.1 Структурная схема АСПП

Поиск прототипов из внешних источников. В отличие от процедуры поиска среди внутренних источников, где вся искомая информация, хранящаяся в банке проектных решений, формализована и структурирована, модуль внешнего поиска работает с неструктурированным потоком информации – текстами на естественном языке, размещенными на Интернет-страницах. Внешний поиск осуществляется с использованием поисковых машин (таких как Яндекс, Рамблер и др.), которые сами осуществляют поиск среди индексированных страниц, находящихся в собственном хранилище информации поисковой системы [2]. Задача модуля внешнего поиска состоит в формировании запроса для поисковой машины, а также передаче текстов со страниц, найденных поисковой машиной по ключевым словам шаблона ТЗ, в модуль автоматического анализа текста, где будет произведен дальнейший отбор.

Автоматический анализ текста. Процедуру автоматического анализа текстов [3] ТЗ, найденных из внешних источников, производит модуль автоматического анализа текстов. Работу указанного модуля можно разделить на 2 этапа: 1) формализация текста технического задания; 2) обработка полученного формализованного представления.

Первый этап является общим для всех программ, осуществляющих автоматический анализ. Так, например, разработанный модуль используется в системе обучения учащихся решению задач по естественнонаучным дисциплинам в среде компьютерного моделирования задач [4]. Данный этап завершается построением формализованного представления текста технического задания, который будет сравниваться с поисковым шаблоном, сформированным при генерации интерактивного ТЗ. Для осуществления процедуры поиска в найденных описаниях прототипов выделяется следующая информация: тип проектируемого объекта, цели проектирования, параметры проектируемого объекта, их значения и др. На втором этапе происходит сравнение формализованного представления найденного текстового описания прототипа с поисковым шаблоном – проверяется соответствие требуемым условиям (минимальные и максимальные допустимые значения параметров, единицы их измерения, качественные характеристики и пр.). Таким образом, работа интегрированного в АСПП модуля автоматического анализа текста заключается в отборе найденных прототипов, удовлетворяющих требуемым условиям, и передача их обратно в модуль внешнего поиска, откуда осуществляется вывод описания найденного прототипа пользователю.

Заключение. АСПП в совокупности с интерактивным генератором отчетных форм (ИГОФ) [5], разрабатываемым на кафедре МиСА ТУСУР, позволяет создать автоматизированную систему, упрощающую проектирование сложных технических объектов на всех этапах – начиная от формирования

технического задания и закачивая разработкой опытного образца сложного технического устройства. Интегрированный в АСПП модуль автоматического анализа текста позволяет существенно сократить затраты времени и ресурсов на поиск прототипов за счет расширения области поиска, включающей в себя внутренний источник структурированной информации – банк проектных решений – и внешние источники неструктурированной и неформализованной информации – тексты ТЗ и технических проектов, размещенных в сети Интернет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриев В.М. Структура и функции автоматизированной системы управления проектами для центров научно-технического творчества студентов / В.М. Дмитриев, Т.В. Ганджа, В.В. Ганджа, С.А. Панов // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2(26), часть 2. – 2012. – С. 200–203.
2. Маннинг К. Введение в информационный поиск / К. Маннинг, П. Рагхаван, Х. Шютце / Пер. с англ. – М.: ООО «И.Д. Вильямс», 2011. – 528 с.
3. Леонтьева Н.Н. Автоматическое понимание текстов: системы, модели, ресурсы. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 304 с.
4. Кочергин М.И. Моделирование логико-лингвистических конструкций для формализации текста задачи по физике // Современное образование: актуальные проблемы профессиональной подготовки и партнерства с работодателем: Материалы международной научно-методической конференции, Томск, 30-31 января 2014 г. – Томск: Издательство ТУСУРа, 2014. – С. 82–83.
5. Ганджа Т.В. Задачи и архитектура подсистемы документирования исследований в среде многоуровневого моделирования МАРС / Т.В. Ганджа, С.А. Панов // – 2011. – С. 334–338.

СХЕМА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ФОРМАЛИЗАЦИИ ФИЗИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НА ОСНОВЕ МЕТОДА КОМПОНЕНТНЫХ ЦЕПЕЙ

М.И. Кочергин, Т.В. Ганджа

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.М. Дмитриев
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: sorlak@ya.ru

THE SCHEME OF AUTOMATIC FORMALIZATION PHYSICS TASKS TEXT BASED ON METHOD OF COMPONENT LINES

M.I. Kochergin, T.V. Gandzha
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.M. Dmitriev
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: sorlak@ya.ru

The algorithm of automatic formalization physics tasks text on Russian, which provides physics task modeling, is presented. The algorithm implies graphic, morphological, syntactic and semantic analyze. New abstract level view on formalization procedure as on formal object is the base of described algorithm.

Введение Формализация текста задачи по физике (физической задачи) является процедурой построения формального представления (модели) текста задачи для его дальнейшей компьютерной обработки. При этом происходит оперирование семантическими (смысловыми) значениями слов, информация о которых извлекается из внешней формы самих слов, т.е. из их формальных признаков[1]. Получение такого формализованного представления позволяет автоматически формировать компьютерные модели задач или описываемого процесса, над которыми уже можно совершать требуемые пользователю действия (например, проведение вычислительного эксперимента).

Алгоритм автоматического анализа текста Процесс автоматического анализа текста задачи по физике представлен на рис. 1



Рис.1 Схема автоматической формализации текстов физических задач

На первом этапе (графематический анализ) происходит разбиение текстового потока на абзацы и предложения, выделяются слова, числовые значения, обозначения физических величин (латинскими буквами) и их единиц измерения, а также различные знаки препинания. Выходные данные этого этапа передаются в следующий и представляют собой последовательность объектов, каждый из которых имеет знаковую форму, которой является слово в тексте или какой-либо символ.

На втором этапе (морфологический анализ) происходит идентификация слов, выделенных на первом этапе, т.е. причисление каждого объекта к тому или иному классу (определение части речи слова). Словарь используется только для определения значимых слов (обозначающих физические величины). В остальных случаях идентификация производится с применением статистических методов, т.е. с использованием вероятностных таблиц принадлежности, где каждая строка представляет собой ряд распределения вероятности принадлежности к классу по признаку, а столбец – этот класс. Для точности идентификации проверка признака производится по двум словообразующей морфемам: аффиксу (суффиксу) и флексии (окончанию). В соответствии с тем, к какому классу отнесен объект, ему присваиваются значения морфологических параметров из соответствующих составленных таблиц. Эти параметры несут информацию о характере рассматриваемого слова для определения его связи с остальными словами в предложении, а затем и в тексте. Выходными данными этого этапа является последовательность пар «объект-класс» и набор числовых параметров для каждой пары.

На третьем этапе (синтаксический анализ) происходит анализ морфологических характеристик знаковой формы объектов для построения графа, отображающего синтаксические связи слов в предложении. Это позволяет определить структуру предложения, что дает первоначальное представление о семантике слов в них, которое будет углублено на следующем этапе. Выходными данными этого этапа является последовательность чисел, указывающая на связи между объектами и добавляющая к параметрам объекта ещё один – синтаксическую функцию слова.

На четвертом этапе (семантический анализ), происходит распределение семантических ролей [2] по словам с использованием данных, полученных с предыдущих этапов. Эти роли более полно характеризуют семантическое значение слова, что позволяет оперировать смысловым содержанием текста. Выходными параметрами данного этапа является последовательность чисел – семантических ролей слов – которая присваивается объектам. При этом граф семантических отношений не строится, т.к. по структуре связей он полностью соответствует графу синтаксических связей.

Перечисленные выше этапы анализа (кроме первого) выполняются в цикле для каждого предложения в тексте. Механизмы, реализующие четко детерминированные правила синтаксического строения предложения, в случае возникновения ошибок обнаруживают их на этапе, следующем за тем этапом, где она была допущена (например, ошибка в причислении объекта к классу будет выявлена при построении графа на этапе синтаксического анализа как несоответствие знаковой формы объекта n-го класса доступной ему в данном предложении k-й синтаксической роли). В таком случае повторяется один или все предыдущие этапы для рассматриваемого объекта или объектов предшествующих рассматриваемому. Таким образом, выполнение четвертого этапа для последнего предложения в тексте завершается построением формализованного представления текста физической задачи.

На пятом этапе производится обработка полученного формализованного представления: она заключается в приведении этого представления к форме компонентной цепи. Компонентная цепь (КЦ) – компьютерная модель в формате метода компонентных цепей. КЦ представляет собой совокупность объектов $C = (K, B, N)$, где K – множество компонентов цепи, B – множество ветвей цепи, N – множество узлов цепи. Каждый компонент K цепи C имеет произвольное число связей. Представление полученной модели текста задачи в виде компонентной цепи позволяет сформировать модель самой задачи, которая может быть построена в среде компьютерного моделирования задач (СКМЗ) [3], где возможности работы с такой моделью значительно расширяются. СКМЗ – среда моделирования, реализующая объектно-ориентированный подход при моделировании структуры задачи. Моделирование в ней осуществляется с помощью наборов готовых компонент. Данная среда моделирования также основана на методе компонентных цепей и позволяет проводить вычислительный эксперимент при работе с моделью.

Приведение формализованного представление текста задачи по физике к виду КЦ представляет собой построение компонентов из объектов формализованного представления на основе графа синтаксических связей слов и их семантических ролей. Это построение четко детерминировано. Сначала производится идентификация типа задачи (причисление к одному из разделов физики) за счет анализа единиц измерения физических величин, встречаемых в условии задачи, а также слов с семантическими ролями типа «субъект действия», «действие», «образ воздействия», «объект воздействия». Анализ параметров объектов, чья знаковая форма имеет такие семантические роли, позволяет также определить модель поведения формируемого компонента (его «объектную модель»). Затем выделяются известные и искомые величины и дополнительные условия задачи. Этих данных становится достаточно для построения компьютерной модели задачи.

Заключение Представленная схема автоматизированной формализации физических задач позволяет получить формализованное представление текста задачи по физике и на его основе построить модель самой задачи, с которой можно работать в среде компьютерного моделирования задач. Это даёт

возможность проведения таких видов деятельности как обучение учащихся решению задач по физике посредством моделирования, автоматизированное решение задач, проведение вычислительного эксперимента, построение описанного в тексте физического или физико-химического процесса с целью его исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большакова Е.И. и др. Автоматическая обработка текстов на естественном языке и компьютерная лингвистика : учеб. пособие / Е.И. Большакова, Э.С. Клышинский, Д.В. Ландэ, А.А. Носков, О.В. Пескова, Е.В. Ягунова – М.: МИЭМ, 2011. – 272 с.

2. Кочергин М.И. Моделирование логико-лингвистических конструкций для формализации описания объекта моделирования / М.И. Кочергин, К.С. Спиридонова // Электронные средства и системы управления: Материалы докладов IX Международной научно-практической конференции (30–31 октября 2013 г.): В 2 ч. – Ч. 2. – Томск: В-Спектр, 2013. – С. 110–114.

3. Дмитриев В.М., Филиппов А.Ю., Ганджа Т.В., Дмитриев И.В. Компьютерное моделирование физических задач. – Томск: В-Спектр, 2010. – 248 с.

РАСШИРЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА УСТРОЙСТВ УПРАВЛЕНИЯ АМПЛИТУДОЙ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ СИГНАЛОВ

Р.А. Кузовлев, Р.С. Мельников

Supervisor: Prof. A.A.Dr. Titov

Томский университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: rkuzovlev@mail.ru

EXTENDED DYNAMIC RANGE AMPLITUDE CONTROL DEVICES POWER PULSE SIGNALS

R.A. Kuzovlev, R.S. Melnikov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin Avenue 40, 634050

E-mail: rkuzovlev@mail.ru

Paper is devoted to the control unit and high-power pulsed harmonic signals to prevent failure of the amplification technology. As is known, currently known control devices have large dimensions , while there is the need to reduce the size of electronic circuits. Most prospectively -power limitations , performance, and size is a bipolar transistor with closed transitions. At present, a plan to develop a prototype device management . Expected production time in May 2014. Director and founder of the ideological project is Doctor of Technical Sciences, Professor A.A. Titov. The authors of the report are Kuzovlev R.A. and Melnikov R.S.

Для устройств управления амплитудой мощных импульсных сигналов характерно появление выброса на переднем фронте импульса, обусловленное прямым прохождением сигнала через емкости эмитера и

коллектора в транзисторе. Это является существенным недостатком, так как выброс может детектироваться как помеха, воздействующая на работу технического средства. Это приводит к уменьшению допустимой области регулирования амплитуды выходных импульсов при заданных требованиях к амплитуде выброса. Схема устройства управления (УУ) преведена на рис.1 [1].

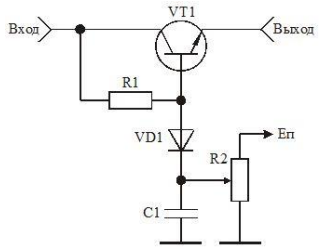


Рис 1. Принципиальная схема УУ с последовательным включением транзистора и нагрузки

Результаты теоретических расчетов формы выходного сигнала УУ (рис.1) при использовании транзитсора BD 135 и при амплитуде входного сигнала 50В представлены на рис. 2 и рис. 3.

На сегодняшний день существует определенные требования к значению выброса. Выбросом напряжения называется динамическое кратковременное отклонение напряжения с последующим возвращением к исходному значению. При малых амплитудах, процент выброса может составлять в два, а то и три раза больше, чем значения амплитуды выходного сигнала, тогда как при больших амплитудах выброс минимален, либо отсутствует вовсе. Наличие выброса существенно сужает динамический диапазон (ДД) устройства управления. На рис. 4 приведена схема УУ, в которой для расширения ДД предлагается использовать корректирующую индуктивность.

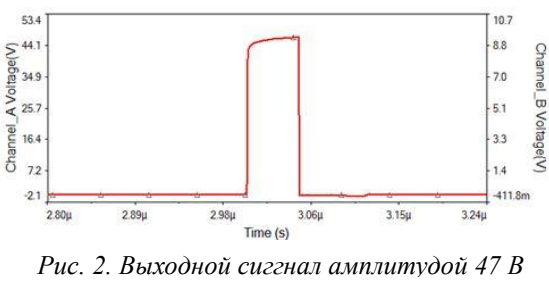


Рис. 2. Выходной сиггнал амплитудой 47 В

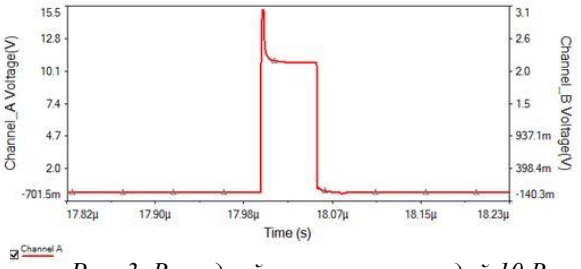


Рис. 3. Выходной сигнал амплитудой 10 В

Рассматриваемое УУ (рис. 4) работает следующим образом. На катод диода VD1 подается постоянное напряжение управления Uупр, равное требуемой амплитуде импульсов на выходе устройства. В исходном состоянии полупроводниковый диод VD1 закрыт. При подаче на вход устройства импульсов, имеющих амплитуду меньше, чем значение постоянного напряжения управления Uупр, диод VD1 остается закрытым. Биполярный транзистор VT1 в момент подачи импульсов на вход устройства входит в насыщение благодаря поступлению на его базу через резистор R1 отпирающего импульсного напряжения. Сопротивление насыщения транзистора VT1 составляет десятые доли ома. В этом случае импульс, подаваемый на вход устройства, беспрепятственно проходят на его выход и поступают на нагрузку, на которой выделяется импульсное напряжение, равное амплитуде входных импульсов. При подаче на вход импульсов, имеющих амплитуду, превышающую значение постоянного напряжения управления Uупр, диод VD1 открывается и на базе транзистора VT1 устанавливается напряжение, равное напряжению управления Uупр. Поэтому, как только амплитуда импульса на входе станет равной напряжению Uупр, транзистор VT1 входит в режим ограничения, препятствуя дальнейшему роста тока в нагрузке, поскольку напряжение на эмиттере транзистора не может превышать напряжение на его базе.

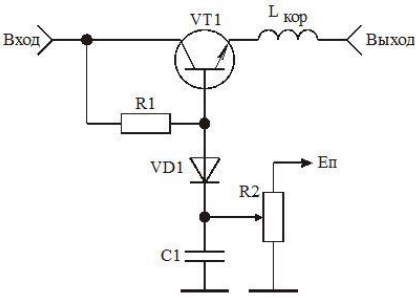


Рис 4. Принципиальная схема УУ с коррекцией

Катушка индуктивности Lкор (рис. 4) уменьшает выброс на переднем фронте импульса на выходе УУ. Математическое моделирование было произведено при условии, что выброс на переднем

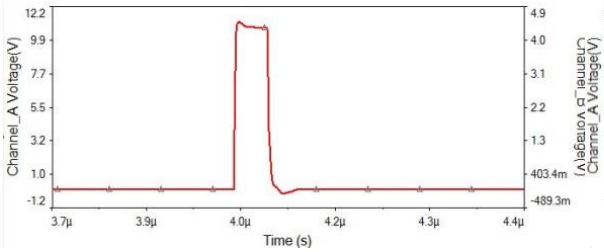


Рис. 5. Выходной сигнал амплитудой 47 В с коррекцией 120 нГн

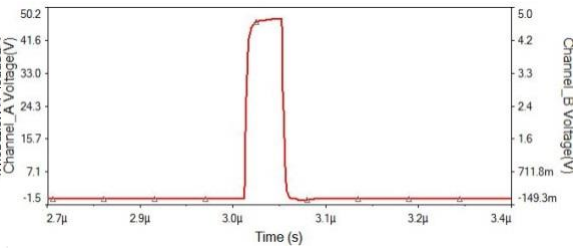


Рис. 6. Выходной сигнал амплитудой 10 В с коррекцией 120 нГн

фронте импульса не будет превышать 3% от величины самого импульса и время установления (ty) не превышает 10 нс. На рис.5 и рис.6 представлены формы выходных импульсов, полученых при моделировании УУ в среде MultySim12.Для расчета номинала индуктивности (Lкор), при заданных времени установления фронта импульса ty и сопротивлении нагрузки (Rн) следует использовать формулу: $L_{кор} = t_y \times \frac{R_н}{2.2}$

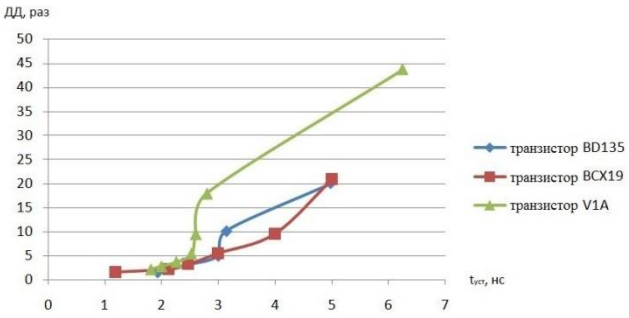


Рис.7 Зависимость увеличения ДД от времени установления импульса

В процессе исследований установлено, что с увеличением значения корректирующей индуктивности (рис. 4) происходит увеличение ДД, при одновременном возрастании времени установления фронта импульса (t_y) на выходе УУ. На рис.7 приведена характеристика зависимости ДД от времени установления импульса в схеме (рис. 4) для трех типов транзисторов, при допустимом выбросе 3%.

Компьютерные модели устройств управления амплитудой мощных импульсных сигналов, разработанные на основе эффекта двухстороннего ограничения мощных сигналов биполярным транзистором с закрытыми переходами, подтверждают возможность создания эксперементальных макетов этих устройств и их использование в качестве составных частей более сложных радиотехнических устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титов А.А. Устройства управления амплитудой мощных сигналов. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2013. – 136 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МЕТОДОВ ХЕМОМЕТРИКИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СПЕЦИФИЧНОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА БОЛЬНЫХ БРОНХОЛЕГОЧНЫМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ

Д.А. Кузьмин , А.А. Буланова, Е.Л. Юмов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.В. Кистенев

Сибирский государственный медицинский университет, Россия, г. Томск, ул. Московский тр., 634050

[2]НИИ онкологии СО РАМН; Россия, г. Томск, пер. Кооперативный, 5, 634009

E-mail: band107@mail.ru

APPLICATION OF LASER OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRICS METHODS IN INVESTIGATION OF ABSORPTION SPECTRA SPECIFITY OF EXHALED AIR OF PATIENTS WITH BRONCHOPULMONARY DISEASES

D.A. Kuzmin, A.A.Bulanova, E.L. Yumov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.V. Kistenev

Siberian state medical university, Russia, Tomsk, Moskovsky tr. str., 2, 634050

Cancer Research Institute SB of RAMS, Russia, Tomsk, Kooperativny per., 5, 634009

E-mail: band107@mail.ru

The results of application of the method of laser opto-acoustic spectroscopy in gas analysis of patient exhaled air with lung cancer and chronic obstructive pulmonary disease, healthy volunteers are presented. The absorption spectra of exhaled breath of patients and healthy volunteers were measured, the information content of spectra was analyzed by chemometrics methods (principal component analysis and support vector maschine). Our results show the promise of the proposed methods for studies of exhaled air to diagnose broncho-pulmonary pathologies with noninfectious nature.

Выдыхаемый воздух является сложной многокомпонентной смесью, состав которой может изменяться, в том числе, вследствие газовой эмиссии биообъектов. Стандартные методы решения обратной спектроскопической задачи эффективны только для небольшого числа компонент, а также при их достаточно высокой концентрации. Поэтому чрезвычайно тяжело выделить из исходной газовой смеси единичные биомаркеры и подвергнуть их дальнейшему анализу. В данной работе рассмотрены подходы к оценке специфичности спектров, образованных большим числом молекул-биомаркеров эндогенного характера. Использованные нами методы (методы хемометрики) в последнее время достаточно успешно применяются в мировых исследованиях, посвященных газоанализу выдыхаемого воздуха [1-3].

Описание групп. В данном исследовании приняли участие 30 добровольцев, которые сформировали 3 группы исследования, равные по количеству участников.

В первую группу (группа А) вошли больные с верифицированным диагнозом рак легких (РЛ). Различная локализация, различная степень развития патологического процесса и метастазирования. Все больные – добровольцы, проходившие обследование/лечение в торакоабдоминальном отделении ФГБУ НИИ Онкологии СО РАМН (г. Томск). Численность – 10 человек. Средний возраст в группе – 56,4 года. Критерии исключения: неверифицированный диагноз, тяжелое течение сопутствующих заболеваний.

Во вторую группу (группа В) вошли больные с верифицированным диагнозом хроническая обструктивная болезнь легких (ХОБЛ). Различная степень тяжести, фаза обострения. Все больные –

добровольцы пульмонологического отделения ОГАУЗ Городская клиническая больница №3 (г. Томск). Численность – 10 человек. Средний возраст в группе – 53,1 года. Критерии исключения: неверифицированный диагноз, наличие бронхиальной астмы, пневмонии.

В третью группу (группа С) вошли условно-здоровые добровольцы, некурящие. Критерии включения: отсутствие острых заболеваний в течение 2 недель, предшествующих забору проб, отсутствие хронических заболеваний бронхо-легочной, сердечно-сосудистой, пищеварительной систем, отсутствие фактора курения в анамнезе. Численность – 10 человек. Средний возраст в группе – 24,7 года.

Методика отбора проб. В исследовании отбирались пробы выдыхаемого воздуха. Воздух собирался в пробирку объёмом 10 мл при помощи пластиковой трубочки. Процедура состояла в следующем – испытуемый делал несколько спокойных выдохов через пластиковую трубочку и, после этого, пробирка быстро закрывалась стерильным ватным тампоном. Все пробы отбирались до еды или через 1-2 часа после нее. Курящие испытуемые не курили до забора проб хотя бы в течение 30 минут. До взятия проб испытуемые полоскали ротовую полость проточной водой. Исследование не предполагало специальной очистки или мытья исследуемой поверхности. С каждым испытуемым была проведена беседа, в ходе которой были разъяснены все детали эксперимента и собрана вся необходимая информация. Добровольцы, вошедшие в группу контроля, заполняли анкету-опросник качества жизни SF-36, которая была необходима в дальнейшем для оценки однородности этой группы.

Методика регистрации и обработки спектров. Все пробы были проанализированы с использованием лазерных оптико-акустических газоанализаторов ILPA-1 и ЛГА-2, разработанных ООО «Специальные технологии» (г. Новосибирск).

Лазерные газоанализаторы ILPA-1, ЛГА-2 собраны на базе волноводных, перестраиваемых по частоте CO2-лазеров и резонансных оптико-акустических детекторов. Конструктивные особенности: ILPA-1 имеет внутрирезонаторное, ЛГА-2 – внерезонаторное расположение детекторов. Есть некоторые отличия в элементной базе, самыми существенными из которых являются модификация лазерного источника и тип микрофонов, используемых в составе детекторов.

В результате проведенного газоанализа проб выдыхаемого воздуха были получены сканы спектров поглощения этих проб в диапазоне 9,2-10,8 мкм. Для каждого добровольца было зарегистрировано 10 сканов. Скан – полная запись спектра поглощения анализируемой пробы.

Для устранения экспериментальных данных с выбросами измерений использовалась методика, основанная на критерии Граббса, суть которого заключается в сравнении вычисленной статистики Граббса с неким ее критическим значением. В результате было отсеяно около 40 сканов измерений. Таким образом, на каждого участника исследования стало приходиться по 8 сканов спектров поглощения выдыхаемого воздуха.

Далее была проведена процедура интеркалибровки сканов, зарегистрированных на разных приборах. Суть процедуры заключается в пересчете коэффициентов поглощения с учетом спектров поглощения поверочной газовой смеси, зарегистрированных на каждом приборе, и теоретических спектров этой смеси, полученных из базы данных HITRAN. В качестве поверочной газовой смеси использовалась смесь с 5,1% концентрацией CO_2 в N_2.

Методика интеллектуального анализа спектров. В качестве метода, позволяющего осуществить выбор информативных линий поглощения зарегистрированных спектров, применялся широко

распространенный метод главных компонент. В качестве алгоритма классификации был использован метод опорных векторов (SVM-метод, от англ. «support vector machine»). Основной идеей метода является перевод исходных векторов в пространство более высокой размерности и поиск разделяющей гиперплоскости с максимальным зазором в этом пространстве. Две параллельных гиперплоскости строятся по обеим сторонам гиперплоскости, разделяющей исследуемые классы. Разделяющей будет гиперплоскость, максимизирующая расстояние до двух параллельных гиперплоскостей.

Результаты исследования. В нашем исследовании приняло участие 3 группы (класса) добровольцев – больные РЛ, ХОБЛ и условно-здоровые добровольцы. Всего 30 человек (по 10 человек в каждой группе). После устранения экспериментальных данных с выбросами измерений на каждого добровольца стало приходиться по 8 сканов (80 сканов для каждой группы, всего 160 сканов).

После этого осуществлялся выбор наиболее информативных линий поглощения спектра с точки зрения разделения групп исследования. С помощью программы ViDa Expert были найдены значения векторов главных компонент – матрицы счетов и нагрузок. В результате, исходя из анализа нагрузок главных компонент, было получено, что из 37 линий поглощения 29 являются наиболее информативными, а 8 линий поглощения оказались малоинформативными.

Далее был применен SVM-метод для классификации добровольцев всех групп исследования по состоянию здоровья/заболеваемости. Было принято решение использовать в качестве единицы класса (группы) один скан спектра поглощения выдыхаемого воздуха. Таким образом, в классификации приняли участие 160 сканов добровольцев (по 80 сканов для каждой группы исследования). Классификация групп исследования была проведена по парам, в каждом случае была найдена чувствительность и специфичность SVM-метода. Результаты представлены ниже в Таблице 1.

Таблица 1. Полученные результаты чувствительности/специфичности SVM-метода для попарной классификации всех групп исследования

Попарная классификация	Чувствительность	Специфичность
Группа А – Группа С	100%	55%-56,25%*
Группа В – Группа С	100%	100%
Группа А – Группа В	100%	100%

* Результаты различаются в зависимости от функции ядра SVM-метода

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natale Corrado Di, Macagnano Antonella, et al. Lung cancer identification by the analysis of breath by means of an array of non-selective gas sensors // Biosensors and Bioelectronics. – 2003. – V. 18. – P. 1209–18.

2. Phillips Michael, Altorki Nasser, Austin John H.M. Detection of lung cancer using weighted digital analysis of breath biomarkers // Clinica Chimica Acta. – 2008. – V. 393(2). – P. 76–84.

3. Silvano Dragonieri, Robert Schot, Bart J. A. Mertens, et al. An electronic nose in the discrimination of patients with asthma and controls // J Allergy Clin Immunol. – 2007. – V. 120(4) . – P. 856–862.

АВТОНОМНЫЙ СЧЕТЧИК-РЕГИСТРАТОР

Р.В. Латышев
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Агеев
Северский технологический институт
Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»,
Томская область, г. Северск, пр. Коммунистический, 65, 636036
E-mail: RVLatyshev@gmail.com

AUTONOMUS COUNTERS REGISTRAR

R.V. Latyshev
Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD A.Y. Ageyev
Seversk Technological Institute - branch of State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «National Research Nuclear University «MEPhI»
Russia , Seversk, Communist Avenue, 65, 636036,
E-mail: RVLatyshev@gmail.com

The current developments in techniques and technology, as well as automation of all spheres of human activity are based on the automation of processes of data acquisition. Development efforts are aimed at obtaining more accurate transducers, at solving problems of transmitted information protection, and developing effective devices to gather information from primary sensors. The aim of this work was to create a counter-recorder that periodically polls the sensors in autonomous mode and transmits the information to the control computer via radio.

В различных отраслях экономики, от атомной промышленности до жилищно-коммунального хозяйства, возникает потребность в непрерывном сборе, накоплении, архивировании и передаче массивов контролируемых технологических параметров. Эти задачи традиционно решаются путем применения стандартных проводных интерфейсов, либо индикаторными приборами, сбор информации с которых осуществляет оператор. Однако, применение автономного счетчика-регистратора, использующего для передачи информации радиоканал, позволяет получить ряд преимуществ, таких как удаленный сбор информации, использование в тех случаях, когда невозможно применить проводной канал передачи данных.

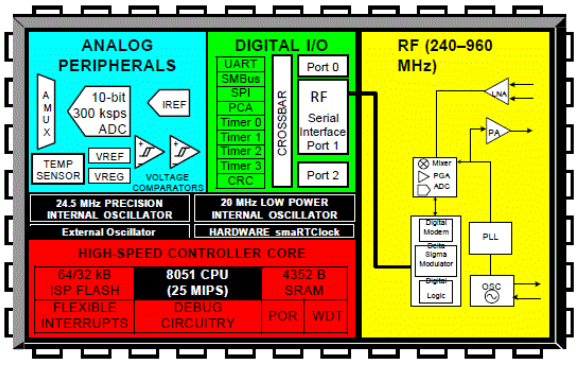


Рис.1 Упрощенная функциональная схема RFM50

Описываемый автономный счетчик-регистратор (АСР) является прибором нового уровня, позволяющим решать многочисленные задачи, возникающие при дистанционном, автономном сборе данных в различных сферах деятельности. Среди таких задач можно выделить: контроль расхода, температуры, давления. Примером может служить автоматизация отопительного узла жилого дома.

Разрабатываемый прибор удобен для применения в ситуациях, когда не столь важна оперативная информация, сколько журнальные данные за продолжительный период. Другими словами это устройство периодически устанавливает соединение для передачи данных. Период и время сеансов связи можно установить при настройке прибора для заданного технологического процесса. В остальное время автономный счетчик-регистратор будет находиться в спящем режиме. Благодаря такому подходу к организации сбора данных достигается значительная длительность автономной работы. Наряду с автономным режимом возможна работа от внешнего источника питания. В этом случае устройство может поддерживать постоянный канал радиосвязи, пересылая данные на скорости свыше 200 Кбит/сек. Сбор сведений с множества АСР и последующий ввод их в специальное программное обеспечение ПК осуществляется радиосчитывателем, имеющим выход стандарта USB, либо подключается по протоколу RS485.

При разработке АСР учитывались следующие требования: каждый АСР должен иметь уникальный идентификатор (ID); питание АСР осуществляется от батареи 3,6В; загрузка прошивки осуществляется через последовательный порт (USB); при записи прошивки должны заноситься также конфигурационные параметры; после изменения конфигурационных параметров пользователем должен быть предусмотрен механизм возврата к заводским настройкам.

Основными элементами АСР являются: система на кристалле фирмы «Hoperf Electronic» - RFM50 [1], а также периферийная обвязка считывателя импульсов и питания, антенна. Упрощенная функциональная схема системы на кристалле представлена на рисунке 1.

В основу принципа действия прибора положено использование радиоканала частотой 433/868 MHz. Обуславливается это низким энергопотреблением микросхем, реализующих прием и передачу данных, а также простотой их исполнения. Это позволило получить высокую автономность и отказоустойчивость. Сопоставление уровней затухания сигналов различной частоты в зависимости от дальности передачи приведено на рисунке 2. Видно, что на более низких частотах затухание сигнала выражено меньше, чем на частотах 2.4 ГГц. В разрабатываемом регистраторе использованы современные радиоэлектронные элементы и интегральные схемы FT232R, RFM50 [2].

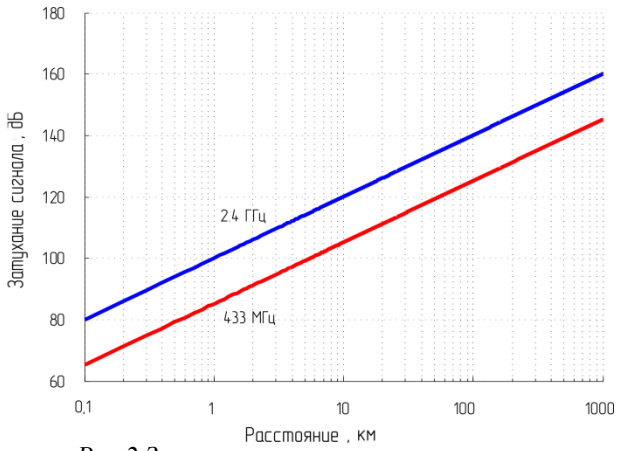


Рис.2 Затухание сигнала разных частот в зависимости от дальности передачи

Электронная схема RFM50 выполняет функции целого устройства и размещенная на одной интегральной схеме (SoC - System-on-a-Chip). В зависимости от назначения она может оперировать как цифровыми сигналами, так и аналоговыми, аналого-цифровыми, а также частотами радиодиапазона.

Выбранные технические решения позволяют получить дальность передачи информации, до одного километра. При этом потребление тока не превышает 100 мА. Питание осуществляется от литиевой батареи, диапазон рабочих напряжений составляет от 0.9 до 3.6 В. Главным преимуществом, обеспечивающим высокую автономность прибора, является алгоритм сеансов связи, согласно которому в промежутках между сеансами связи устройство

находится в режиме сна, потребляя менее 10 мкА. Предусмотрена также возможность подключения внешнего источника питания. В этом случае устройство может поддерживать постоянный канал радиосвязи, пересылая данные на скорости свыше 200 Кбит/сек. Сбор сведений с множества АСР и последующий ввод их в специальное программное обеспечение ПК осуществляется радиосчитывателем, имеющим выход стандарта USB, либо RS485. Основное назначение прибора – регистрация и счет импульсов с выходов дискретных датчиков. Также возможен ввод аналогового сигнала благодаря наличию АЦП. Также прибор имеет в наличии энергонезависимую память. Это позволяет накапливать журнальные данные и ожидать сеанс связи для отправки их на ПК.

Таким образом, предлагаемый подход к сбору и регистрации журнальных данных заключающийся в использовании автономного счетчика-регистратора, передающего информацию по радиоканалу, а также использованные технические решения, показали возможность успешного и эффективного решения данной задачи. Прибор АСР позволяет считывать сигналы с датчиков и передавать их по радиоканалу 433 или 868 МГц. Благодаря примененным технологиям энергосбережения и особому алгоритму связи удалось добиться времени автономной работы до двух лет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. RFM50 100mW SOC transceiver [Электронный ресурс]. – свободный доступ: http://www.hoperf.com/rf/fsk_module/RFM50.htm – 15.03.14.
2. FT232R – USB UART IC [Электронный ресурс]. – свободный доступ: http://www.ftdichip.com/Products/ICs/FT232R.htm – 15.03.14.

ГЕОИНФОРМАЦИОННАЯ ОБОЛОЧКА ПРОГРАММНО АППАРАТНОГО КОМПЛЕКСА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ГОРОДА ТОМСКА

А.А. Лобыкин

Научный руководитель: доцент, д.т.н. С.Г. Михальченко
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: msg@ie.tusur.ru

GEOINFORMATION COVER OF THE HARDWARE-SOFTWARE COMPLEX OF ENERGY EFFICIENCY OF TOMSK

A.A. Lobykin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.G. Mikhalchenko
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: msg@ie.tusur.ru

Geoinformation system unites traditional operations of work with databases, such as inquiry and the statistical analysis, with advantages of full visualization and the geographical (spatial) analysis which are provided by the card.

Тенденции развития отечественной экономики и опыт зарубежных стран показывают, что в современных условиях при росте стоимости энергоресурсов и отрицательного воздействия энергетических технологий на окружающую среду, проблема энергоэффективности приобретает чрезвычайную актуальность. Реализация огромного потенциала энергосбережения российского жилищно-коммунального хозяйства (ЖКХ), модернизация его инфраструктуры возможны только через изменение системы взаимоотношений между производителями и потребителями энергоресурсов на основе прозрачных механизмов учета и платежей за потребленные ресурсы. Для этого необходима разработка для каждого конкретного региона России программно-аналитического комплекса (ПАК) управления энергосбережением и энергетической эффективностью – Регионального Ситуационного Центра Энергоэффективности (РСЦЭ).

Внедрение ПАК РСЦЭ позволит не только успешно решить задачи экономии всех видов энергоресурсов – электрической и тепловой энергии в натуральном и стоимостном выражении, но и позволит:

- снизить социальную напряженность в условиях реформирования ЖКХ за счет предоставления населению возможности платить за фактически потребленные энергетические ресурсы (ЭР) и регулировать количество получаемого тепла;
- выявить места сверхнормативных потерь энергоресурсов и аварийных ситуаций;
- отслеживать в реальном времени параметры качества и режимы поставки энергоресурсов;
- автоматически дистанционно снимать показания приборов учета (ПУ) и архивировать информацию в единой базе данных (БД) и т.д.
- автоматически рассчитывать количество потребленных ЭР с учетом субабонентов и транзитов.

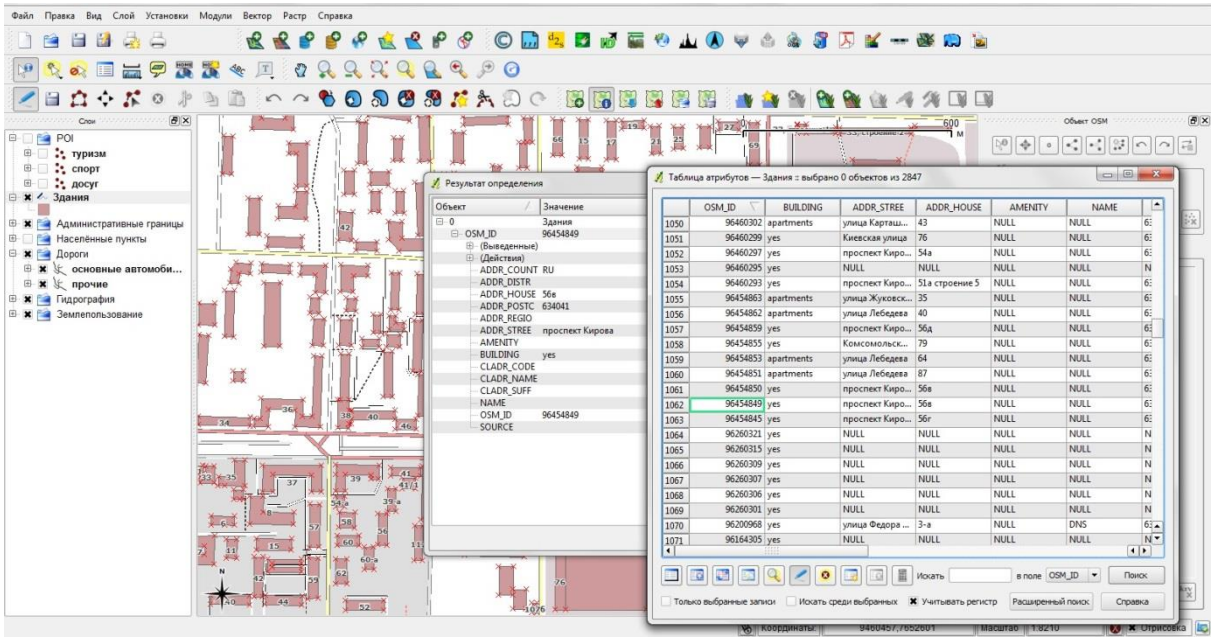


Рис. 1. Таблица атрибутов объектов ГИС

Разработка ГИС, как структурного компонента ПАК РСЦЭ, позволит создать картографический интерфейс с полноценной картой муниципального образования (города Томска), который позволит клиенту работать с такими элементами как: дом, улица, район. Помимо топографических операций (отображение слоев карт, масштабирование, перемещение, вращение и т.п.) ГИС обеспечит интерфейс

пользователя, с помощью чего будет обеспечен выбор на карте одного или группы объектов, инициализация запросов к БД об отображаемых показателях энергосбережения и визуализация полученной информации. Геоинформационная подсистема включает в себя базу данных объектов ГИС и средства визуализации всех объектов комплекса с привязкой к карте местности (Рис.1).

Для разработки ГИС интерфейса мы воспользовались провайдером картографических данных OpenStreetMap и проект CloudMade. OpenStreetMap – некоммерческий сетевой картографический проект по созданию силами сообщества участников-пользователей Интернета подробной свободной и бесплатной карты всего мира (не только улиц). Все данные доступны для легального копирования, редактирования и коммерческого использования по свободной лицензии (Creative Commons Attribution-ShareAlike 2.0). CloudMade, ресурс который предоставляет OSM данные, в SHAPE формате, которые содержат информацию о улицах, домах, линиях коммуникаций и др. Эти данные организованны как позиционно (т.е. географические: местоположение объекта на земной поверхности), так и не позиционно (т.е. атрибутивные, описательные) – работа с ресурсами представлена на рис. 1.

Редактирование картографических данных, было осуществлено в программе QGIS и JOSM, которые распространяются так же по лицензии GNU (General Public License).

Для отображения карты на сервере, необходим процесс растеризации. Mapnik – бесплатный инструментарий рендеринга карты. Он написан на C++ и Python. Использует библиотеку AGG и дает возможность сглаживать объекты на карте с субпиксельной точностью. Может читать шейп-файлы ESRI, PostGIS, растры TIFF. Mapnik легко компилируется из исходных данных под Linux, потому что все зависимости могут быть легко трансформированы под требуемую ОС.

Так же с помощью Mapnik создаются тайлы. Тайловая графика (от англ. tile - плитка) - метод создания больших изображений. Изображение составляется из маленьких фрагментов одинаковых габаритов, как картина из изразцов - отсюда название.

Имея географические и атрибутивные данные, появляется необходимость хранения этой информации на нашем сервере. Тайловая графика будет храниться на сервере в виде иерархической системы, каждая папка которой будет соответствовать координатам осей XYZ, где ось Z будет являться величиной приближения и отдаления карты. Атрибутивные данные хранятся в СУБД MySQL и PostgreSQL с таким элементом как PostGIS (расширение базы данных PostgreSQL), добавляющим геопространственные функции и две таблицы метаданных, позволяя легко обрабатывать пространственные данные в базе данных.

Отображение тайлов реализовано с помощью высокоэффективного сервера Ngnix. Обычный сайт, как правило, содержит больше статичных файлов (изображения, файлы стилей), чем скриптов. Для того чтобы передать эти файлы посетителю не требуется никакой специальный функционал, задача предельно проста. Следовательно, и обрабатывать такие запросы нужно простым, легковесным веб-сервером - таким, как nginx. Настройка сервера nginx довольно гибкая и позволяет осуществлять специфику с расчетом на то, что на нашем сайте много графической информации. Можно настроить nginx на отдельном порту или IP и через него отдавать весь статичный контент.

Оценка объемов статической информации не проводилась, но даже если запросов к статичным графическим файлам очень много, возможно, перенаправить функции отдельного графического сервера - отдельного сервера для их обслуживания и уже на него установить службы nginx.

Пользовательский интерфейс реализуется на HTML, PHP, Javascript языках программирования используя SVG графику для построения диаграмм и ExtJS4 (библиотека JavaScript для разработки веб-приложений и пользовательских интерфейсов). Библиотека ExtJS4 помогает легко получать доступ к любому элементу DOM (объектная модель документа»), обращаться к атрибутам и содержимому элементов DOM, манипулировать ими.

Что касается непосредственной работы с картой, то использование OpenLayers (библиотеки с открытым кодом, написанной на Javascript, предназначенной для создания карт на основе программного интерфейса API) позволяет очень быстро создать веб-интерфейс для отображения картографических материалов, представленных в различных форматах и расположенных на различных серверах. Более того, в этой библиотеке есть все необходимые методы и функции для управления, масштабирования и перетаскивания карты, что упрощает работу пользователя с картой.

Требования к пользовательской (клиентской) части: Интернет браузер (Internet Explorer, Google Chrome, Opera или Mozilla Firefox), установленные плагины Java, желательно последней версии.

Работа выполнялась в рамках государственного контракта № 8272р/12980 от 30.06.2010 г. в целях создания программно-аппаратного комплекса регионального ситуационного центра энергоэффективности (ПАК РСЦЭ) г. Томска. В процессе реализации проекта получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2012612987 от 26.03.2012 г., авторы Михальченко С. Г. (RU), Бородин К. В. (RU), Жилкин В. С. (RU).

ВЫДЕЛЕНИЕ ДВИЖУЩИХСЯ ОБЪЕКТОВ СЦЕНЫ ИЗ ВИДЕОПОТОКА ПОЛУЧЕННОГО С НЕСТАЦИОНАРНОЙ КАМЕРЫ

М.С. Лукьянченко

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.О. Старков
Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ ИАТЭ,
Россия, г.Обнинск, ул. Студгородок, 1, 249030
E-mail: maksim.lukyanchneko@gmail.com

ISOLATION OF MOVING OBJECTS SCENE FROM VIDEO OBTAINED WITH NONSTATIONARY CAMERA

M.S. Lukyanchenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.O. Starkov
National Research Nuclear University MEPhI IATE, Russia, Obninsk, Studgorodok str., 1, 249030
E-mail: maksim.lukyanchenko@gmailcom

Detection of moving objects in a video stream received from a moving camera is difficult computer vision task, because the motion of the camera blends with the motion of the objects in the scene. In order to tackle this problem, we propose a method based on optical flow calculation and Delaunay triangulation. Given a sequence of frames, firstly, we extract the corner feature points using ORB algorithm and compute optical flow vectors at the extracted feature points. Secondly, we separate the optical flow vectors using K-Means clustering method. Third, we classify each cluster into camera and object motion using its mean scatter value. Finally, we represent the moving object using Delaunay triangulation.

Автоматическое выделение динамических объектов сцены из входящего видеопотока на данный момент одна из важнейших задач компьютерного зрения.

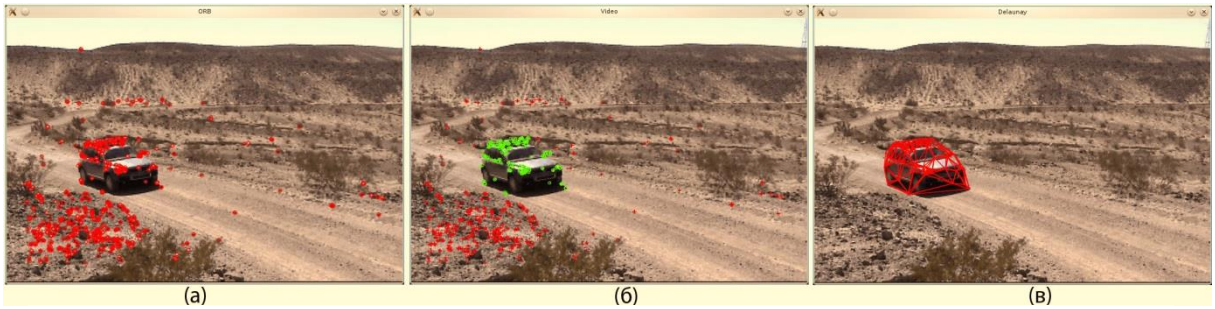


Рис. 1. Выделение движущихся объектов сцены из видеопотока полученного с нестационарной камеры. (а) Точечные особенности изображения. (б) Результат кластеризации точечных особенностей. (в) Выделенный движущийся объект сцены

По типу движения в последовательности видеокадров все объекты можно разделить на два класса: статические и динамические. Статические объекты сохраняют своё положение на последовательности кадров, динамические же объекты со временем изменяют своё положение в пространстве. За последнее время было предложено большое количество методов направленных на выделение динамических объектов сцены при наличии стационарной камеры. Однако данный класс методов не применим при условии подвижной камеры. Вместе с тем развитие автономных беспилотных транспортных средств и систем дополненной реальности требует решения и этой задачи компьютерного зрения.

На данный момент для решения указанной задачи существует три базовых подхода.

1. Компенсация движения камеры на основе оценки её перемещения (ego-motion estimation) [1-3].

2. Разделение нескольких типов движений, которые присутствуют во входной последовательности кадров [4-7].

3. Разделение движения камеры и движения объекта на основе алгоритма разделения графа [8].

В представленной работе для извлечения из видеоряда, полученного с подвижной камеры, структурированной информации об объектах сцены используется слежение за точечными особенностями сцены.

Точечной особенностью сцены $\boldsymbol{M}$ называют такую точку сцены лежащую на плоском участке поверхности сцены, изображение окрестности которой можно отличить от изображений окрестностей всех других точек сцены $\boldsymbol{N}$ из некоторой другой окрестности этой точки $O(\boldsymbol{M})$.

Для нахождения точечных особенностей изображения в представленном методе использовался алгоритм ORB. В указанном алгоритме производится выделение участков изображения с интенсивностью, отличающей данный участок от соседних. После этого, на основе расчета центроида интенсивности производится определение ориентации каждого из выделенных участков. Затем для каждой точечной особенности, на основе анализа небольшого подмножество соседних пар точек, координаты которых распределены случайно (но одинаковым образом для каждой анализируемой точки), производится построение дескриптора.

Данный алгоритм нахождения точечных особенностей изображения инвариантен к повороту, изменению масштаба, а также изменению уровня освещенности, таким образом, он отвечает основным требованиям, предъявляемым к алгоритмам подобного класса, и подходит для надёжного оценивания перемещения особых точек.

Для обнаружения перемещения объектов сцены в кадре в системах компьютерного зрения используют алгоритмы вычисления оптического потока – изображения видимого движения, представляющего собой сдвиг каждой точки между двумя последовательными кадрами. В представленной работе для расчета векторов оптического поток особых точек найденных на предыдущем этапе использовалась многомасштабная реализация алгоритма Лукаса-Канаде.

После расчета векторов оптического потока и установления соответствия между двумя последовательными кадрами производится кластеризация особых точек на основе длины L и направления θ их смещения.

После объединения данных в блоки (высота блока - 30 градусов, ширина блока - 1 пиксель) к ним применяется кластеризация. Количество предполагаемых кластеров является входным параметром метода. В представленной реализации количество кластеров предполагается равным двум.

Среди всех выделенных кластеров движения происходит выделение кластеров, которые относятся к движению камеры и к движению объекта.

В представленной работе введено предположение, что фон занимает большую площадь кадра, чем движущиеся объекты. Таким образом, особые точки, которые относятся к фону, имеют большую разбросанность, чем особые точки, принадлежащие подвижному объекту (за исключением случаев, где фон имеет множество мелких деталей). Для определения принадлежности каждого выделенного кластера к фону или движущемуся объекту можно использовать меру разброса точек внутри кластера.

Для определения меры разброса точек внутри каждого кластера в представленной работе производилось вычисление стандартного отклонения s. Кластер, который имеет наибольшее стандартное отклонение, считается относящимся к фону.

Для выделения области, которая относится к подвижному объекту, в представленной работе использовалась триангуляция Делоне. Триангуляцией называется планарное разбиение плоскости на плоские фигуры, из которых одна является внешней бесконечностью, а остальные - треугольниками. Оптимальной называют такую триангуляцию, у которой сумма длин всех ребер минимально.

При использовании триангуляции Делоне для любого полученного треугольника все точки из кластера за исключением точек, являющегося его вершинами, лежат вне окружности, описанной вокруг треугольника.

После построения триангуляции Делоне из полученного набора удаляются треугольники, длина рёбер которых превышает заданный порог.

В результате проделанной работы был разработан эффективный метод выделения движущегося объекта сцены из входящего видеопотока при наличии нестационарного фона. Данный метод демонстрирует высокую производительность – 20-21 кадр в секунду на компьютере с процессором Intel Xeon E5420 1333 MHz ОЗУ 4Гб. Однако подобное качество не удовлетворяет условию работы в режиме реального времени (24 кадра в секунду). Для увеличения производительности работы в последующих реализациях представленного метода, помимо алгоритмической оптимизации часть математических расчетов будут проводиться на графической видеокарте с применением программных библиотек CUDA и OpenCL.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayman E, Eklundh J. Statistical background subtraction for a mobile observer. // Proc.IEEE ICCV. – 2003. – P 67–74.
2. Ren Y, Chua CS, Ho YK.S tatistical background modeling for non-stationary camera. // Pattern Recogn. – 2003. – 24(1–3). – P. 183–196.
3. Uemura H, Ishikawa S, Mikolajczyk K. Feature tracking and motion compensation for action recognition. // Proc. BMVC. – 2008.
4. Borshukov GD, Bozdagi G, Altunbasak Y, Tekalp AM. Motion segmentation by multistage affine classification. // IEEE Trans Image Process. – 6(11). – P.1591–1594.
5. Ke Q, Kanade T. A subspace approach to layer extraction. // In: Proc. IEEE CVPR. – 2001.
6. Tao H, Sawhney HS, Kumar R. Object tracking with bayesian estimation of dynamic layer representations // IEEE Trans Pattern Anal Mach Intell. – 2007. – 24(1). – P.75–89.
7. Jin Y, Tao L, Di H, Rao NI, Xu G. Background modeling from a free-moving camera by multi-layer homography algorithm // In: Proc. IEEE ICIP. – 2008.
8. Schoenemann T, Cremers D. High resolution motion layer decomposition using dualspace graph cuts //In: Proc. IEEE CVPR. – 2008. – P. 1–7.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЛГОРИТМОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ НА ФОНЕ ПОМЕХ

В.С. Ляховский

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Б.Н. Епифанцев

Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия (СибАДИ),

Россия, г.Омск, проспект Мира, 5, 644080

E-mail: lyakhovskiy.vlad@gmail.com

IMPROVING THE EFFECTIVENESS OF THE OBJECTS DETECTION ALGORITHMS ON THE NOISE BACKGROUND

V.S. Lyakhovskiy

Scientific Supervisor: Prof., Dr. B.N. Epifantsev

Siberian state automobile and highway academy (SibADI), Russia, Omsk, Mira avenue, 5, 644080

E-mail: lyakhovskiy.vlad@gmail.com

The results of computational experiments showing the dependence of the false solutions density from the type of noise correlation function, its parameters, and the shape of the matched filter tuned to the sought for object are presented. Conclusion made about the possibility of improving the detection effectiveness on the noise background.

Российская Федерация располагает наиболее протяженными трубопроводными коммуникациями, половина всех прорывов в мире (или более 20 тысяч ежегодно) происходит в РФ [1], несанкционированный отбор нефтепродуктов оценивается более чем в 3% транспортируемого продукта [2]. В таких условиях остро встает вопрос о поисках путей снижении потерь нефтепродукта.

Один из способов контроля состояния продуктопровода – периодический осмотр с использованием беспилотной авиации. Используемые при таком подходе алгоритмы проверки состояния трассы обладают существенным недостатком – высокой вероятностью пропуска цели: незаконные вторжения в трубопровод тщательно маскируются, а следы утечек можно обнаружить невооруженным глазом только по прошествии длительного времени с момента аварии. При анализе существующих на данный момент публикаций было отмечено, что при разработке алгоритмов обнаружения объектов крайне редко поднимается вопрос о значимости таких критериев, как «форма объекта» и «корреляционная функция поля». Исследования в данной области могут значительно ускорить прогресс в разработке более совершенных алгоритмов обнаружения.

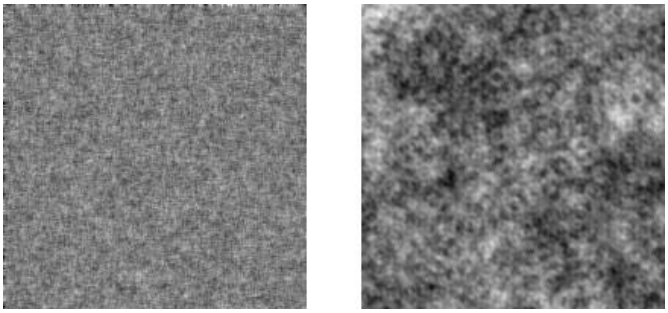


Рис. 1. Примеры смоделированных случайных полей

Для решения обозначенных выше вопросов был проведен вычислительный эксперимент. В качестве тестового материала было решено использовать изображения случайных полей с заданными корреляционными функциями и их параметрами корреляционных функций ρ, влияющими на геометрический размер неоднородностей. Примеры изображений приведены на рис.1

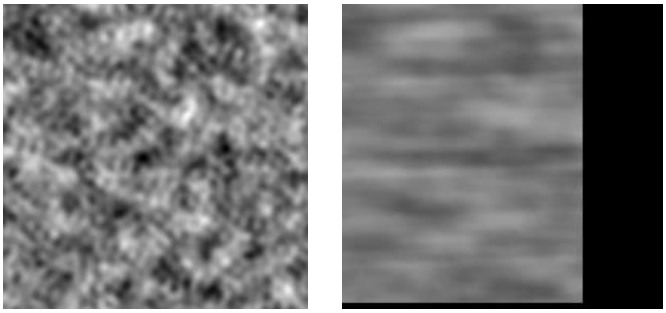


Рис. 2. Пример исходного поля до (а) преобразования апертурой вида «стенка» и после (б).

Для каждого поля рассчитывался радиус корреляции rk. Смоделированные поля преобразованы в другие путем интегрирования в границах апертур (согласованных с искомым объектом пространственных фильтров) значений поля в каждой его точке (в порядке стандартной телевизионной развертки). В качестве примера на рис. 2 приведены изображения исходного и преобразованного полей.

Для установления зависимости между плотностью ложных решений и формой обнаруживаемого объекта используем показатель «форма объекта», описанный в [3]:

$$B = \sqrt{L\bar{R} / S_{\text{о}}} ,$$

где L – периметр по контуру объекта; $\bar{R} = 0{,}5(R_в + R_о)$ – средний радиус, определяемый по радиусам вписанной в контур ($R_в$) и описанный вокруг него ($R_о$) окружностей; $S_{\text{о}}$ – площадь объекта. Всего в эксперименте было использовано 7 различных форм объектов, наиболее похожих на фрагменты реальных целей («круг», «квадрат», «правильный треугольник», «угол», «крест», «стенка», «врезка»).

Представим плотность ложных выбросов

$$K_{\text{лв}} = \frac{2K'_{\text{лв}} S_{\text{а}}}{S_{\text{п}}}$$

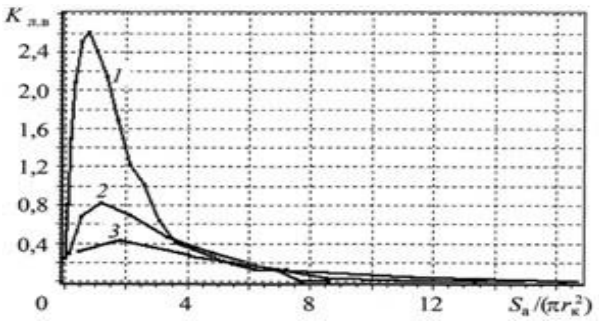


Рис. 3. График плотности ложных выбросов для преобразованного апертурой вида «квадрат» поля с корреляционной функцией

где $K'_{лв}$ – число ложных выбросов, превышающих уровень среднеквадратичного отклонения флуктуаций поля; S_a и $S_п$ – площади апертуры и анализируемого поля соответственно. Фрагменты вычислительного эксперимента, отражающие зависимость $K_{лв}$ от вида корреляционной функции, ее параметров и формы обнаруживаемых объектов, иллюстрируются рис. 3

$$\chi(x,y)=\frac{\sin(\rho\sqrt{x^2+y^2})}{\rho\sqrt{x^2+y^2}}\text{; } 1-\rho=0{,}75\text{; } 2-\rho=0{,}5\text{; } 3-\rho=0{,}25.$$

Результаты вычислительных экспериментов позволили построить регрессионные зависимости плотности ложных выбросов от перечисленных выше характеристик для многих видов случайных полей. Например, для поля с корреляционной функцией $\chi(x,y)=\exp(-\rho\sqrt{x^2+y^2})$ такая зависимость имеет вид

$$K_{лв}=-\frac{11\cdot\log_2\rho+\log_2\left(S_a/\left(\pi r_к^2\right)\right)}{0{,}25\varepsilon^2}\text{,} \qquad (1)$$

где ε - коэффициент формы выброса.

Наличие уравнений вида (1) для встречающихся полей в поле зрения видеоаналитической системы БПЛА открывает перспективу повышения ее эффективности через определение вида корреляционной функции наблюдаемого поля с оценкой ее параметров и определения плотности ложных выбросов $K_{лв}$ по формулам вида (1) с последующей корректировкой порога принятия решений, например, на основе стратегии Неймана–Пирсона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Половина всех прорывов нефтепроводов в мире происходит в РФ – Гринпис [Электронный ресурс]. – http://www.ria.ru/science/20121210/914217090.html. – 14.02.2014

2. Епифанцев Б. Н., Пятков А. А. Предупреждение чрезвычайных ситуаций на магистральных продуктопроводах: в 2 ч. Ч. 1: Обнаружение несанкционированных вторжений в охранную хону продуктопровода. – Омск: СибАДИ, 2013. – 122 с.

3. Живичин А. Н., Соколов В. С. Дешифрирование фотографических изображений. – М.: Недра, 1980. – 253 с.

УСТРОЙСТВА ЗАЩИТЫ УСИЛИТЕЛЕЙ МОЩНОСТИ ОТ ПЕРЕГРУЗОК

Р.С. Мельников, Р.А. Кузовлев
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Титов
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: melnik_001@mail.ru

DEVICES FOR PROTECTION OF AMPLIFIERS FROM OVERLOAD

R.S. Melnikov, R.A. Kuzovlev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Titov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: melnik_001@mail.ru

In this article problems of protection of amplifiers of power, both from an overload on an entrance and from an overload on current are considered. Now in use broadband and strip amplifiers of power have no effective schemes of protection against an overload on an entrance and mismatches on an exit. It reduces reliability of considered amplifiers. In this work we considered and offered schemes of protection of the broadband amplifier of power from an overload on an entrance, and the strip amplifier of power from an overload on current. Scientific director of the project is Doctor of Technical Sciences, Professor A.A. Titov. The authors of the report are Melnikov R.S. and Kuzovlev R.A.

Устройство защиты широкополосного усилителя мощности от перегрузки по входу С начала развития усилительной техники совершенствовались также и устройства защиты усилителей от перегрузок, в том числе и от перегрузок по входу. В настоящее время есть несколько видов используемых устройств ограничения напряжения, например разрядники, варисторы, полупроводниковые устройства. Но самым перспективным в отношении мощности ограничения и быстродействия является биполярный транзистор с закрытыми переходами. Эффект двустороннего ограничения сигналов биполярным транзистором с закрытыми переходами подробно описан в [1,2]. Использование данного эффекта в схемах управления позволяет создавать быстродействующие устройства управления для работы с большими входными напряжениями.

Используемые в настоящее время широкополосные и полосовые усилители мощности не имеют эффективных схем защиты от перегрузки по входу и рассогласования по выходу. Это снижает надежность рассматриваемых усилителей. В широкополосных усилителях мощности основной проблемой является защита усилителя от перегрузки по входу. Для их защиты рассмотрим использование схемы устройства управления (УУ) с LC коррекцией, представленной на рисунке 1, где элементами коррекции являются L2 и C2.

На рис. 2 приведены расчетные зависимости выходного напряжения $U_{вых}$ от $U_{упр}$ УУ без использования LC коррекции и при подаче на вход сигнала амплитудой 30 В, на частотах 3, 100 и 170 МГц. Как видно из рисунка 2, с повышением частоты управляемого сигнала уменьшается максимальное

значение выходного напряжения. LC коррекция предназначена для устранения указанного недостатка. На рис.3. приведены расчетные зависимости максимального значения напряжения на выходе УУ без коррекции и с LC коррекцией.

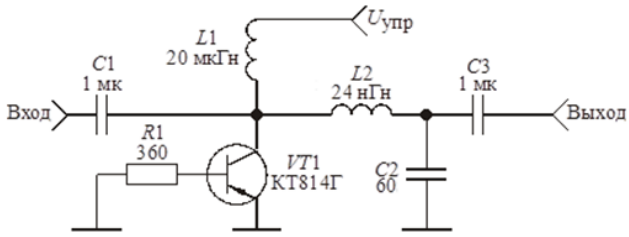


Рис.1. Принципиальная схема УУ

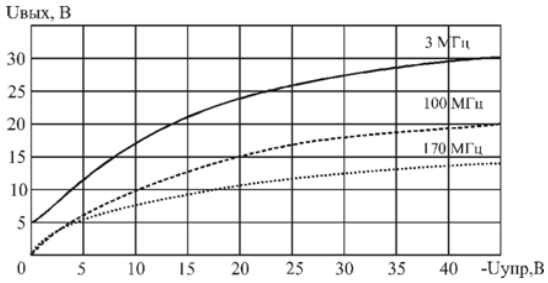


Рис.2. Зависимости $U_{вых}$ от $U_{упр}$

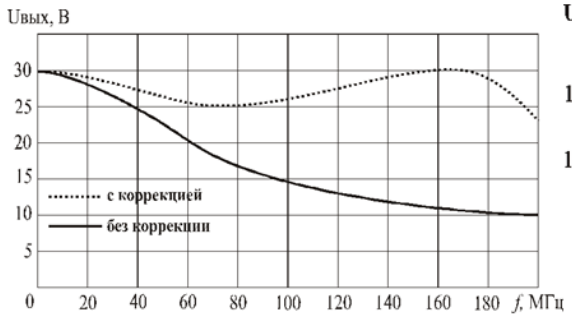


Рис.3. Зависимости $U_{вых}$ от частоты

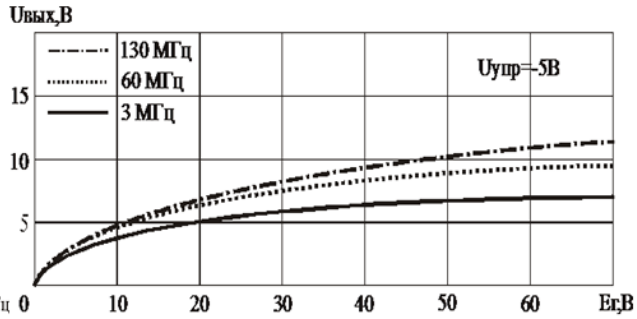


Рис.4. Зависимости $U_{вых}$ от Eг

Из рис. 3 следует, что введение LC коррекции позволило минимизировать уменьшение максимального значения выходного напряжения в диапазоне частот.

На рис.4. приведены расчетные зависимости напряжение на выходе УУ при изменении амплитуды сигнала на входе Ег устройства управления, при напряжении управления равном -5В и для частот сигнала 3, 50 и 130 МГц.

Как видно из рисунка 4 при изменении амплитуды сигнала на входе от 10 В до 60 В, напряжение на выходе УУ меняется не более чем в 2 раза. В диапазоне частот изменение выходного напряжение так же незначительно. Таким образом предлагаемое УУ с LC коррекцией может быть использовано в качестве устройства защиты широкополосных усилителей мощности от перегрузки по входу.

Расчеты были проведены в программной среде Multisim 12.0. В полосовых усилителях мощности остро стоит задача защиты выходного каскада усилителя от перегрузки по току.

Устройство защиты полосового усилителя мощности от перегрузки по току Полосовые усилители мощности (ПУМ) являются необходимыми элементами многих радиотехнических и измерительных комплексов и систем, к которым предъявляются требования сохранения работоспособности при работе на несогласованную нагрузку, при одновременной перегрузке по входному воздействию.

Недостатком известных систем защиты ПУМ является большая постоянная времени цепи их обратной связи, намного превышающая допустимое значение времени перегрузки по току современных мощных транзисторов, используемых при построении ПУМ, которое составляет величину порядка 1–5 мкс [3].

В высокочастотных ПУМ для стабилизации угла отсечки транзисторов при изменении уровня усиливаемого сигнала и температуры радиатора, на котором устанавливаются эти транзисторы, а также для линеаризации начального участка амплитудной характеристики разрабатываемого усилителя используются стабилизаторы напряжения базового смещения.

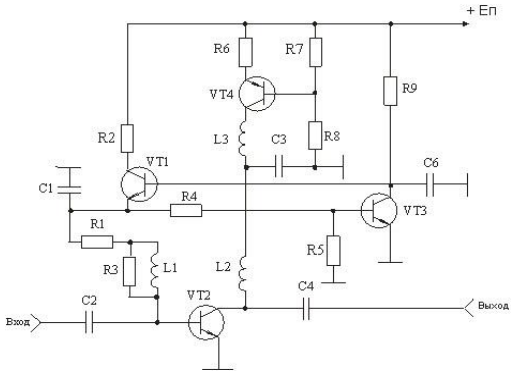


Рис. 5. Схема выходного каскада полосового усилителя мощности со схемой защиты

Для защиты выходных каскадов ПУМ от перегрузки по току, была предложена схема, приведенная на рисунке 5. Схема защиты состоит из элементов VT4, R6, R7, R8. Работа схемы защиты заключается в следующем. Если ток, протекающий через транзистор VT2, начинает превышать определенное значение, то напряжение коллектор-эмиттер на транзисторе VT4 растет. Вследствие чего ток, протекающий через транзистор VT2, стабилизируется.

Физика работы схемы стабилизации напряжения базового смещения, собранного на транзисторах VT1 и VT3, заключается в следующем. Напряжение смещения подается на базу транзистора усилительного каскада VT2 с эмиттера транзистора VT1 и равно около 0,7 В. При подаче усиливаемого сигнала на вход каскада, напряжение на обкладке конденсатора С2, подключенной к базе транзистора VT2, начинает уменьшаться, что связано с нелинейностью входной характеристики транзистора VT2. Поэтому без использования схемы стабилизации угол отсечки уменьшается с увеличением уровня усиливаемого сигнала. Малое выходное сопротивление схемы стабилизации по постоянному току препятствует этому. При нагревании транзистора VT2 и неизменном напряжении базового смещения угол отсечки увеличивается, поэтому транзистор может выйти из строя. Схема стабилизации препятствует этому, так как транзистор VT3 так же нагревается, его выходное сопротивление уменьшается и благодаря этому уменьшается напряжение базового смещения транзистора VT2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титов А.А. Регулировка и модуляция амплитуды мощных сигналов // Электросвязь. – 2007. – № 12. – С. 46–48.

2. Титов А.А. Устройства управления амплитудой мощных сигналов. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2013. – 136 с.

3. Петухов В.М. Полевые и высокочастотные биполярные транзисторы средней и большой мощности и их зарубежные аналоги: справочник: В 4 т. – М.: КУбК-а, 1997.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФОТООРИЕНТИРУЕМЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

В.С. Микулич, В.С. Безрученко, А.В. Станкевич
Научные руководители: академик, профессор, д.х.н. В.Е. Агабеков и к.ф.-м.н. А.А. Муравский
Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
Беларусь, Минск, ул. Фр. Скорины 36, 220141
E-mail: mikulich.vadim@gmail.com

AUTOMATED REGISTRATION POLARIZED ABSORPTION SPECTRA PHOTOALIGNMENT AZO DYES

V.S. Mikulich, V.S. Bezruchenko, A.V. Stankevich
Scientific Supervisors: Academ. Prof. Dr. V.E. Agabekov and Ph. D. A.A. Muravsky
Institute of Chemistry of New Materials, NAS of Belarus, Belarus, Minsk, Fr. Skoryny str., 36, 220141
E-mail: mikulich.vadim@gmail.com

Investigation of the characteristics of anisotropic materials is impossible without good and efficient control of the measurements, while automated measurement of the polarization of the absorption spectra are highly desired. We developed automated setup for registration of the polarized absorption spectra for time-consuming measurements, while the developed control software allows in-situ analysis of complex anisotropic structures. Application of automated control allows expose of the sample and record the polarization spectra depend on exposure dose. The setup is based on Ocean-optics spectrometer and accessories allowing operator to facilitate the work, accelerate the process and reduce the error of the measurements. The automated in-situ operation is demonstrated on sampling the dichroic ratio dependence of photoalignment azo dye film on exposure time.

Оптические поляризационные измерения широко распространены в различных областях науки и техники и важны для быстрого и точного проведения анализа анизотропных материалов. Изучение их характеристик невозможно без эффективного и надежного контроля проводимых измерений, что реализовано в представленной установке для автоматизированного измерения поляризационных спектров пропускания.

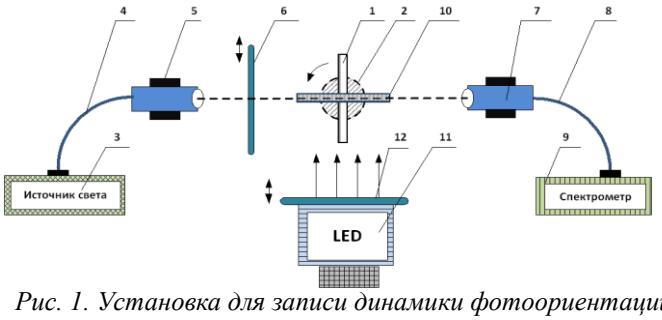


Рис. 1. Установка для записи динамики фотоориентации азокрасителей 1 – образец, 2 – держатель, 3 – источник УФ/видимого диапазона света, 4 – волновод, 5 – осветительный коллиматор, 6 – wire-grid поляризатор, 7 – коллекторный коллиматор, 8 – волновод, 9 – спектрометр, 10 – образец при облучении светодиодом, 11 - синий светодиод λ_{max} = 457 нм с мощностью 3 мВт/см^2, 12 – поляризатор.

Нами разработана установка и программное обеспечение (Power&Spectrometer2006b) для проведения записи поляризованных спектров поглощения анизотропных материалов, которая также успешно применяется для определения дихроизма тонких пленок фотоориентируемых азокрасителей при облучении

поляризованным светом в автоматическом режиме (Рис. 1) [1]. Установка позволяет нормироваться одновременно для двух положений поляризатора, что технически решает проблему регистрации спектров поглощения S- и P- поляризации согласованных по зоне измерения. Применение компьютеризированного блока управления светодиодом позволяет проводить спектральные исследования с поэтапным облучением анизотропных фоточувствительных образцов согласно заданным временным интервалам полностью в автоматическом режиме. Это позволяет исключить операторную погрешность и не менее чем в 2 раза увеличить скорость проведения измерений по сравнению с ручным режимом работы. В ходе работы регистрируется массив данных, представляющих собой поляризованные спектры поглощения через определенные отрезки времени, а также значения максимума пика поглощения, которые позволяют найти дихроичное отношение для каждой пары спектров (S- и P- поляризации) на отдельном отрезке времени согласно формуле 1. $DR = \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}}$ (1),

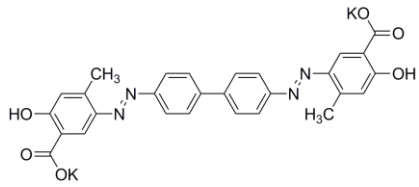


Рис. 2. Структура красителя FbF-2

где $A_{\parallel}$ - максимум поглощения при совпадении зондирующего и экспонирующего излучения, $A_{\perp}$ - максимум поглощения в перпендикулярной области.

Изучение фотоориентирующих свойств азокрасителя FbF-2 (Рис. 2) проводили на тонких аморфных пленках, нанесенных методом центрифугирования. Далее регистрировали спектры поглощения при фотоориентации азокрасителя.

При экспонировании образца максимум пика поглощения уменьшается при совпадении плоскости поляризации зондирующего и экспонирующего излучения (Рис. 3а). При этом в перпендикулярном направлении наблюдается увеличение пика поглощения (Рис. 3б). Полученные данные свидетельствуют о том, что в ходе экспонирования происходит переориентация молекул перпендикулярно плоскости поляризации света. Регистрируя значения максимумов пиков поглощения для каждой пары спектров (S- и P- поляризации), строится зависимость дихроичного отношения от времени экспонирования (Рис. 3в). Материал является фоточувствительным и достигает значений дихроизма свыше 3, что достаточно для фотоориентации жидких кристаллов [2].

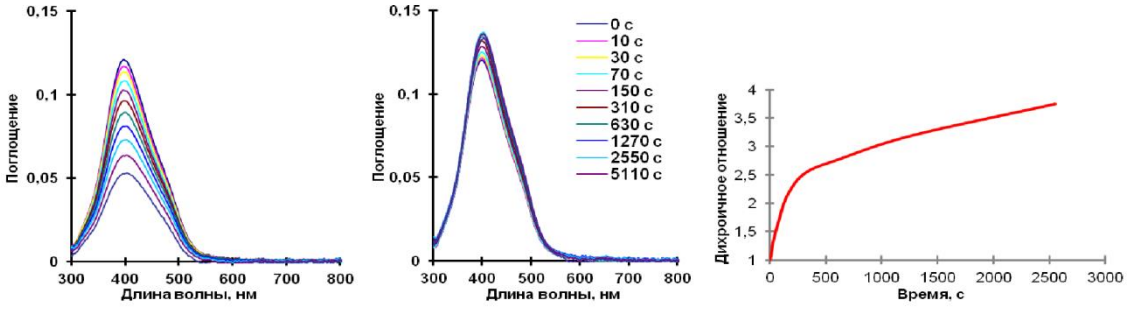


Рис. 3. Изменение спектра поглощения пленки красителя при облучении ее светом синего светодиода длинны волны 457 с интенсивностью 3 мВ/см^2, измеренным при параллельной (а) и перпендикулярной (б) ориентации поляризатора зондирующего излучения к направлению поляризации экспонирующего излучения., в - зависимость дихроичного отношения от времени

Представленная автоматизированная установка для записи поляризованных спектров поглощения удобна для трудоемких измерений, а разработанное программное обеспечение позволяет выполнять

анализ сложных анизотропных структур. Благодаря наличию автоматизированных блоков существует возможность производить экспонирование образца для регистрации поляризационных спектров в зависимости от дозы облучения. Использование автоматизированной системы позволяет облегчить работу оператора, ускорить процесс измерения и уменьшить погрешность производимых измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muravsky, A., Agabekov, V., Murauski, A., Mikulich, V. New Waterproof Photoalignment Material for LC Technology // - 31st Int. Conf. on Disp. Research (Eurodisplay 2011), Bordeaux-Arcachon, France, 2011
2. Schönhoff, M., Mertesdorf, M. Mechanism of photoorientation of azobenzene dyes in molecular films // J. Phys. Chem – 1996. – V. 100. – P. 7558–7565.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ НЕЧЕТКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМА «КУКУШКИН ПОИСК»

Д.Ю. Минина
Научный руководитель: профессор, д.т.н., И.А. Ходашинский
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: pound_2007@mail.ru

PARAMETERS' OPTIMIZATION OF FUZZY SYSTEMS BASED ALGORITHM «CUCKOO SEARCH»

D.Y. Minina
Scientific Supervisor: Prof. Dr. I.A. Khodashinsky
Tomsk State University of Control Systems and Radio Electronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: pound_2007@mail.ru

Poorly studied algorithm «Cuckoo search» is used for optimization of fuzzy systems. Algorithm is presented step by step. Efficiency tested on real data, produced a comparison with the results of similar experiments.

Введение Моделирование сложных систем осложняется проблемой неточного или неполного описания изучаемого объекта. Одним из решений такой проблемы является нечеткое моделирование [1]. В тех случаях, когда описание объекта задано в виде таблицы наблюдений и отсутствует математическая модель данного объекта, используются методы аппроксимации.

Для построения аппроксиматора необходима идентификация структуры и параметров [2]. Идентификация структуры включает определение числа нечетких правил и количество функций принадлежности, на которые разбиты входные и выходные переменные. Каждое правило содержит условную и заключительную части. Антецедент (IF-часть) включает в себя утверждение, относящееся ко входным параметрам, консеквент (THEN-часть) указывает значение выходной переменной. Идентификация параметров включает определение неизвестных параметров антецедентов и

консеквентов нечетких правил путем оптимизации работы нечеткой системы по заданному критерию. Для оптимизации используются хорошо изученные классические методы, у которых есть свои недостатки, и метаэвристические, которые менее точны, но зачастую эффективнее первых при решении нелинейных, многокритериальных задач оптимизации с ограничениями. Алгоритм. Рассматривается малоизученный популяционный алгоритм оптимизации «кукушкин поиск». Его суть построена на основе модели способа размножения кукушки, с ее способностью находить недавно построенные гнезда и подкладывать в них свои яйца, которые в итоге могут быть выкинутым хозяином гнезда.

Каждое гнездо является решением. Качество решения (пригодность гнезда) улучшается путем порождения нового решения из существующего и замещения «плохих» гнезд на новые. Количество решений остается фиксированным в каждом поколении.

Приводится описание пошагового алгоритма.

Шаг 1. Инициализация исходной популяции. Задается популяция фиксированного размера. Каждый элемент популяции представляет собой вектор в виде массива, который состоит из необходимого для описания одного состояния нечеткой системы количества переменных (количество входных переменных нечеткой системы, умноженное на количество переменных, описывающих каждую функцию принадлежности, умноженное на количество функций принадлежности для одной переменной). Каждая функция принадлежности в каждом векторе задается случайным образом в заданных границах диапазона с учетом того, что левая граница каждой последующей функции принадлежности отдельной переменной должна находиться правее левой границы предыдущей функции принадлежности. Задается «начальное положение кукушки», т.е. задается случайный вектор, который является текущим решением. Задается вероятность, с которой гнездо может быть «покинуто» хозяином, т.е. вероятность удаления вектора из множества популяции. Задается количество итераций для работы алгоритма в качестве критерия остановки.

Шаг 2. Генерация нового решения на основе полетов Леви. Выполняется «случайное перемещение кукушки», которое выражено изменением текущего вектора решения по закону Леви. Случайным образом выбирается другое решение (вектор из текущей популяции).

Шаг 3. Оценка качества решения. Сравниваются значения фитнес функций, вычисленных на основе среднеквадратичной ошибки, для данных векторов (текущего вектора и случайно выбранного). В случае если фитнес функция вектора текущего решения «лучше», то заменяем случайно выбранное решение на «кукушкино» (текущее).

Шаг 4. Удаление «неудачных гнезд» (решений).

Выбирается заранее заданное количество «худших» решений (с наибольшим значением среднеквадратичной ошибки), для каждого из которых генерируется случайная вероятность. Если значение случайной вероятности оказывается больше заранее заданной, то гнездо удаляется (удаляется вектор решения). Вместо удаленных векторов генерируется новый, по правилам шага 1 (и далее повторяются все шаги).

Шаг 5. Итерации продолжаются заданное количество раз [3]. Эксперимент. Данный алгоритм применен для построения нечеткого аппроксиматора. Работа велась с нечеткой системой типа синглтон. Эксперимент проводился для настройки относительно реальных данных (diabetes и ele-1) из репозитория KEEL (http://www.keel.es). Все входные и выходные переменные – вещественные числа. Каждая выборка

разделена на пять наборов, из которых строится обучающая и тестовая выборки, содержащие 80 и 20% данных соответственно. Результаты сравнивались с зарубежными аналогами (табл. 1, табл. 2).

Таблица 1. Результаты сравнения исследуемого алгоритма с зарубежными аналогами (diabetes) [4].

Method	MSE tra	σ	MSE tst	σ
Wang–Mendel	0,22836	0,0425	1,40241	0.6890
COR-BWAS	0,17496	0,025	1,45869	0.7091
Thrift	0,07448	0,0098	0,87825	0.3575
Pittsburgh	0,10398	0,0182	0,95088	0.7881
Fuzzy-GAP	0,14292	0,0376	0,50141	0.3014
Pitts-DNF min	0,41624	0,1231	0,45392	0.1288
Pitts-DNF med	0,12958	0,0136	0,32134	0.1922
Pitts-DNF max	0,10656	0,015	0,63396	0.5276
Алгоритм «кукушкин поиск»	0,02909	0,01073	0,68900	0,30347

Таблица 2. Результаты сравнения исследуемого алгоритма с зарубежными аналогами (ele-1) [5].

Method	MSE tra	σ	MSE tst	σ
global lateral tuning	166674	11480	189216	14743
global lateral tuning with rule selection	160081	7316	189844	22448
global lateral amplitude tuning	157604	9158	185810	18812
global lateral amplitude tuning with rule selection	155404	9264	189472	20393
fuzzy models	155785	9356	192319	31315
Алгоритм «кукушкин поиск»	285742	18138	468906	72759

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудин П.А. Гибридные алгоритмы муравьиной колонии для идентификации параметров нечетких систем: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Томск, 2011. – 25с.

2. Корниенко И.С, Серебренникова О.А, Ходашинский И.А.. Программно-инструментальный комплекс идентификации нечетких систем // Управление, вычислительная техника и информатика. Доклады ТУСУРа – 2012. –№ 1 (25). – С. 60–64.

3. Kaveh A., Bakhshpoori T., Ashoory M. An efficient optimization procedure based on cuckoo search algorithm for practical design of steel structures // International Journal of Optimization in Civil Engineering. – 2012. – № 2. – P. 1–14.

4. Casillas Jorge, Martinez Pedro, Benitez Alicia D. Learning consistent, complete and compact sets of fuzzy rules in conjunctive normal form for regression problems. // Soft Comput. – 2009. – P. 451–465.

5. Pulkkinen Pietari, Koivisto Hannu. A Dynamically Constrained Multiobjective Genetic Fuzzy System for Regression Problems. // IEEE transactions on fuzzy systems. – 2010. – № 1. – P. 170–172

НЕНАКАЛИВАЕМЫЕ КАТОДЫ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СТРУКТУРЕ

А.П. Молева

Научный руководитель: доцент, к.т.н. И.А. Чистоедова

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: office@tusur.ru

NOT HEATED CATHODES ON THE NANOSTRUCTURED STRUCTURE

A.P. Moleva

Scientific Supervisor: Ass prof., Ca.Te.Sci. I.A. Chistoyedova

Tomsk state university of control systems and radio electronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: office@tusur.ru

Methods of formation of nanoostriya on the bottom electrode of MDM cathode by means of the return photolithography are offered. Structures with nanoedges in the form of the truncated pyramids with characteristic sizes are received: height is 439,2 nm, diameter of the top basis is 1,384 um, diameter of the bottom basis is 1,831 um.

В настоящее время, в связи с бурным развитием микро- и наноэлектроники, перспективным является направление разработки ненакаливаемых катодов на основе автоэлектронной эмиссии и эмиссии горячих электронов. В качестве источников горячих электронов используются МДМ-структуры. Существенное достоинство катодов на основе тонких пленок состоит в возможности интеграции элементов. Большой интерес к ненакаливаемым катодам на основе МДМ-структур объясняется легкостью управления энергией горячих электронов, высокой плотностью тока, безынерционностью, относительно малым шумом и, что самое главное, возможностью получения высоких эксплуатационных параметров. В связи с чем, МДМ-катоды имеют активное применение в электронно-лучевой трубке, что позволило добиться безынерционности включения, а также была обеспечена необходимая фокусировка и управление лучом.

При напылении нижнего электрода путем термического испарения алюминия в вакууме образуются микроострия, имеющие статистический разброс по площади и размерам – это является главным недостатком МДМ-структур, что приводит к неоднородности электронной эмиссии по площади. Поэтому решением данной проблемы становится создание регулярной микрорельефной поверхности для МДМ-катодов.

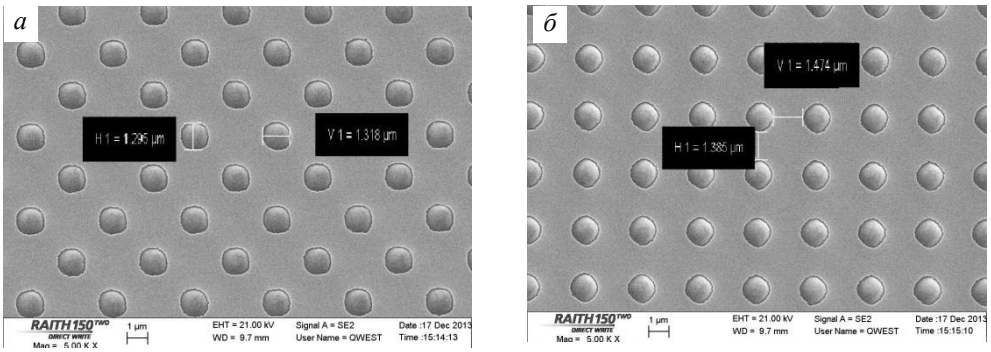


Рис. 1. Топология фотошаблона

Перспективным методом получения упорядоченой многоострийной МДМ-структуры является метод контактной фотолитографии, так как он обладает рядом преимуществ, такие как простота в реализации, нетрудозатратность и экономическая выгода.

Технология формирования микроострий методом контактной фотолитографии заключается в следующем. На очищенную кремниевую пластину напыляется молибден толщиной 0,2 мкм методом термического испарения. После напыления металла наносится двухслойная маска резиста «ЭРП-40 – ФП-051Шу-0,5», экспонирование верхнего светочувствительного слоя происходит через фотошаблон, представленным на рис.1. с диаметром отверстий 1,3 мкм и расстоянием между окнами 1,4 мкм.

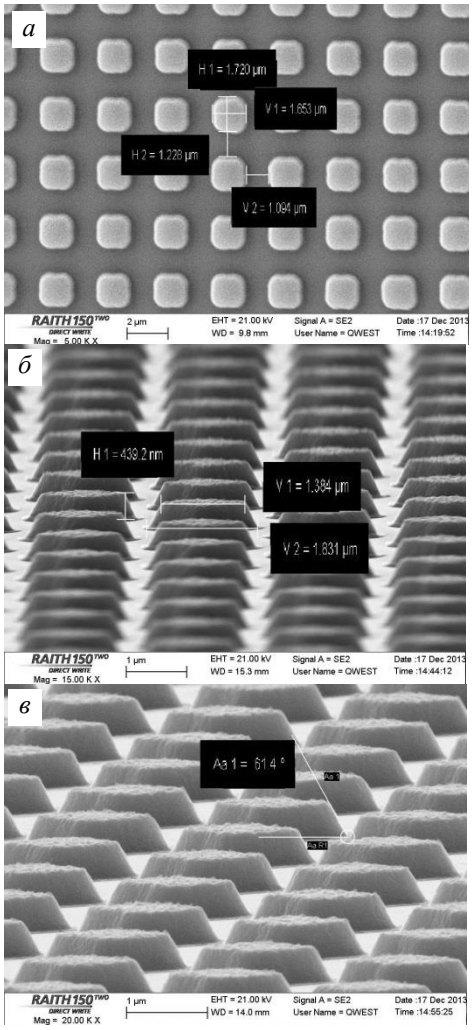


Рис. 2. Наноострийный нижний электрод МДМ-катода

После чего наносится титан толщиной 439 нм методом магнетронного распыления. Методом обратной фотолитографии формируется рисунок нижнего электрода с наноостриями. Полученные результаты представлены на рис.2.

На нижний электрод с полученной наноструктурой осаждается диэлектрическая плёнка SiO_2 плазмохимическим осаждением толщиной 0,5 мкм, и на нее напыляется плёнка алюминия путём термического испарения толщиной 0,2 мкм. Таким образом, получается МДМ-структура с регулярными наноостриями на нижнем электроде.

На рис.2 представлен наноострийный нижний электрод, с размерами микроострий: высота 439 нм, диаметр верхнего основания 1,384 мкм, диаметр верхнего основания 1,83 мкм.

В ходе проделанной работы была сформирована структура МДМ-катода с наноострийным нижним электродом.

Микрорельеф из титана «Ti» был сформирован методом обратной фотолитографии.

Данный метод формирования микроострий является более простым в реализации, менее трудозатратный, экономически выгодной. В связи с чем, данная технология рекомендуется для создания МДМ-катодов с наноострийным нижним электродом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев Г.А, Троян П.Е. Название монографии: Электронные процессы в тонкопленочных структурах металл-диэлектрик-металл. док. тех. наук – Томск. – 2007. – 180 с.

2. Пат. 2504867 РФ. МПК51 HOIL 33/40. Способ изготовления светодиода / Т.И. Данилина, П.Е. Троян, И.А. Чистоедова. Заявлено 10.01.2012; Опубл. 20.01.2014, Бюл. № 2. – 5 с.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ СВЧ ЦЕПЕЙ МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕЛАКСАЦИЙ И СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ

Р.А. Мухамадеев
Научный руководитель: начальник лаборатории ОАО НИИПП, к.т.н. А.Ю. Ющенко
Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов» (ОАО «НИИПП»), Россия, г. Томск, ул. Красноармейская 99а, 634034
E-mail: ruslan910425@gmail.com

AUTOMATED PARAMETRIC OPTIMIZATION SOFTWARE FOR MICROWAVE CIRCUITS USING METHODS OF SEQUENTIAL RELAXATIONS AND RANDOM WALKS

R.A. Mukhamadeev
Scientific Supervisor: Dr. A.Yu. Yushchenko
Research Institute of Semiconductor Devices, Russia, Tomsk, Krasnoarmeiskaya str., 99a, 634034
E-mail: ruslan910425@gmail.com

This paper presents new automated parametric optimization software for microwave circuits. Hybrid algorithm of sequential relaxations and random walks is developed. Software block diagram for industrial applications is shown. Power of this software is demonstrated by the development of the output matching circuit for microwave amplifier based on GaN heterostructure transistor. This software is the part of global project «IC Createch» which is developed in Research Institute of Semiconductor Devices.

В настоящий момент во всем мире наблюдается стремительное развитие беспроводных систем передачи данных, систем сотовой связи, радионавигации и радиолокации. Устойчивой тенденцией развития современных радиоэлектронных систем является освоение более высокочастотных диапазонов, повышение требований к чувствительности, мощности сигнала и ширине полосы рабочих частот.

Важной составляющей проектирования СВЧ цепей является решение задач широкополосного согласования, а также коррекции произвольной формы частотной характеристики (ЧХ). В общем случае требуется согласовать комплексные импедансы генератора и нагрузки с целью максимизации передаваемой мощности в заданном диапазоне частот, что осуществляется с помощью согласующе-корректирующих цепей (СКЦ) [1].

Для реализации параметрической оптимизации был разработан алгоритм последовательных релаксаций и случайных блужданий. Термином релаксация обозначена операция, в ходе которой подбирается значение выбранного элемента цепи (значение остальных элементов цепи остается неизменным) при котором достигается наименьшее отклонение формы ЧХ цепи в выбранном диапазоне частот от желаемой формы ЧХ, которая задается пользователем. Последовательные релаксации предполагают собой цикл применения релаксаций для всех элементов цепи до тех пор, пока последующие релаксации не перестанут приближать форму ЧХ цепи к заданной форме ЧХ. Однако использование последовательных релаксаций в чистом виде для параметрической оптимизации цепи может привести к быстрому схождению в локальный минимум, и, таким образом, наилучшая цепь,

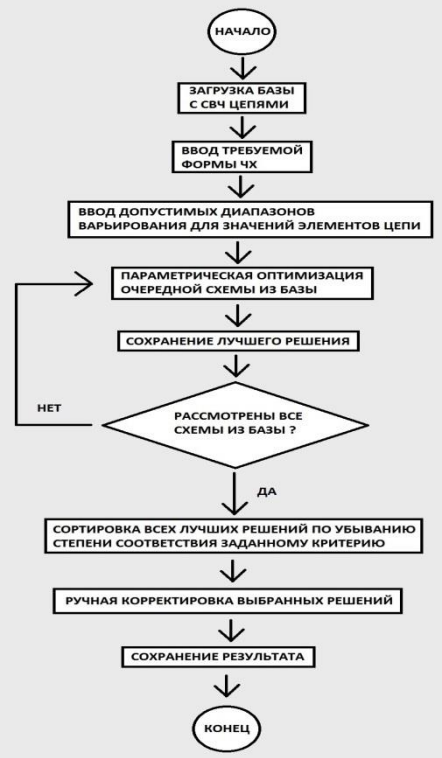


Рис. 1. Блок-схема для автоматизированной параметрической оптимизации СВЧ цепей

согласно критериям пользователя, может быть пропущена (глобальный минимум). Для решения этой проблемы был использован алгоритм случайных блужданий. Модификация данного алгоритма для задачи параметрической оптимизации предполагает последовательное изменение значений элементов цепи с определенным шагом после проведения последовательных релаксаций. С целью нахождения глобального минимума случайные блуждания и последовательные релаксации повторяются несколько раз. Таким образом, осуществляется автоматизированная параметрическая оптимизация СВЧ цепей методом последовательных релаксаций и случайных блужданий.

Для промышленного применения данного программного обеспечения (ПО) рассмотрение одиночных СВЧ цепей с последующей параметрической оптимизацией представляется неэффективным. Для этого была разработана обработка базы данных с СВЧ цепями, которая предполагает автоматизированную параметрическую оптимизацию каждой схемы в базе. При этом реализована возможность ручной корректировки значений элементов цепи, которая необходима при финальной параметрической оптимизации. Блок схема описанного алгоритма представлена на рис. 1

Для демонстрации работы данного программного обеспечения рассмотрим пример разработки выходной согласующей цепи для усилителя мощности на основе гетероструктурного GaN транзистора

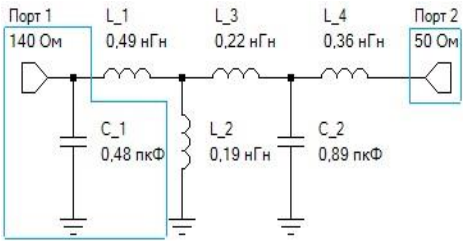


Рис. 2. Выходная согласующая СВЧ цепь для усилителя мощности на основе гетероструктурного GaN транзистора (в рамку обведены схемы замещения портов)

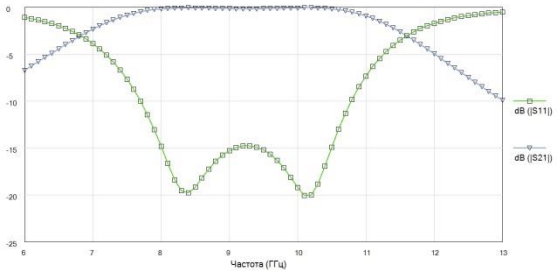


Рис. 3. Графики S-параметров (S11 и S21) после параметрической оптимизации СВЧ цепи, представленной на рис. 2

Требования к параметрам искомой схемы были следующие: диапазон рабочих частот 8,0-10,5 ГГц, вносимые потери не более 0,2 дБ, коэффициент отражения не хуже -14 дБ. Для достижения предъявленных требований была выбрана схема, представленная на рис. 2. На рис. 3 представлены S-параметры схемы. Для выбранной конфигурации схемы в диапазоне частот 8,0-10,5 ГГц были получены следующие параметры: вносимые потери не более 0,18 дБ, коэффициент отражения не хуже -14,8 дБ.

Данное ПО является частью программного комплекса IC Createch, разрабатываемого в ОАО «НИИПП». В дальнейшем планируется реализовать структурный синтез для согласующих и корректирующих СВЧ цепей, малошумящих и мощных усилителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорофеев С.Ю. Структурно-параметрический синтез широкополосных согласующе-корректирующих цепей СВЧ устройств на основе морфологического и-или дерева и генетического алгоритма: Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2011. – 235 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧЕБНОГО ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

А.А. Мытник, А.П. Клишин
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. Л.В. Горчаков
Томский государственный педагогический университет,
Россия, г.Томск, ул. Киевская, 60, 634061
E-mail: MytnikAA@gmail.com

MODELING ACTIVITIES OF DEAN'S OFFICE

A.A. Mytnik, A.P. Klishin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.V. Gorchakov
Tomsk State Pedagogical University, Russia, Tomsk, Kievskaya str., 60, 634061
E-mail: MytnikAA@gmail.com

This article the concerns the issues of the education business-process modeling in the university at the dean's office. The paper deals with the analysis of the object domain tasks that are performed by the university division (dean's office), and as a result an information model of the dean's office activity was created.

Быстрый рост объема поступающей информации, необходимый для успешного функционирования современного вуза, вызывает соответствующий рост числа вспомогательного персонала, занятого в основном на этапе сбора информации, ее доставки и обработки. Это вызывает изменения в инфраструктуре Вуза, влияет на структуру затрат, в том числе и на удорожание подготовки специалистов в высшей школе. Организация качественного учебного процесса на основе современных моделей обучения требует детального и глубокого анализа информации о каждом студенте, что также ведет к значительному увеличению потока обрабатываемых данных [1]. Высокий уровень конкуренции и динамики изменений на международном рынке образовательных услуг порождает потребность в создании новых, оперативных и мобильных программных средств позволяющих принимать компетентные и оптимальные решения по управлению учебным процессом.

Цель настоящей работы заключалась в разработке комплексной модели поведения учебного подразделения для совершенствования системы управления учебным подразделением. Разработаны основные компоненты бизнес-модели деятельности деканата: дерево и модели бизнес-процессов, стратегические цели и показатели, организационная структура, системная архитектура.

В настоящее время большинство современных программных продуктов, сферой применения которых является обработка данных учебных подразделений (деканатов), разрабатываются без учета предварительного моделирования программных нагрузок, анализа документационного обеспечения, и не имеют в своем наличии подобного функционала. Как правило, работа в учебном подразделении

(деканате) требует множества ручных операций и соответственно различных видов ресурсов.

На рисунке 1 представлена модель бизнес-процессов учебного подразделения, в следующем составе: формирование учебных групп, отчисление, сессия. Процесс комплектации новых учебных групп запускается по окончании приемной кампании ВУЗа. Учебные группы формируются на основании приказов о зачислении учащихся по факультету. Каждой новой учебной группе ставится в соответствие идентификатор, выбираемый по правилам деканата. В результате выполнения бизнес-процесса «комплектация новых учебных групп» будет сформирован новый список учебных групп.

Бизнес-процесс «сессия» включает следующие действия: сбор итоговых оценок полученных учащимися на экзаменах и зачетах за определенный интервал времени (рис.1*в*). Данный бизнес-процесс может быть запущен в специально установленную дату (дата начала сессии). На основании учебного плана составляется расписание приема зачетов и экзаменов. Для каждой учебной дисциплины деканат формирует учебную ведомость, которая содержит список учащихся учебной группы, название дисциплины, данные о преподавателе, итоговые оценки и пр. Все ведомости требуется сдать в деканат до определенной даты. После окончания сессии работниками деканата подводятся ее итоги, формируется отчет по рейтинговым показателям, решаются вопросы о продлении сессии для некоторых студентов или их отчислении. По окончанию летней сессии запускается бизнес-процесс «перевод с курса на курс».

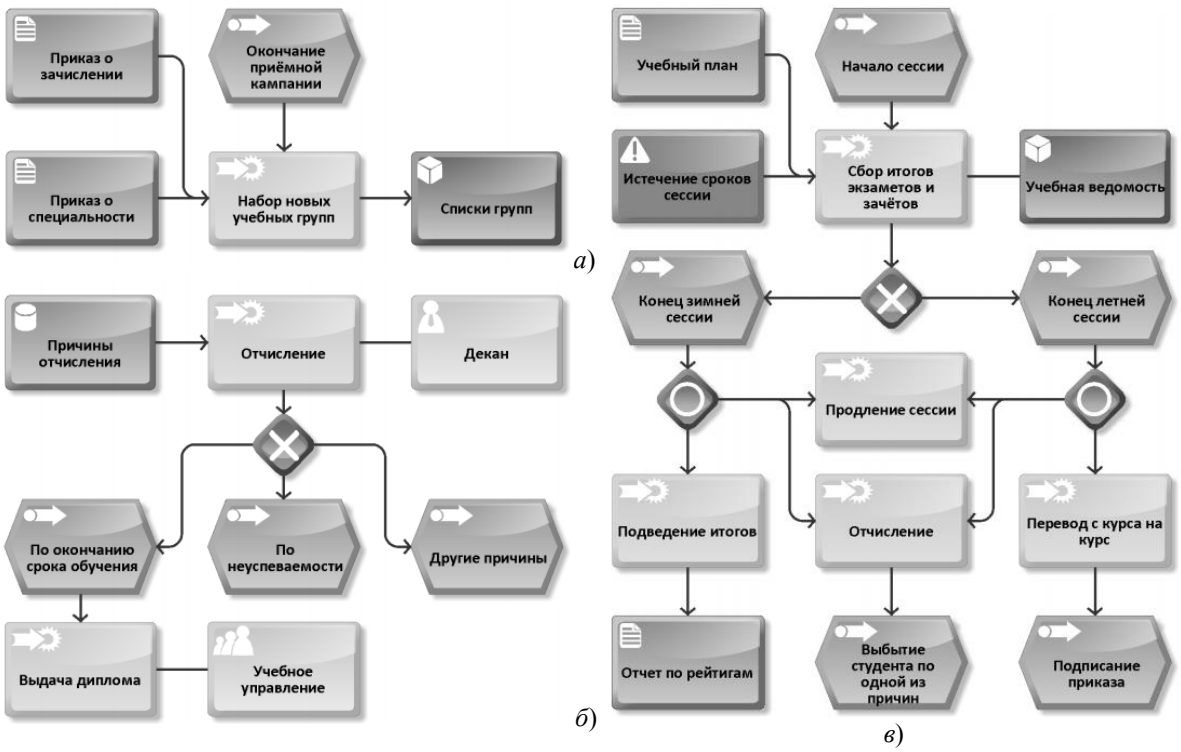
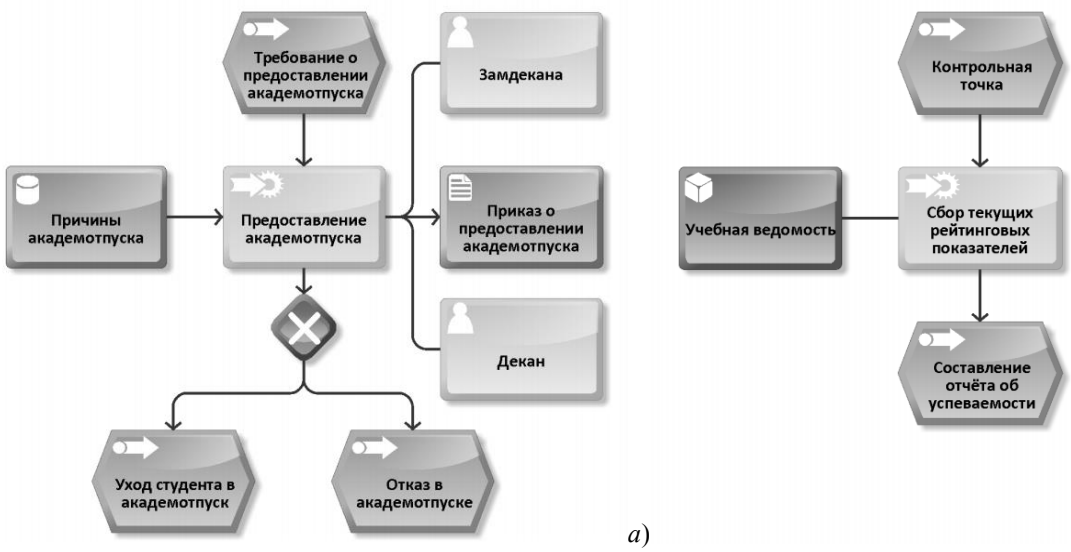


Рис. 1. Основные бизнес-процессы учебного подразделения: а – бизнес-процесс «формирование учебных групп»; б – бизнес-процесс «отчисление учащихся»; в – бизнес-процесс «сессия»

Во время обучения студент может подать заявление о предоставлении академического отпуска, что запустит соответствующий бизнес-процесс (рис. 2*а*). Заместитель декана по учебной работе составляет приказ о предоставлении академического отпуска. Затем декан факультета принимает решение о предоставлении академического отпуска на основании имеющихся причин и других данных. На рисунке 2*б* показан бизнес-процесс «контрольная точка», который является цикличным и запускается в установленные даты учебного семестра. На основе данных, из учебных ведомостей формируется отчет о

текущей успеваемости учащихся.

Для достижения поставленной цели реализована программная библиотека, содержащая алгоритмы статистического анализа, и разработана математическая модель обработки потока управленческой информации и т.д. Это позволило разработать программное дополнение к пакету E-Decanat, реализованное в виде библиотеки java-классов [2]. При разработке были использованы IDE NetBeans, MS SQL Express Edition, СУБД MySQL.



а) *б)*

Рис. 2. Модель бизнес-процессов деканата в нотации eEPC: а – бизнес-процесс «принятия решения о предоставлении академического отпуска»; б – «контрольная точка».

Предложенное решение является кросс-платформенным и опирается на открытые стандарты свободного программного обеспечения, что заметно расширяет сферу его применения для нужд высшего профессионального образования.

Практика эксплуатации созданной информационной системы E-Decanat показала, что разработка и внедрение комплексной бизнес-модели значительно повышает эффективность работы и менеджмента учебного подразделения, обеспечивает устойчивое организационное и технологическое развитие [2,3]. Опыт внедрения и эксплуатации информационной системы показывает, что успешное использование программы для управления учебным процессом на основе компетентностного подхода позволяет увеличить скорость принятия управленческих решений в среднем на 45% для большинства задач подразделения [3]. И в тоже время, благодаря эффективному использованию мобильного клиента информационной системы, имеется возможность дополнительно повысить оперативность в принятии управленческих решений. В настоящее время усовершенствованный программный продукт успешно эксплуатируется на ряде факультетов Томского государственного педагогического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адаманский А.В. Информационная модель управления высшим учебным заведением // Вестник НГУ. – 2010. – Т.8. – Вып. 3. – С. 55–65.

2. Клишин А.П., Мытник А.А. Информационная система E-Decanat 2.0 // Материалы всероссийской научно-методической конференции “Телематика 2012” – СПб.: Изд-во СПбГУ ИТМО, 2012. – С. 206–207.

3. Мытник А.А., Клишин А.П. Опыт внедрения информационной системы E-Decanat 2.0 для автоматизации учебным процессом в ТГПУ // Вестник ТГПУ. – 2013. – Вып. 1 (129). – С. 184–187.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРМАННОГО ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФА В ДИАГНОСТИКЕ ИБС И НАРУШЕНИЙ РИТМА

Д.Н .Никонирова, А.С.Старчак, А.А. Порхунов

Научный руководитель: к.т.н., доцент И.А. Лежнина

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр.Ленина 30

E-mail: daria41291@gmail.com

ADOPTION OF HAND-HELD ELECTROCARDIOGRAPH FOR ISCHAEMIC DISEASE AND RHYTHM DISTURBANCES

D.N.Nikonirova, A.S.Starchak, A.A. Porhunov

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor, I.A. Lezhnina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: daria41291@gmail.com

Currently, in the world, a large variety of devices and techniques for diagnosing cardiac clinical conditions. Nevertheless, there remains the problem of early detection of low levels of dangerous cardiac pathologies. This article focuses on the development of a portable handheld electrocardiograph. Also presents the results of studies of the ECG signal captured by a single leads.

Электрокардиография относится к информативным и наиболее распространенным методам обследования. Метод дает возможность диагностировать заболевания и синдромы, требующие неотложной кардиологической помощи. Прежде всего, ишемические болезни сердца, инфаркт миокарда, аритмия.

На данный момент вслед за развитием телемедицины происходит активный рост персональной электрокардиографии. Существующие электрокардиографы индивидуального применения можно разделить на две категории: домашние и портативные («карманные»).

Основная проблема заключается в том, что на сегодняшний день нет таких приборов, которые совмещают в себе простоту применения карманных и диагностическую ценность домашних электрокардиографов. Исходя из этого, была поставлена задача реализации прибора, который совместит информативность и простоту снятия ЭКГ сигнала.

В качестве решения предлагается разработка модуля со встроенными электродами для регистрации произвольных грудных биполярных отведений. Такой модуль способен регистрировать не более одного отведения одновременно. Для получения двух и трех отведений, применяющихся в диагностике ишемии, требуется провести измерения последовательно. При этом возникает вопрос диагностической ценности такого подхода.

Было проведено исследование характера изменения ЭКГ сигнала снятого посредством одного отведения при аритмии и ИБС. Данные о некоторых болезнях и отведениях представлены в таблице 1.

Для реализации идеи был разработан портативный электрокардиограф с автономным питанием, *OLED* экраном и управляющим элементом в виде 3-х кнопочной клавиатуры и дополнительным разъемом для подключения грудных электродов (рис.1.).

Таблица 1. Болезни сердца

Болезнь	Отведение	Характер изменения на ЭКГ
Синусовая тахикардия	I	Укорочение интервалов R-R (увеличение числа сердечных сокращений до 90- 160 (180) в минуту) Правильное чередование зубцов Р и комплексов QRS во всех циклах и положительный зубец PI,II,aVF,V4-V6
Синусовая брадикардия	I	Укорочение интервалов R-R (уменьшение ЧСС до 59-40 в минуту) Сохранение правильного синусового ритма
Синусовая аритмия	I	Колебания продолжительности интервалов R-R, превышающие 0,15с и связанные с фазами дыхания Правильное чередование зубцов Р и комплекса QRS
Наджелудочковая пароксизмальная тахикардия	I	Увеличение ЧСС до 140-220 ударов в минуту QRS комплексы- нормальные Отсутствие зубца Р или наличие его перед либо после каждого комплекса QRS
Синотриальная блокада	I	Периоды выпадения зубцов Р и комплексов QRST Увеличение в момент выпадения средних циклов интервалов Р-Р или R-R в 2 раза
Инфаркт миокарда	I	Зубец Q >0.03с, глубина >3мм,амплитуда больше 1/3амплитуды зубца R
Некроз	V1-V6 или I и aVL, III и aVF, V7-V9	Патологический зубец Q или комплекс QRS
Стенокардия	Отведения V1-V6	Разнообразные изменения зубца Т Ишемическая депрессия сегмента RS-T (ниже изолинии)



Рис.1. Карманный электрокардиограф

Таблица 2. Технические характеристики

Количество каналов:	1
Электроды:	4
Диапазон частот:	0,5 Гц-40 Гц
Входное сопротивление	1 ГОм
Частота дискретизации	500 Гц
Диапазон напряжений	3 мкВ – 2.4 В
Встроенная память:	*SD* Карта 2Гб
Синхронизация с ПК:	*USB 2.0*
Питание	AAA, 2 шт.

Прибор обеспечивает: регистрацию ЭКГ с пальцев рук и грудных отделений; отображение ЭКГ в реальном времени на экране; сохранение информации на *SD* карте; считывание результатов и автоматическая обработка с *SD* карты на ПК; определение значений диагностических показателей; накопление данных для последующих консультаций с врачом. Остальные технические характеристики приведены в таблице 2.

Ниже на рис.2. приведены первые результаты записи ЭКГ сигнала, на записи видно характерное изменение амплитуды зубца R и разнообразные изменения зубца Т, а также ишемическая депрессия сегмента RS-T (ниже изолинии), все эти признаки указывают на стенокардию. По результатам исследования можно сделать вывод, что возможна постановка диагноза при измерении ЭКГ в одном из отведений. Упрощенный метод регистрации ЭКГ только от одного отведения, достаточно информативен для оценки функционального состояния сердечной деятельности и с определенной степенью достоверности определяет начальные признаки нарушений в работе сердца.

По оценкам кардиологов существует большая потребность в создаваемой аппаратуре. В связи с этим в

настоящее время продолжаются исследования которые позволят судить о эффективности данного метода снятия ЭКГ



Рис.2. Запись ЭКГ в первом и втором грудном отведении у пациента со стенокардией, сделанная созданным прибором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Всемирная Организация Здравоохранения. Сердечно-сосудистые заболевания. Информационный бюллетень № 317. Март 2013 г.

2. Global atlas on cardiovascular disease prevention and control. Geneva: World Health Organization; 2012.

Мурашко В.В. Струтынский А.В. Электрокардиография: Учебное пособие. – М: МЕДпресс-информ,2001. – 312с.

АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Д.А. Новиков

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. В.Н. Давыдов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: n_d_a_@mail.ru

HARDWARE AND SOFTWARE FOR SEMICONDUCTOR DEVICES RESEARCH

D.A. Novikov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Davydov

TUSUR University

Russia, Tomsk, Lenin Avenue 40, 634050

E-mail: n_d_a_@mail.ru

Developed automated hardware - software package that allows to measure the most important dependencies of semiconductor devices: current - voltage, volt - farad, photovoltaic and noise characteristics under control of a personal computer. Application of automation to improve the accuracy and informative measurements to pre-processing of the results, monitor the measurement mode on-line with a convenient user interface. Listed feature set allows you to get more detailed information about the electrical properties of the semiconductor.

Введение. Разработанный аппаратно-программный комплекс (АПК) предназначен для исследования полупроводниковых приборов микро- и наноэлектроники и конструктивно представляет собой устройство, состоящее из нескольких взаимосвязанных блоков. Аппаратная часть комплекса включает в себя цифровой и аналоговой блоки и блок коммутации, которые собраны в отдельных корпусах для исключения влияния цифровых наводок на входы аналоговых модулей комплекса. Тем самым достигается повышение точности измерения за счет снижения уровня шума.



Рис 1. Блок-схема АПК

Структура комплекса. Аналоговый блок представляет собой устройство, объединяющее аппаратно-реализованные измерительные методики вольт – амперных (ВАХ), вольт – фарадных (ВФХ), фотоэлектрических (ФЭ). Данный блок собран на отдельной печатной плате, на которой находятся модули для измерения ВАХ, ВФХ, ФЭ и шумовые свойства исследуемого полупроводникового прибора [1]. Работоспособность данных методик проверенна на предыдущих установках. Для переключения модулей аналогового блока в соответствии с заданной программой измерения имеется блок коммутации, управляемый с цифрового блока двоичным словом, генерируемым выходным регистром. Источник питания у блоков общий, собран по трансформаторной схеме, причем цифровой блок запитан от отдельной вторичной обмотки 5 *В*, а аналоговый блок от двух вторичных обмоток по 18 *В* переменного напряжения. Разделение питающих обмоток сделано для гальванической развязки цифрового и аналогового блока для исключения импульсных помех. Информация с аппаратной части комплекса передается на персональный компьютер (ПК) посредством USB-порта. Помимо аналогового и цифрового модулей в состав АПК входит оптический блок, задача которого — засветка исследуемой структуры излучением с необходимыми параметрами при измерении фотоэлектрических и шумовых характеристик [2]. Блок-схема комплекса представлена на рис. 1, а внешний вид комплекса с подключенным ПК на рис. 2.



Рис 2. Общий вид АПК с подключенным ПК

Программное обеспечение. Управление процессом измерения осуществляется программой управления с ПК. В разработке программного обеспечения использовалась среда разработки «Delphi 7.0» [3]. Так как в цифровой блок комплекса встроен последовательный интерфейс RS-232, для связи программы управления с «прошивкой» микропроцессора автоматизированного комплекса использовалась функция операционной системы WinAPI для обращения к портам ввода/вывода. Пользовательский интерфейс программы управления комплексом состоит из двух частей «Окно управления измерениями» и «Окно отображения результатов измерений». На рисунке 3 изображено «Окно управления измерениями».

Для начала работы программы управления оператору потребуется выбрать номер определившегося

COM - порта, после уведомления программой о готовности порта к работе можно приступать непосредственно к измерениям. Далее оператору нужно выбрать режим измерения, задать начальные параметры измерения. В случае верных параметров в «Окне отображения результатов измерений» отобразится результат измерений в виде графика. На рисунке 4 приведен вид данного окна с графиком вольт - фарадной характеристики полупроводниковой структуры «метал - диэлектрик - полупроводник».

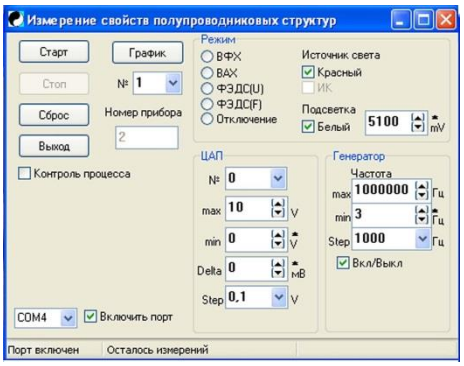


Рис 3. Окно управления измерениями

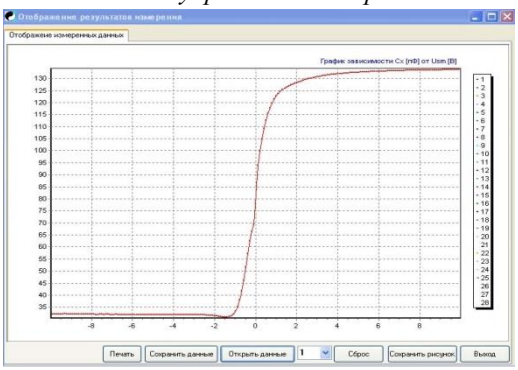


Рис 4. Окно отображения результатов измерений

Технические характеристики комплекса:

- Диапазон прикладываемого напряжения к исследуемому объекту от -10*В* до +10*В*.

- Диапазон измеряемых емкостей от 0.5...4000 *пФ*.

- Диапазон измерения тока от 10 *пА* до 6 *мкА* с точностью 1 *пА*.

- Диапазон измерения фотоЭДС от 10 *мкВ* до ед. *В* с точностью 1%.

- Диапазон измерения шумового напряжения от ед. *мкВ* с точностью не менее 1%.

- Частотный диапазон модуляции излучения для измерения фотоЭДС 10 *Гц*-100 *кГц*.

- Длина волны излучения 1 *мВт* на удалении 1 *см*.

- Засветка интегральным световым потоком мощностью до 5 *мВт* на удалении 1 *см*.

Заключение. Разработанный АПК обладает высокими эксплуатационными характеристиками и широкими метрологическими возможностями, так же высокой точностью измерения свойств полупроводниковых приборов и удобный интерфейс пользователя написанного на языке высокого уровня (Delphi). В своем роде комплекс не имеет аналогов в СНГ, невысокая стоимость по сравнению с зарубежными установками и не имеет особых требований к использованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов В.Н. Исследование электрически активных дефектов в полупроводниках с применением средств автоматизации. Учебно-методическое пособие для студентов кафедры электронных приборов, обучающихся по технологии группового проектного обучения. Томск, ТУСУР, 2006, – 151 с.

2. Давыдов В.Н, Троян П.Е, Зайцев Н.Г, Беляев С.В.. Автоматизированный комплекс для исследования полупроводниковых структур.// Известия Томского политехнического университета. 2006. – Т. 309. – № 8. – С. 42–45.

3. Осипов Д. Delphi. Профессиональное программирование. – СПб.: Символ-Плюс, 2006. – 1056 с.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ И УПРАВЛЕНИЕ АППАРАТНЫМИ ФУНКЦИЯМИ КАРМАННОГО ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФА

К.В. Оверчук, А.А. Уваров, И.А. Лежнина
Научный руководитель: к.т.н., доцент И.А. Лежнина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kirill_ovk@mail.ru

DATA PROCESSING AND HARDWARE FUNCTIONS CONTROL IN A HAND-HELD ELECTROCARDIOGRAPH

K.V. Overchuk, A.A.Uvarov, I.A. Lezhnina
Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor, I.A. Lezhnina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kirill_ovk@mail.ru

The article describes the embedded software structure, including all the tasks for FreeRTOS real-time OS. Also the DSP functions (filtering, aggregation, binary code transformation) are described.

Карманный электрокардиограф предназначен для индивидуального использования человеком с целью отслеживания и выявления заболеваний сердца в домашних условиях. Подобное наблюдение за сердцем необходимо для людей, которые, прежде всего, уже перенесли различные заболевания сердечно - сосудистой системы, например в постоперационный период, а также для людей, склонных к подобным заболеваниям. Использование прибора также поможет обнаружить заболевания на ранней стадии.

Одной из нескольких особенностей, реализованных в приборе, является возможность считывания электрокардиограммы с пальцев пациента, а для более подробного обследования в приборе реализована возможность подключения грудных отведении, что позволит произвести считывание ЭКГ в других проекциях.

К особенностям прибора можно отнести использование аналого-цифрового преобразователя большой разрядности, а именно сигма-дельта АЦП на 24 бита, это позволило отказаться от применения аналоговых фильтров в пользу цифровых фильтров. Такое исполнение прибора стало возможным благодаря использованию новой элементной базы. Список основных элементов использованных в приборе описан в таблице 1.

Таблица 1. Список элементов с интерфейсом взаимодействия.

Название элемента	Интерфейс взаимодействия
ADS1292	SPI
LCD Screen	SPI
SD Card	SDIO
Keyboard	GPIO
STM32F152	SWD

Вычислительным ядром прибора является *ARM* контроллер 7-го семейства с встроенными аппаратными функциями *DSP* и *FPU*. Его мощности достаточно для выполнения всех математических расчётов цифровых фильтров и для функционирования операционной системы реального времени, выполняющей необходимые функции и операции. Остальные элементы конструкции являются стандартными для приборов, которые взаимодействуют с человеком и компьютером.

Особого внимания заслуживает встроенное программное обеспечение. Разработка производилось в среде *CooCox CoIDE*, которая предназначена для разработки программного обеспечения микроконтроллеров архитектуры *ARM*. Для компиляции исходного кода использовался *GCC compiler*, который входит в комплект *GNU Tools for ARM Embedded Processors*. Данные инструменты являются бесплатными и имеют очень хорошую поддержку. Для отладки использовалась отладочная плата *STM32F4Discovery*.

Программное обеспечение построено на базе операционной системы (ОС) реального времени *FreeRTOS v4.7.2* [1]. Благодаря использованию ОС удалось сократить время разработки посредством создания соответствующих задач [2]. Для контроля задачи имеются специальный набор API функций, описание которых можно найти на официальном сайте *FreeRTOS* [3].

В электрокардиографе было создано 6 задач для организации необходимого функционала в приборе. Описание задач провидено в таблице 2.

Таблица 2. Описание задач в приборе.

Задача	Функция
Keyboard Task	Ожидает прерывание от клавиатуры, при этом не занимает процессорного времени, сканирует нажатую клавишу, определяет её код и помещает код клавиши в очередь для других задач. Приоритет – 4.
Main Task	Отслеживает состояния всех задач и восстанавливает их состояние при сбое или зависаний функций. Приоритет – 3.
Menu Task	Выполняет функцию вывода меню на дисплей и выбора пунктов меню, что приводит к запуску соответствующих задач. Управляет задачами REC ECG Task, View Task, Demo Task. Приоритет – 2.
REC ECG Task	Выполняет основную функцию по считыванию ЭКГ из АЦП, записывает получение данные на SD карту, фильтрует и масштабирует для дальнейшего вывода в виде графика на дисплее. Особенность функции заключается в записи на SD карту не фильтрованных данных, в том виде в котором они были получены из АЦП. Это сделано с целью сохранения исходной формы сигнала и для возможности более глубокого анализа на компьютере с применением любых фильтров. Приоритет – 1.
View Task	Проверка и просмотр записанных данных. Приоритет – 1.
Demo Task	Несет только демонстрационный характер. Приоритет – 1.

Помимо использования ОС и создания в ней задач, для организации работы прибора потребовалась создание подфункций преобразования 24 – битного формата данных, полученных из АЦП, в 32 – битный формат микроконтроллера. Подобная операция необходима для корректной работы микроконтроллера с отрицательными значениями, полученными из АЦП. Среди необходимых для работы прибора функций имеется функция построения графиков. Функция накапливает 4 значения, достраивает требующиеся значения между полученными и отправляет весь массив по SPI интерфейсу на дисплей. Подобная организация необходима из-за аппаратных требований дисплея. Кроме вышеописанных особенностей можно отметить, что полученные данные отправляются на карту памяти с частотой 500 SPS, в свою очередь на дисплей данные отправляться с частотой 125 SPS. Такое изменение частоты семплирования было необходимо для того, чтобы уместить на дисплее примерно 2 секунды времени. Для этого также понадобилась функция, которая производит выборку каждого четвертого отсчета полученного от АЦП и отправляет в функцию построения графиков.

Также стоит отметить, что для корректного отображения ЭКГ использовались два БИХ цифровых фильтра. Фильтр верхних частот с частотой среза в 1 Герц убирает дрейф изолинии, который может составлять порядка 300 мВ, благодаря ему график ЭКГ не уходит за границы дисплея. Фильтр низких

частот с частотой среза 45 Гц предназначен для фильтрации сетевой наводки и других высокочастотных помех, которые сильно зашумляют график ЭКГ на дисплее. Использование БИХ фильтров обусловлено тем, что при небольшом порядке фильтра они имеют большее ослабление сигнала на заданной частоте по сравнению с КИХ фильтрами.

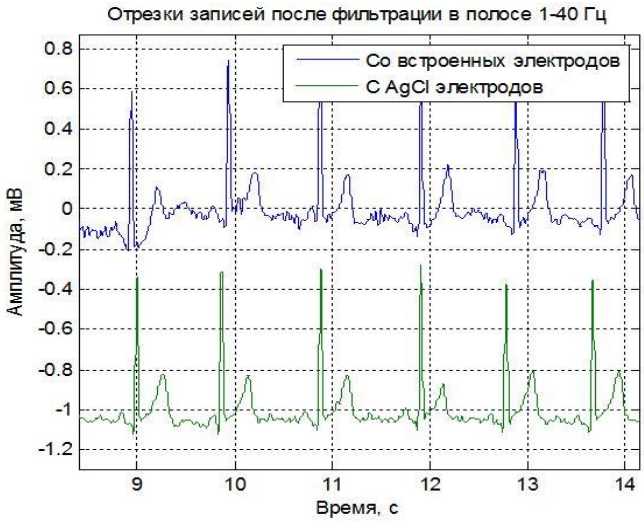


Рис. 1. ЭКГ пациента №1

Как результат всех выше описанных разработок, можно привести график полученных данных, считанных с *SD* карты, построенных при помощи программного пакета MatLab (рисунок 1).

На рисунке 1 представлена электрокардиограмма, считанная с пальцев руки пациента. По полученным данным уже можно проводить простые методы анализа состояния сердца в виде регистрации различных нарушений ритма.

Проект подержан грантом призидента РФ «Разработка и исследования емкостных электродов для бесконтакной диагностики и методики их применения для электрокардиографии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов‑Смирнов А. Операционные системы реального времени для микроконтроллеров. //Chip news. – 2012. – № 5. – 20 с.

2. Сорокин С. Системы реального времени. //Современные технологии автоматизации. 2010. № 2. – 25 с.

3. FreeRTOS описание функций API [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.freertos.org/a00106.html (Дата обращения 18.01.2014).

АВТОМАТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИКТОРА ПО ГОЛОСУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАУССОВЫХ СМЕСЕЙ

И.А. Рахманенко

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.В. Мещеряков
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: ria@keva.tusur.ru

AUTOMATIC SPEAKER IDENTIFICATION USING GAUSSIAN MIXTURE MODEL

I.A. Rakhmanenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.V. Mescheryakov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: ria@keva.tusur.ru

This paper overviews significance of speaker identification issue and illustrates the use of the Gaussian mixture model (GMM) in automatic text-independent speaker identification task. A result of the experimental evaluation of the Gaussian mixture model conducted on a 50 speaker set is presented.

В данный момент вопрос развития речевых технологий, включая проблему голосовой идентификации, стоит особенно остро в научном мире. С распространением технологий распознавания и синтеза речи, систем многофакторной аутентификации с применением голосовой аутентификации, банковских систем, использующих голосовую аутентификацию для подтверждения личности говорящего и предоставления доступа к личным данным, повышаются требования к точности идентификации. Системы, обладающие критически высоким уровнем ошибок, представляют опасность в различных областях применения данных систем, включая области обеспечения безопасности конфиденциальной информации и коммерческой тайны. Данная опасность позволяет проявиться различного рода нарушениям и сбоям в работе системы голосовой идентификации, которые дают возможность получить доступ злоумышленнику к несанкционированной для него информации.

Применение систем голосовой идентификации возможно и при проведении криминалистических экспертиз. Такие случаи можно отнести в особую категорию, когда диктор не согласен сотрудничать с системой. При разработке таких систем необходимо проявлять повышенный уровень внимания к точности идентификации, чтобы при проведении экспертиз как субъект, которого пытаются идентифицировать, не ушел от наказания, так и субъект, являющийся невиновным в совершении преступления, не был ложно обвинен.

В данной работе, так же как и во многих других работах по идентификации диктора, используется метод мел-кепстрального преобразования спектра речевых сигналов (метод впервые предложен в [1]). Эти коэффициенты сокращенно обозначаются как MFCC – Mel Frequiency Cepstral Coefficients. Схема этого метода такова: на интервале времени в 10 – 20 мс вычисляется текущий спектр мощности, а затем применяется обратное преобразование Фурье от логарифма этого спектра (кепстр), и находятся коэффициенты кепстра [2]. В системах голосовой идентификации используют от 10 до 30 коэффициентов. Часто используются первые и вторые разности по времени кепстральных коэффициентов, что втрое увеличивает размерность пространства принятия решений, но улучшает

эффективность распознавания диктора [3].

Несмотря на то, что в спектре речи нет характеристик, четко позволяющих различать дикторов, было показано, что его можно эффективно использовать при решении задач идентификации по голосу [4]. Это происходит благодаря тому, что спектр отражает структуру речевого тракта человека, которая является основным физиологическим фактором, позволяющим различать голоса. Также, важной является устойчивость выбранной характеристики к помехам, так как влияние шумов и помех может снизить точность системы.

После решения вопроса выбора характеристик, необходимо уделить внимание методу построения решающих правил. Наиболее популярны метод аппроксимации плотности вероятности в пространстве признаков взвешенной смесью гауссовых распределений (GMM – Gauss Mixture Models), метод опорных векторов (SVM – Support Vector Machines), метод скрытых Марковских моделей (HMM – Hidden Markov Models), искусственные нейронные сети, а также модификации факторного анализа [2]. В данной работе была использована гауссова смесь.

Гауссова смесь является взвешенной суммой из M плотностей вероятности, может быть представлена формулой: $p(\vec{x} \mid \lambda) = \sum_{i=1}^{M} p_i b_i(\vec{x})$, где $\vec{x}$ – D-мерный вектор случайных величин, D – размерность пространства признаков; $b_i(\vec{x})$, $i = 1,\ldots,M$ – функции плотности распределения составляющих модели и p_i, $i = 1,\ldots,M$ – веса компонентов смеси. Целиком модель гауссовой смеси можно описать множеством векторов математического ожидания $\vec{\mu}_i$, ковариационных матриц Σ_i и весов смесей каждого компонента модели p_i. Эти параметры записываются в виде нотации: $\lambda = \{p_i, \vec{\mu}_i, \Sigma_i\}$, $i = 1,\ldots,M$. Для задачи идентификации диктора, каждый из них представляется своей гауссовой смесью и соответствующей ей моделью λ [5].

Гауссовы смеси используют в задачах идентификации диктора благодаря двум наблюдениям. Во первых, было замечено, что индивидуальные компоненты смеси могут моделировать некоторое множество акустических классов. Данное множество представляет собой набор конфигураций голосового тракта диктора, что позволяет использовать их в целях идентификации. При этом i-ый акустический класс представляется компонентом смеси λ_i. Акустические классы являются «скрытыми», так как в обучающих и контрольных данных они не размечены. Если предположить, что векторы признаков независимы друг от друга, то гауссова смесь описывает эти классы через плотность распределения наблюдаемых векторов признаков.

Во вторых, линейная комбинация нормальных распределений может представлять большое множество распределений акустических признаков. Достоинством гауссовой смеси является способность точной аппроксимации распределений произвольной формы. Можно сказать, что гауссова смесь представляет собой нечто среднее между методом векторного квантования, где распределение признаков представлено дискретным множеством шаблонов, и одним гауссовым распределением, с единственным вектором математических ожиданий и ковариационной матрицей.

Были проведены эксперименты с использованием речевого корпуса, из которого были выбраны речевые сигналы 50 дикторов, по 25 человек мужского и женского пола. Речевые сигналы представляют собой записи произнесенных без предварительной подготовки предложений, взятых из художественной

литературы, или поговорок [6]. Суммарная длина речевого материала для каждого из дикторов, представленных в данном речевом корпусе, составляет не менее 5 минут.

При проведении эксперимента, проводилась 10-кратная кросс-валидация. В каждой из итераций, речевой материал разбивался на обучающую и контрольную выборки. Было использовано 3 различных длины обучающей выборки, составляющие 30, 60 и 90 секунд для каждого диктора. Весь речевой материал, оставшийся незадействованным в обучении модели диктора, был задействован в тестировании. Длина одного тестового речевого образца – 10 секунд.

В случае совпадения номеров диктора, которому принадлежал тестовый речевой образец, и диктора, распознанного в результате работы программы, данный речевой образец считается распознанным правильно. Финальную оценку корректности распознавания диктора, рассчитывается как отношение числа правильно распознанных образцов к общему числу тестовых образцов. Результаты проведения эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Усредненные результаты корректности идентификации в зависимости от числа компонентов модели и длины обучающих данных, %

$T_{обуч}$,с / N	30	60	90
8	74,3	79,4	81,2
16	80,9	87,7	89,4
32	84,2	92,4	93,6
64	79,9	92,2	94,8
128	77,8	92,5	95,6

Как видно из таблицы, существует прямая зависимость между длиной обучающей выборки $T_{обуч}$ и правильностью идентификации. Очевидно, что чем больше длина обучающей выборки, тем больше число правильно идентифицированных речевых сегментов. Кроме того, заметно, что при меньшем количестве компонентов гауссовой смеси, результаты эксперимента лучше на малой обучающей выборке, в том время как на большой выборке влияние практически не заметно.

Также, в ходе эксперимента было замечено, что в результате процесса идентификации, большая часть (более 50%) ошибок идентификации приходится на определенных дикторов. Данные дикторы делали частые паузы при произнесении фраз. Выбор модели диктора происходит некорректно, вследствие того, что больший вес в данном случае придавался моделируемому состоянию паузы. Следовательно, в том случае, когда во фразе любого другого диктора встречалась одна или несколько пауз, модели данного диктора имели меньшую оценку, чем модели дикторов с большим количеством пауз во обучающем наборе. Для уменьшения данной ошибки необходимо удаление пауз из исходного речевого материала.

Созданная реализация модели гауссовой смеси позволяет производить корректную идентификацию с точностью более 95%. Данная точность не удовлетворяет требованиям современных систем голосовой идентификации. В дальнейшем, планируется провести исследование методов, позволяющих увеличить точность идентификации, включая применение универсальной фоновой модели (UBM) – гауссовой смеси, обученной на большом количестве речевого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davis S., Mermelstein P. Comparison of parametric representations for monosyllabic word recognition in continuously spoken sentences // IEEE Trans. Acoustics, Speech, Signal Process. – 1980. – V. 28. – №4. – P. 357–366.

2. Сорокин В.Н., Вьюгин В.В., Тананыкин А.А. Распознавание личности по голосу: аналитический обзор // Информационные процессы. – 2012. – Т. 12. – № 1. – С. 1–30.

3. Zhang Sh.-X, Mak M.-W. A new adaptation approach to high-level speaker-model creation in speaker verification // Speech Communication. – 2009. – V. 51. – P. 534–550.
4. Atal B. Automatic recognition of speakers from their voices // Proc. IEEE. – 1976. – V. 64. – P. 460-475.
Reynolds D., Rose R. Robust text-independent speaker identification using Gaussian mixture speaker models // IEEE Trans. on speech and audio processing. – 1995. – V. 3 – № 1. – P.72–83.
5. Хлебников В.С., Черных Д.В. Создание речевого корпуса для систем автоматического распознавания речи // IV Международная студенческая научно – практическая конференция «Интеллектуальный потенциал XXI века: ступени познания». – 2006. – Ч. 2.

МЕТОДЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЕРМИНОВ В ДИНАМИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМЫХ КОЛЛЕКЦИЯХ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СЛОВАРЯ ЭМОЦИОНАЛЬНОЙ ЛЕКСИКИ НА ОСНОВЕ МИКРОБЛОГОВОЙ ПЛАТФОРМЫ TWITTER

Ю.В. Рубцова

Научный руководитель: профессор, к.т.н. Ю.А. Загорулько
Институт систем информатики им. А.П. Ершова СО РАН, Россия,
г. Новосибирск, проспект Лаврентьева, 6
E-mail: yu.rubtsova@gmail.com

AUTOMATIC TERM EXTRACTION APPROACH FOR DYNAMIC TEXT COLLECTION FOR THE TASK OF BUILDING WORD-EMOTION DICTIONARY FOR TWITTER

Yu.V. Rubtsova

Scientific Supervisor: Phd. Yu.A. Zagorulko
A.P. Ershov Institute of Informatics Systems, Russia, Novosibirsk, 6, Acad. Lavrentjev pr. 630090
E-mail: yu.rubtsova@gmail.com

This paper presents an approach of extraction and term weighting scheme for building sentiment vocabulary, which is constantly updated for the task of sentiment classification. Author shows a comparison of methods based on various statistical schemes and shows the computational complexity of generating representations for N dynamic documents depending on weighting schemes.

Человеческая речь развивается: новые слова входят в активный словарь, старые перестают употребляться и примерно половина из них — это сленг. Пользователи социальных сетей начинают использовать новые термины в повседневном общении одними из первых. В связи с этим необходимо учитывать сленг при разработке тоновых классификаторов, в частности, при создании словарей эмоциональной лексики. Более того, так как активный словарный запас регулярно пополняется новыми терминами, словари эмоциональной лексики также должны регулярно обновляться, а веса терминов в этих словарях – пересчитываться. В данной работе представлен подход к извлечению терминов и назначению им весов для построения словаря эмоциональной лексики, который постоянно обновляется. Приведены сравнения методов, основанных на различных статистических мерах, и показана вычислительная сложность пересчета весов терминов словаря в зависимости от используемых методов.

Характеристики корпусакоротких текстов. В предыдущей работе [1] автором был предложен

подход к построению корпуса коротких текстов на русском языке на основе сообщений социальной сети Twitter. На основе данного подхода автором был сформирован корпус, состоящий из 234904 записей, автоматически классифицированных на три коллекции: положительные, отрицательные и нейтральные.Корпус является сбалансированным и достаточно представительным, чтобы на его основе строить словари эмоциональной лексики. Корпус доступен для скачивания и ознакомления по ссылке http://study.mokoron.com.

Построение словаря эмоциональной лексики. В корпусной лингвистике широко применяются методы извлечения терминов, основанные на мерах значимости этого термина для коллекции, например, методы, основанные на мере TF-IDF [2]. Работа большинства из существующих методов извлечения слов из текстов строится на предположении, что все данные заранее известны, доступны и статичны. Например, для использования метода, основанного на мере TF-IDF [2], необходимо знать частоту встречаемости термина в документе, следовательно, набор данных не должен меняться во время расчета. Это усложняет вычисления, если требуется провести обсчет данных в реальном времени. Так, например, при добавлении нового текста в коллекцию требуется пересчитать веса для всех терминов коллекции. Вычислительная сложность перерасчета всех весов терминов в коллекции составляет $O(N^2)$. Чтобы решить проблему поиска и расчёта весов терминов в режиме реального времени, была предложена мера TF-ICF [3]. Для расчета TF-ICF не требуется информации о частоте термина в других документах коллекции, поэтому его вычислительная сложность линейна. Чтобы оценить эффективность метода, основанного на мере TF-ICF, для задачи извлечения оценочных терминов для словаря эмоциональной лексики, автор сравнил меру TF-ICF и ее модификацию icf-based [3] с тремя широко используемыми мерами: TF-IDF[2], TF-RF[4], prob-based[5].

Для вычисления меры TF-IDF применяется формула 1. Здесь и далееT – общее число сообщений в положительных и отрицательных коллекциях, $T(t_i)$ – число сообщений в положительной и отрицательной коллекциях, содержащих термин, tf – частота встречаемости термина в коллекции:

$$tfidf = tf \times log\frac{T}{T(t_i)} \quad (1)$$

Суть меры RF состоит в том, что вес слова вычисляется на основе информации о распределении этого термина в текстах коллекции и учитывает принадлежность текстов коллекции к определенным классам. В работе [4] показано, что методы, основанные на мере RF,показывают лучшие результаты при вычислении веса термина с учетом принадлежности к разным классам, чем методы, основанные на мере TF-IDF. Формула 2 для вычисления меры TF-RF, где a – количество сообщений (положительной) коллекции, содержащие термин, c – количество сообщений (отрицательной) коллекции, содержащие взвешиваемый термин.

$$tf.rf = tf \times \log\left(2 + \frac{a}{\max(1,c)}\right) \quad (2)$$

Формула 3используется для вычисления мерыProb-based, Здесь a и cаналогично формуле 2, b – число сообщений (положительной) коллекции, которые не содержат взвешиваемый термин.

$$prob - based = tf \times \log(1 + \frac{a}{c} \times \frac{a}{b}) \quad (3)$$

Рассмотрим формулы для расчета TF-ICF(4) и ICF-based (5)Здесь C – это число категорий, cf – число категорий, в которых встречается взвешиваемый термин:

$$tf.icf = tf \times \log(1 + \frac{|C|}{cf(t_i)}) \quad (4)$$

$$icf - based = tf \times \log(2 + \frac{a}{\max(1,c)} \times \frac{|C|}{cf(t_i)}) \qquad (5)$$

Чтобы проверить эффективность подходов, основанных на выбранных мерах,поступим, как в работе [4] – возьмем 5 терминов из реального корпуса и оценим расчет весов термина в зависимости от принадлежности термина к коллекции.В таблицах 1 и 2 указаны веса терминов, вычисленныекаждым из пяти методов.Число в скобках – частота встречаемости термина в объединенной коллекции позитивных и негативныхтвитов.

Таблица 1. Практический пример использованияпяти методов для категории позитивных твитов

Термин	RF	Prob-based	idf	tf.icf	Icf-based
Обидно (899)	1,046257665	0,000745366	2,401948459	16,55664976	0,314938722
Плохо (1872)	1,197121639	0,199582182	2,083402307	127,6367182	0,360331243
Люблю (3908)	1,929597708	43,42195877	1,763753596	757,6924991	0,580718569
Конечно (1735)	1,85160816	6,975122145	2,116408672	322,1020954	0,557098774
Время (2690)	1,562436431	6,250166416	1,925955871	395,2523843	0,470238472

Таблица 2. Практический пример использования пяти методов для категории негативных твитов

Термин	RF	Prob-based	idf	tf.icf	Icf-based
Обидно (899)	4,116485742	40,42486204	2,401948459	254,0693163	1,232269865
Плохо (1872)	2,436986472	27,5370109	2,083402307	435,8914337	0,732961094
Люблю (3908)	1,351991238	4,186861604	1,763753596	418,732724	0,406952574
Конечно (1735)	1,390389974	1,070850445	2,116408672	200,1849471	0,418452942
Время (2690)	1,608214699	7,761702405	1,925955871	414,518304	0,484007155

Так как метод, основанный на idfне учитывает при расчете позитивные и негативные категории, то веса для положительных и негативных терминов в столбце idfодинаковые. Остальные методы корректно распределяют термины между двумя категориями. На тестовой выборке видно, что применение метода, основанного на мере Prob-based,дает хорошие результаты на статических коллекциях.Аналогичный эксперимент, показавший схожие результаты, был проведен для вычисления веса биграмм.

Полученный в результате работы программный модуль позволяет динамически обновлять общетематический словарь эмоциональной лексики, отслеживать и учитывать во времени лексические изменения речи, ввод в активный словарный запас новых терминов и пересчитывать веса этих терминов в зависимости от принадлежности к коллекции, с вычислительной сложностью O(N).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рубцова Ю.В. Метод построения и анализа корпуса коротких текстов для задачи классификации отзывов // Электронные библиотеки: перспективные методы и технологии, электронные коллекции: Труды XV Всероссийской научной конференции RCDL’2013, Ярославль, 2013 г. – С. 269–275.

2. Jones K.S., ―A Statistical Interpretation of Term Specificity and Its Application in Retrieval// J. Documentation. – 2004. – V. 60. – № 5. – P. 493–502.

3. Reed Joel W., Jiao Yu, PotokThomas E., KlumpBrian A., Elmore Mark T., HursonAli R. TF-ICF: A New Term Weighting Scheme for Clustering Dynamic Data Streams. // Proc. MachineLearningandApplications, 2006, ICMLA '06. – P. 258–263.

4. Lan M., Tan C.L., Su J., Lu Y. Supervised and Traditional Term Weighting Methods for Automatic Text Categorization // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 2009. – V. 31. – № 4. –, P. 721–735.

5. Liu Y, Loh HT, Sun A, Imbalanced text classification: A term weighting approach // Expert Systems with Applications. – 2009. – V. 36. – P. 690–701.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЕКТОРНОГО АНАЛИЗАТОРА ЦЕПЕЙ ДЛЯ ВЫСОКОТОЧНОГО ТЕСТИРОВАНИЯ УСТРОЙСТВ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛАСТИНЕ

А.А. Савин
Научный консультант: профессор, д.т.н. В.И. Тисленко
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: rirs.tusur@mail.ru

ESTIMATION OF COMPLEX RESIDUAL ERRORS OF CALIBRATED TWO-PORT VECTOR NETWORK ANALYZER FOR HIGH-PRECISION WAFER-LEVEL APPLICATIONS

A.A. Savin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Tislenko
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: rirs.tusur@mail.ru

A new method of residual errors verification of calibrated two-port vector network analyzers based on a special time-domain technique for wafer-level applications is discussed. The method requires two devices under test employing a transmission line. Calibration residual errors are extracted from a distance-frequency system model and special estimation algorithm based on the quasi-optimal unscented Kalman filter. Experimental studies were conducted at the wafer-level.

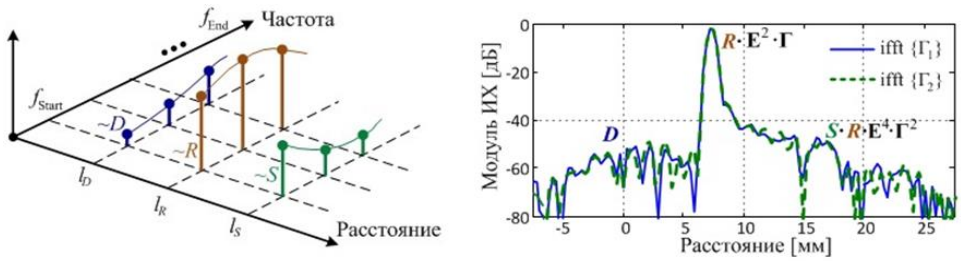
Определение электрических свойств элементов монолитных интегральных схем в диапазонах СВЧ и КВЧ на полупроводниковой пластине производится с помощью зондовых станций, оснащаемых различными измерительными приборами. Для измерения параметров рассеяния применяют векторные анализаторы цепей (ВАЦ). Перед выполнением тестирования некоторого устройства выполняют калибровку измерительной установки. При калибровке двухпортовых ВАЦ используют специальную 12-параметрическую модель измерительной схемы. От точности определения искажающих параметров во многом зависит точность измерения S-параметров тестируемого устройства. Не существует идеального метода калибровки. В результате, влияние искажающих параметров не может быть полностью исключено коррекцией и возникает систематическая погрешность измерений. Часто расчет пределов погрешности ВАЦ производится при помощи абсолютных значений эффективных (или остаточных) параметров ВАЦ [1]. Между тем, знание комплексных значений эффективных параметров может позволить существенно повысить точность путем применения вторичной коррекции измерений.

Эффективные параметры ВАЦ определяются при помощи специальной процедуры, называемой верификацией. Известны методы верификации, основанные на разделении эффективных параметров во временной области. Например, в работах [2, 3] рассмотрены два подхода, которые позволяют определить комплексные значения эффективных параметров однопортового ВАЦ. Оба подхода используют в качестве верификационного стандарта линию передачи достаточной длины.

Важной особенностью работы на полупроводниковой пластине является ограниченность размеров

доступных линий передачи. В результате разрешение во временной области оказывается низким (даже с учетом широкого диапазона рабочих частот). В работе [4] показано, что применение подхода, предложенного в [3], возможно и при низком разрешении во временной области. В качестве экспериментальной базы в работах [3, 4] использовались измерения в коаксиальном тракте. Рассмотрим алгоритм для верификации двухпортового ВАЦ и выполним качественный анализ данного алгоритма при обработке измерений на полупроводниковой пластине.

Верификационные пластины, как правило, содержат несколько прецизионных линий передачи. Для проведения верификации двухпортового ВАЦ, подключенного к зондовой станции, по предлагаемой методике необходимо выполнить несколько манипуляций с линией передачи максимальной длины. Во-первых, опустить зонд первого порта ВАЦ на первый порт линии и измерить коэффициент отражения Γ_1 (только прямое зондирование) в диапазоне частот работы ВАЦ. Далее, не поднимая первый зонд опустить зонд второго порта ВАЦ на второй порт линии и измерить полную матрицу рассеяния с элементами S_{11}, S_{21}, S_{12} и S_{22}. И наконец, подняв зонд первого порта ВАЦ, измерить Γ_2 (только обратное зондирование). Алгоритм обработки полученных измерений предполагает использование модели ВАЦ в виде ограниченного числа «отражателей». Каждый отражатель локализован во временной области, характеризует некоторый эффективный параметр и его частотные свойства заданы ограниченным набором комплексных отсчетов. При расчете частотной характеристики отражателя для произвольной частоты использована интерполяция кубическими сплайнами. Введем обозначения эффективных



а) *б)*

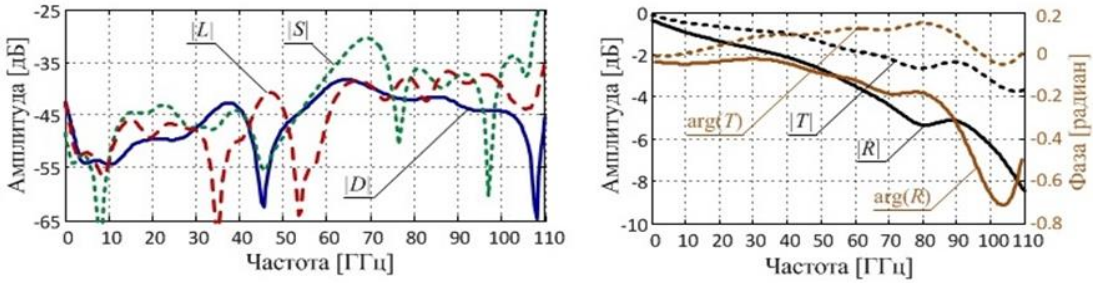
Рис. 1. Модель калиброванной измерительной системы (а) и примеры импульсных характеристик (ИХ) при подключении линии передачи длиной 8,25 мм только к одному порту ВАЦ (б)

параметров ВАЦ: D – направленность; R – трекинг отражения: S – рассогласование источника; T – трекинг передачи; L – рассогласование нагрузки. На рис. 1 показаны модель ВАЦ при тестировании линии с открытым портом и диаграммы во временной области, рассчитанные по измеренным частотным характеристикам линии с открытым портом. Действительное значение коэффициента передачи (КП) линии обозначено E, коэффициент отражения (КО) открытого порта линии обозначен Г.

Наборы отсчетов для каждого отражателя объединим в векторы. Вектор состояния системы составим из данных векторов для прямого и обратного направлений зондирования. Синтез алгоритма обработки измерений $\mathbf{z} = [\Gamma_1\ \Gamma_2\ S_{11}\ S_{21}\ S_{21}\ S_{22}]^T$ для оценки вектора состояния $\mathbf{x}$ выполнен методами Марковской теории нелинейной фильтрации. Обработка выполняется рекурсивно по мере поступления измерений на разных частотах. Использован численный метод расчета средних и ковариационных матриц при многомерных нелинейных преобразованиях, который приводит к алгоритму, известному как Unscented Kalman Filter (UKF) [5]. Математическое описание алгоритма аналогично, приведенному в [3].

Экспериментальные исследования предложенного метода и алгоритма выполнены при помощи ВАЦ PNA компании Agilent Technologies в диапазоне частот до 110 ГГц. Использована зондовая станция PM8 в

составе с зондами ACP-L GSG компании Cascade Microtech. Проведена калибровка multiline TRL [6] в копланарном волноводе. На верификационной пластине выбрана линия длиной 8,25 мм. Расчет КП линии выполнен без учета потерь. КО открытого порта линии принят равным 1 на всех частотах. Оценки эффективных параметров ВАЦ для прямого зондирования показаны на рис. 2.



а) *б)*

Рис. 2. Модули оценок эффективных параметров низкого уровня (а) и комплексные значения оценок эффективных параметров высокого уровня (б)

Таким образом, в работе выполнен качественный анализ возможности применения предлагаемого подхода. Для получения достоверных количественных оценок эффективных параметров ВАЦ необходим точный расчет действительных параметров линии передачи на пластине Е и Г.

Автор выражает благодарность Андрею Румянцеву из Бранденбургского университета технологий (BTU, Котбус, Германия) за поддержку работы и предоставленные экспериментальные измерения.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 14-07-31312.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rytting D.K. Network analyzer accuracy overview // 58th ARFTG Conference. – 2001. – Т. 40. – С. 1–13.

2. Wübbeler G., Elster C., Reichel T., Judaschke R. Determination of the Complex Residual Error Parameters of a Calibrated One-Port Vector Network Analyzer // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2009. – Т. 58. – № 9. – С. 3238–3244.

3. Savin A.A. A Novel Factor Verification Technique for One-Port Vector Network Analyzer // Proceedings of the 43rd European Microwave Conference. – 2013. – С. 60–63.

4. Savin A.A., Guba V.G., Maxson B.D. Residual Errors Determinations for Vector Network Analyzer at a Low Resolution in the Time Domain // Proceedings of the 82nd ARFTG Microwave Measurement Conference. – 2013. – С. 15–19.

5. Julier S.J., Uhlmann J.K. Unscented Filtering and Nonlinear Estimation // Proceedings of the IEEE. – 2004. – Т. 92. – № 3. – С. 401–422.

6. Marks R.B. A multi-line method of network analyzer calibration // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1991. – Т. 39. – № 7. – С. 1205–1215.

ВЕБ-ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕДУРЫ ОЦЕНКИ КОМПЕТЕНЦИЙ

Д.Е. Семёнов
Научный руководитель: к.ф.-м. н., доцент М.Е. Семёнов
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dimomans@tpu.ru

WEB APPLICATION FOR AUTOMATION OF ASSESSMENT PROCEDURES COMPETENCIES

D.E. Semenov
Scientific Supervisor: PhD, Associate prof. M.E. Semenov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dimomans@tpu.ru

The article describes the opportunities and features of the Foundation of Evaluation Tools"software which is designed and put into operation in Tomsk Polytechnic University. The software has the distributed client-server architecture, was implemented with modern information technologies and development tools, and provides the secure access via the Internet. An individual profile of competencies student can be determined with the software in automated mode.

Применение информационно-коммуникационных технологий является характерной чертой процесса обучения в современной школе. При этом количественные методы измерений, позволяющие принимать решения и при необходимости корректирующие воздействия, выходят на первое место в педагогическом мониторинге и оценке компетенций. Одним из возможных количественных методов измерений является тестирование, которое может быть проведено как в традиционной (бланочной) форме, так и в компьютерном формате. Опыт проведения сертификационных экзаменов [1, 2] показал эффективность контроля знаний в форме компьютерного тестирования.

Тестирование, как форма оценки по компетенциям, является одним из возможных направлений для увеличения качества решения задач по аттестации персонала, проведению сертификационных экзаменов, отбора кандидатов, а также дистанционного обучения. Под оценкой по компетенциям будем понимать определение индивидуального профиля компетенций обучаемого в рамках некоторой предметной области после прохождения курса обучения. Результатом оценки по компетенциям, как правило, является определение некоторой величины в выбранной шкале оценивания (например, политомическая, стобалльная, традиционная, ECTS). Для объективного проведения педагогических измерений по компетенциям и обработки результатов этих измерений необходимо использовать математические методы и статистические характеристики точности [3].

Основу процесса тестирования составляет предъявление тестовых заданий, которые могут быть сформулированы в закрытой или открытой формах. В диссертационном исследовании [4] рассмотрено около 80 систем автоматизированной проверки заданий методом тестирования. Особое внимание уделено системам [5], которые поддерживают тестовые задания с открытой формой ответов.

В Томском политехническом университете (ТПУ) разработан и введен в эксплуатацию информационный программный комплекс «Фонд оценочных средств» (ИПК «ФОС», exam.tpu.ru). ИПК

«ФОС» предназначен для а) формирования открытого фонда оценочных средств, б) проведения контрольно-оценочных процедур для оценки результатов обучения и компетенций, в) накопление оценочных средств и результатов оценивания.

ИПК «ФОС» включает банки тестовых заданий, из которых преподаватель может сформировать пакеты билетов. Каждый пакет включает необходимое количество билетов по дисциплинам или образовательным программам ТПУ. Количество билетов в пакете, разделы дисциплины в билете это экспертные параметры, которые может настроить эксперт по текстам (преподаватель) в зависимости от характера тестирования: входное, рубежное (тематическое), диагностический контроль, промежуточная, итоговая (итоговая государственная) аттестация. ИПК «ФОС» поддерживает тестовые задания закрытого и открытого типов. Задание закрытого типа – тестовое задание, содержание которого сопровождается несколькими вариантами ответов, испытуемому необходимо указать один или несколько правильных ответов, правильные элементы списка, упорядочить элементы списка и т.п. Задание открытого типа – тестовое задание без указания возможных вариантов ответов, испытуемый должен самостоятельно ввести ответ. Тип заданий, как и тип оценки, являются технологическими параметрам, с помощью которых задания описываются с технической (не содержательной) точки зрения. Следует отметить, что использование тестовых заданий с открытой формой ответа является сложной задачей при организации системы контроля компетенций.

При наполнении банка заданий эксперт по тестам приводит формулировку c_i для i-го тестового задания, i=1,…, N; предлагает множество ответов, а также эталонный ответ $Q_i=\{q_{ij}, j=1,2, \ldots, K\}$; время t_i, отведенное для ответа в минутах; определяет сложность b_i для i-го задания, а также раздел дисциплины r_p, p=1, 2, …, к которому относится данное задание. Формулировка тестового задания, а также элементы ответа могут содержать текст, формулу или графическое изображение. Таким образом, тестовое задание может быть представлено в виде $a_i = \langle c_i, Q_i, t_i, b_i, r_i \rangle$. При подготовке тестового задания предлагается использовать модуль расширения для Microsoft Office Word [6], который позволяет автоматизировать процесс составления тестовых заданий. При наличии формул в тексте вопросов или ответов рекомендуется использовать он-лайн редактор формул [7]. По мере проведения тестирования накапливается статистика, на основании которой можно установить качество тестового задания (репрезентативность, валидность, надежность, достоверность) [8], адаптировать экспертную сложность задания, а также выявить и скорректировать неудачно сформулированные задания.

Интерактивный пользовательский интерфейс предоставляется посредством Интернет-браузера, не зависит от платформы и не требует установки. Для начала работы с приложением пользователь должен пройти авторизацию. Для авторизации пользователь может указать корпоративный логин и пароль студента или сотрудника ТПУ или войти через профиль пользователя социальной сети (ВКонтакте, Facebook и др.). После прохождения авторизации в окне Интернет-браузера отображается интерфейс пользователя в соответствии с его правами (студент, преподаватель, эксперт, администратор). На момент написания статьи в ИПК «ФОС» зарегистрировано более 22 700 пользователей.

Для обеспечения единого информационного пространства с университетскими информационно-программными комплексами в качестве СУБД для ИПК «ФОС» выбрана реляционная база Oracle. Качественное отображение интерфейса на различных устройствах (мобильный телефон, смартфон, широкоформатный экран монитора) обеспечивает использование технологии адаптивного web-дизайна.

Увеличения скорости обмена данными между Интернет-браузером и веб-сервером достигается за счет использования «фонового» обмена (технологии AJAX, PJAX). Для реализации программных модулей веб-приложения ИПК «ФОС» выбран язык PHP, использован стандарт кодирования PSR-0. Каждый объект предметной области описан в виде ORM-модели, что фактически позволяет обрабатывать данные как объекты PHP. В веб-приложении использован механизм обеспечения повторного использования кода с поддержкой единого наследования, присутствуют обе реализации – раннего и позднего связывания.

При проверке в автоматизированном или ручном режимах осуществляется сравнение предложенного ответа с эталоном. Оценивание ответов на задания проводится в политомической шкале, полностью верный ответ оценивается в 2 балла, частично верный в 1 балл, неверный – 0 баллов [8]. Для хранения результатов тестирования формируется матрица, элементы которой могут принимать значения из множества {0, 1, 2, –}. На практике испытуемый выполняет не все предложенные задания, а только некоторые из них, в этом случае для оценки пропущенных тестовых заданий использована метка «–». Для визуализации результатов контрольно-оценочных процедур использован веб-сервер nginx, который обслуживают одновременно множество соединений. Вычисление результатов контрольно-оценочных процедур производится на основе матрицы результатов оценивания. Результаты отображаются через интерактивный интерфейс пользователя, который скрывает особенности реализации правил и ограничений автоматизируемых операций. Обратная связь с пользователями реализована через уведомления (e-mail, sms-сообщение, запись в профиль в социальной сети, Push-уведомления).

Проведено тестирование функционирования ИПК «ФОС» в основных Интернет-браузерах, на планшетных компьютерах, мобильных устройствах, смартфонах. Комплекс позволяет автоматизировать контрольно-оценочные процедуры в традиционной (бланочной) и компьютерной формах, в том числе для системы дистанционного образования. Применение комплекса позволяет решить задачи по аттестации персонала, проведению сертификационных экзаменов, отбору кандидатов на больших выборках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ACT, Inc [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://act.org. – 05.03.2014.
2. TOEFL [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ets.org. – 05.03.2014.
3. Глас Дж., Стэнли Дж. Статистические методы в педагогике и психологии. – М.: Прогресс,1976. -495 с.
2. Белов Е.А. Разработка метода и алгоритмов тестирования знаний на основе интеллектуальной обработки ответов испытуемого на естественном языке: диссертация ... к. тех. н.: 05.13.01, Брянск, 2006. – 208 с.
5. HR-Лаборатория «Гуманитарные технологии» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ht.ru. – 05.03.2014.
6. Семёнов Д.Е. Модификация метода ручного формирования семантических метаданных корпоративных баз знаний // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, 2011. – № 1 (23). – С. 158–163.
7. Редактор формул [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.codecogs.com/latex/eqneditor.php. – 01.03.2014.
8. Аванесов В.С. Композиция тестовых заданий. – М.: АДЕПТ, 1998. – 217 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ТАНТАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРИБОРОВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

В.В. Скубо
Научный руководитель: доцент, к.т.н. И.А. Чистоедова
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: lerochka_2009@mail.ru

PRODUCING FILMS OF TANTALUM OXIDE BY ELECTROLYTIC ANODIZING FOR OPTOELECTRONICS DEVICES

V.V. Skubo
Scientific Supervisor: PhD, docent I.A. Chistoedova
Tomsk State University of Control Systems and Radio-electronics
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: lerochka_2009@mail.ru

This article describes a method for the preparation of thin films of tantalum oxide by electrolytic anodization. This thin film can be used for optoelectronic devices. Furthermore, shows the results of the optical characteristics of this thin film and dependence of the refractive index and the reflection index from wavelength, the absorption spectra of anodized and reference samples.

В настоящее время необходимость пассивных элементов оптоэлектроники, к которым относятся оптические покрытия, трудно переоценить. Без них не обойтись при создании многих приборов оптоэлектроники. На современном этапе прослеживается тенденция формирования оптических покрытий с необходимыми оптическими характеристиками. Одними из наиболее перспективных покрытий для изделий оптоэлектроники, акустооптики и интегральной оптики являются пленки оксида тантала Ta_2O_5

Тонкие пленки оксида тантала обладают высоким показателем преломления и слабым поглощением в видимом диапазоне, поэтому используются в интерференционных фильтрах как антиотражающее покрытие для солнечных батарей и в оптических волноводах [1]. Кроме того, оксид тантала является материалом с высокой диэлектрической проницаемостью и хорошими изоляционными свойствами.

Пленки оксида тантала могут быть легко получены методом анодного окисления тантала.

Электролитическое анодирование имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами получения окисных пленок: во-первых, простота технологии, во-вторых, хорошие электрофизические свойства полученных пленок. Суть метода электролитического анодирования заключается в химическом взаимодействии поверхности металла на подложке с водными растворами электролитов [2].

В данной статье представлены результаты исследования оптических характеристик окисной плёнки тантала.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки для анодирования тантала.



Рис 1. Схема экспериментальной установки для анодирования

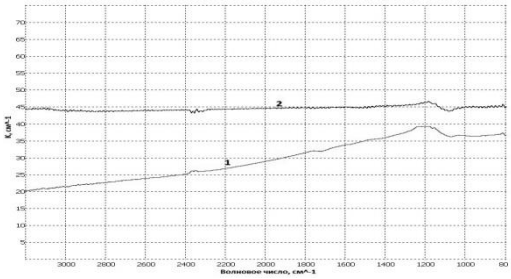


Рисунок 2. Спектры поглощения анодированного (1) и эталонного (2) образцов

Из рис. 2 видно, что пики совпадают, следовательно, можно утверждать, что полученная анодированием пленка – Ta_2O_5.

С помощью эллипсометрического комплекса «Эллипс САГ 1891» были получены зависимости коэффициента отражения и показателя преломления от длины волны для образцов до и после анодирования. На рис. 3 приведен график зависимости показателя преломления от длины волны, для образцов до (а) и после (б) анодирования. На длине волны 632 нм показатель преломления образца до анодирования n = 3.1, после n = 2.9. Уменьшение показателя преломления пленки тантала после анодирования связано с наличием воздушных пор в структуре пленки.

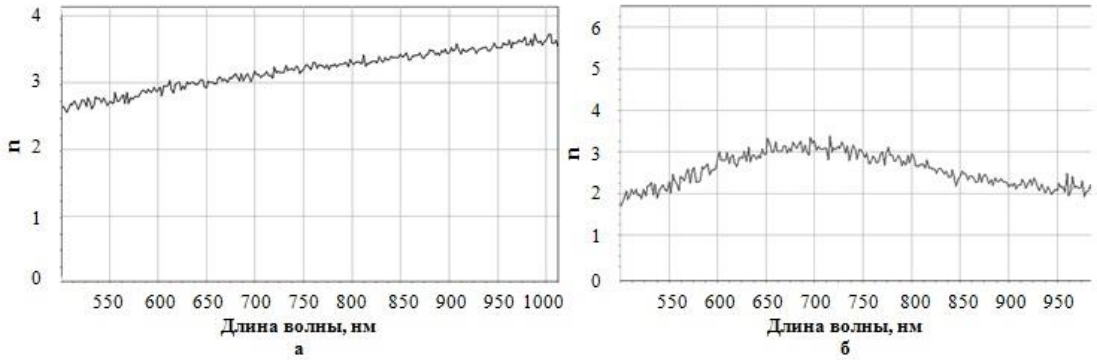


Рисунок 3. Зависимости показателя преломления от длины волны образцов до (а) и после (б) анодирования

На рис. 4 представлена зависимость коэффициента отражения от длины волны для пленки Та (а) и для Ta_2O_5 (б).

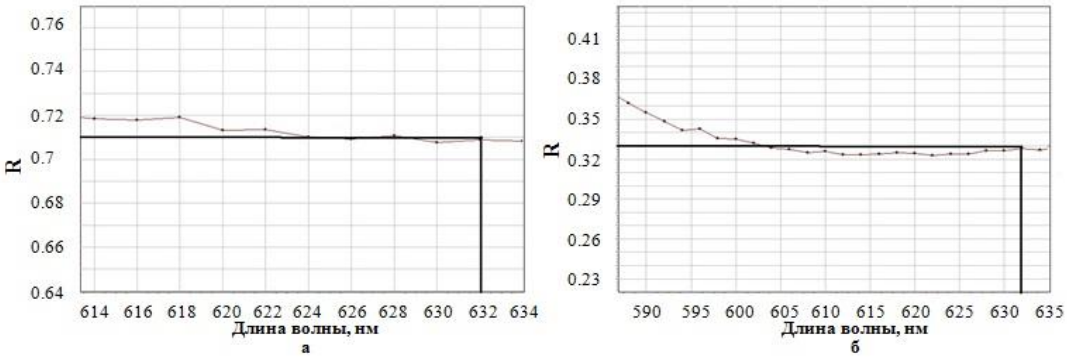


Рисунок 4. Зависимости коэффициента отражения от длины волны для образцов до (а) и после (б) анодирования

На длине волны 632 нм коэффициент отражения образца до анодирования составил 71%, после составил 33%, то есть коэффициент отражения уменьшился на 53.5%. Показатель поглощения образца

после анодирования, по сравнению с образцом до анодирования, уменьшился. Результаты эллипсометрии позволяют сделать выводы, что пропускание увеличилось, следовательно, покрытие является антиотражающим.

Показатель преломления образца до анодирования, по сравнению с образцом после, уменьшается на 6.45%, это является следствием возникновения воздушных пор в структуре пленки. Коэффициент отражения уменьшился на 53.5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Унгер Х.Г. Планарные и волоконные оптические волноводы. – М.: Издательство «Мир», 1980. – 656 с.
2. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. – Барнаул: Издательство Алт. ун-та, 2002. – 162 с.

РАСПОЗНАВАНИЕ ОБЛАЧНОСТИ НА СПУТНИКОВЫХ ФОТОГРАФИЯХ НА ОСНОВЕ ЯРКОСТНЫХ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗОБРАЖЕНИЯ

В.А. Соловьев

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Т. Калайда
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, 634050
E-mail: SoVictor_tomsk@hotmail.com

CLOUD RECOGNITION BASED ON BRIGHTNESS AND TEXTURE PARAMETERS OF SATELLITE IMAGES

V.A. Soloviev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.T. Kalayda
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: SoVictor_tomsk@hotmail.com

This article describes problem of cloud recognition on satellite images. The author represents algorithm based on brightness and texture parameters, which uses gray-level co-occurrence matrix, *DBSCAN algorithm for cluster analysis and r-tree structure for spatial searching.*

В рамках разрабатываемого проекта решается проблема распознавания различных типов облачности на спутниковых фотографиях и последующего определения их скорости и направления движения.

Яркость облаков на изображении может значительно меняться в зависимости от времени суток, однако различие яркости светлых и тёмных участков облака остаётся почти неизменным, за счёт чего сохраняются его текстурных характеристики.

Для выделения на изображении разных типов облачности применяется кластеризация (кластерный анализ), то есть разбиение множества объектов (пикселей исходного изображения) на группы, называемые кластерами. Каждый кластер составляют «похожие» объекты, а объекты из разных кластеров должны быть максимально различны.

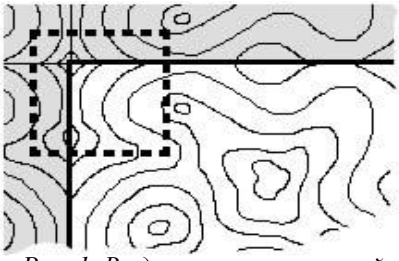


Рис. 1. Выделение окружающей области для близких к краю изображения пикселей

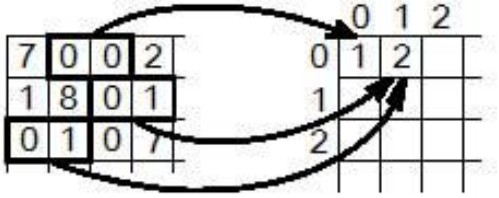


Рис. 2. Пример формирования матрицы смежности для перехода слева направо

Алгоритм: Переводим очередной RGB-кадр в формат grayscale (градации серого, 8 бит на пиксель).

Для каждого пикселя выделяем окружающую его квадратную область 21x21 пиксель, центром которой он является. Чтобы захватить область вблизи края изображения, продлеваем его зеркальными отражениями (рисунок 1).

Для каждого пикселя на основе выделенной области изображения строим матрицы смежности. Размер матрицы смежности определяется числом уровней яркости изображения (матрица 256x256 в рассматриваемом случае), а значение j-того элемента i-той строки равно числу переходов от яркости i к яркости j в исходном изображении при обходе в заданном направлении [1] (рис. 2).

При этом для каждого пикселя строится 8 матриц смежности по различным направлениям: переход слева направо, справа налево, сверху вниз, снизу вверх и в обоих направлениях для каждой диагонали (рис.3).

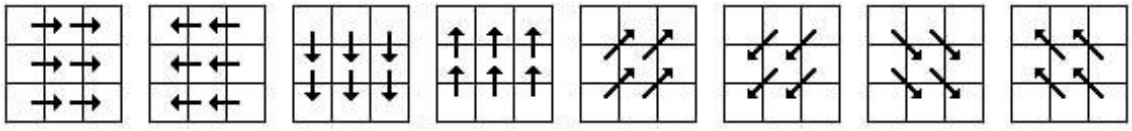


Рис. 3. Направления обхода изображения при составлении матриц смежности

После того, как найдены 8 матриц смежности для пикселя, суммируем их, а полученную при этом новую матрицу M нормируем относительно максимального значения в ней. На основе полученной матрицы находим текстурные характеристики каждого пикселя:

1. Энергия

$$T_0 = \sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} m_{ij}^2;$$

2. Энтропия

$$T_1 = \sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} m_{ij} \cdot \log_2 m_{ij};$$

3. Гомогенность

$$T_2 = \sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} \frac{m_{ij}}{1+|i-j|};$$

4. Контраст

$$T_3 = \sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} m_{ij} \cdot (i-j)^2;$$

5. Среднее по *i*

$$T_4 = \sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} i \cdot m_{ij};$$

6. Среднее по *j*

$$T_5 = \sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} j \cdot m_{ij};$$

7. Дисперсия по *i*

$$T_6 = \sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} (i - T_4)^2 \cdot m_{ij};$$

8. Дисперсия по *j*

$$T_7 = \sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} (j - T_5)^2 \cdot m_{ij};$$

9. Ковариация

$$T_8 = \frac{\sum_{i=0}^{255}\sum_{j=0}^{255} (i - T_4)\cdot(j - T_5)\cdot m_{ij}}{T_6 \cdot T_7}.$$

Полученные характеристики пикселя будем интерпретировать как новые координаты в многомерном пространстве. Для кластеризации полученного множества точек используем алгоритм DBSCAN [2].

Для быстрого нахождения точек многомерного пространства в окрестности заданной (а значит, имеющих похожие текстурные характеристики) будем использовать структуру R-дерево [3].

После того, как исходное изображение разбито на кластеры, для каждого из них определяем тип облачности. Тип облачности позволяет определить, на каком вертикальном уровне находится кластер.

Собрав информацию о последовательности снимков, определяем для каждого вертикального уровня скорость и направление движения облачности.

Используемые инструменты Для программной реализации алгоритма используются язык C++, среда разработки Microsoft Visual Studio 2010 и библиотека OpenCV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харалик Р.М. Статистический и структурный подходы к описанию текстур/ Р.М. Харалик. – ТИИРЭ 5. – 1979. – Р. 98–118.

2. Ester M. A Density-Based Algorithm for Discovering Clusters in Large Spatial Databases with Noise // Proceedings of 2nd International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (KDD-96), 1996. – P. 226–231.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФОРМАТА ФАЙЛА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ.

А.А. Соломыкин, Е.А. Сыса
Научный руководитель: Е.А. Сыса, В.М. Павлов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: anokrid@mail.ru

DIE ENTWICKLUNG DES PROGRAMMS DER UMGESTALTUNG DES FORMATES DER DATEI DER EXPERIMENTALEN DATEN.

A.A. Solomykin, E.A. Sysa
Wissenschaftlicher Betreuer: E.A. Sysa, W.M. Pavlov
Polytechnische Universität Tomsk, Russland, Tomsk, Lenin st., 30, 634050
E-mail: anokrid@mail.ru

This article discusses the special files with experimental data - X - files , library WorkXF, which allows you to work with them , as well as database management system PostgreSQL. Working through these issues , I have developed a program in C + + , which would allow you to send the deposit of experimental information from the X- files to a remote database , DBMS implemented on PostgreSQL, their structured storage depending on the structure of the data stored in the file and must also be capable of easy access to stored information on the desired criteria (file creation date , file structure , file size , etc.).

Bei der Abnahme der experimentalen Daten verschiedener Formen steht oft die Frage über ihre Aufbewahrung, die Strukturierung, sowie der Sendung und die weitere Benutzung auf. Für die Sendung der Daten von den Untersystemen der Datenerfassung (USD) wird die X-Datei verwendet. Diese Datei ist ein strukturierter Container für die Aufbewahrung und die Umstellung der Daten mit USD auf die Server der Aufbewahrung und der Datenverarbeitung. Im Container, kann man die folgenden Strukturen der Daten bewahren:

- das Eindimensionale Datenfeld, abhängig von der Zeit;
- das Eindimensionale Datenfeld, abhängig von der Variablen;
- das Multidimensionale Datenfeld;
- das Multidimensionale Datenfeld, abhängig von der Zeit;
- die Multimedia die Daten.

Da die Datei verschiedene Strukturen der Daten bewahren kann, so wird der Zugang auf ihn für den Programmierer schwierig sein. Um die Anrede zu den Daten zu vereinfachen, die sich in der Datei befinden, war es die Bibliothek WorkXF realisiert. Unter Anwendung von der vorliegenden Bibliothek wird nicht nur den Zugang zu den Daten vereinfacht, sondern auch es wird der Prozess der Bildung der Anlagen, bearbeitend die Daten, beschleunigt. Die Bibliothek WorkXF stellt von sich den Satz der Dateien, die auf der Sprache C ++ realisiert sind vor. Unter ist die Struktur der X-Datei vorgestellt, die mit Hilfe der obenerwähnten Bibliothek bearbeiten und schaffen können:

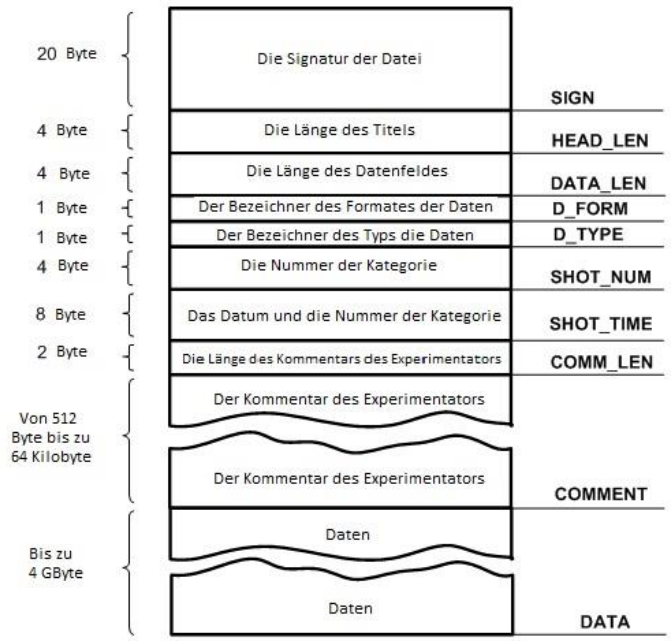


Abb 1. Die Struktur der Datei, die von der Untersystem der Datenerfassung gebildet wird.

Wenn wir die Daten bekommen und strukturieren in die spezielle X-Datei haben, steht die Frage über die Sendung und den Aufbewahrung der X-Datei und ihre bequeme Benutzung im Zukunft. Hier helfen uns die Datenbanksysteme (DBS). Aus ihrer ausreichenden Zahl war DBS PostgreSQL gewählt.

PostgreSQL ist ein objekt-relationales Datenbanksystem (ORDBMS). Es ist frei verfügbar und nutzbar ohne Lizenzgebühr. Es ist ein sehr fortschrittliches Datenbanksystem im Open-Source-Bereich. PostgreSQL unterstützt die meisten Teile des SQL2003-Standards und verfügt über eine Vielzahl eigener Erweiterungen. Der Benutzer kann das System mit selbst definierten Datentypen, Operatoren und Funktionen erweitern. Abgesehen von der Unterstützung der referentiellen Integrität und einem Fortschrittlichen Transaktionsmanagement bietet PostgreSQL Definition von Triggern und Regeln, um den Zugriff auf Datenbank-Objekte zu regeln [1].

Gewählt notwendig DBS, kann man zu die Hauptaufgabe meiner Arbeit beginnen: die Entwicklung der Struktur der Datenbank für die Aufbewahrung der experimentalen Informationen und ihre Realisierung in PostgreSQL, sowie die Entwicklung und die Prüfung des Programms der Umgestaltung des Formates. In der endlichen Rechnung soll meine geschriebene Programm absenden auf die Aufbewahrung die X-Dateien auf die entfernte Datenbank, die auf DBS PostgreSQL realisiert ist, ihre strukturierte Aufbewahrung je nach den Struktur der Daten, die in der Datei bewahrt werden, sowie es soll die Möglichkeit der bequemen Anrede zu den bewahrten Informationen über die erwünschten Kriterien (das Datum der Bildung der Datei, die Struktur der Datei, den Umfang der Datei usw.) gewährleistet sein.

Für die Strukturierung der Daten ist es üblich, die Indexe zu verwenden. Indexe werden in Datenbank-Managementsystemen verwendet, um die Geschwindigkeit bei der Suche von Daten zu verbessern. Mit einem Index kann das System bestimmte Daten sehr viel schneller finden als ohne, aber Indexe erzeugen auch Overhead und Geschwindigkeitseinbußen an anderer Stelle und sollten deshalb mit Bedacht angewendet werden[2]. Indexe können in PostgreSQL jederzeit erzeugt und gelöscht werden. Das Erzeugen eines Index blockiert jedoch für die Dauer Änderungen in der Tabelle. Abhilfe schafft das nebenläufige Bauen von Indexen in einem besonderen Modus. Eine der Hauptaufgaben eines Datenbankadministrators oder -Tuners ist es zunächst, vorherzusehen, welche Indexe sinnvoll sein könnten, und diese dann anzulegen. In dem meisten Fällen kann man sich dazu an einigen wenigen Mustern orientieren [2].

Im Vergleich zu proprietären Produkten, lässt sich hier mit relativ geringen Aufwand, eine ausfallsichere Lösung schaffen, die den zum Teil viel kostenintensiveren Produkten in nichts nachsteht. Die hier vorgestelle Lösung wird in der Praxis auch als Warm Standby bezeichnet. Alle hierfür erfoderlichen Komponenten sind

bereits in der Software integriert. Beim Warm Standby protokolliert und archiviert der primäre PostgreSQL Server alle seine Transaktionen in ein Verzeichnis, während der sekundäre Server in einem Recovery-Modus arbeitet und dabei ständig die Transaktionslogs des primären Servers liest und die dort verzeichneten Transaktionen ausführt. Bei einem Ausfall des primären Servers kann dann auf dem Standby-Server umgeschaltet und weitergearbeitet werden [3].

Jedoch ist die Schreibung des geforderten Programms kein Ende der Arbeit. Auch wird die Entwicklung der Gebrauchsanleitung und der Führung des Programmierers gefordert.

Die Führung des Operators ist notwendig damit der Operator (der Mensch, der mit dem Programm im Folgenden arbeiten wird) das fertige Programm ruhig benutzen konnte, und beim Entstehen der Fragen betreffend Arbeit des Programms konnte die Antworten in dieser Führung finden. Außerdem soll die Führung des Operators lernen zulassen, mit dem vorliegenden Programm einem beliebigen Interessenten zu arbeiten, der nicht das Anfangswissen nach der Arbeit mit Programm hat. Auch sind in der Führung des Operators die möglichen Fehler, die Gründe ihres Entstehens und die Weisen der Beseitigung bezeichnen.

Die Führung des Programmierers hat etwas andere Ziele. Der Programmierer, der wünschend das Programm abzuändern, oder sich im Prinzip des Programm Arbeiten zurechtzufinden, mit Hilfe der Führung des Programmierers hat die Möglichkeit das Ziel erreichen, da in der Führung des Programmierers die Hauptmomente der Arbeit des Programms ausführlich erklärt und bemalt sind, das Prinzip der Arbeit der verwendeten Funktionen zu erreichen, sowie es sind die Nachrichten über die verwendeten X-Dateien und PostgreSQL gebracht.

QUELLEN

1. PostgreSQL Usergroup Germany [электронный ресурс], – Режим доступа: http://www.pgug.de/de/informationen/was-ist-postgresql.html – 09.02.2014

2. Peter Eisentraut, Bernd Helmle: PostgreSQL Administration 2.Auflage. O'Reilly 10/2010 – S. 206 –207.

3. Nico Müller: PostgreSQL Warm Standby [электронный ресурс], – Режим доступа: http://www.nmbc-group.com/2010/05/postgresql-warm-standby/ – 09.02.2014

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ-ПРЕССОВАНИЯ

И.В. Солопко

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Ш. Любанова
Сибирский федеральный университет, Россия, г.Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041
E-mail: ivs7@inbox.ru

THE AUTOMATED SYSTEM FOR THE COMPUTATION OF THE PARAMETERS OF THE CONTINUOUS CASTING-EXTRUSION UNIT

I.V. Solopko

Scientific Supervisor: associated professor, candidate of sciences, A.Sh. Lyubanova
Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk, Svobodnii avenue, 79, 660041
E-mail: ivs7@inbox.ru

The automated system is developed for the computation of the optimal parameters of press tool for the unit of continuous casting-extrusion in the case where the wheel crystallizer is located horizontally.

Перспективным направлением промышленного освоения технологии непрерывного литья-прессования цветных металлов и сплавов является запатентованный английской фирмой " Outokumpu Holton " (ранее "Holton Machinery") способ Castex, основанный на использовании рабочего узла установок Конформ роторного типа в качестве кристаллизатора заливаемого в него жидкого металла [1]. В способе Castex способ прессования Conform был усовершенствован применением заливки расплавленного металла в пресс-желоб колеса-кристаллизатора роторного типа. Впервые для изготовления пресс-изделий совмещенный процесс непрерывного литья-прессования был реализован английской фирмой "Alform Alloys" в 1985г. на установке модели C300H Castex, при этом удельный расход энергии из-за отсутствия нагрева заготовок составлял одну треть расхода энергии при традиционном прессовании. Установки Castex достаточно компактны и способ литья-прессования на них является самым экономичным способом получения стандартной проволоки или профилей из алюминия и сплавов систем Al-Mg и Al-Mg-Si по сравнению со способами деформации из твердого металла. Непрерывность процессов обеспечивает стабильность свойств изделий и возможность полной автоматизации технологического процесса от передачи расплава в кристаллизатор до упаковки готовой продукции.

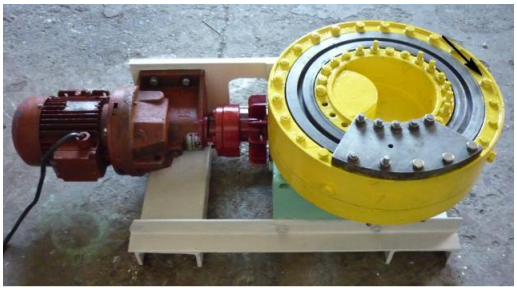


Рис. 1. Экспериментальная установка непрерывного литья-прессования карусельного типа

Технологически непрерывное получение литой заготовки можно осуществлять в кристаллизаторах роторного или карусельного типа с последующей подачей ее в установку непрерывного прессования по способу Conform. В лаборатории кафедры «Обработки металлов давлением» Сибирского федерального университета смонтирована установка [2] для совмещения непрерывного литья цветных металлов и сплавов с непрерывным прессованием профилей подобно способу Конформ на базе карусельного кристаллизатора (рис. 1).

Для обеспечения процесса прессования получившейся твердой части заготовки, в конструкцию установки совмещенного способа прессования введены следующие элементы конструкции установки Конформ. Рабочее колесо-кристаллизатор, изготовлено из стали 5ХНМ, крепится к ведомой шестерне и вращается в горизонтальной плоскости. Формирование литой заготовки происходит в ручье колеса, проточенном в его основании, что создает определенное удобство в заливке металла, которую можно вести на любом участке ручья. Высота отливаемой заготовки зависит от скорости вращения рабочего колеса и расхода жидкого металла.

С целью повышения оперативности проектирования оптимальных конструктивных параметров экспериментальной установки для непрерывного литья-прессования методом Конформ на базе карусельного кристаллизатора разработан алгоритм и программный модуль в среде быстрой разработки приложений (RAD) C++ Builder на платформе Microsoft Windows (рис. 2). Программа является полнофункциональным 32-х разрядным приложением, имеет интуитивно понятный интерфейс. В ней предусмотрен контроль вводимой информации, блокировка некорректных действий пользователя, корректное завершение вычислений с соответствующей диагностикой при превышении имеющихся вычислительных ресурсов. После ввода исходных параметров процесса прессования, матрицы и колеса-кристаллизатора, вычисленные их оптимальные значения для проектирования деформирующего инструмента могут быть экспортированы в приложение MS Excel. Разработанная программа включает справочную информацию о работе системы и подсказки пользователю.

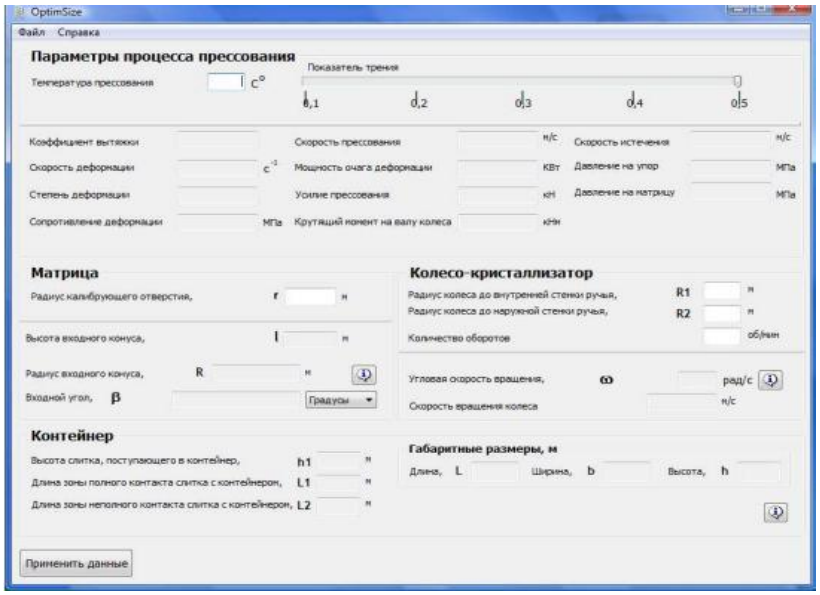


Рис. 2. Главное окно программы

В разработанной программе для практической реализации процесса, на основе обобщения и развития накопленного опыта, усовершенствована методика проектирования технических и технологических параметров совмещенного процесса. Решены вопросы, связанные с оптимизацией геометрических параметров и формы прессового инструмента, рационального выбора инструментальных материалов [3]. При расчете конструктивных параметров, в частности прессового узла установки решена задача определения длины контейнера, необходимой для создания величины силы активного трения, равной усилию прессования металла, т.е. соблюдено выполнение условия стабильности протекания прессования по принципу Conform.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В.М. Горохов Ю.В., Соболев В.В., Нестеров Н.А. Непрерывное литье-прессование цветных металлов. – М.: Металлургия, 1990. – 85с.

2. Ю.В. Горохов, И.В. Солопко, В.П. Катрюк. Экспериментальная установка для совмещения непрерывного литья и прессования цветных металлов на базе карусельного кристаллизатора // Цветные металлы-2011: Сб. научн. статей. – Красноярск: ООО «Версо», 2011. – С. 579–581.

3. Солопко И.В. Автоматизированный расчет оптимальных размеров инструмента при проектировании экспериментальной установки для непрерывного литья-прессования методом Конформ // Системы автоматизации в образовании, науке и производстве: Труды VIII Всероссийской научно – практической конференции / под редакцией С.М. Кулакова, Л.П. Мышляева; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2011. – С.458–463.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КАРМАННЫХ ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФОВ ДЛЯ СБОРА ДАННЫХ В КАРДИОЛОГИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ

А.С. Старчак, А.А. Порхунов, Д.Н. Никонирова

Научный руководитель: доцент, к.т.н., И.А. Лежнина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ambebap@gmail.com

EXPIRIENCE OF USING HAND-HELD ELECTROCARDIOGRAPHES FOR DATA COLLECTION IN CARDIAC DIAGNOSTIC

A.S. Starchak, A.A. Porkhunov, D.N. Nikonirova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor, I.A. Lezhnina

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ambebap@gmail.com

This article describes the application of hand-held electrocardiographs for diagnostic of cardiovascular diseases. Also it describes the characteristics of the device and which technical solutions are used in it.

По данным официальной медицинской статистики [1, 2], сердечно-сосудистые заболевания – главная непосредственная причина инвалидности и смертности населения во всех странах мира. Ежегодно от болезней сердца умирают около 17 миллионов человек, что составляет примерно 29 % всех смертельных случаев.

Поэтому в последнее время становится актуальной разработка прибора для быстрой и удобной регистрации кардиосигнала, который позволит своевременно измерять ЭКГ и при необходимости сразу же обращаться к лечащему врачу. Для удовлетворения данной потребности, в мире создано порядка 10 моделей подобных приборов, позволяющих эффективно измерять ЭКГ. Причем все электрокардиографы индивидуального применения можно разделить на две категории: домашние и портативные («карманные»).



Рис.1. Разрабатываемый прибор

Домашние электрокардиографы представляют собой приборы с простой структурой и низкой ценой,

не имеющие собственных органов управления, и используются как приставка к персональному компьютеру, на который устанавливается специальное ПО. Измерение ЭКГ проводится стандартным способом и предполагает самостоятельное наложение электродов, запись передается в центр диагностики, где обрабатывается специалистом. В отличие от домашних, карманные электрокардиографы представляют собой законченные устройства. Они позволяют получить приблизительный анализ сразу после измерения и при необходимости отправить запись на более подробную обработку. В таких приборах отсутствуют провода, а измерение производится с помощью электродов, встроенных в корпус.

Основная проблема заключается в том, что нет приборов совмещающих достоинства домашних, и карманных электрокардиографов (т.е. мобильность и информативность), поэтому нами реализуется проект по созданию собственного карманного электрокардиографа. На первой стадии создается прибор (рис.1), имеющий функции стандартного карманного электрокардиографа и служащий для отработки новых решений.

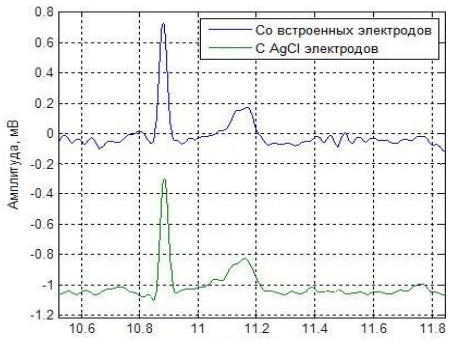


Рис.2. Отрезки записей после фильтрации в полосе 1-40 Гц

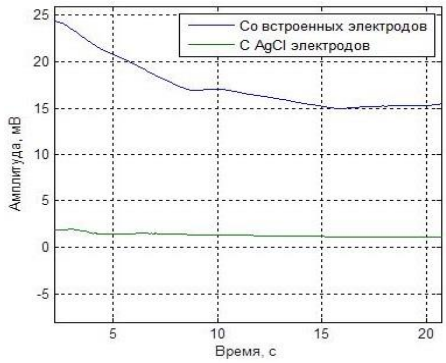


Рис.3. Дрейф изолинии

В качестве основы прибора была выбрана интегральная микросхема ADS1291 компании Texas Instruments [3]. В данной микросхеме реализованы все необходимые специфические функции и компоненты, характерные для измерения сигналов биологического происхождения.

Также прибор оснащен OLED-дисплеем высокой контрастности, трехкнопочной клавиатурой и автономным питанием от батареек типа AAA. Запись сигнала производится на SD-карту, которую впоследствии можно подключить к ПК для переноса записей.

Чтобы реализовать идею с грудным модулем, использующимся для снятия ЭКГ с грудных отведений, нам необходимо было провести предварительные исследования, чтобы проверить, можно ли диагностировать различные виды ишемической болезни последовательной регистрации различных отведений одноканальным прибором. Для этого разработанный электрокардиограф был отдан на исследование в НИИ Кардиологии, где он будет эксплуатироваться в течение нескольких недель.

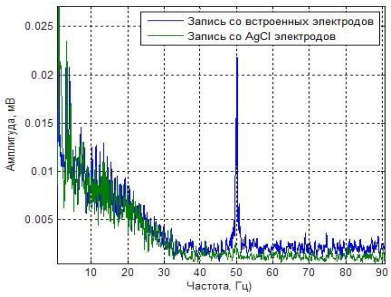


Рис.4. Амплитудные спектры записей

На данный момент результаты (рис.5) показывают, что такие исследования актуальны и прибор вполне способен диагностировать болезни сердца. Для анализа качества сигнала, полученного со встроенных электродов, нами были также проведены предварительные исследования. Проводилась регистрация ЭКГ у пяти человек через встроенные и качественные медицинские *AgCl* электроды.

В результате установлено, что встроенные электроды: не искажают формы сигнала и таким образом не влияют на качество диагностики (рис. 2); имеют более

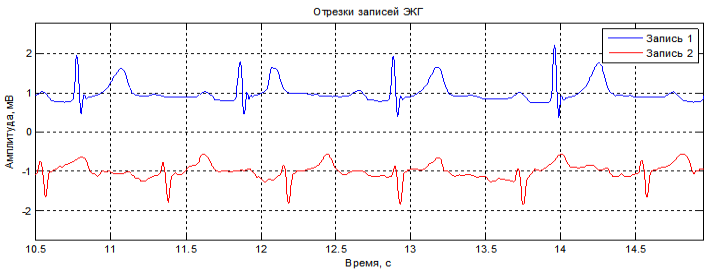


Рис.5. Запись ЭКГ в первом и втором отведении по Небу у пациента со стенокардией, сделанная созданным прибором

высокий уровень дрейфа собственного потенциала, порядка 0.2 ÷ 1.1 мВ/с (рис. 3); чувствительны к электромагнитным помехам, в частности, уровень сетевой наводки порядка 20 раз больше, чем у *AgCl* элеткродов (рис. 4).

Указанные недостатки устраняются в процессе дальнейшей работы, новые результаты будут показаны в следующих публикациях. По оценкам кардиологов существует большая потребность в создаваемой аппаратуре.

Проект поддержан грантом Президента РФ «Разработка и исследования емкостных электродов для бесконтактной диагностики и методики их применения для электрокардиографии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Всемирная Организация Здравоохранения. Сердечно-сосудистые заболевания. Информационный бюллетень № 317. Март 2013 г.

2. Global atlas on cardiovascular disease prevention and control. Geneva: World Health Organization; 2012.

Texas Instruments. Low-Power, 2-Channel, 24-Bit Analog Front-End for Biopotential Measurements. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ads1291.pdf.-26.02.14

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ КАРТ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ В ЗАДАЧЕ ОДНОПОЗИЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАТ ИСТОЧНИКА РАДИОИЗЛУЧЕНИЯ

В.В. Терешков, А.А. Гельцер, Е.В. Рогожников

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Денисов В.П.

Томский Государственный Университет Систем Управления и Радиоэлектоники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: booolit@ya.ru

USING 3D MAP OF THE EARTH SURFACE IN MONOSTATIC DETERMINING THE EMMITER COORDINATES TASK

V.V. Tereshkov, A.A. Geltser, E.V. Rogozhnikov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Denisov V.P.

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: booolit@ya.ru

The possibility of using three-dimensional Earth surface map was reviewed, for determining radio emitter coordinates by the passive monostatic radio range finder. Maps obtained by remote sensing.

Известен способ определения координат источника радиоизлучения (ИРИ) с помощью пассивного однопозиционного дальномера. Принцип его работы заключается в сопоставлении пеленгов и задержек, измеренных в приемном пункте, объектам на карте местности, таким образом, вычисляется местоположение передатчика [2]. В проводимых экспериментах, погрешность определения дальности оказалась менее 2%, на трассах протяженностью 13-17 км.

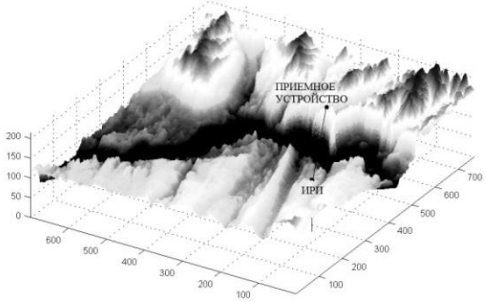


а) исходное изображение

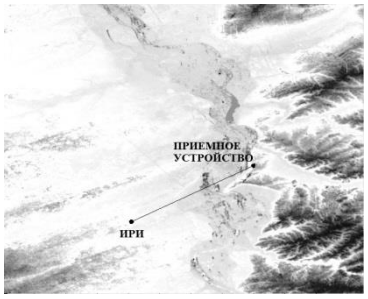


б) после обработки – использование только границ лесных массивов

Рис. 1. Пример обработки спутникового снимка для выделения объектов, от которых могут отразиться сигналы ИРИ



а) Трехмерный вид.



б) Вид сверху

Рис. 2. Спутниковый снимок местности проведения эксперимента получный с помощью ASTER

Для определения координат ИРИ, необходимо иметь данные обо всех объектах которые могут отразить сигналы ИРИ, находящихся на исследуемых трассах распространения радиоволн (РРВ). Одним из вариантов, является использование топографических карт, однако их существенным недостатком является то, что они имеют большой период обновления, поэтому такие объекты как, например, лесные массивы, представлены на них очень грубо, а принцип работы системы основан на том, что отражение радиоволн происходит от их границ [1].

Для нахождения координат отражателей наиболее подходящим вариантом являются спутниковые фотоснимки, проводя обработку которых, можно выделить потенциальные отражатели. Пример графической обработки изображения, проведенной для выделения на снимке потенциальных отражающих объектов, приведен на рис. 1. Точки, лежащие на контурах выделенных объектов могут отразить сигналы ИРИ [3]. Недостатком использования фотоснимков является то, что такие объекты как реки, озера, облака и дороги (любые контрастные переходы) неразличимы с неровностями рельефа, и, соответственно, их достаточно сложно отделить при автоматической обработке изображения. На рисунке 1(б) отчетливо виден контур дороги на фоне двух полей.

Для того, чтобы различить потенциальные отражатели от ложных, а также от отражателей, расположенных вне зоны прямой видимости с места дислокации однопозиционного радиодальномера, необходим источник данных, содержащий информацию о высоте рельефа. Трехмерная карта позволит сократить количество обрабатываемых данных, исключив невидимые области, и уменьшить ошибку определения дальности, т.к. в расчетах будет учавствовать меньшее колличество отражателей.

Трехмерные карты можно составить используя снимки, полученные в программ TerraSar-X, Landsat,

Aster и прочие. Разрешающая способность полученных снимков варьируется от 0,5 до 15 метров. Для получения информации о высоте рельефа местности трассы распространения радиоволн, были взяты обработанные данные, полученные проектом ASTER, усовершенствованным спутниковым радиометром теплового излучения и отражения [4].

С целью обнаружения областей, находящихся в зоне прямой видимости однопозиционной системы была произведена обработка данных ASTER, результаты которой изображены на рис.2. Области темного цвета обозначают зоны прямой видимости для приемного устройства. Светлые области являются «слепыми зонами» (рис. 3). Стоит отметить, что выбранные данные имеют некоторые особенности, например, водные поверхности отображаются как глубокие овраги, хотя так же видны с приемного пункта. Это объясняется значительной разностью температур воды и околоводной территории.

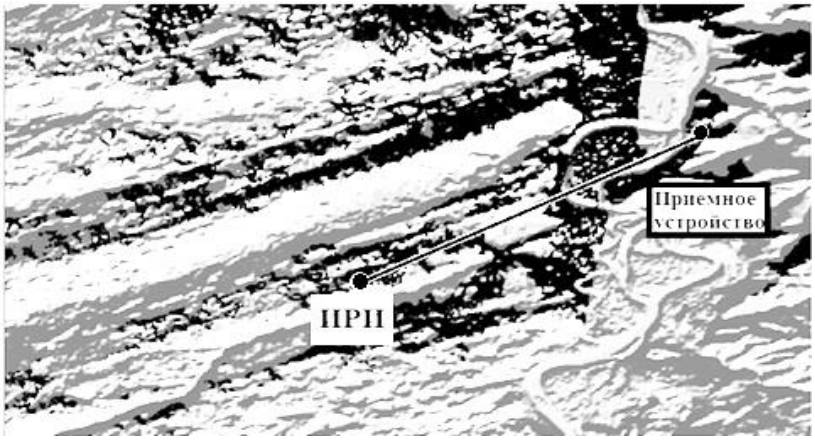


Рис. 3. Выделение областей прямой видимости от «слепых» зон

Заключение: использование в качестве источника данных трехмерных карт, полученных с помощью дистанционного зондирования земли является оправданным решением, так как позволяет исключить ложные отражатели по их высоте и видимости с позиции приемного пункта. Хотя точность данных карт напрямую зависит от характеристик аппаратуры, их пользу нельзя исключать, так как их потенциальные преимущества перевешивают имеющиеся недостатки. Предложенный метод определения зон прямой видимости может являтся полезным при выборе позиции для однопозиционного радиодальномера с целью обзора наибольшей площади пространства. Следующий шаг исследования будет заключаться в сравнении точности программного комплекса определения координат ИРИ при использовании плоских и трехмерных источников данных об потенциальных отражателях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельцер А.А. Однопозиционный метод определения местоположения источников радиоизлучения с использованием отражений сигналов от множества элементов рельефа и местных предметов: Автореф. дис. к. т. н. – Томск, 2012. – 170 с.

2. Гельцер А.А. Способ измерения дальности до цели и устройство для его реализации / А.А. Гельцер, В.П. Денисов, А.А. Мещеряков // Заявка на изобретение №2010140174. – Роспатент, 2010.

GoogleMaps: геоинформационный сервис [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.maps.google.ru, свободный. – 10.02.14.

3. NASA: информационный сервис [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://asterweb.jpl.nasa.gov/gdem.asp, свободный. – 3.01.14.

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ИСТОЧНИК РЕВЕРСИВНОГО ТОКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

С.С. Тюнин, А.В. Храмцов

Научный руководитель: доцент, к.т.н., В.Д. Семенов

Томский университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: tun89@mail.ru

SPECIALIZED REVERSE CURRENT SOURCE FOR UNSTEADY ELECTROCHEMICAL PROCESSES RESEARCH

S.S. Tunin, A.V. Hramzov

Scientific Supervisor: Associate professor, Ph.D., V.D. Semyonov

Tomsk state university of control systems and radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: tun89@mail.ru

The article outlines an electrical scheme for constructing reverse current source, proposed and patented by the authors. Proves operability of the proposed solution, based on the virtual simulation in MathLAB Simulink and physical modeling. Proves the actuality of revers current source development.

При проведении исследований и разработке новых технологий в различных областях электрохимии часто возникает необходимость применения нестационарных электрохимических процессов, протекающих под воздействием на электролит переменных токов, с регулируемыми в зависимости от требований эксперимента параметрами – частотой, скважностью, величинами амплитуд прямого и обратного (реверсного) токов. Одним из примеров такой технологии является очистка водных растворов глиоксаля от органических кислот с помощью электродиализа [1], [2], что делает актуальной задачу разработки специального источника питания.

Для осуществления экспериментальных исследований электродиализного метода очистки растворов глиоксаля, авторами, по заказу Лаборатории каталитического синтеза НИ ТГУ, разрабатывается специализированный источник реверсивного тока. В его основу авторами была положена силовая схема [3], представленная на рисунке 1.



Рис. 1. Функциональная схема силовой части специализированного источника реверсивного тока

Применение оригинального решения обусловлено частотными требованиями (верхний предел частоты тока – 200 кГц) к выходному току источника. Основой предложенного решения являются два регулятора тока, выполненные по схеме непосредственного импульсного преобразователя понижающего типа. Первый регулятор построен на транзисторе VT3, диоде VD1, индуктивности L1, второй

соответственно на VT4, VD2 и L2. Выходные токи регуляторов коммутируются транзисторными ключами VT1 и VT2 таким образом, что при формировании прямого тока в нагрузке (Rн – электродиализный аппарат), выход одного из регуляторов подключен к нагрузке, а другого – замкнут накоротко. При формировании обратного тока в нагрузке регуляторы работают противоположным образом. Работа силовой схемы при формировании в нагрузке тока Iн иллюстрируется диаграммами на рисунке 2.

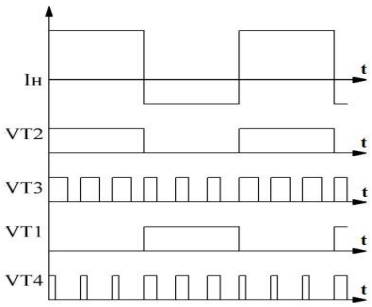


Рис. 2. Иллюстрация работы ключей силовой части схемы источника реверсивного тока

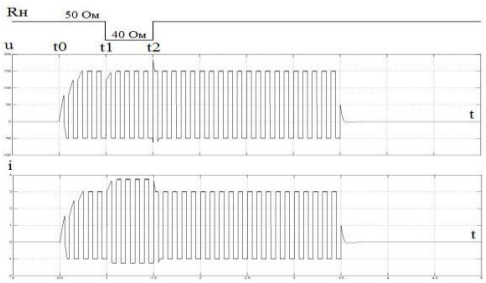


Рис.3. Диаграммы напряжения (сверху) и тока (снизу), полученные в результате моделирования работы силовой схемы реверсивного источника тока в среде MatLAB

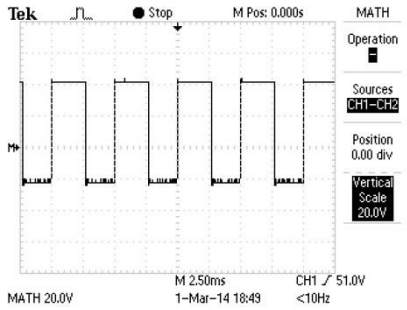


Рис. 4. Осциллограмма напряжения на нагрузке источника реверсивного тока

Для отладки работы системы управления источником была реализована его физическая модель. Она состоит из двух независимых непосредственных преобразователей понижающего типа, реализованных на отдельной печатной плате и формирователя реверсивного тока в нагрузке. Это позволило произвести отладку процесса управления ключами источника и выявить «слабые места» в реализации его силовой схемы. Была получена осциллограмма напряжения на нагрузке (эквивалентной модели электродиализного аппарата), представленная на рисунке 4.

На осциллограмме представлен асимметричный переменный сигнал со следующими параметрами: амплитуда напряжения положительной полуволны – 40В, амплитуда напряжения отрицательной полуволны – 20В, длительность положительной полуволны – 54% от периода, длительность отрицательной полуволны – 46%, частота сигнала – 200Гц. Работа физической модели источника, иллюстрированная осциллограммой напряжения на нагрузке, подтверждает работоспособность предложенной в [3] схемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2455052 РФ. МПК B01D 61/44, C07C 47/127. Способ очистки концентрированных водных растворов глиоксаля от примесей органических кислот / Д. В. Непомнящих, А. А. Крейкер, А. С. Князев, А. С. Жарков, Б. В. Певченко. Заявлено 24.12.2010; Опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19. – 7 с.

2. Сосновский С. А., Сачков В. И. Электродиализная очистка водных растворов глиоксаля от примесей органических кислот. //V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей»: Материалы Международной объединенной конференции –Иваново, 2013. – С. 176.

3. Пат. 134371 РФ. МПК H02M 9/00, Источник асимметричного тока или напряжения / В. Д. Семенов, О. В. Клакович, А. В. Храмцов, С. С. Тюнин. Заявлено 08.05.2013; Опубл. 10.11.2013 Бюл. № 31 – 2 с.
4. Клакович О. В., Тюнин С. С., Храмцов А. В., Семенов В. Д.Источник асимметричного тока или напряжения на основе непосредственных преобразователей / Научная сессия ТУСУР – 2013: Материалы Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.– Томск, 2013. – Т. 2. – С. 188–190.

ОСЦИЛЛЯЦИИ ШУМА В ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛЭКСА

С.В. Харитонов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м..н. В.Н. Давыдов
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: dvn@fet.tusur.ru

NOISE OSCILLATIONS IN THE IMPURITY-DEFECTIVE SEMICONDUCTORS IN LAX APPROXIMATION

S.V. Kharitonov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Davidov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelecronics,
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: dvn@fet.tusur.ru

Calculated dispersion of the total number of free charge carriers in semiconductors, in impurity-defect Lax approximation. The analytical expressions for calculation of the noise voltage photoconductive bias voltage and power backlight. Established that the voltage noise exhibits an oscillatory character at offset from a few to tens of volts. It is assumed that these oscillations are caused by the displacement of the Fermi level in the subzone of the conduction band tail states.

Введение Изучение шумовых свойств полупроводников в сочетании с внешними воздействиями способно дать информацию, недоступную другим методам. Так, наличие фоновой засветки способно качественно и количественно изменить шумовые свойства полупроводникового прибора, изготовленного из кремния и соединений $A^{II}B^{VI}$ (GaAs, InSb). Эти изменения могут использоваться как как на практике, так в научных исследованиях, поскольку помогают глубже понять механизмы перестройки дефектной структуры полупроводника при допороговых воздействиях. Ввиду многих причин флуктуации заряда в полупроводнике механизмы изменения шума в сложных полупроводниковых соединениях типа CdSe при засветке до настоящего времени не установлены.

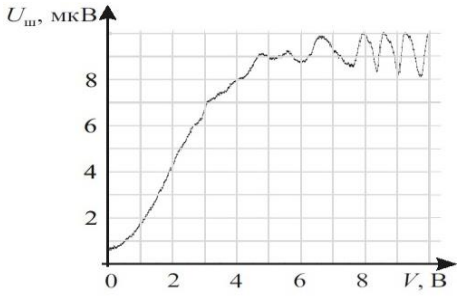


Рис. 1. Квазипериодические колебания шума в условиях фоновой засветки

Постановка задачи В работах [1-2] приведены результаты экспериментальных исследований шумов фоторезисторов из CdSe, в которых показано, что зависимость спектральной плотности шума фоторезистора от напряжения смещения немонотонным образом зависит от мощности фоновой засветки: существует диапазон напряжений и мощностей засветки, при которых напряжение шума фоторезистора уменьшается в несколько раз. Экспериментально наблюдались также квазипериодические колебания напряжения шума (см. рис.1).

Классическая теория шумов [3] не дает объяснение обнаруженным особенностям поведения шума фоторезистора на основе CdSe. Аналитическое рассмотрение [4,5] позволило получить математические выражения для вычисления напряжения шума в зависимости от напряжения смещения и мощности фоновой засветки.

Из сравнения теоретических и экспериментальных данных сделан вывод, что особенности шумовых свойств фоторезисторов обусловлены только особенностями формирования дисперсий полного числа электронов и дырок. Основными участниками флуктуаций являются уровни прилипания из хвостов плотностей состояний, поверхностные состояния и генерационно-рекомбинационные состояния, находящиеся вблизи середины запрещенной зоны, расположенным аналогично состояниям в модели Мотта-Девиса.

Согласно теореме Лэкса [6] в случае шокли-риддовских переходов и прилипания носителей заряда дисперсия полного числа носителей равна: $\overline{\Delta N^2} = N_t \cdot f_t \cdot (1 - f_t)$, где f_t функция Ферми-Дирака примесного уровня участвующего в формировании шума за счет перезарядки электронами и дырками. Тогда полная дисперсия в образце с указанной зонной диаграммой будет:

$$\overline{\Delta N^2} = \int_0^x \int_0^{Eg} N_t(E,x) \cdot f_t(E,x) \cdot [1 - f_t(E,x)] dE dx = \int_0^x \int_0^{Eg} N_t(E,x) \cdot \frac{\exp\left(\frac{E - \mathrm{F^I}}{k * T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{E - \mathrm{F^I}}{k * T}\right) + 1\right)^2} dE dx. \quad (1)$$

Если интеграл по энергии примесно-дефектных состояний в пределах запрещенной зоны может быть вычислен по частям, то интегрирование по координате требует больших усилий и приводит к следующему результату для уровней находящихся вблизи центра запрещенной зоны:

$$U_{\text{ш2}} = \frac{k \cdot T \cdot N_0}{Eg} \cdot \left[\int_0^{0.56} \frac{-Eg - 4 \cdot \frac{3Eg}{4} - 4 \cdot Ei}{\exp\left(\frac{\frac{3Eg}{4} - \mathrm{F} - \mathrm{q}\frac{V}{L}x}{k \cdot T}\right) + 1} dx - \int_0^{0.56} \frac{-Eg - 4 \cdot Ei + 4 \cdot Ei}{\exp\left(\frac{Ei - \mathrm{F} - \mathrm{q}\frac{V}{L}x}{k \cdot T}\right) + 1} dx + 4 \cdot k \cdot T \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left(\int_0^{0.56} \ln\left(\exp\left(\frac{\frac{3Eg}{4} - \mathrm{F} - \mathrm{q}\frac{V}{L}x}{k \cdot T}\right) + 1\right) dx - \int_0^{0.56} \ln\left(\exp\left(\frac{Ei - \mathrm{F} - \mathrm{q}\frac{V}{L}x}{k \cdot T}\right) + 1\right) dx \right) \right]. \quad (2)$$

Для хвостов плотностей состояний, этот интеграл вычисляется следующим образом:

$$U_{ш2} = \frac{10 \cdot k \cdot T \cdot N_0}{Eg}\left[\int_0^{0.56} \frac{-Eg - 0.9 \cdot Eg}{\exp\left(\frac{Eg - \mathrm{F} - \mathrm{q}\frac{V}{L}x}{k \cdot T}\right) + 1} dx - k \cdot T \cdot \left(\int_0^{0.56} \ln\left(\exp\left(\frac{Eg - \mathrm{F} - \mathrm{q}\frac{V}{L}x}{k \cdot T}\right) + 1\right)dx - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \int_0^{0.56} \ln\left(\exp\left(\frac{0.9 \cdot Eg - \mathrm{F} - \mathrm{q}\frac{V}{L}x}{k \cdot T}\right) + 1\right)dx\right)\right]. \quad (3)$$

$$U_{ш} = U_{ш1} + U_{ш2}.$$

Данные интегралы описывают зависимость напряжения шума от смещения и мощности фоновой засветки представлены в аналитическом виде. Поэтому они протабулированы численными методами.

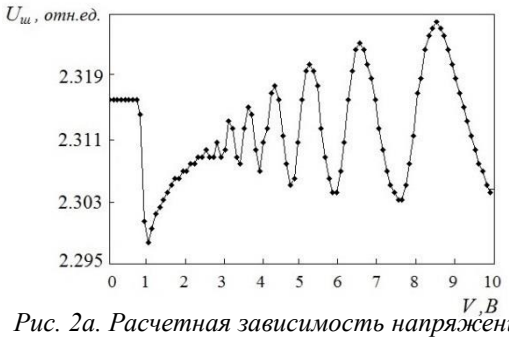


Рис. 2а. Расчетная зависимость напряжения шума от смещения, при напряжении до 10 В.

На рис. 2а показана зависимость напряжения шума от смещения при наличии фоновой засветки, вычисленная по приведенным выражениям (2), (3). Как следует из рисунка, существует область напряжений смещения (V>3 В), при которых напряжение шума испытывает регулярные осцилляции. Амплитуда данных осцилляций увеличивается с ростом напряжения по насыщающемуся закону. При этом период колебаний увеличивается и при больших напряжениях смещения (V>55 В) осцилляции исчезают (см. рис. 2б). Указанное поведение напряжения шума сходно с наблюдавшимся экспериментально (рис.1). В настоящее время невозможно дать физическое объяснение обнаруженным осцилляциям шума. Однако есть основание полагать, что они вызваны перезарядкой хвостов состояний за счет изменения положения уровня Ферми, вызванного засветкой. Более точное описание причин возникновения осцилляций возможно при дальнейшем проведении теоретических и экспериментальных исследований в данном направлении.

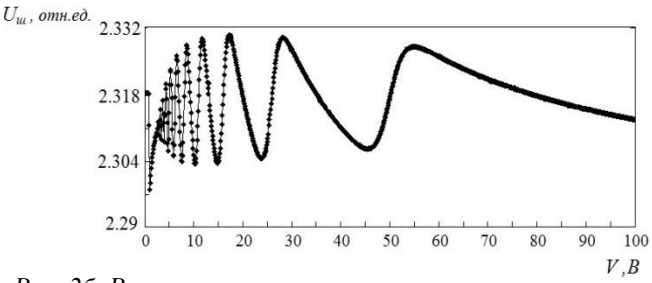


Рис. 2б. Расчетная зависимость напряжения шума от смещения, при напряжении до 100 В

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов В.Н., Мусина И.М., Гребенников А.С., Влияние фоновой засветки на электрические свойства фоторезисторов из селенида кадмия // Доклады ТУСУР – 2011. – Вып. 2 (24). – Ч. 1. – С. 167–170.

2. Давыдов В.Н., Мусина И.М., Гребенников А.С., Шумовые свойства фоторезисторов на основе

селенида кадмия при фоновой засветке // Изв. вузов. Физика. - 2012. – Вып. 3. – Ч. 1. – С. 90–95.

3. Ван дер Зил А., Шум, источники ,описание, измерение. –М. : Сов.радио. – 1973. – 175 с.

4. Давыдов В.Н., Мусина И.М., Гребенников А.С., Анализ электрических свойств фоторезисторов на основе CdSe в условиях фоновой засветки // Доклады ТУСУР - 2011. – Вып. 2 (24). – Ч. 1. – С. 171–178.

5. Давыдов В.Н., Гребенников А.С., Егорова И.А. Дисперсии носителей заряда в примесно-дефектных полупроводниках при совместном действии засветки и электрического полям // Доклады ТУСУР -2011. – Вып. 2 (24). – Ч. 3. – С.36–45.

8. Lax M., Fluctuations from the Nonequilibrium Steady State. // Reviews of modern physics – 1960. – V. 32. – № 1. – P.25–64

ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВА СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ В АППАРАТНО-ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИ ЛОКАЛЬНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

Р.В. Хуббиев, А.Ю. Хуторной, Д.О. Пахмурин
Научный руководитель: профессор, к.т.н. В.Д. Семенов
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: hubbiev@yandex.ru

A POWER SUPPLY FOR TEMPERATURE STABILIZATION DEVICE OF HARDWARE AND SOFTWARE COMPLEX FOR LOCAL HYPERTHERMIA IMPLEMENTATION

R.V. Khubbiev, A.Yu. Khutornoy, D.O. Pakhmurin
Scientific Supervisor: Prof., PhD V.D. Semenov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: hubbiev@yandex.ru

This paper examines the modernization of the power supply, designed for local hyperthermia device, with the aim of improving its technical parameters. Previously created power supply had a raw of shortcomings. The shortcoming eliminating by applying of special schematic solves on functional level is shown.

Для устройства стабилизации температуры, входящего в аппаратно-программный комплекс для реализации локальной гипертермии [1,2], возникла необходимость создания собственного источника питания (ИП), имеющего следующие технические параметры:

Номинальное напряжение питающей сети ~110/220 В
Частота питающей сети 47-63 Гц
Максимальная мощность нагрузки 750 Вт
Выходное постоянное напряжение 50 ± 0.5 В
Гальваническая развязка вход-выход 4 кВ
КПД источника питания 95%

Был создан ИП [3] на основе полумостового инвертора для генерирования напряжения с частотой 30 кГц и трансформатора для гальванической развязки каналов. Но такой источник имел ряд минусов.

Первый недостаток – питание осуществлялось только от сети с напряжением 220 В, что не позволяло использовать комплекс в странах с другим напряжением сети питания. Второй – отсутствовало распознавание номинала напряжения питающей сети. Третий недостаток – отсутствовал корректор коэффициента мощности (ККМ), что приводило к менее эффективному использованию электроэнергии источника питания. Четвертый недостаток – низкая точность стабилизации выходного напряжения на выходе. С учетом этих недостатков была предложена новая схема источника питания.

Функциональная схема разработанного источника питания представлена на рис.1.

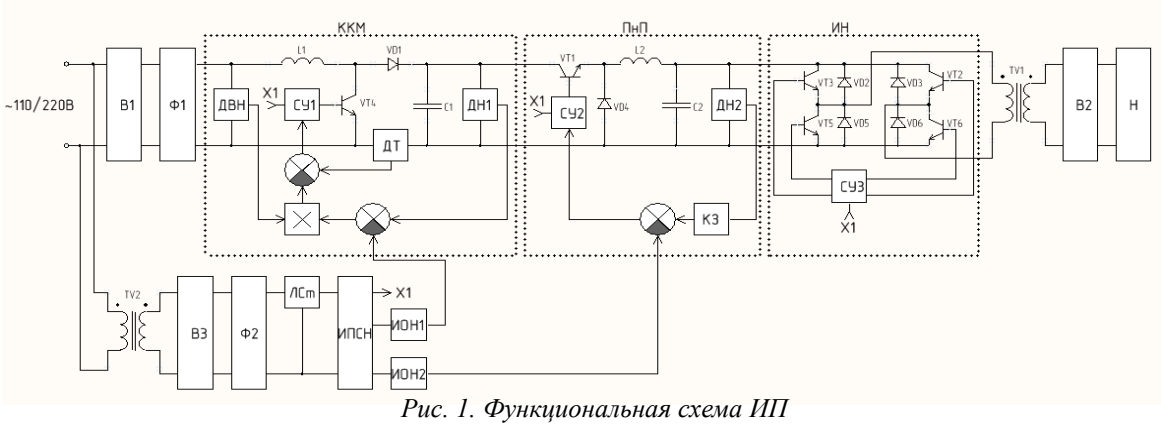


Рис. 1. Функциональная схема ИП

В данной блок схеме силовую часть представляет выпрямитель (В1), входной частотный фильтр (Ф1), корректор коэффициента мощности (ККМ), реализованный на основе преобразователя повышающего типа [4], преобразователь понижающего типа (ПнП), однофазный мостовой инвертор напряжения (ИН). Устройство управления ККМ состоит из датчика тока (ДТ), датчика напряжения (ДН1), датчика выпрямленного напряжения (ДВН) и системы управления (СУ1). Транзистор (VT1), диод (VD4), дроссель (L2), конденсатор (С2), датчик напряжения (ДН2) и система управления (СУ2) образуют блок, предназначенный для понижения напряжения и его стабилизации с высокой точностью в 1%. Транзисторы (VT2,VT3,VT5,VT6) и система управления (СУ3) предназначены для создания высокочастотного напряжения и подачи его на трансформатор. С помощью высокочастотного трансформатора (TV1) обеспечивается гальваническая развязка вход–выход на 4 кВ.

Пояснение принципа работы ИП проводится с помощью функциональной схемы. Напряжение питающей сети подается на выпрямитель (В1). Далее выпрямленное напряжение подается на фильтр (Ф1), который служит для фильтрации высокочастотных помех. Включение и выключение ключевого транзистора (VT4) ККМ выполняется устройством управления, которое состоит из датчика выпрямленного напряжения (ДВН), датчика тока (ДТ), датчика напряжения (ДН1) и схемы управления (СУ1). Напряжение с датчика напряжения сравнивается с напряжением источника опорного напряжения (ИОН1) и сформированный сигнал ошибки перемножается с напряжением, сформированным датчиком выпрямленного напряжения. В результате этого формируется модулирующий сигнал, который сравнивается с сигналом датчика тока, образуя сигнал, подаваемый в систему управления. СУ1 формирует импульсы для открытия транзистора. Выключение транзистора происходит в момент времени, когда линейно нарастающее напряжение с датчика тока становится равным изменяющемуся по синусоидальному закону модулирующему напряжению. После выключения транзистора ток в дросселе (L1) начинает спадать, и при необходимом напряжении транзистор вновь включается. Усредненный ток в дросселе оказывается синусоидальным по форме.

Регулировка формы тока является приоритетной задачей для ККМ, поэтому в нем реализована быстрая обратная связь по току. Стабилизация выходного напряжения не является приоритетной задачей, и обратная связь по напряжению является более медленной и не способна отработать просадки напряжения, при импульсном потреблении тока. Для того, чтобы стабилизировать напряжение на входе инвертора напряжения, после корректора коэффициента мощности введен понижающий преобразователь со стабилизированным выходным напряжением. Ключ (VT1) управляется системой управления (СУ2), выполненной на ШИМ-контроллере и драйвере верхнего ключа. Выходное напряжение регулируется за счет изменения длительности управляющих импульсов, поступающих на транзистор.

Для стабилизации выходного напряжения на нагрузке ставится датчик напряжения (ДН2), собранный по схеме резистивного делителя, сигнал с которого обрабатывается системой управления. В состав обратной связи введено корректирующее устройство (КЗ), представляющее собой пропорциональное интегрирующее дифференцирующее звено, необходимое для сведения статической ошибки к нулю. Сигнал обратной связи поступает на вход ошибки ШИМ-контроллера, который управляет длительностью импульсов, поступающих на транзистор. Это позволяет поддерживать выходное напряжение на заданном уровне.

Ключи однофазного мостового инвертора напряжения (VT2,VT3,VT5,VT6) управляются системой управления (СУ3), которая состоит из ШИМ-контроллера и двух драйверов. Инвертированное напряжение, представляющее собой форму меандра, подается на трансформатор (TV1).

Трансформатор преобразует напряжение и обеспечивает гальваническую развязку вход-выход на 4 кВ. Далее напряжение подается на выпрямитель (В2), а затем на нагрузку (Н).

Для питания микросхем и создания опорного напряжения введен специальный блок, состоящий из трансформатора (TV2), фильтра (Ф2), линейного стабилизатора (ЛСт) и двух источников опорного напряжения ИОН1 и ИОН2.

Таким образом, разработанный источник питания соответствует требуемым техническим параметрам, исправлены недостатки разработанного ранее ИП. ККМ позволяет потреблять из сети синусоидальный по форме ток с коэффициентом мощности, близким к единице, что способствует более эффективному использованию электроэнергии. Ввод корректирующего звена в состав схемы понижающего преобразователя способствовал высокой стабилизации выходного напряжения. Высокочастотный трансформатор позволил обеспечить гальваническую развязку вход-выход на 4 кВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 78659 РФ, МПК A61B18/04. Установка и устройство для лечения опухолевых заболеваний/ А.В. Кобзев, Д.О. Пахмурин, В,Д. Семенов, А.А. Свиридов. №2008128639/22; заявл. 14.07.2008; опубл. 10.12.2008. Бюл. №34. 4 с.

2. Патент 98116 РФ, МПК A61B18/12. Установка локального нагрева биологической ткани/ А.В. Кобзев, В,Д. Семенов, Д,О. Пахмурин, А.А. Свиридов, В.А. Федотов, А.В. Литвинов, А.Ю. Хуторной, В.Н. Учаев. №2010118885/14; заявл. 11.05.2010; опубл. 10.10.2010. Бюл. №28. 4 с.

3. Хуторной А.Ю., Семенов В.Д., Учаев В.Н., Литвинов. А.В., Пахмурин Д.О., Гладышева Е.И, Источник питания для устройства стабилизации температуры в аппаратно-программном комплексе

для реализации локальной гипертермии. Научная сессия ТУСУР–2012: Материалы Всероссийской научно – технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР - 2012», посвященной 50–летию ТУСУРа, Том 2, 186 – 189 с.

4. Мелешин В.И. Транзисторная преобразовательная техника / В.И. Мелешин. М.: Техносфера, 2006. – 632 с.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕКУРСИВНОГО МЕТОДА НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ ДЛЯ НАСТРОЙКИ ПАРАМЕТРОВ КОНСЕКВЕНТОВ ПРАВИЛ САМООБУЧАЮЩЕЙСЯ НЕЧЕТКОЙ СИСТЕМЫ

С.А. Черепанов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. И.А. Ходашинский

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: sivkinpunk@gmail.com

USAGE OF THE RECURSIVE LEAST SQUARES METHOD FOR TUNING CONSEQUENT PARAMETERS OF LEARNING FUZZY SYSTEM RULES

S.A. Cherepanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I. A. Hodashinsky

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: sivkinpunk@gmail.com

This article describes the problem of using batch least squares as a tuning method in online working fuzzy systems with learning. The author offers using the recursive least squares method as an alternative way to tune consequents in rules of a learning fuzzy system. It is shown that recursive least squares, unlike batch least squares, provide constant performance that enables this method to be used in on-line working systems. The article concludes with the future implementations planned.

Моделирование на сегодняшний день является основной методологией познания действительности, т.к. очень часто по тем или иным причинам нет возможности изучать саму систему [1]. Строгое математическое описание изучаемой системы позволяет проводить качественный и количественный анализ ее свойств. Однако процесс составления полноценной математической модели требует от разработчика высокого уровня математических знаний и навыков. И поэтому математические модели зачастую составляются специалистами-математиками, а не исследователями какой-либо предметной области или проблемы. Исследователь, в свою очередь, способен дать лингвистическое толкование изучаемой системы при помощи различных описаний и правил. Именно поэтому нечеткое моделирование, являющееся эффективным инструментом преобразования этих лингвистических правил и описаний в математические алгоритмы и формулы, развивается уже достаточно давно и имеет сформированные стандартные процедуры и методы [2].

В настоящее время в практическом применении весьма популярными являются системы типа

синглтон. Система такого типа выполняет отображение из входного пространства $A \subset \Re^n$ в выходное пространство $B \subset \Re$. Пример -го правила в данной системе:

$$IF\ x_1 = A_{1i}\ AND\ x_2 = A_{2i}\ AND\ \dots\ AND\ x_n = A_{ni}\ THEN\ y = r_i,$$

где A_{ij} – лингвистический терм, которым оценивается переменная x_i, r_i – значение консеквента -го правила.

Нечеткая система задает отображение $f: \Re^n \to \Re$:

$$f(\boldsymbol{x}) = \sum_{i=1}^{R} \mu_{A1i}(x_1) \cdot \dots \cdot \mu_{Ani}(x_n) \cdot r_i \Big/ \sum_{i=1}^{R} \mu_{A1i}(x_1) \cdot \dots \cdot \mu_{Ani}(x_n)$$

и может быть представлена как

$$y = f(\boldsymbol{x}; \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{r}),$$

где $\boldsymbol{\theta} = [\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N]$ – вектор параметров антецедентов, $\boldsymbol{r} = [r_1, r_2, \dots, r_R]$ – вектор параметров консеквентов. В данной работе предлагается применение рекурсивного метода наименьших квадратов для настройки значений вектора $\boldsymbol{r}$.

Метод наименьших квадратов является одним из наиболее эффективных методов настройки параметров консеквентов нечётких правил подобных систем [3,4]. Однако, он практически неприменим для самообучающихся систем, работающих в реальном времени. Для демонстрации вышесказанного дадим формальную нотацию нечеткой системы.

Пусть имеется обучающая выборка $\{(\boldsymbol{x}_p, t_p) | p = 1, \dots, m\}$. Тогда ошибка нечеткой системы описывается следующим вектором:

$$\boldsymbol{e} = [e_1, e_2, \dots, e_m]^T,$$

где

$$e_p = t_p - f(\boldsymbol{x}_p, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{r}).$$

Значение данной ошибки будет минимальным тогда, когда значение выражения

$$\sum_{i=1}^{M} {e_i}^2 = \boldsymbol{e}^T \boldsymbol{e}$$

будет минимальным. Минимизируя данное выражение по $\boldsymbol{r}$, получим следующее значение параметров консеквентов:

$$\hat{\boldsymbol{r}} = (\Phi^T \Phi)^{-1} \Phi^T \boldsymbol{y}, \quad (1)$$

где $\boldsymbol{y} = [y_1, y_2, \dots y_m]^T$ – вектор выходных значений системы, а векторы входных данных $\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \dots, \boldsymbol{x}_m$ собраны в матрицу:

$$\Phi = \begin{bmatrix} (\boldsymbol{x}_1)^T \\ (\boldsymbol{x}_2)^T \\ \vdots \\ (\boldsymbol{x}_m)^T \end{bmatrix}$$

Как видно из формулы 1, применение данного метода к реальным данным, поступающим в систему в реальном времени, невозможно по нескольким причинам. Во-первых, при расчётах в данном методе используется вычисление обратной матрицы, что при больших размерностях является вычислительно трудной задачей. А во-вторых, при работе с реальными данными нередко получается так, что определитель искомой матрицы равен 0. Это ведёт к необходимости дополнительных оптимизаций и пересчётов, что недопустимо при обработке данных в реальном времени.

Применение рекурсивного метода наименьших квадратов [5,6] позволяет избежать этих проблем. В данном методе вектор параметров высчитывается рекуррентно:

$$\hat{\boldsymbol{r}}(k) = \hat{\boldsymbol{r}}(k-1) + P(k)\boldsymbol{x}_k\big(y_k - (\boldsymbol{x}_k)^T\hat{\boldsymbol{r}}(k-1)\big), \quad (2)$$

где $P(k)$ – ковариационная матрица, также вычисляемая рекуррентно:

$$P(k) = \frac{1}{\lambda}[I - P(k-1)\boldsymbol{x}_k(\lambda I + (\boldsymbol{x}_k)^T P(k-1)\boldsymbol{x}_k)^{-1}(\boldsymbol{x}_k)^T]P(k-1), \quad (3)$$

где $0 < \lambda < 1$ – фактор забывания (чем меньше, тем больше на результат влияют новые данные).

В этом случае $\hat{\boldsymbol{r}}(0)$ считается при помощи обычного МНК на специально подготовленной обучающей выборке, не дающей вырожденной матрицы. $P(0)$ также находится традиционным способом.

Как видно из рекуррентных формул 2 и 3, при подсчете текущих значений параметров отсутствует вычисление обратной матрицы, что помогает решить проблемы с вычислительной сложностью и вырожденными матрицами. Начальная же инициализация системы проводится единожды и на специально подготовленной обучающей выборке, не дающей при вычислениях вырожденной матрицы.

Продемонстрированный в данной статье рекурсивный метод наименьших квадратов предполагается в дальнейшем использовать при создании нечеткого самообучающегося классификатора, обрабатывающего данные, поступающие в реальном времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002 – 320 с.

2. Tron E., Margaliot M. Mathematical modeling of observed natural behavior: a fuzzy logic approach // Fuzzy Sets and Systems. – 2004. – V. 146. –P. 437–450.

3. Wang L. X. Fuzzy basis functions, universal approximation, and orthogonal least-squares learning / L. X. Wang, J. M.Mendel // IEEE Transactions on Neural Networks. – 1992. – V. 3. – P. 807–814.

4. Evsukoff A. Structure identification and parameter optimization for non-linear fuzzy modeling / Alexandre Evsukoff, Antonio C.S. Brancoa, Sylvie Galichet // Fuzzy Sets and Systems. – 2002. – № 132. – P. 173–188.

5. Passino K. M. Fuzzy Control / Kevin M. Passino, Stephen Yurkovich. – Addison Westley, 1997. – 522 p.

Lughofer E. Evolving Fuzzy Systems – Methodologies, Advanced Concepts and Applications. – Springer, 2011. – 456 p.

ПОСТРОЕНИЕ БЕЗОПАСНОЙ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ПРОГРАММ

С.А. Черепанов, И.В. Черноусов, П.Е. Густокашин
Научные руководители: доцент, к.ф.-м.н. Н.В. Кирнос; профессор, д.т.н. М.Ю. Катаев
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: sivkinpunk@gmail.com

DEVELOPMENT OF A SECURE PROGRAM TESTING SYSTEM

S.A. Cherepanov, I.V. Chernousov, P.E. Gustokashin
Scientific Supervisors: Assoc. Prof., Cand. V.N. Kirnos; Prof., Dr. M.Yu. Kataev
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sivkinpunk@gmail.com

This article describes the problem of providing information security to a program testing system. The author describes the problem of reliable program testing in general and the architecture of the testing system developed. The article concludes with the security measures arranged to the system.

Терминология. Задача – вычислительная проблема, имеющая чётко сформулированное условие, строгий формат входных и выходных данных, алгоритм проверки соответствия входных данных выходным и ограничения на память и процессорное время.

Контест – набор задач, объединенных для проведения олимпиады, тренировки или лабораторной.

Решение – исходный код программы, написанный на одном из доступных пользователю языков программирования, получающий по заданным входным данным выходные [1].

Проблема автоматизированного тестирования решений. Одним из самых распространенных методов оценки корректности решений является визуальный анализ программного кода в сочетании с ручной проверкой решения на нескольких наиболее важных с точки зрения проверяющего тестах. Анализ производится человеком и потому не может являться объективным. Небольшое же количество тестов обуславливает низкое качество полученных результатов.

Значительно более надежным методом является полноценное тестирование – подача на вход программе небольшого набора тестов и сравнение реальных выходных данных с ожидаемыми выходными данными. Однако для достижения объективной оценки количество тестов должно быть достаточным для того, чтобы были покрыты все возможные ситуации. Очевидно, ручная проверка одного решения требует огромного количества времени и влечет за собой невозможность контроля ограничений.

На данный момент, существуют системы, способные в автоматическом режиме проверять программы на наборах тестов. Они позволяют проводить олимпиадные соревнования, но малопригодны для учебного процесса по следующим соображениям:

- соревновательный элемент среди студентов не является необходимым;
- многие подсчитываемые характеристики (такие, как штрафное время сдачи задания) являются избыточными;
- диалог между студентом и преподавателем отсутствует.

Задачей нашего проекта является разработка и внедрение системы, позволяющей проводить

автоматизированную проверку решений поставленных задач. Разрабатываемая система должна обладать следующими характеристиками: высокая производительность, доступность результатов проверки в реальном времени, интерактивное взаимодействие с пользователем, совместимость с правилами олимпиад по программированию ACM и ВКОШП, возможность проведения на ней лабораторных работ и тренировок, возможность запуска решения на исчерпывающем наборе тестов с указанными ограничениями.

Архитектура системы .Для решения поставленной задачи была разработана следующая структура (рис. 1). Система состоит из логически независимых блоков: интерфейса пользователя (сайта), базы данных и сервера тестирования. Пользователь взаимодействует с сайтом, информация с сайта записывается в базу данных, после чего сервер обрабатывает её: ядро тестирующей системы формирует вердикт, который заносится в базу данных и передаётся на сайт. Сервер является блоком, реализующим бизнес-логику тестирования: поступающий от сайта исходный код сохраняется в базе данных, после чего производится выборка всех непроверенных решений, каждое из которых впоследствии поступает в ядро для последующего тестирования. Ядро выполняет компиляцию полученного от сервера решения, последующий его запуск на наборе тестов и отслеживание выполнения установленных ограничений.



Рис. 1. Архитектура системы

Безопасность системы. Ключевым вопросом при построении описываемой системы является вопрос обеспечения ее безопасности. В разработанной системе данный вопрос рассмотрен с нескольких сторон.

Во-первых, в качестве системы безопасной аутентификации пользователей на сайте было выбрано готовое решение Authlogic от Binarylogic [2]. Данное решение, является распространенным и отличается от аналогов повышенной гибкостью при адаптации под конкретную систему.

Во-вторых, для использования различных ресурсов и возможностей сайта была создана система разграничения доступа. Она основана на различных уровнях доступа пользователей: одноразовый, обычный, модератор и администратор. Одноразовые пользователи создаются на время проведения олимпиады, имеют доступ только к задачам данной олимпиады и уничтожаются по ее окончании. Обычные пользователи могут просматривать новости сайта, а также все задачи, размещенные на сайте, сдавать решения к этим задачам и задавать вопросы по ним. Модераторы, помимо вышеперечисленного, могут создавать и редактировать новости. Администраторы имеют, помимо вышеуказанного, доступ к административному интерфейсу веб-сайта, позволяющему управлять всем наполнением данного сайта.

В третьих, не стоит забывать, что пользователь системы имеет возможность запустить на сервере тестирования абсолютно любой код, что не является допустимым, т.к. пользователь может модифицировать файловую систему, произвести запуск стороннего приложения, изменить скрипт тестирования и другие несанкционированные манипуляции. Чтобы этого не произошло, все решения запускаются на виртуальной машине, которая не имеет доступа к скрипту тестирования. Кроме того, все решения запускаются от имени специально созданного пользователя, у которого нет никаких прав, кроме права на чтение и запись в папке с решением. После выполнения решения папка полностью очищается. Такой подход позволяет обеспечить должную безопасность и скорость восстановления после возможного сбоя – в этом случае достаточно лишь восстановить файл виртуальной машины.

По этим же соображениям для каждой задачи имеются ограничения по используемому времени и по используемой памяти. При превышении данных ограничений процесс решения немедленно уничтожается, а попытка получает вердикт о превышении соответствующего предела.

Также процесс решения немедленно уничтожается при создании в папке тестирования файлов, не предусмотренных условием задачи.

Кроме того, перед компиляцией все решения проверяются на наличие ассемблерных вставок. В олимпиадах формата ACM данные вставки запрещены, т.к. благодаря им даже нерациональное решение может все равно уложиться в ограничение по времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cormen T. Introduction to algorithms / T. Cormen, C. Leiserson, R. Rivest, C. Stein – McGraw-Hill Science, 2003. – 1056 с.
2. Documentation for binaryligic/authlogic [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://rdoc.info/github/binarylogic/authlogic. – 27.02.2014.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ТЕСТИРОВАНИЯ ПРОГРАММ

И.В. Черноусов, С.А. Черепанов, М.М. Антонов
Научные руководители: доцент, канд. физ.-мат. наук, В.Н. Кирнос, проф., д-р техн. наук М.Ю. Катаев
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: krusnik.viers@gmail.com

AUTOMATED SYSTEM FOR PROGRAM TESTING

I.V. Chernousov, S.A. Cherepanov, M.M. Antonov
Scientific Supervisors: docent, Ph.D., V.N. Kirnos, Prof., Dr M.Yu. Kataev
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: krusnik.viers@gmail.com

This article describes the fair program testing problem. The author represents the structure and features of the program testing system developed. The article concludes with possible improvements to the system.

Суть проблемы автоматизированного тестирования программ заключается в отсутствии объективных методов оценки корректности решений. Одним из самых распространенных методов оценки корректности является визуальный анализ программного кода в сочетании с ручной проверкой решения на нескольких наиболее важных с точки зрения проверяющего тестах. Анализ производится человеком и потому не может являться объективным. Небольшое же количество тестов обуславливает низкое качество полученных результатов. Значительно более надежным методом является полноценное тестирование – подача на вход программе небольшого набора тестов и сравнение реальных выходных данных с ожидаемыми выходными данными. Однако для достижения объективной оценки количество тестов должно быть достаточным для того, чтобы были покрыты все возможные ситуации. Очевидно, ручная

проверка одной программы требует огромного количества времени и влечет за собой невозможность контроля ограничений.

На данный момент, существуют системы, способные в автоматическом режиме проверять программы на наборах тестов. Они позволяют проводить олимпиадные соревнования, но мало пригодны для учебного процесса: Их адаптация к приему лабораторных работ требует неоправданно высоких трудозатрат. В исходном же виде, явным недостатком выступает «спортивность» систем. Возникает неоправданная соревновательность среди студентов, понижается открытость диалога между студентом и проверяющим, многие подсчитываемые характеристики (такие, как штрафное время сдачи задания) оказываются избыточными.

Разрабатываемая система позволит проводить проверку на исчерпывающем наборе тестов за разумное время, именно поэтому она является востребованной. Введем несколько терминов: Задачей будем называть вычислительную проблему, имеющую чётко сформулированное условие, строгий формат входных и выходных данных, алгоритм проверки соответствия входных данных выходным и ограничения на память и процессорное время.

Решение задачи – исходный код программы, написанный на одном из доступных пользователю языков программирования, получающий по заданным входным данным выходные. Задачей нашего проекта является разработка системы, позволяющей проводить автоматизированную проверку решений поставленных задач, и обладающей следующими характеристиками: высокая производительность, доступность результатов проверки в реальном времени, интерактивное взаимодействие с пользователем, совместимость с правилами олимпиад по программированию ACM и ВКОШП, возможность проведения на ней лабораторных работ и тренировок, возможность запуска решения на исчерпывающем наборе тестов с указанными ограничениями.

В первую очередь, необходимо ознакомиться с принятой системой оценки решения. По результатам тестирования, решение получает вердикт. Общим вердиктом решения является тот, который находится выше в списке вердиктов. Если одновременно было получено несколько таких вердиктов, выбирается тот, который был получен на более раннем тесте. При одновременном выполнении нескольких условий получения, генерируется вердикт, находящийся выше по списку. Сам список вердиктов представлен ниже:

1. SE (System error). Ошибка на стороне сервера.
2. CE (Compilation error). Ошибка компиляции решения.
3. TLn (Time limit exceeded on test n. Превышено допустимое время работы на тесте n.
4. MLn (Memory limit exceeded on test n). Попытка использовать больше памяти, чем доступно по условию задачи на тесте n.
5. REn (Runtime error on test n). Программа завершилась с ненулевым кодом возврата.
6. PEn (Presentation error on test n). Ошибка в формате выходных данных на тесте n.
7. WAn (Wrong answer on test n). Получен неверный ответ на тесте n.
8. AC (Accepted). Все тесты успешно пройдены, решение верное.

Для реализации данной задачи, нами была разработана следующая структура. Система состоит из логически независимых блоков: интерфейса пользователя (сайта), базы данных и сервера тестирования. Пользователь взаимодействует с сайтом, информация с сайта записывается в базу данных, после чего

сервер обрабатывает её: ядро тестирующей системы формирует вердикт, который заносится в базу данных и передаётся на сайт (рис. 1).

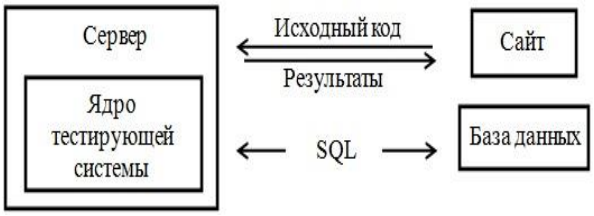


Рис. 1. Архитектура системы

Сервер является блоком, реализующим бизнес-логику тестирования: поступающий от сайта исходный код сохраняется в базе данных, после чего производится выборка всех непроверенных решений, каждое из которых впоследствии поступает в ядро для последующего тестирования.

Ядро выполняет компиляцию полученного от сервера решения, последующий его запуск на наборе тестов и отслеживание выполнения установленных ограничений.

Для успешного функционирования системы, задания должны иметь чётко сформулированные условия, описания формата входных и выходных данных, ограничения по времени работы и используемой памяти. Процесс работы с системой заключается в следующем.

Ознакомившись на сайте с условием задачи и написав исходный код программы для её решения, пользователь использует форму отправки. В форму помещается исходный код с указанием используемого компилятора. В случае успешной компиляции, полученный исполняемый файл запускается системой на наборе тестов, соответствующем задаче. Результат тестирования доступен в очереди попыток пользователя на сайте. Он содержит данные об использованном времени и памяти, а так же назначенный тестирующей системой вердикт. Кроме того, результаты заносятся в сводную таблицу, содержащую сравнительную характеристику всех пользователей по результатам решений задач одного блока. Важной особенностью системы является возможность одновременной проверки нескольких решений. Для этого создаются несколько виртуальных машин, каждая из которых подключается к общей базе данных. Каждая из них забирает первое непроверенное решение и обрабатывает его. Для того чтобы не возникло ситуации, когда несколько виртуальных машин забрали одно и то же решение, была реализована атомарность данной операции - в один момент времени только одна машина сможет забрать решение из БД.

На данный момент, система уже успешно применяется на практике для проведения как лабораторных занятий, так и олимпиад. Кроме того, на базе этой системы проводятся регулярные тренировки студентов по олимпиадному программированию.

Несмотря на все достигнутые успехи, система продолжает модернизироваться и развиваться. На сегодняшний день, наиболее важным проектом является реализация механизма проведения виртуальных соревнований. Данный механизм позволит пользователю, по каким-то причинам пропустившему соревнование, поучаствовать в нем вне конкурса уже после его завершения. При этом, его результаты не будут влиять на рейтинг, но для пользователя будет полностью симулирован процесс участия. В частности, пользователь будет видеть формирование таблицы результатов так же, как оно происходило во время соревнования - попытки других участников будут появляться в том же порядке и в те же моменты времени, что и во время настоящего соревнования. На данный момент, описанный механизм полностью спроектирован и готов к реализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cormen T. Introduction to algorithms / T. Cormen, C. Leiserson, R. Rivest, C. Stein – McGraw-Hill Science, 2003. – 1056 p.
2. ACM ICPC Regional Rules [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://icpc.baylor.edu/regionals/rules. – 25.02.2014.

ПЕРЕНОСНОЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

П.В. Шатохин

Научный руководитель: доцент, к. ф.-м. н. В.И. Быков
Томский Государственный Университет Систем Управления и Радиоэлектроники,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: shatohin.p@gmail.com

PORTABLE STAND FOR RESEARCH ELECTRO-OPTICAL EFFECT

P.V. Shatohin

Scientific Supervisor: assistant professor, PhD (Phys.-Math.) V.I. Bykov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: shatohin.p@gmail.com

This work is devoted to development of the mobile laboratory stand for research of electrooptical effect and measurement of optical properties of crystals by means of the enclosed electric field. Such mobile stand can be used for demonstrations of experiences at exhibitions, a lecture and practical training within educational tasks.

Существует проблема размещения лабораторных комплексов в учебных аудиториях. Зачастую это связано с недостатком помещений или необходимого рабочего пространства. Поэтому существует потребность в изготовлении компактных переносных лабораторных комплексов, не требующих много места для работы и специализированного помещения. Такой переносной комплекс может использоваться для демонстраций опытов на выставках, лекционных и практических занятиях в рамках учебных задач.

Данная работа посвящена разработке переносного лабораторного комплекса для исследования электрооптического эффекта и измерения оптических свойств кристаллов с помощью приложенного электрического поля.

Для наблюдения электрооптического эффекта необходима установка, состоящая из следующего оборудования: лазер с плоско поляризованным излучением, источник напряжения, исследуемый кристалл, четвертьволновая пластинка, фотодиод, амперметр [1]. Все составные части являются компактными для их размещения на небольшом стенде. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 1.

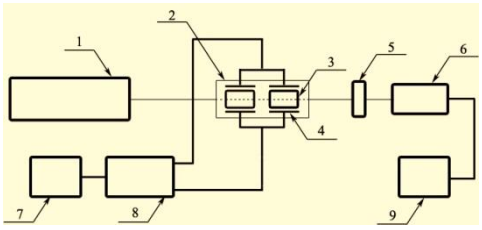


Рис. 1. Блок-схема установки

Луч лазера (1) проходит через блок (2), в котором

установлены два кристалла (3), повернутые на угол 45 градусов относительно друг друга. Пройдя через кристаллы луч лазера проходит четвертьволновую пластинку (5) и попадает в фотоприемник (6). Сигнал с фотоприемника регистрируется на амперметре (9). С регулируемого низковольтного источника питания (7) напряжение увеличивается на умножителе (8), после чего подается на обкладки кристалла (4). Важная задача заключается в обеспечении безопасности использования мобильного комплекса. Для этого вся высоковольтная часть изолирована от пользователя диэлектриком. Регулировка подаваемого на кристалл напряжения осуществляется в низковольтной части, что обеспечивает безопасную регулировку.

Для наблюдения электрооптического эффекта на лазер подается высокое напряжение до 5 кВ. Данное напряжение формируется по средствам схемы умножителя из сети 220 В.

Регулировка подаваемого на кристалл напряжения осуществляется в низковольтной части, уменьшением амплитуды сигнала от 0 до 220 В. Такая конструкция делает установку максимально безопасной для пользователя. Схема регулятора приведена на рисунке 2.

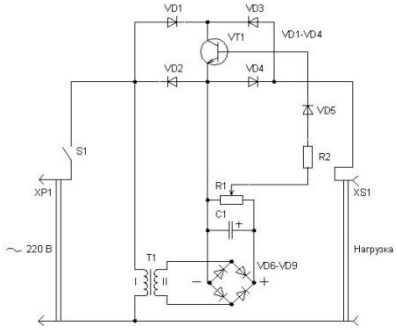


Рис. 2. Принципиальная схема регулятор сетевого напряжения

Диодный блок VD1-VD4 в зависимости от фазы сетевого напряжения направляет это напряжение на коллектор или эмиттер VT1. Трансформатор T1 понижает напряжение 220 В до 5-8 В. которое выпрямляется диодным блоком VD6-VD9 и сглаживается конденсатором C1. Переменный резистор R1 служит для регулировки величины управляющего напряжения, а резистор R2 ограничивает ток базы транзистора.

Диод VD5 защищает VT1 от попадания на его базу напряжения отрицательной полярности. Регулятор действует следующим образом. После включения питания тумблером S1 сетевое напряжение поступает одновременно на диоды VD1, VD2 и первичную обмотку трансформатора T1. При этом выпрямитель, состоящий из диодного блока VD6-VD9, конденсатора C1 и переменного резистора R1, формирует управляющее напряжение, которое поступает на базу транзистора и открывает его.

Если в момент включения регулятора в сети оказалось напряжение отрицательной полярности, ток нагрузки протекает по цепи VD1-коллектор-эмиттер VT1-VD4. Вращая движок R1 и изменяя управляющее напряжение, можно управлять величиной тока коллектора VT1. Этот ток, а следовательно, и ток, протекающий в нагрузке, будет тем больше, чем выше уровень управляющего и наоборот. При крайнем правом по схеме положении движка R1 транзистор окажется полностью открыт, и "доза" электроэнергии, потребляемая нагрузкой, будет соответствовать номинальной. Если движок R1 переместить в крайнее левое положение, VT1 окажется запертым, и ток через нагрузку не потечет. Управляя транзистором, осуществляется регулировка амплитуды переменного напряжения и тока, действующих в нагрузке. Транзистор при этом работает в непрерывном режиме, благодаря чему такой регулятор лишен недостатков, свойственных тиристорным устройствам [2].

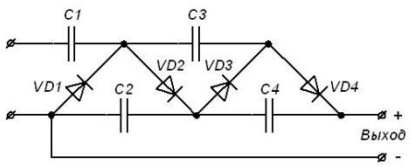


Рис. 3. Принципиальная схема умножителя напряжения

На выход схемы регулятора подключается каскадный умножитель (рис. 3). Достоинства умножителей - возможность формировать высокое, до нескольких десятков и сотен тысяч вольт, напряжение при малых габаритах и массе,

простота расчета и изготовления. Умножитель напряжения представляет собой преобразователь напряжения переменного тока низковольтного источника в высокое напряжение постоянного тока. Принцип его работы понятен из рисунка 3, на котором приведена схема однополупериодного умножителя.

Во время действия отрицательного полупериода напряжения, конденсатор C1 заряжается через открытый диод VD1 до амплитудного значения приложенного напряжения U. При положительном полупериоде, конденсатор C2 через открытый диод VD2 заряжается до напряжения 2Ua. Во время следующего этапа - отрицательного полупериода - через диод VD3 до напряжения 2U заряжается конденсатор C3. При очередном положительном полупериоде до напряжения 2U заряжается конденсатор C4. Умножитель является легко масштабируемым.

Запуск умножителя происходит за несколько периодов переменного напряжения. Постоянное выходное напряжение складывается из напряжений на последовательно включенных и постоянно подзаряжаемых конденсаторах C2 и C4 и составляет 4Ua [3]. Индикация высокого напряжения осуществляется вольтметром подключенным через омический делитель.

В итоге подготовлена механическая часть установки. По предварительным измерениям работоспособность схем доказана, в процессе отладка режимов работы и монтаж установки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. Учебное пособие для вузов. – М.: МИСИС, 2000. – 432 с.

2. Транзисторный регулятор напряжения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.diagram.com.ua/list/power/power720.shtml. – 21.02.14.

3. Садченков Д.В. Умножители напряжения // Радио. – 2000. – М.: – № 10. – С. 31–32.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов

XI Международной конференции студентов и молодых ученых

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка *Е.А. Вайтулевич*

Дизайн обложки *Г.В. Лямина, Е.А. Вайтулевич*

Тираж 200 экз.

Национальный исследовательский

Томский политехнический университет

Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована

NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru