

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Сборник научных трудов
III Международной научно-технической конференции молодых
ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в
современной науке и технике»

ВТСНТ - 2014

26–28 марта 2014 г.

Томск 2014

УДК 62.001.5(063)
ББК У9(2)0-551Л0
В932

Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» / под ред. В.В. Лопатина, А.Н. Яковлева; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 464 с.

ISBN 978-5-4387-0402-7

Сборник трудов конференции «Высокие технологии в современной науке и технике» охватывает широкий спектр научных проблем. Объединяющим звеном представленных материалов является направленность докладов участников на обсуждение современных достижений науки в области высоких технологий и их практической реализации. В текстах обсуждаются проблемы пучково-плазменных и электроразрядных технологий, особенностей создания и использования наноматериалов и материалов нового поколения, современные достижения в области оптики, лазерной техники, химии и технологии органических и неорганических биоматериалов, рассматриваются достижения машиностроения и особенности моделирование физических явлений.

Значительная часть представленных в сборнике материалов соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и направлена на решение научных и производственных задач, связанных с физикой и химией обработки материалов, оптическими и плазменными технологиями, а также необходимостью развития машиностроения и создания новых материалов.

УДК 62.001.5(063)
ББК У9(2)0-551Л0

Редакционная коллегия

В.В. Лопатин, доктор физико-математических наук, профессор ТПУ;

А.Н. Яковлев, кандидат физико-математических наук, директор ИФВТ ТПУ.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

© Обложка. Институт физики
высоких технологий, 2014

В932

Оглавление

Секция 1. Пучково-плазменные и электроразрядные технологии.

ВАКУУМНАЯ СУШКА И ПРОПИТКА СИЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРОВ: СХЕМА УПРАВЛЕНИЯ И ЧАСТИЧНАЯ АВТОМАТИЗАЦИЯ В. В. Вахрушев	12
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО РАЗРУШЕНИЯ В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ ANSYS WORKBENCH. А.А. Кладько.....	14
ВОЗМОЖНОСТЬ РЕГУЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. Д.С. Никитин	18
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ ВТ6 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ Павленко А.М.....	21
СТАБИЛИЗАЦИЯ РАБОТЫ ДВОЙНОЙ ФОРМИРУЮЩЕЙ ЛИНИИ В ИОННОМ УСКОРИТЕЛЕ ТЕМП-4М Пак В.Г., Хайлов И.П.	25
БАЛАНС ЭНЕРГИИ НА ПОДЛОЖКЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ А.В. Симонова, Г.А. Блейхер	29
«ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТЕЙ РОСТА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ» Семенов В.А., Тусипов Т.С., Сулейменова Н.Б., Торопцева А.А.....	34
МЕТОД АНАЛИЗА НОВЫХ ИНФОРМАТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗ ЗОНЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С МЕТАЛЛОМ В.В. Звездин, д.т.н., доцент, И.Р. Шангараев.....	38
ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ШАРОВОЙ МОЛНИИ С.И. Шершнев, Г.А. Аргунов	41
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ВЫРАБОТКИ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов	43

Секция 2. Технологии наноматериалов и материалов нового поколения.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ НАНОПОРОШКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ Д.Б. Абжанова.....	50
АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3, ZrO_2 С ДОБАВКАМИ НАНОПОРОШКОВ Al В.О. Алексенко, В.С. Сей.....	52
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ Е.Т. Амитов	56
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОМПОЗИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ КЕРАМИКИ Ю.И. Гордеев, А. К. Абкарян	58

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА ZR-1NB	
Д.Ю. Булышко	63
КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ АДСОРБИЦИОННЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ТЕПЛА	
А.Д. Грекова, И.С. Гирник, В.В.Никулин	67
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФА НА НАНОСЕНСОРАХ	
М.Г. Григорьев, Н.В. Турушев	70
МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ ПОРОШКОВ ЦЕОЛИТА	
Е.В. Дробков, М.А. Белобородов	74
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И РЕСТАВРАЦИИ СТАЛИ	
Г.В. Лямина, О.В. Дубинина	77
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СТАЛИ 12X18N10T В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ	
М. В. Жидков	81
НЕПРЕРЫВНЫЙ И ИМПУЛЬСНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЛУЧ КАК СПОСОБ КОНСТРУИРОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ CRVFC	
А.И. Зиганшин, Б.В. Дампилон	84
ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИАНИЛИНА В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ	
Д.С. Избастенова, Я.А. Висурханова, Н.М. Иванова	89
СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ	
А.Э. Илела, А.Ф. Тайыбов	93
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ УПРОЧНЕННОЙ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ	
Т.А. Хабас, К.С. Камышная	96
АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ РАЗНОЙ СОЛЕННОСТИ	
Е.Е. Карепина	98
ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ	
А.С. Кованцев, А.П. Клишин, С.В. Руднев	101
ДИСПЕРГИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ	
А.С. Комутова	105
СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 06МБФ ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	
В.С. Кошовкина, Г.Г. Майер, Е.Г. Астафурова, Г.В. Хомякова	108
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С ДОБАВЛЕНИЕМ MgO	
Ю.Л. Кретов, Б.Д. Гимаев, С.П. Буякова	111
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО НАНОГИДРОКСИАПАТИТА	
М.А. Трубицын, Ле Ван Тхуан	114
ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАТИН В РАСТВОРЕ KCl	
Е.Т. Ким, Е.В. Абдульменова	118
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЗАГОТОВКИ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT1-0	
О.Г. Ленивцева, В.В. Самойленко, И.А. Поляков	120
ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОМОДУЛЬНОГО СПЛАВА Ti-40 МАСС.%Nb ЗА СЧЕТ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕН МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	
И.А. Глухов, А.М. Майрамбекова, М.А. Химич, А.В. Беляков	122
ТЕХНОЛОГИЯ ФИБРОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ	
В. А. Кутугин, Е. С. Мухортов	126

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ВОЗМОЖНЫЕ ДЕФЕКТЫ ПОЛУЧАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА	
А.А. Кондратюк, О.Ю. Недосекова.....	128
ВЛИЯНИЕ РАСПАДА Г-УМО НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ДИСПЕРСНОМ ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ	
С. Н. Никитин, Б. А. Тарасов, Д. П. Шорников, В. Г. Баранов.....	131
МОДЕЛЬ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГЦК-ПОЛИКРИСТАЛЛОВ: ЭФФЕКТ ПОЙНТИНГА-СВИФТА	
А.А. Овчинников.....	133
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗЫ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ	
Полушин Н.И., Овчинникова М.С, Маслов А.Л.	136
СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ	
В.М. Погребенков, Д.А. Пашков.....	139
АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ZRO₂ - MGO	
В.В. Промахов, И.А. Жуков, А.В. Плискин, С.П. Буякова.....	142
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ПОДЛОЖЕК НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИКЕЛЬХРОМОВОГО СПЛАВА ПГСР-4	
И.В. Пухова.....	144
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РКУП ПО УПРАВЛЕНИЮ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ СПЕЧЕННОГО СПЛАВА AL-30SN	
Е.А. Колубаев.....	148
ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ГРАФИТИЗИРОВАННОЙ ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ	
Н.В. Степанова.....	153
ДИФфуЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ U-ZR МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТОПЛИВОМ И СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА.	
В.Г. Баранов, Б.А. Тарасов, Д.П. Шорников,.....	156
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК СО, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD	
Р.Р. Хайруллин, С.И. Доровских.....	160
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКОЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ	
А.П. Хрусталёв, С.А. Ворожцов.....	164
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ И СМАЧИВАЕМОСТЬ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ	
Ю. П. Шаркеев, В.В Чебодаева, Е.Г. Комарова.....	167
ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА	
В.С. Шадрин, Е.С. Дедова.....	170
ПОРОШКОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ	
Д.П. Шорников, Б.А. Тарасов, М.Е. Матвенов,.....	174
АНТИСТАТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК	
С.В. Панин, С.Ю. Языков.....	177
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЯ	
А.Б.Сайнова, К.С.Куляшова.....	182

Секция 3. Оптические технологии.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИИ СВЕТОДИОДНОГО ОСВЕЩЕНИЯ АРХИТЕКТУРНЫХ ОБЪЕКТОВ НА БАЗЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ	
А.Н. Яковлев, А.С. Амирова	188
ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ЛАЗЕРНОГО СКАНИРОВАНИЯ В АРХИТЕКТУРНО-ДЕКОРАТИВНОМ ОСВЕЩЕНИИ	
К.П. Толкачева, М.Н. Асабаева, А.К. Кошанова.....	192
ДИНАМИКА СВЕЧЕНИЯ ИОНОВ GD³⁺ В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ЛИТИЙ-ФОСФАТ-БОРАТНЫХ СТЕКЛАХ	
Д.Т. Валиев, А.В. Окунская.....	195
ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В СТРУКТУРАХ КРТ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ: АНАЛИЗ НАУЧНОГО-ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ.	
Д.И. Горн, А.В. Войцеховский	199
ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ CSI(CO₃)	
Даулет З.	203
СВЕТОДИОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В РЕШЕНИИ ВОПРОСОВ ОСВЕЩЕНИЯ УЛИЦ И ПРИЛЕГАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ	
А.Н. Яковлев, А.С. Жумабаева.....	208
АДАПТИВНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ КОРРЕКЦИЯ ТУРБУЛЕНТНЫХ ИСКАЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОПОРНОГО ИСТОЧНИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ ВЫСОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ	
Л.А. Больбасова, Е.Е.Клинаева	212
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НИТРИДА ГАЛЛИЯ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ПРОФИЛОМЕТРА	
Р.В. Ромашко, В.А. Колчинский, А.В. Баранов	214
ОПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР МИКРОСТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД, УЧИТЫВАЮЩИЙ МНОГОКРАТНО РАССЕЯННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ	
Е.В. Ни, И.Д. Брюханов.....	216
О ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В ТЕТРАНИТРАТЕ ПЕНТАЭРИТРИТА В ОБЛАСТИ ПРОЗРАЧНОСТИ МАТРИЦЫ	
В.А. Овчинников, М.А. Лучшев, А.Н. Яковлев, В.П. Ципилев,	221
ВЛИЯНИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСТОЧНИКА ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫРАЩИВАНИЯ МИКРОВОДОРОСЛИ CHLORELLA	
А. Н. Яковлев, Д. М. Савинова, Л. Л. Кругликова	225
ЭЛЕКТРОХРОМНОЕ УСТРОЙСТВО С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	
Сагатбек Д.	229
ВОЗДЕЛЫВАНИЕ СВЕТОЛЮБИВЫХ КУЛЬТУР В УСЛОВИЯХ ИСКУССТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ СВЕТА	
И.Н. Козырева, В.О. Садченко	232
О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УФ СВЕТОДИОДОВ В ТРАССОВЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРАХ	
С.С. Смирнов	236
TEA CO₂ ЛАЗЕР С МАЛОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ГЕНЕРАЦИИ	
Ю.Н. Панченко, О.П. Усик.....	238
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА	
Е.Ф.Полисадова, Ян Юй.....	242

Секция 4. Химия. Химические технологии.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРЕНДИАЗОНИЙ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТОВ	
М.Т. Естаева, А.Ж. Касанова, А.Г. Фефелова.....	250

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ САЛИЦИЛОВЫХ СПИРТОВ: АГЛИКОНОВ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛ ГЛИКОЗИДОВ	
М. А. Ключенко	252
ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ ТОКОМ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА ПРОПАНА	
Е.Б. Маркова, Ю.М. Серов	254
ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ С ПОМОЩЬЮ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ (ЛИС) «ХИМИК-АНАЛИТИК».	
Е.С. Нестерова, А.Г. Терещенко, С.В. Романенко	258
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА	
Ю.Л. Крутский, В.В. Кузнецова	261
ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ ПРИРОДНОГО ДИГЛИКОЗИДА VIRGAUREOSIDE A.	
М.О. Нагорная	263
ПИРОЛИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ ТОО «САРЫ-АРКА СПЕЦКОКС» В СРЕДЕ ШАХТНОГО МЕТАНА	
М.Г. Мейрамов, А.Т. Ордабаева, В.А.Хрупов, Р.К.Бакирова	265
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ ГЛИОКСАЛЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И КЛЕЕВ	
Ю.Е. Похарукова, Е.В. Вихарева	270
ИЗУЧЕНИЕ СУБЛЕМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА АММОНИЯ (NH₄)₂TiF₆	
Е. И. Курченко	272
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗОМЕРОВ 3-НИТРО-1,5-БИС-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ) ФОРМАЗАНА	
П.В. Петунин, Р.Р. Валиев, П.С. Постников	274
ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА УЛЬТРАЗВУКОМ И ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ НА ЕГО СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ РАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ.	
А.И. Черепанова	278
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКА В ПОЛИСАХАРИДНОМ КОМПЛЕКСЕ ЛИСТЬЕВ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ	
Воронина Ю.Ю., Кривошеков С.В., Басова Е.В., Гурьев А.М.	280
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ЛЮЦЕРНЫ ПОСЕВНОЙ (MEDICAGO SATIVA L.) НА DEAE-ЦЕЛЛЮЛОЗЕ	
К.И. Ровкина, С.В. Кривошеков, А.М. Гурьев	282
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОКСАЗОЛА И БЕНЗИМИДАЗОЛА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ	
Л.И. Сайтбатталова, Ю.И. Задорожная, Нгуен Тхи Тху Хонг	284
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОВРЕМЕННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА.	
Смирнова Т.В., Терещенко А.Г., Францина Е.В.	286
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО БЕЛКА В ПОЛИСАХАРИДАХ ДЕВЯСИЛА ВЫСОКОГО	
Гурьев А.М., Соснина Л.Г.	288
ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ ИМИТАЦИОННОГО РАСТВОРА ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА	
А.М. Стрельникова	291
ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ СВ-СИНТЕЗА ДИБОРИДА ТИТАНА	
С.С.Чурсин	294
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТРИС(2-ЭТИЛГЕКСАНОАТ)ХРОМА(III) В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ТИПА CR(EN)₃-ALET₃-PUN-CCL₄	
И.А. Бабенко, К.А. Алферов, А.И. Вильмс, Г.П. Белов	296

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (I) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА	
А.А.Барбашова, А.Б.Куриганова.....	301
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН НА ВЕЛИЧИНУ ПОРИСТОСТИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ	
В.Д.Ерошенко, Е.С.Львова.....	303
PD-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ СОЧЕТАНИЕ АЛКЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ С ОЛЕФИНАМИ И АЛКИНАМИ В ВОДЕ.	
А.У.Ишбаева, А.В.Юдина, Н.В.Емышева.....	308
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ В РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	
Б.Б.Канагатов.....	311
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ ОГНЕЗАЩИТНОЙ КОМПОЗИЦИИ	
А.В.Мартынова.....	313
СИНТЕЗ 2-АЦЕТОКСИЭТИЛАКРИЛОВОГО МОНОМЕРА	
М.К.Мамедов, Г.Н.Мехтиева, Р.А.Джафарова, Дж.Г.Исмаилова.....	315
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЗАХВАТОМ СПИНА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОНОВ.	
С.В.Никитин, Д.А.Пархоменко.....	317
КАПСУЛИРОВАНИЕ ГРАНУЛ АЗОТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В АППАРАТЕ КИПЯЩЕГО СЛОЯ	
В.В.Пруссов, В.О.Небукин, А.А.Липин, А.Г.Липин.....	319
КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ БАРИЯ В ОКСИДНОМ ПОКРЫТИИ ВСЛЕДСТВИЕ ДИФФУЗИИ НАТРИЯ	
В.К.Свешников, А.Ф.Базаркин.....	322
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННОГО ХЛОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ	
Е.А.Соболева, Н.М.Иванова, Я.А.Висурханова.....	327
СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ЭТИЛ-(4Е)-АЛКЕНОАТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМОГО СОЧЕТАНИЯ ВИНИЛХЛОРИДОВ С РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЯРА.	
А.Ш.Сунагагуллина, А.В.Юдина, Н.В.Емышева.....	331

Секция 5. Проблемы надежности машиностроения и машиностроительные технологии.

КИНЕМАТИКА РОТАЦИОННОГО ТОЧЕНИЯ МНОГОГРАННЫМИ РЕЗЦАМИ	
Н.С.Индаков, А.С.Бинчуров.....	336
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЦЕЛЬНЫХ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОНЦЕВЫХ ФРЕЗ	
В.Н.Вадимов, В.Б.Ясинский.....	339
СТАДИЙНОСТЬ РАЗВИТИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ	
М.Ю.Грошева, Т.Ф.Елеукова, Ю.Ф.Попкова.....	344
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08X17H14M2 ПОСЛЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ И ПРОКАТКИ	
Т.А.Козлова, Е.В.Мельников.....	348
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПУТЕМ МОДЕРНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.	
А.А.Кондратюк, А.А.Котельникова.....	351
К ЧИСЛЕННОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ НЕСИММЕТРИЧНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ АСИНХРОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.	
Е.О.Лавренев.....	355

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ МЕДЬ-ТАНТАЛ, СФОРМИРОВАННЫЙ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ	
Ю.Н. Малыгина, К.А. Скороход	357
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИНТЕНСИВНОСТИ НАПРЯЖЕНИЙ ДЛЯ ЗАДАЧ МЕХАНИКИ РЕЗАНИЯ	
М.Х. Мисиров, А.Х. Габаев, А.М. Мисирова	359
ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСОВ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС КОНЕЧНОМЕРНЫХ МНОГОСВЯЗНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	
Нгуен Фу Туан	364
РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СВАРКИ ОТВЕТСТВЕННЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИИ	
А.Н. Плаксин, Д.А. Чинахов	367
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КПД И КОЭФФИЦИЕНТА НАПОРА СТУПЕНИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО КОМПРЕССОРА.	
А.Г. Никифоров, Д.Ю. Попова	371
АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА АДАПТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ СВЧ ПЛАВЛЕНИЯ СНЕЖНО-ЛЕДЯНОЙ СРЕДЫ	
М.С. Лапочкин, О.Г. Морозов	375
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ШЕРОХОВАТОСТИ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОНТРЕЛА	
Н.Ф. Стручков	380
СИСТЕМА МОБИЛЬНОГО МОНИТОРИНГА ДЛЯ ОЦЕНКИ РАДИАЦИОННОЙ ОБСТАНОВКИ	
Д.А. Татарников	382
ИННОВАЦИОННАЯ ПРОДУКЦИЯ И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОПОЛНЕНИЯ МЕСТНЫХ БЮДЖЕТОВ	
В.А. Трифонов, И.С. Соловенко	387
ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ РЕЖИМА ДВИЖЕНИЯ ПОДВИЖНОГО СОСТАВА МЕТРОПОЛИТЕНА.	
М.В. Калугин, К.Е. Яковлева, Э.Г. Лангеман, В.С. Карачев	391
АНАЛИЗ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ ШЕСТЕРЕНЧАТЫХ НАСОСОВ НА ПРИМЕРЕ НШН-600	
И.А. Массон	394
ПРИМЕНЕНИЕ СИЛОВОГО ГИДРОИМПУЛЬСНОГО МЕХАНИЗМА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД	
И.А. Массон	398
ОБЗОР НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ В АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИИ КОРОБОК ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПЕРЕДАЧ.	
П.Г. Юровский	401
ПРОВЕРКА АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ О НАГРУЖЕНИИ КРУГЛОЙ ПЛАСТИНЫ РАСПРЕДЕЛЁННОЙ ИЗГИБАЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ.	
В.В. Яньков	404
ОЦЕНКА РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ. ПОКАЗАТЕЛИ ОЦЕНКИ	
И.Г. Видяев, А.С. Ивашутенко	407
РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ	
А.С. Ивашутенко, И.Г. Видяев	412
СТАЦИОНАРНОЕ ВРАЩЕНИЕ НЕУРАВНОВЕШЕННОГО РОТОРА	
А.В. Пономарёв	417
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВОВ В НАГРЕТЫХ ФОРМАХ	
И.В. Семенков	421
АВТОМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ	
И.В. Семенков	425
ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ НА УРАВНОВЕШИВАНИЕ В ЖИДКОСТНЫХ АВТОБАЛАНСИРАХ	
В.В. Урниш	428

ПОЛУЧЕНИЕ СКРУГЛЕНИЙ НА ОТЛИВКАХ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА.	
С.С. Бубёнов	433
ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СЕЧЕНИЯХ ОТЛИВОК ИЗ НИКЕЛЕВОЙ БРОНЗЫ.	
Н.А. Ристо	436
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ БРОНЗЫ БРОСЦН-10-8-2-2.	
Д.В. Индоиту	440

Секция 6. Моделирование физико-химических процессов в современных технологиях.

ПРИРОДА СТАДИИ ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ ВЗРЫВНОМ РАЗЛОЖЕНИИ АЗИДА СЕРЕБРА	
Зыков И.Ю., Боровикова А. П., Каленский А.В., Кригер В.Г.	446
МНОГОУРОВНЕВЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИНТЕНСИВНЫХ НЕУПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ОПИСАНИИ СЛОЖНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ	
П.С. Волегов, П.В. Трусов, А.Ю. Янц, Д.С. Грибов	450
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ИЗОЛЯЦИИ ТРУБОПРОВОДОВ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ЗАТОПЛЕНИЯ	
В.Ю. Половников, Е.В. Губина	455
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗРЫВНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОМПОЗИТОВ ТЭН-НИКЕЛЬ К ДЕЙСТВИЮ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	
Зыков И.Ю., Каленский А.В., Боровикова А.П., Лукатова С.Г.	458

СЕКЦИЯ 1

**ПУЧКОВО-
ПЛАЗМЕННЫЕ И
ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ**

ВАКУУМНАЯ СУШКА И ПРОПИТКА СИЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРОВ: СХЕМА УПРАВЛЕНИЯ И ЧАСТИЧНАЯ АВТОМАТИЗАЦИЯ

В. В. Вахрушев, студент гр. 4НМ21

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

Тел. 8-951-168-91-60

E-mail: Vlad90USSR@mail.ru

Большую роль в различных пучково-плазменных и электроразрядных установках играют силовые конденсаторы, являющиеся мощными накопителями электрической энергии. В технике сильных токов и высоких напряжений, в основном, используются бумажные конденсаторы, пропитанные жидким диэлектриком. Применяемая для изготовления конденсаторов бумага в нормальных условиях содержит примерно 10% воды по массе и 15-45% воздуха по объему, что делает ее непригодной для использования в качестве диэлектрика в конденсаторах ввиду очень низких электроизоляционных свойств. По мере удаления влаги из бумаги эти свойства улучшаются. Наиболее эффективным способом удаления влаги и воздуха является вакуумная сушка конденсаторов. После этого конденсаторы пропитывают жидкими диэлектриками, которые, заполняя свободные от влаги и воздуха поры бумаги, в значительной степени повышают ее электрическую прочность (примерно в 5-7 раз по сравнению с сухой непропитанной бумагой). Это происходит потому, что электрическая прочность пропитывающих жидкостей выше электрической прочности воздуха^[1].

Для сушки и пропитки конденсаторов применяют вакуумные сушильно-пропиточные установки. В установках периодического действия данные процессы происходят в одних и тех же шкафах. Для защиты вакуумных аппаратов и насосов применяют специальные предохранительные вентили. В процессе заливки и пропитки очень важно поддерживать давление в шкафах не выше достигнутого в период окончательной сушки конденсаторов, поскольку даже кратковременные повышения давления могут резко снизить электрическую прочность всей партии конденсаторов. Однако необходимо учитывать возможное повышение давления в шкафах за счет давления паров пропитывающей жидкости. Чем выше температура, тем выше давление паров пропитывающей жидкости^[2].

Структурная схема установки, применяемой в ИСЭ СО РАН, имеет вид, изображенный на рисунке 1.

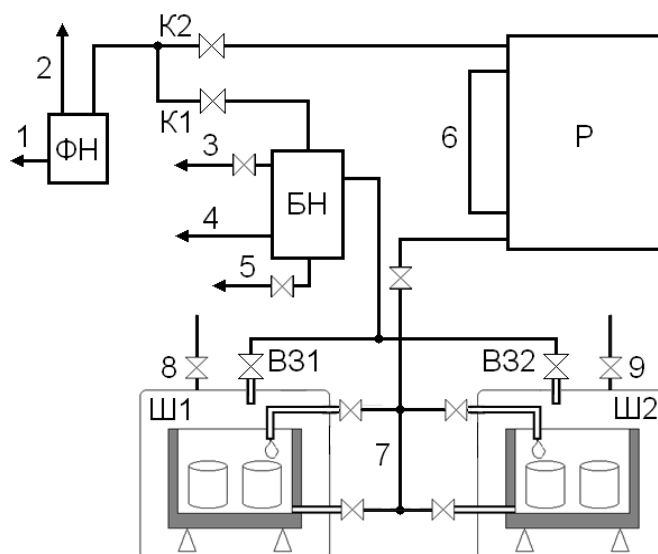


Рис.1. Вакуумная сушильно-пропиточная установка

Здесь приняты следующие обозначения:

ФН – форвакуумный насос, предназначенный для предварительного разрежения; БН – бустерный насос, необходимый для достижения высокого вакуума и очистки вакуумной системы; Р – резервуар с пропитывающей жидкостью; Ш1, Ш2 – термовакуумные шкафы с нагревателями; К1, К2 – управляемые клапана; В31, В32 – вакуумные затворы; 1,4 – кабели питания насосов; 2 – вентиляционный выход; 3,5 – впуск и выпуск охлаждающей жидкости; 6 – шкала уровня пропитывающей жидкости; 7 – система каналов для впуска и удаления пропитывающей жидкости из шкафов; 8,9 – каналы впуска атмосферного воздуха.

Весь цикл подготовки конденсаторов к использованию может занять не одни сутки. Кроме того, важно знать последовательность включения и выключения компонентов вакуумной системы, исходя из их технических характеристик и условий работы. Это необходимо, во-первых, для обеспечения требуемого качества конденсаторов, во-вторых, для предотвращения аварийного режима работы вакуумных устройств, который может привести к их разрушению. Все это требует непрерывного контроля со стороны человека-оператора, который ответственен за нормальную работу системы, ее безопасность.

Первым шагом для решения данной проблемы стала разработка электрической схемы управления, представляющей собой совокупность автоматических выключателей, реле и кнопок. В ней предусмотрена защита от ошибочных действий оператора, что снижает риск влияния человеческого фактора на функционирование установки. Управляемыми компонентами установки являются насосы, нагревательные элементы шкафов, вакуумные затворы и клапана.

Второй этап – обеспечение автоматического регулирования температуры и вакуума с использованием приборов, имеющих аналоговый выход и возможность обмена данными с ПК. Данный этап находится на стадии разработки, для его завершения имеются почти все необходимые аппаратные средства.

Список литературы:

1. Гулевич А.И., Киреев А.П., Производство силовых конденсаторов. М., «Высшая школа», 1995;
2. Вакуумное оборудование и вакуумная техника, под ред. А. Гутри и Р. Уокерлинг, пер. с англ., М., 1951.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО РАЗРУШЕНИЯ В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ ANSYS WORKBENCH.

А.А. Кладько, студент гр. 4ТМ31

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.8(960)-971-00-47*

E-mail: andkladd@mail.ru

Введение

В данной статье рассматривается процесс симуляции взрывного нагружения картриджа и изолятора электродной системы установки для электроразрядного разрушения негабаритов горных пород и бетонных конструкций [1] в программном комплексе твердотельного динамического анализа ANSYS Workbench Explicit Dynamics.

Вследствие высокой скорости деформирования объектов при взрыве, стандартные неявные методы прочностного анализа могут показывать недостаточную надежность [2]. Алгоритмы ANSYS Explicit Dynamics, построенные на явном решении системы уравнений механики сплошных сред, позволяют прогнозировать явления с высокой степенью точности (большие деформации материалов, разрушение, взаимодействие между твердыми телами и жидкостями при быстрых перемещениях поверхности раздела сред и т.д.) [3].

Постановка задачи

Электроразрядный метод разрушения негабаритов основывается на использовании энергии, выделяемой в плазменном канале электрического разряда при протекании через него мощного импульса тока.

Электрический разряд, необходимый для разрушения блоков горных пород или бетонных конструкций, создается в шпурах, пробуренных в объекте разрушения (рис. 1). Электрический пробой жидкости и термическое расширение формируемого плазменного канала создают условия для эффективного преобразования энергии мощного импульса тока в энергию ударных волн и быстро нарастающего импульса давления на стенки канала. Суммарное воздействие этих факторов приводит к зарождению и развитию системы радиальных трещин и, в конечном счете, разрушению образца [4].

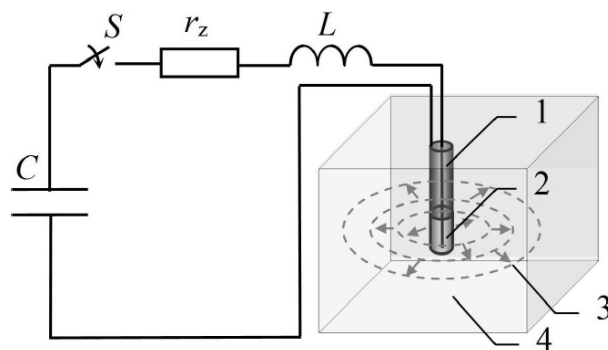


Рис. 1. Схематичное представление электроразрядного способа разрушения (1 – подводящий кабель, 2 – картридж, 3 – ударно волновые возмущения в материале, генерируемые расширением канала, 4 – разрушаемый материал)

Выявлено, что существующая электродная система не пригодна для многократного использования. При проведении экспериментальных исследований на действующей установке, возникли сложности, связанные с быстрым разрушением изолятора электродной системы. Разрушение может являться как результатом неверного выбора материала для изготовления изолятора, так и следствием истечения продуктов разряда в канал витого медного провода. На сегодняшний день, с целью обеспечения улучшенного электрического контакта высоковольтного электрода и взрываемого медного проводника, используется латунный наконечник (рис.3). Для того чтобы спроектировать оптимальную конструкцию изолятора и оценить влияние вносимое наконечником, необходимо разработать тестовую компьютерную модель исследуемого процесса в каком-либо из программных комплексов твердотельного динамического анализа, например в ANSYS.

Моделирование процесса

Учитывая повреждения электродной системы после проведения экспериментов, для имитации электровзрыва медного проводника используется сборка, состоящая из моделей картриджа, поликарбонатного изолятора и латунного наконечника.

Моделирование взрыва в ANSYS Workbench Explicit Dynamics может быть осуществлено двумя путями:

1) симуляция подрыва взрывчатого вещества (ВВ), путем задания его массы в тротиловом эквиваленте и установки точки детонации. В связи с невозможностью точного определения необходимой массы заряда ВВ и эпицентра взрыва, данный подход будет иметь достаточно низкую точность получаемых результатов.

2) Из результатов предварительного двухмерного моделирования известна приближенная зависимость давления P в канале разряда от времени t (рис. 2).

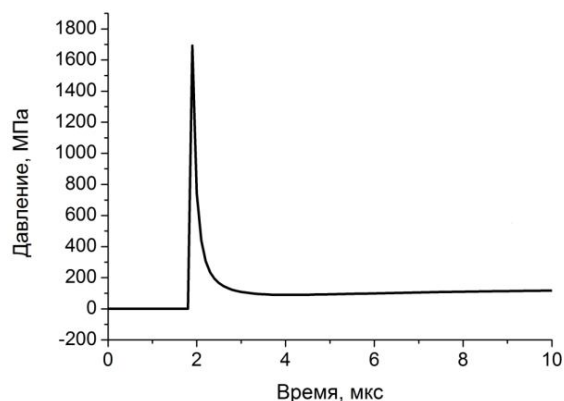


Рис. 2. Расчетная зависимость давления в канале разряда от времени

На её основе проводится подача давления на наиболее вероятно деформируемые по результатам экспериментальных исследований поверхности - внутренние цилиндрические поверхности картриджа 1 и 3, шляпка латунного наконечника 2 и поверхность изолятора 4 (рис. 3). Так как расчет прочности конструкции предусматривает её способность выдерживать максимальные из возникающих нагрузок и обеспечивать требуемый запас прочности, то зависимость, приведенную на рис. 2 целесообразно подавать на все вышеперечисленные поверхности.

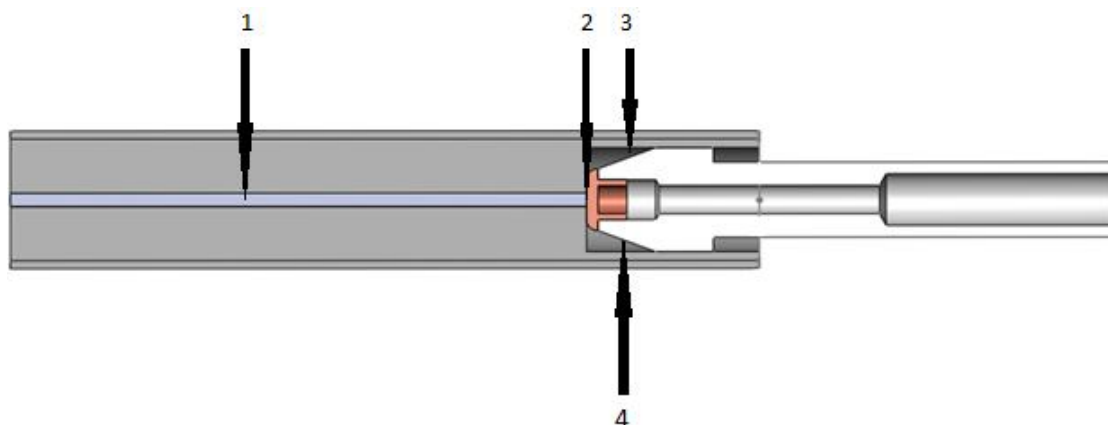


Рис. 3. Исследуемая сборка, вид сверху (разрез)

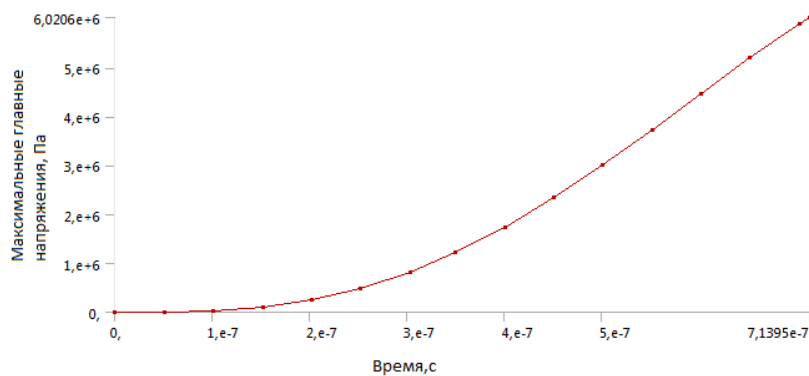


Рис. 4. Зависимость величины максимальных главных напряжений от времени

Для различных видов поликарбоната величина предела прочности, как на растяжение, так и на сжатие по своей величине превышает 50 МПа [5]. Наблюдаемые ранее разрушения изолятора, как правило, были локализованы на поверхности 4 (рис. 3). По результатам компьютерного моделирования было выяснено (рис. 4), что максимальные величины главных напряжений на данной поверхности значительно меньше указанной величины (порядка 6 МПа), из чего можно сделать вывод о допустимости использования текущего сорта поликарбоната [6] для изготовления изолятора электродной системы установки для электроразрядного разрушения негабаритов горных пород и бетонных конструкций.

Вывод

Анализируя результаты компьютерного моделирования, можно сделать вывод о том, что материал, применяемый для изготовления изолятора, обладает необходимыми прочностными характеристиками для проведения экспериментов. Даже с учетом погрешностей и допущений, принятых при симуляции электровзрыва, запас прочности поликарбонатного картриджа должен обеспечивать многократность его использования. Вероятно, что применение латунного наконечника косвенным образом обеспечило снижение величины нагрузок, приложенных к поверхностям изолятора. Однако, опыт экспериментов, проведенных с текущей сборкой, показывает, что полностью избавиться от разрушений не удастся. Причины разрушения могут быть связаны с резким выбросом электродной системы из шпура, которым сопровождался каждый эксперимент. Также, одной из вероятных причин разрушения изолятора может быть наличие остаточных напряжений, возникающих в процессе его изготовления.

Список литературы:

1. Иванов Н.А. , Пивоваров М.И. , Войтенко Н.В. , Юдин А.С. Шпуровое разрушение горных пород и бетона // Известия Томского политехнического университета. - 2012 - Т. 321 - №. 2 - С. 136-140
2. Муйземнек А.Ю. ANSYS в руках инженера: Механика разрушения. Изд. 2-е испр. / Е.М. Морозов, А.Ю. Муйземнек, А.С. Шадский. – М.: ЛЕНАНД, 2010. – 456 с.
3. Инженерный анализ в ANSYS WORKBENCH: Учеб. пособ. / В.А. Бруйка, В.Г. Фокин, Е.А. Солдусова, Н.А. Глазунова, И.Е. Адеянов. – Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2010. -271с.
4. Смирнов В.П., Крастелев Е.Г., Нистратов В.М., Грабовский Е.В., Ефремов Н.М., Харо О.Е. Мобильная установка электроразрядного разрушения горных пород и строительных конструкций // Строительные материалы, 1999. – № 6. – С. 13–15.
5. Harper C.A. Modern Plastics Handbook / McGraw-Hill Professional, 2000. - 1232 p.
6. S.M. Walley et al. Strain rate sensitivity of polymers// DYMAT Journal-vol.1-3-sept 1994.

ВОЗМОЖНОСТЬ РЕГУЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.

Д.С. Никитин, магистрант гр. 5АМ2Е

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

тел.8-913-813-64-06

E-mail: dima_n@sibmail.com

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, 3, 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 гиперсверхзвуковой 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.

После проведения экспериментов со стенок камеры-реактора был собран ультрадисперсный порошкообразный продукт, который без какой-либо предварительной обработки анализировался методами просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 1 приведены результаты исследования продукта, полученного в первом опыте средствами ТЕМ. На рисунке 1,а приведен светлопольный микроснимок, на котором видно, что продукт преимущественно состоит из многогранных кристаллов размерами в несколько сотен нанометров. На картине электронной дифракции SAED, изображенной на рисунке 1,б, заметны максимумы интенсивности, соответствующие монокристаллам кубического карбида кремния. На рисунке 1,с изображен темнопольный ТЕМ-снимок, 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 нм.

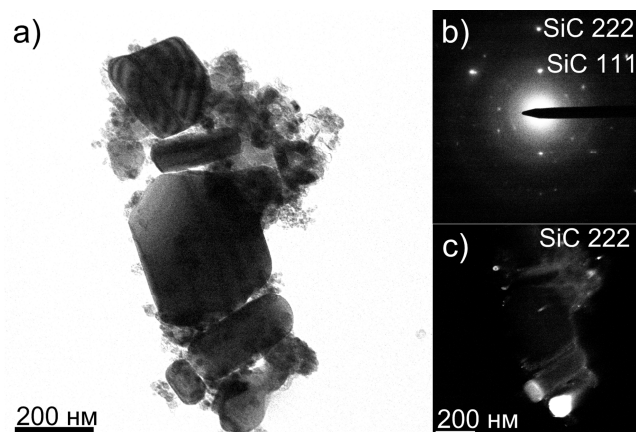


Рис. 1. Микроснимки ТЕМ, полученные для первого эксперимента

На рисунке 2 приведены для сравнения микроснимки, полученные для продукта второго опыта. Аналогично доминирующей в продукте фракцией является карбид кремния в виде монокристаллов многогранной формы (рисунок 2,а); на картине дифракции SAED также видны отчетливые дифракционные кольца, соответствующие SiC. Однако в продукте практически 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 SAED и темнопольные изображения. Таким образом, по совокупности приведенных микроснимков можно сделать вывод, что в продукте значительно увеличилось количество кремния. Содержание же чисто

углеродных фаз, которым соответствовала мелкая фракция, обнаруженная в первом опыте, уменьшилось.

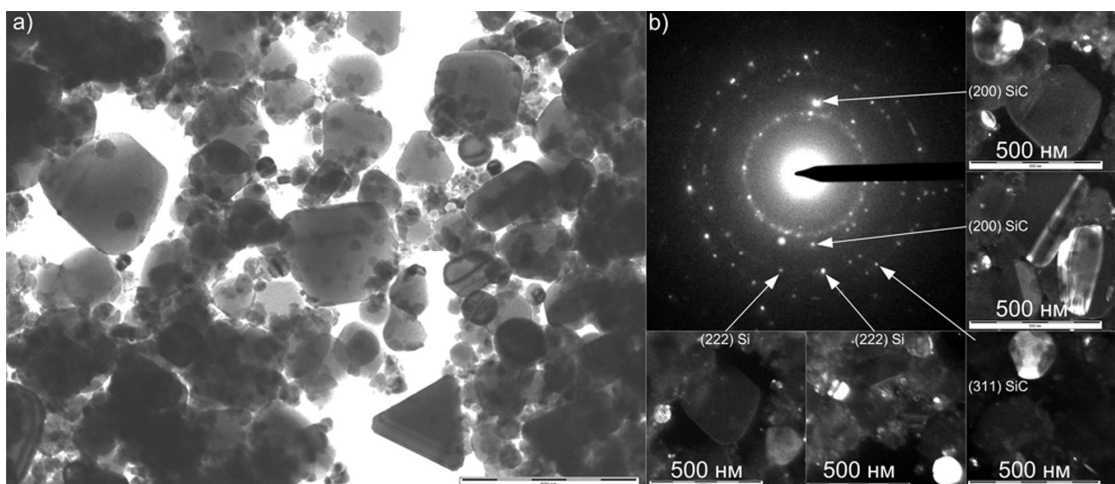


Рис. 2. Микроснимки ТЕМ, полученные для второго эксперимента

Таким образом, в работе приведены данные о получении кубической фазы ультрадисперсного карбида кремния плазгодинамическим способом. 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 плазгодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния // Письма в ЖТФ. – 2013. – Том 39, вып. 2. – С. 15-20.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ ВТ6 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Павленко А.М., студент гр. 4БМ31

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: lewako.punfaf@gmail.com

В настоящее время в качестве материалов медицинских имплантатов широко применяются титановые сплавы, и, в частности, сплав ВТ6 (Ti-6Al-4V) в силу своих высоких механических [1] и биосовместимых характеристик [2]. Распространение этого сплава объясняется его удачным легированием: алюминий повышает прочностные и жаропрочные свойства, а ванадий повышает не только прочностные свойства, но и пластичность. В то же время легирующие элементы сплава (Al и V) являются крайне вредными для человеческого организма, что приводит к ограничению использования этого материала [3].

В данной работе для снижения воздействия на организм человека этих химических элементов (Al и V) было нанесено методом электроискрового легирования биосовместимое покрытие.

Биосовместимое покрытие – химически или биологически инертный материал, безопасный для тканей человеческого организма и не вызывающий некроза, отторжения и воспалительных реакций [4].

Согласно статистическим данным ВОЗ в мире ежегодно в результате только несчастных случаев на производстве погибает около 200 тыс. человек и 120 млн. человек получает травмы. Помимо травм, существует большое число заболеваний, при которых необходима замена пораженных тканей различными эндопротезами. Кроме этого огромное число людей в мире страдают заболеваниями зубов, также требующими протезирования. Для этих целей разработано и разрабатывается в настоящее время большое количество материалов для медицинских имплантатов [5].

Всем требованиям удовлетворяют сплавы на основе титана, используемые в производстве современных дентальных и ортопедических имплантатов [6]. В данной работе в качестве материала-подложки был использован титановый сплав ВТ6, чей приблизительный химический состав указан в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав в % материала ВТ6 по ГОСТ 19807 – 91 [7].

Ti	Al	V	Остальное
86.45 - 90.9	5.3 - 6.8	3.5 - 5.3	Не более 0,6

В качестве материалов электродов для нанесения покрытий был выбран цирконий, полученный йодидным способом [8].

Цирконий обладает высокой стойкостью к воздействию биологических сред, даже более высокой, чем титан, и отличной биосовместимостью, благодаря чему применяется для создания костных, суставных и зубных протезов, а также хирургического инструмента.

В мировой практике производители имплантантов применяют для изготовления пластин и винтов нержавеющей сталь и титановые сплавы [9].

Материалы, из которых изготавливают современные имплантаты для чрезкостного остеосинтеза и имплантаты в стоматологии, обладают высокой прочностью и высокой способностью проращивания тканей организма человека (если это необходимо в конкретном случае) [3].

Отработка режимов и нанесение покрытий производились на установке SE 5.01 [10], разработанной и изготовленной ИФПМ СО РАН.

Анализ нанесенных покрытий проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu, который является компактным рентгеновским дифрактометром общего назначения с вертикальным гониометром.

Исследование структуры и химического состава покрытий производилось на растровом ионно-электронном микроскопе Quanta 200-3D с приставкой EDAX.

Растровая электронная микроскопия проводилась в вакууме с ускоряющим напряжением 20 кВ на площади $60 \times 60 \mu\text{м}$ со сплошной и несплошной областей покрытия в системе EDAX.

В результате было нанесено покрытие, толщиной порядка $45 \mu\text{м}$, шероховатость поверхности $R_a = 7,8 \mu\text{м}$.

Исследование фазового состава циркониевого покрытия:

Полученные результаты показали на поверхности образца из сплава ВТ6 с нанесенным Zr три фазы: ZrO_2 -cub, α -Ti-hexag, TiC (рис. 1, табл. 2). Выявляемая в покрытии модификация диоксида циркония имеет ГЦК решетку. Такое соединение образуется при температурах выше 2000°C . Таким образом, при нанесении Zr методом ЭИЛ образуются высокотемпературные оксиды, не взаимодействующими с тканями организма.

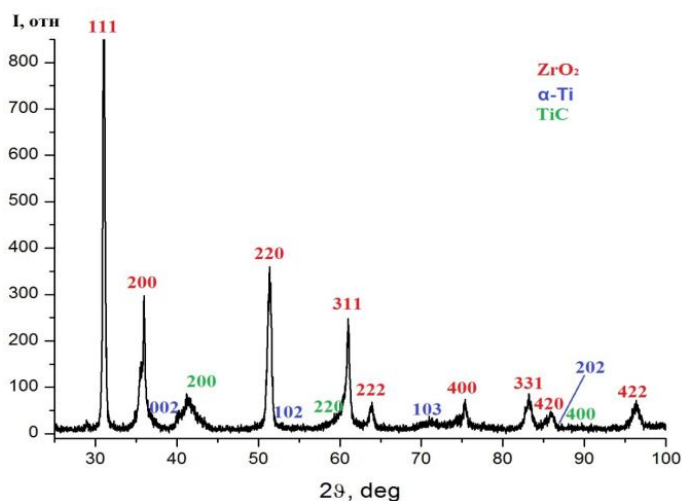


Рис. 1. Дифрактограмма циркониевого покрытия.

Таблица 2. Значения параметров кристаллических решеток в элементах фазового состава покрытия.

Фаза	Параметр решетки, Å	Табличные данные	Данные PCA Simadzu XRD-6000
ZrO_2	a	5,090	5,070
TiC	a	4,320	4,311
α -Ti	a	2,950	2,960
	c	4,682	4,570

Величина микроискажений решетки (микродисторсия), определенная по уширению Брэгговских максимумов, равна $\epsilon = 3,62 \times 10^{-3}$. Такое значение ϵ свидетельствует о высоких внутренних напряжениях в покрытии, имеющих, по-видимому, термическое происхождение, возникающих при быстром охлаждении сильно нагретого (обычно, выше $0,8T_{пл}$) материала.

Исследование структуры и химического состава циркониевого покрытия:

На рисунках 2 и 3 приведены растровые изображения циркониевого покрытия при разном увеличении.

Как видно из рисунка 2, при нанесении Zr покрытие имеет чешуйчатый вид. Размер чешуек варьируется от 200 до 500 мкм. Исследование отдельных чешуек при большом увеличении показало, что в них наблюдаются микротрещины и области несплошности.

Как следует из сравнения таблиц 3 и 4, при нанесении Zr химический состав сильно различается в зависимости от характера участка покрытия. Видно, что в отличие от участка сплошного покрытия, в несплошной области массовая доля Ti увеличивается с ~13% до ~30%. Также изменяются массовые доли легирующих элементов сплава ВТ6 (Al и V). Такое изменение химического состава в различных областях свидетельствует о различии в этих участках толщины нанесенного покрытия.

Таблица 3. Весовой и атомарный состав покрытия в сплошной области.

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	14,32	46,22
O	5,19	12,58
Al	1,65	2,37
Zr	64,86	27,56
Ti	13,10	10,60
V	0,88	0,67

Таблица 4. Весовой и атомарный состав покрытия в несплошной области.

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	14,67	38,98
O	10,24	20,43
Al	5,16	6,10
Zr	38,00	13,29
Ti	30,08	20,04
V	1,86	1,16

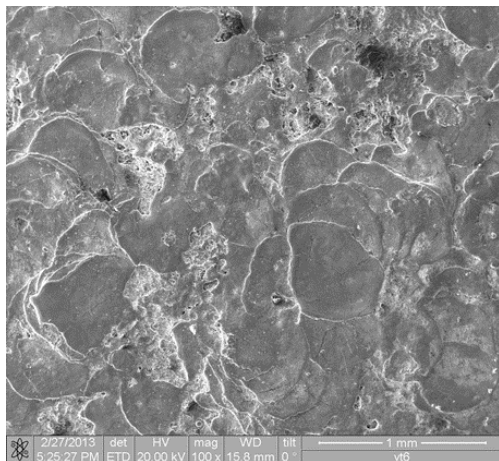


Рис. 2. Покрытие из Zr $\times 100$.

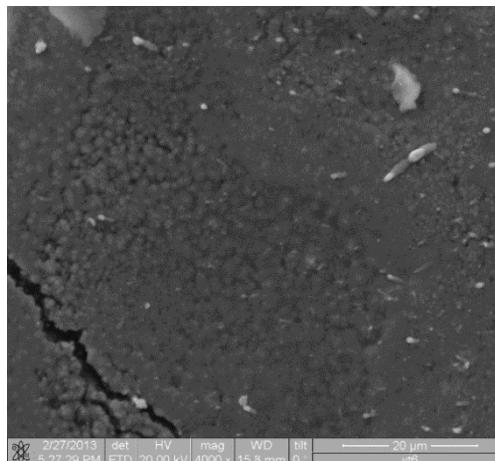


Рис. 3. Покрытие из Zr $\times 4000$.

Изучение структуры покрытия с использованием растровой электронной микроскопии показало, что при выбранных режимах нанесения формируется квазиоднородное покрытие. При этом оно имеет чешуйчатый характер. При больших увеличениях наблюдаются микротрещины в покрытии, обусловленные термическими напряжениями, выявленными методом РСА.

С использованием метода РСА также было обнаружено образование высокотемпературных биосовместимых оксидов с кубической решеткой материала электрода, обусловленное высокой температурой процесса ЭИЛ.

Методом микрорентгеноспектрального анализа был изучен химический состав нанесенного покрытия в различных участках. Обнаружено, что в спектре элементного состава наблюдается наличие кислорода, что хорошо согласуется с обнаруживаемыми методом РСА оксидами. Показано, что в поверхностных слоях наблюдаются Al и V, что связано с захватом при анализе по глубине диффузионной зоны. Вместе с тем, массовая доля этих элементов снижается в несколько раз.

Список литературы:

1. Марочник стали и сплавов. Характеристика материала ВТ6 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.splav.kharkov.com/mat_start.php?name_id=1298 - 23.10.2012.
2. Ильин А.А., Колачаев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
3. Кочетков Ю.С., Кашин О.А., Винокуров В.А., Фараджаев Р.Т., Лунев С.А. Применение имплантатов с наноструктурными биосовместимыми покрытиями для улучшения фиксации костных фрагментов при чрескостном остеосинтезе по Илизарову // Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины. Сборник трудов научно-практической конференции с международным участием. Часть 2. – Новосибирск, 2007. – С. 100-103.
4. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. Покрытия биосовместимые [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article595> - 15.12.2013.
5. Всемирная организация здравоохранения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.who.int/ru/> - 14.04.2012.

6. Сидельников А.И. «Сравнительная характеристика материалов группы титана, используемых в производстве современных дентальных имплантатов». М., ж. Инфо-Дент, №5, 2000, стр. 10-12.
7. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. Дата введения 01.07.1992.
8. Цирконий йодидный. ТУ 95.46-97.
9. Федеральный портал PROTOWN.RU. Применение циркония и его соединений. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://protown.ru/information/hidden/5624.html> - 1.03.2014.
10. Патент РФ №2271913, опубликовано БИ № 8, 20.03.2006 г.

СТАБИЛИЗАЦИЯ РАБОТЫ ДВОЙНОЙ ФОРМИРУЮЩЕЙ ЛИНИИ В ИОННОМ УСКОРИТЕЛЕ ТЕМП-4М

Пак В.Г., Хайлов И.П.

Томский политехнический университет, Россия, 634050, Томск, пр. Ленина 30,

E-mail: nitro-guy@mail.ru

Исследования проведены на ускорителе ТЕМП-4М при его работе в одноимпульсном режиме (150 нс, 250 -300 кВ) и двухимпульсном режиме - первый отрицательный (300 - 600 нс, 100 - 150 кВ) и второй положительный (120 нс, 250 - 300 кВ). Выполнен анализ работы двойной формирующей линии на резистивную нагрузку и ионный диод с магнитной самоизоляции. Характерной особенностью ее работы в двухимпульсном режиме является высокая стабильность напряжения пробоя предразрядника. В тоже время, при работе в одноимпульсном и двухимпульсном режимах, на резистивную нагрузку и диод, стандартная девиация напряжения пробоя основного разрядника в 3-4 раза выше. Использование управляемого режима позволило снизить напряжение зарядки формирующей линии до величины, составляющей 0.9-0.95 от напряжения самопробоя основного разрядника, а энергию в первичном емкостном накопителе с 4 до 2.5 кДж при той же запасаемой в ней энергии.

Введение

Большинство генераторов импульсных электронных и ионных пучков гигаваттной мощности используют двойную формирующую линию (ДФЛ). Такой генератор формирует импульс напряжения с крутизной переднего фронта $(1-2) \cdot 10^{13}$ В/с [1]. Это обеспечивает быстрое образование взрывоэмиссионной плазмы на всей рабочей поверхности катода. В таких условиях характеристики диода определяются только процессами в анод-катодном зазоре и не зависят от эмиссионной способности потенциального электрода. Это обеспечивает более высокую стабильность выходных параметров генератора и большой ресурс работы [2].

Основным элементом, определяющим стабильность амплитуды импульса, формируемого ДФЛ, являются газовые разрядники. При коммутируемой энергии менее 10 Дж газовый разрядник в неуправляемом режиме обеспечивает разброс напряжения пробоя в серии импульсов менее 3% [3]. С ростом тока коммутации нестабильность его работы резко увеличивается.

Цель выполненных исследований – анализ стабильности работы ДФЛ при энергозапасе более 1 кДж, разработка способов повышения стабильности амплитуды и длительности импульсов напряжения в серии импульсов.

Экспериментальный стенд

Исследования были проведены на ускорителе ТЕМП-4М при его работе в одно- и двухимпульсном режимах. Ускоритель ТЕМП-4М состоит из емкостного накопителя - генератора импульсных напряжений (ГИН), ДФЛ и диода с магнитной самоизоляцией. Ускоритель. Блок-схема ДФЛ ускорителя ТЕМП-4М показана на Рис. 1.

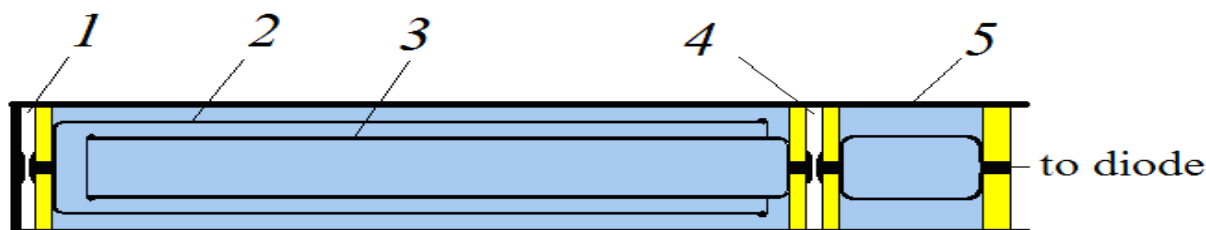


Рис. 1. Конструкция ДФЛ ускорителя ТЕМП-4М: 1 - основной разрядник, 2 - средний электрод, 3 – внутренний электрод, 4 – предразрядник, 5 – переходная камера

Экспериментальные результаты

Исследования стабильности работы ДФЛ выполнены при ее работе в одноимпульсном и двухимпульсном режиме, при использовании в качестве нагрузки резистора или ионного диода. Выборка для каждой серии составляла 50 импульсов с интервалом 10 секунд.

Режим самопробоя разрядников

На первом этапе исследований мы провели анализ стабильности работы ДФЛ на резистивную нагрузку 4.8 Ом. В таблице 1 приведены результаты статистической обработки результатов измерений.

Таблица 1. Стабильность работы ДФЛ на согласованную нагрузку

Параметр	Среднее значение и <i>sd</i>			
	Одноимпульсный режим		Двухимпульсный режим	
	Серия 1	Серия 2	Серия 1	Серия 2
Напряжение пробоя основного разрядника, кВ	289 ± 8%	292 ± 9%	302 ± 6%	315 ± 4%
Напряжение пробоя предразрядника, кВ	-	-	211 ± 2%	213 ± 2%
Ток в нагрузке ДФЛ, кА	42 ± 6%	42 ± 7%	47 ± 7%	46 ± 5%
Длительность первого импульса, нс	90	90	472 ± 10%	473 ± 8%

Характерной особенностью работы ДФЛ в двухимпульсном режиме является высокая стабильность напряжения пробоя предразрядника, стандартная девиация не превышает 2%. В тоже время, при работе в одноимпульсном и двухимпульсном режимах стандартная девиация напряжения пробоя основного разрядника значительно выше. Конструкция электродов основного разрядника и предразрядника, величина разрядного промежутка отличаются незначительно, рабочий газ один и тот же - азот. Более стабильная работа предразрядника может быть вызвана ограничением скорости роста тока в цепи его коммутации сопротивлением диода (или резистивной нагрузкой). Основной разрядник работает в режиме короткого замыкания (см. Рис. 1.).

Высокая стабильность работы предразрядника при значительном разбросе напряжения пробоя основного разрядника в серии импульсов сохраняется и при работе ДФЛ в двухимпульсном режиме на ионный диод. На Рис. 22 приведены данные исследования стабильности напряжения пробоя разрядников.

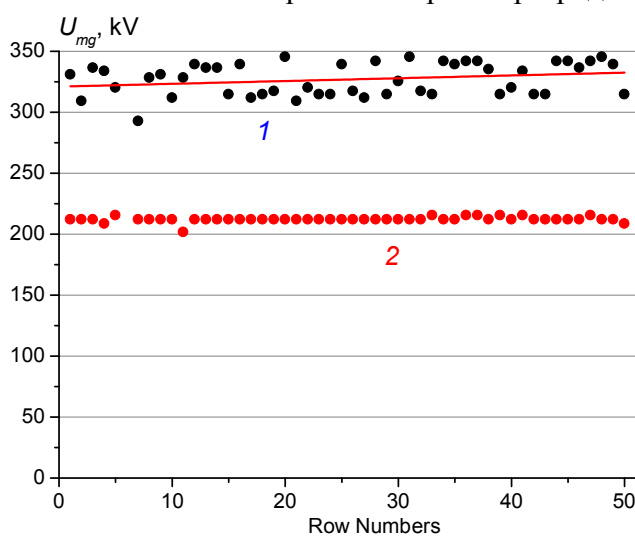


Рис. 2. Изменение напряжения пробоя основного (1) и предварительного (2) разрядников в серии импульсов

Выполненные исследования показали, что при искровом пробое основного разрядника формируются капли расплавленного металла, которые оседают на поверхности электрода. Формируемые при этом микроострия снижают электрическую прочность разрядного промежутка и вызывают разброс напряжения пробоя в серии импульсов

В. Управляемый режим основного разрядника

Выполненные исследования показали, что напряжение пробоя предразрядника (в двухимпульсном режиме) в серии импульсов меняется незначительно, поэтому первый импульс, поступающий в нагрузку ДФЛ, можно использовать для запуска основного разрядника. С этой целью напряжение с выхода ДФЛ через коаксиальный кабель РК 50-15 подавали на запускающий электрод, установленный в заземленном электроде основного разрядника. На Рис. 3 приведена схема запуска основного разрядника.

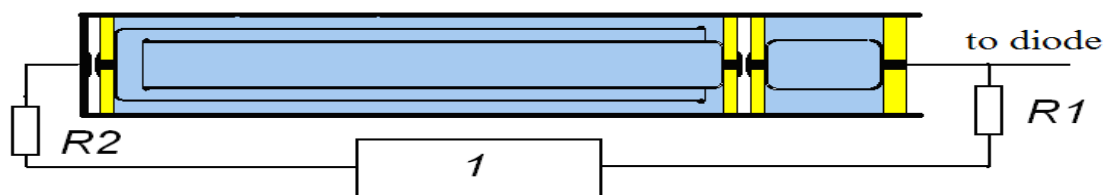


Рис. 3. Схема формирования импульса запуска основного разрядника: $R1$ и $R2$ – сопротивление делителя напряжения и ограничивающее сопротивление соответственно, 1 – кабельная линия задержки

Делитель напряжения, образованный сопротивлением $R1$ и волновым сопротивлением коаксиального кабеля (50 Ом) обеспечивал снижение амплитуды импульса запуска тригatronа до 60-70 кВ. Управляющий электрод тригatronа диаметром 3 мм расположен в центре заземленного электрода основного разрядника. При величине основного промежутка 10 мм зазор между управляющим электродом и корпусом заземленного электрода составлял 2 мм. Управляющий электрод был заглублен внутрь основного электрода на 0.3-0.5 мм. Величину заглубления регулировали в процессе настройки основного разрядника.

Требуемую задержку времени пробоя основного разрядника задавали изменением длины коаксиального кабеля. Выполненные исследования показали высокую стабильность напряжения пробоя основного разрядника (в управляемом режиме) и длительности первого импульса в серии импульсов.

В таблице 2 приведены данные исследования стабильности работы ДФЛ в серии импульсов на резистивную нагрузку.

Таблица 2. Стабильность работы ДФЛ с тригatronом на согласованную нагрузку

Параметр	Среднее значение и <i>sd</i>		
	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Напряжение пробоя основного разрядника, кВ	$303 \pm 1.2\%$	$318 \pm 0.9\%$	$322 \pm 1.2\%$
Напряжение пробоя предразрядника, кВ	$214 \pm 1.5\%$	$259 \pm 1.3\%$	$259 \pm 1.3\%$
Ток в нагрузке ДФЛ, кА	$47 \pm 1.1\%$	$50 \pm 0.8\%$	$50 \pm 1.2\%$
Длительность первого импульса, нс	$522 \pm 1.2\%$	$521 \pm 1.3\%$	$520 \pm 1.5\%$

Заключение

Конечная цель исследований по повышению стабильности работы двойной формирующей линии – разработка технологического генератора МИП, обладающего высокой стабильностью выходных параметров. Управляемый режим работы основного разрядника обеспечивает высокую стабильность напряжения пробоя и длительности первого импульса в серии импульсов. Стандартная девиация напряжения пробоя разрядников и длительности первого импульса снизилась с 5-9% до 2% в серии 50 импульсов.

Выполненные исследования показали, что при запуске основного разрядника импульсами отрицательной полярности реализуется медленный (искровой) режим работы. Время задержки пробоя основного промежутка тригatronа составляет 25 - 30 нс при нестабильности 10-15 нс. Изменение полярности запускающего импульса

позволит реализовать быстрый режим работы основного разрядника тригatronного типа и дополнительно повысить стабильность его напряжения пробоя.

Исследования выполнены при поддержке гранта: РФФИ 14-08-00449 А «Исследование расходимости мощного ионного пучка в диодах с магнитной самоизоляцией» 2014-2015 гг.

Список литературы:

1. G.A. Mesyats and D.I. Proskurovsky. Pulsed Electrical Discharge in Vacuum. Springer-Verlag, New York. 1989.

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. Ковальчук Б.М., Кремнев В.В., Поталицын Ю.Ф. Сильноточные наносекундные коммутаторы.— Новосибирск: Наука, 1979. 175 с.

БАЛАНС ЭНЕРГИИ НА ПОДЛОЖКЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

*А.В. Симонова, магистрант гр. 0ДМ21, Г.А. Блейхер, д.ф.-м.н., доц.
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: ainakim297@yandex.ru*

В настоящее время разработаны эффективные технологии модифицирования свойств материалов, основанные на использовании мощных импульсных ионных пучков (МИИП). В частности, их способность интенсивно удалять вещество с облучаемой поверхности твёрдого тела вызывает большой интерес. Это явление используется для осаждения функциональных модифицирующих покрытий на поверхность материалов и изделий [1].

Структура осаждаемых покрытий и эксплуатационные свойства модифицируемых материалов во многом определяются эволюцией тепловых процессов в подложке в процессе осаждения покрытия на неё. Для понимания закономерностей этих процессов важно иметь ясное представление о балансе энергии на поверхности подложки в зависимости от параметров пучков. Здесь вопрос об оптимальных параметрах МИИП является ключевым [2, 3].

Цель работы, результаты которой представляются в настоящей статье, состояла в получении данных о закономерностях изменения баланса энергии в подложке при осаждении на её поверхность эрозионного материала, создаваемого воздействием МИИП на твердотельную мишень. Для решения поставленных задач было задействовано математическое моделирование, которое является эффективным инструментом для получения данных об эволюции быстротекающих процессов.

Физическая модель

На рис. 1 представлена схема нанесения модифицирующего покрытия на поверхность

твёрдого тела – подложки в результате осаждения на него потока атомов, эмитируемых с поверхности твердотельной мишени под действием МИИП. Ионы пучка теряют почти всю свою энергию в упругих и неупругих столкновениях с частицами мишени и сильно разогревают её поверхность. Этот разогрев приводит к испарению тонких поверхностных слоёв. Помимо испарения имеет также место столкновительное распыление. Однако доля распылённых атомов в эрозионном потоке вещества с поверхности мишени ничтожно мала [3]. Этот поток вещества распространяется от поверхности мишени по направлению к подложке и осаждается на её поверхности.

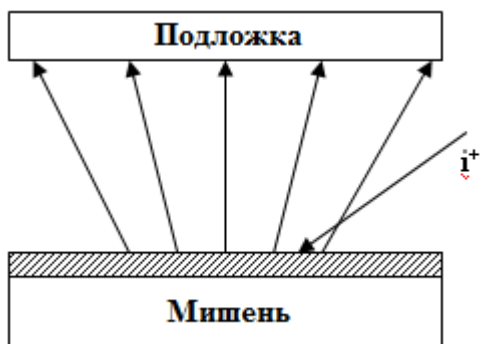


Рис. 1. Схема осаждения покрытий при использовании МИИП

поверхности.

Анализ энергетических потоков, направленных на подложку в процессе осаждения покрытия с использованием МИИП. Показывает, что основными источниками энергии на подложке являются:

- 1) кинетическая энергия осаждающихся частиц,
- 2) теплота конденсации осажденных частиц,
- 3) тепловое излучение с поверхности мишени.

Для построения баланса энергии на подложке в зависимости от параметров пучков необходимо знать количество осаждаемого вещества, температуру на поверхности мишени и т.п. Эти данные мы можем получить, решая задачу об эрозии поверхности твёрдого тела при его облучении ионным пучком.

Математическая модель эрозии поверхности твёрдого тела под действием МИИП подробно и методика расчёта толщины осаждаемого покрытия описаны в работах [2, 4]. Они были использованы нами для расчёта темпа осаждения покрытий, пространственного распределения осаждаемого потока и температуры мишени.

Математическая модель

Математическая модель тепловых процессов в подложке основана на уравнении теплопроводности, которое в цилиндрических координатах с симметрией по полярному углу имеет следующий вид:

$$\frac{\partial T(r, x, t)}{\partial t} = a \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, x, t)}{\partial r} + a \cdot \left(\frac{\partial^2 T(r, x, t)}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T(r, x, t)}{\partial x^2} \right), \quad a = \frac{\lambda}{c_p \rho}, \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, c_p – удельная теплоемкость, ρ – плотность вещества подложки, $T(r, x, t)$ – температурное поле.

Пространственная область задачи показана на рис. 2.

Граничные условия:

$$\lambda \frac{\partial T(r, x=0, t)}{\partial r} = -Q_1(t), \quad \lambda \frac{\partial T(r=0, x, t)}{\partial r} = 0, \quad \lambda \frac{\partial T(r=R, x, t)}{\partial r} = Q_3(t), \quad \lambda \frac{\partial T(r, x=x_{end}, t)}{\partial r} = Q_4(t). \quad (2)$$

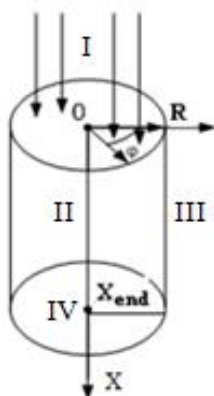


Рис. 2.

Пространственная область для задачи о тепловых процессах в подложке

Начальные условия:

$$T(x, r, t=0) = T_0 = 300K. \quad (3)$$

Здесь R – радиус подложки, $0 \leq r \leq R$, x_{end} – толщина подложки, $0 \leq x \leq x_{end}$, $Q_3(t)$, $Q_4(t)$ – потоки теплового излучения через боковую и заднюю поверхности подложки, $Q_1(t)$ – поток энергии, направленный на подложку со стороны мишени.

Поток энергии $Q_1(t)$ складывается из кинетической энергии осажденных частиц W_{kin} , теплоты конденсации осажденных частиц W_{cond} и теплового излучения с поверхности мишени Q_{rad} .

Поток тепла с боковой поверхности подложки за счет теплового излучения равен:

$$Q_3 = \varepsilon_{rel} \sigma (T_3^4 - T_0^4), \quad \varepsilon_{rel} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1}, \quad (4)$$

где σ – коэффициент Стефана-Больцмана, T_3 – температура на боковой поверхности подложки, T_0 – температура стенок вакуумной камеры, ε_1 – степень черноты материала подложки, ε_2 – степень черноты материала вакуумной камеры, ε_{rel} – приведенная степень черноты.

Поток тепла с задней поверхности подложки за счет теплового излучения равен:

$$Q_4 = \varepsilon_{rel} \sigma (T_4^4 - T_0^4), \quad \varepsilon_{rel} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1}, \quad (5)$$

где T_4 – температура на задней поверхности подложки.

Теплота конденсации осажденных частиц Q_{cond} рассчитывается следующим образом:

$$Q_{cond} = \frac{Z_{dep} \rho N_a E_a}{A}, \quad (6)$$

где Z_{dep} – толщина осажденного слоя (или темп осаждения, т.е. количество вещества, осаждаемого за один импульс тока пучка), ρ , A – плотность и молярная масса осаждаемого вещества, N_a – число Авогадро.

Темп осаждения Z_{dep} в зависимости от параметров МИИП рассчитывался по методике, описанной в статьях [2, 4].

Плотность потока за счёт тепловыделения в результате конденсации осаждаемых частиц W_{cond} равна:

$$W_{cond} = \begin{cases} \frac{Q_{cond}}{t_{dep}}, & t \leq t_{dep}; \\ 0, & t > t_{dep}; \end{cases} \quad (7)$$

где t_{dep} – время осаждения. Её значение было взято равным 100 мкс, что соответствует данным экспериментов, опубликованным в статье [1].

Поток осаждаемых частиц несёт кинетическую энергию:

$$Q_{kin} = \frac{mV^2}{2} \cdot \frac{Z_{dep} \rho N_a}{A} = \frac{m}{2} \cdot \left(\sqrt{\frac{8kT_1}{\pi m}} \right)^2 \cdot \frac{Z_{dep} \rho N_a}{A} = \frac{4kT_1}{\pi} \cdot \frac{Z_{dep} \rho N_a}{A}, \quad (8)$$

где m – масса осаждаемого атома, V – его скорость, которая находится из распределения Максвелла, T_1 – температура поверхности мишени.

Плотность мощности этой энергии равна:

$$W_{kin} = \begin{cases} \frac{Q_{kin}}{t_{dep}}, & t \leq t_{dep}; \\ 0, & t > t_{dep}. \end{cases} \quad (12)$$

Тепловое излучение от поверхности мишени:

$$Q_4 = \varepsilon_{re2} \sigma (T_1^4 - T_0^4), \quad \varepsilon_{re2} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_3} - 1}, \quad (13)$$

где ε_{rel} – приведенная степень черноты, ε_3 – степень черноты материала мишени.

Данная задача была решена конечно-разностным методом по явной схеме.

Обсуждение результатов

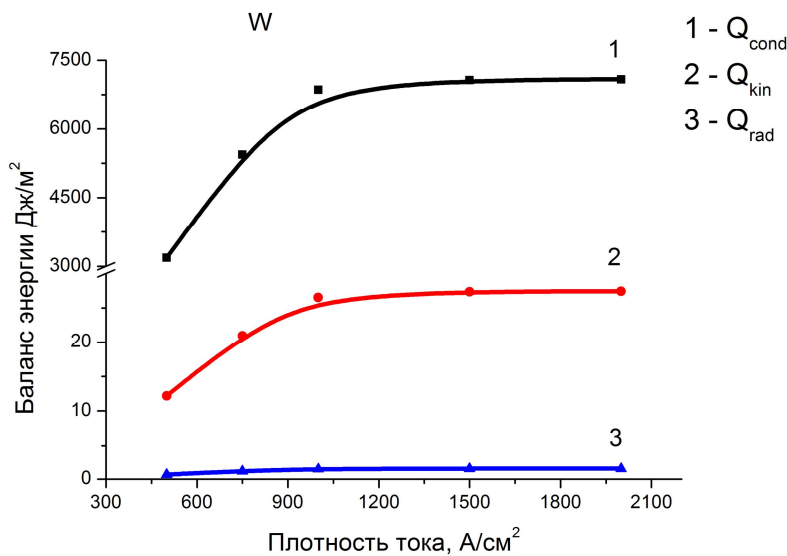


Рис. 3. Баланс энергии на подложке при осаждении вольфрамового покрытия в зависимости от плотности тока ионного пучка

зависимости от плотности тока ионного пучка при осаждении вольфрама на стеклянную подложку в течении $t_{dep} = 100$ мкс.

Заметим, что для других веществ баланс энергии имеет аналогичный характер.

На рис. 3 видно, что основной вклад в поток энергии, поступающей на подложку, вносит теплота конденсации осаждаемых частиц. Вклад кинетической

Баланс энергии на подложке был проанализирован на примере осаждения вольфрамового покрытия при использовании пучка ионов углерода с начальной энергией частиц 500 кэВ и длительностью 100 нс. Плотность тока варьировалась в диапазоне от 500 до 2000 А/см².

На рис. 3 представлен баланс энергии в

энергии осаждаемых частиц и теплового излучения с поверхности мишени примерно на два порядка меньше.

С ростом плотности тока пучка плотность энергии, поступающей на подложку, сначала увеличивается, а затем испытывает насыщение и практически не растёт. Такое поведение составляющих баланса энергии обусловлено зависимостью темпа осаждения от плотности тока, которое свойственно мощным импульсным пучкам заряженных частиц. Оно описано и проанализировано в статьях [2, 4].

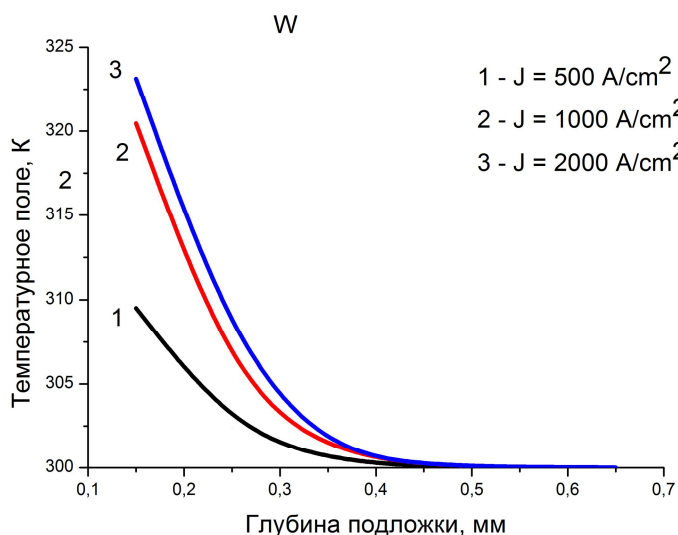


Рис. 4. Распределение температуры по глубине стеклянной подложки в момент окончания осаждения на неё вольфрамового покрытия при использовании ионного пучка с разной плотностью тока J .

К, что может оказаться хорошим показателем для эксплуатационных свойств ряда изделий, очень чувствительных к нагреву.

Основной разогрев подложки происходит в поверхностных слоях толщиной порядка нескольких долей миллиметров.

Для других веществ температурные поля имеют аналогичный вид.

Заключение

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Основной вклад в баланс энергии на подложке вносит тепло, выделяющееся при конденсации осаждаемых частиц, причем в широком диапазоне мощности импульсного ионного пучка его вклад примерно на два порядка выше остальных.

2. С ростом плотности тока пучка энергия, поступающая на подложку, испытывает насыщение в соответствии с поведением количества осаждаемого вещества.

3. Максимальный разогрев подложки не превышает 10..30 К.

Уравнение баланса энергии на подложке может быть использовано для прогнозирования её нагрева и охлаждения, в зависимости от параметров МИИП.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 13 – 08 – 00429 – а

На рис. 4 представлена зависимость распределения температуры по глубине стеклянной подложки при разных плотностях тока ионного пучка в случае.

С увеличением плотности тока происходит увеличение температуры как на самой поверхности подложки, так и внутри нее. Разогрев подложки не превышает 10..30

Список литературы:

1. T.J. Renk, P.P. Provencio, S.V. Prasad et al. Materials modification using intense ion beams // Proceeding of the IEEE. – 2004. – V. 92. – № 7. – P. 1057 – 1081.
2. G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov. The regularities of solid surface erosion and coating deposition using high-power pulsed beams of charged particles // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2012. – V. 292. – P. 34 – 39.
3. G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov. Model of metal surface erosion under irradiation by high-power pulsed ion beams, Journal of Engineering Thermophysics. – 2008. – V. 17. – № 1. – P. 24 – 29.
4. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Модель для расчета производительности технологий осаждения покрытий с помощью мощных импульсных пучков заряженных частиц // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11/2. – С. 142 – 147.

«ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТЕЙ РОСТА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ»

*Семенов В.А., Тусинов Т.С., Сулейменова Н.Б., Торопцева А.А.
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: sari.87@mail.ru*

Разработка методов нанесения функциональных покрытий на поверхность деталей и изделий является одним из самых перспективных направлений использования ионно-плазменных технологий. Наиболее распространенным методом в настоящее время является метод магнетронного распыления, позволяющий наносить тонкие пленки с различными свойствами. Недостатком метода магнетронного распыления является относительно низкая скорость роста пленок (единицы микрометров в час). Для преодоления этого недостатка предпринята попытка реализовать метод магнетронного распыления из расплавленной мишени. В этом методе основное количество материала мишени не распыляется ионами магнетронного разряда, а испаряется с поверхности расплава. В свою очередь, расплавление катода может быть достигнуто либо в МРС, работающем на постоянном токе (тогда катод термически изолируется и полностью расплавляется); либо в сильноточных импульсных МРС, в которых нагрев поверхности до температуры плавления достигается только в течение импульса, а катод остается в твердом состоянии.

Метод импульсного нагрева мишени является предпочтительным, но высокая теплопроводность большинства используемых материалов катодов не позволяет его реализовать. Для снижения теплопроводности катода мы выполнили его из пористого материала – в качестве материала для производства мишени был использован медный порошок ПМС-1. Выбор порошка обусловлен его доступностью. данный порошок обладает такими характеристиками как: форма частиц дендритная, содержание меди не менее 99,5%, содержание кислорода не

более 0,3%, насыпная плотность 1,3-1,9 г/см³, гранулометрический состав: - менее 45 мкм - 65-80%, - менее 71 мкм - 90% , - менее 100 мкм - 99,5%

Мишень изготавливалась путем холодного прессования в латунном тигле. Насыпная плотность после прессования составила 2,7 г/см³. Толщина полученной мишени – 5 мм. Площадь поверхности – 58 см².

Для реализации данного метода была собрана установка на базе вакуумной камеры ННВ-6.6-И1. Установка включает в себя две МРС – одна с медной мишенью, другая – с порошковой прессованной мишенью. Так же в состав установки входит поворотный держатель образца. В составе установки находятся источники питания: АРЕL-М-5PDC- 650-1, АРЕL-М-12PDC, АРЕL-М-5НРIМС. Напряжение и ток разряда фиксировались четырехканальным осциллографом АКТАКОМ 3107рго. Толщина напыленного покрытия измерялась микроинтерферометром МИИ-4. Для всех экспериментов расход газа 65% - 0,3 Па.

Эксперименты с медной мишенью DC и частотный режим

В DC-режиме была проведена серия экспериментов, по результатам которой на 1 кВт мощности при 3х-минутном режиме работы были получены толщины пленок 1,2 – 1,4 мкм. Таким образом скорость напыления в зависимости от мощности составила 25 мкм/кВт*ч.

В частотном режиме (2 кГц, 200 Вт, 200 мкс) при 15-минутном режиме работы были получены толщины пленок 1,1 – 1,3 мкм. Скорость напыления составил 22 мкм/кВт*ч.

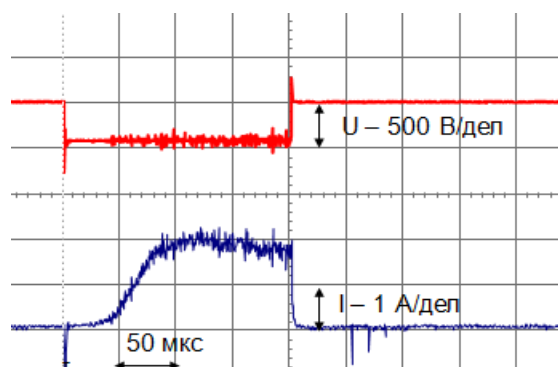


Рис.1. Характерная осциллограмма эксперимента с медной мишенью DC и частотный режим.

Эксперименты с медной мишенью сильноточный режим.

Скорость напыления в сильноточном режиме в зависимости от мощности 2,5 мкм/кВт*ч С параметрами эксперимента: 200 Гц, 600 В, 140 мкс и длительностью эксперимента 15 мин, была получена пленка толщиной 2,6 мкм. мощность подаваемого напряжения составляет 3,7 кВт.

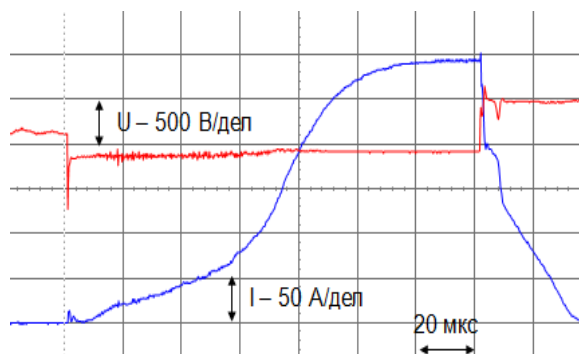


Рис.2. Характерная осциллограмма эксперимента с медной мишенью сильноточный режим.

Порошковая мишень частотный режим магнетронного источника питания.

Параметры эксперимента 2кГц, 200 Вт, 200 мкс. С продолжительностью эксперимента 15 мин. и скоростью напыления в зависимости от мощности 21 мкм/кВт·ч. была получена пленка толщиной 1,1 мкм. Что соответствует распылению из обычной медной мишени.

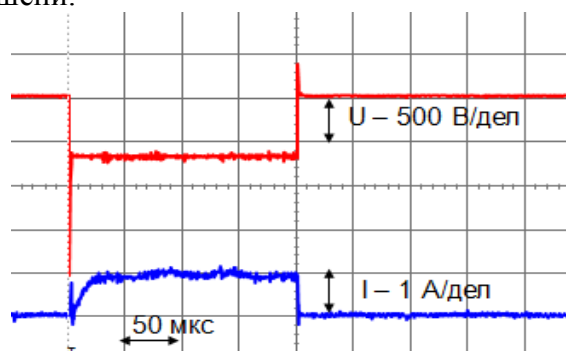


Рис.3. Характерная осциллограмма эксперимента с порошковой мишенью в частотном режиме.

Эксперименты с порошковой мишенью сильноточный режим

а) Параметры эксперимента 100 Гц, 850 В, 40 мкс. Продолжительность 30 мин. Скорость, в зависимости от мощности 14 мкм/кВт·ч. 215 нм. 30 Вт

б) Параметры эксперимента: 20 Гц, 850 В, 80 мкс. Продолжительность 30 мин. Скорость, в зависимости от мощности 14 мкм/кВт·ч. 290 нм. 40 Вт.

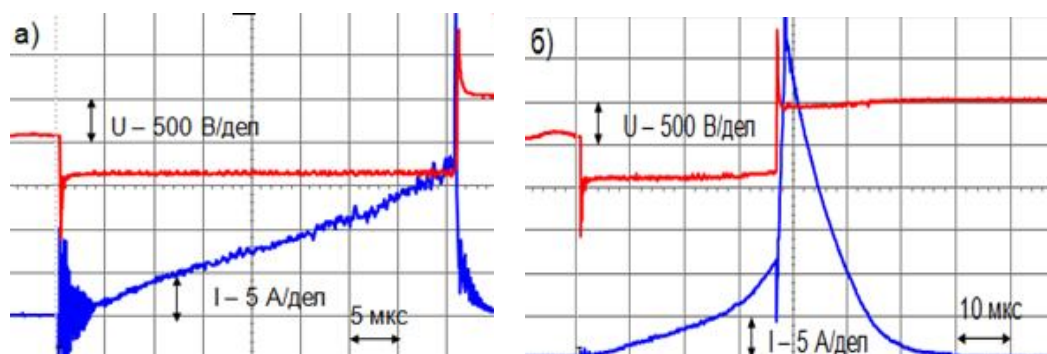


Рис.4-5. Характерные осциллограммы экспериментов с порошковой мишенью в сильноточном режиме.

HPPMS

High power pulsed magnetron sputtering (высокомощное импульсное магнетронное распыление) обеспечивался путем нарезки цугом длинного импульса (до 35 мс) от сильноточного источника питания с помощью дополнительного контроллера.

Параметры цуга менялись от 1 до 100 кГц с коэффициентом заполнения от 10 до 80 %.

Различают несколько способов получения сильноточного импульсного разряда:

а) Разрядный промежуток предварительно заполняется плазмой низкой плотности 10^9 см^{-3} . После этого к разрядному промежутку прикладывается импульс высокого напряжения, приводящий к зажиганию СИМР. В этом случае возможно получение устойчивой формы СИМР.

б) Приложение импульсов высокого напряжения к разрядному промежутку, не заполненному плазмой. В этом случае устойчивость разряда невысока.

в) Приложение коротких и следующих близко друг за другом импульсов напряжения. В этом случае, в зависимости от длительности своеобразного «пакета», частоты следования и профиля импульсов в пакете, разряд может существовать в сильноточной форме.

Параметры эксперимента: 85 Гц, 900 В, 250 мкс. Параметры цуга доходили 25 кГц и коэффициентом заполнения $T=26\%$. Эксперимент длился 30 минут. Толщина пленки 480 нм. мощность 330 Вт. Скорость распыления в зависимости от мощности 2,4 мкм/кВт·ч.

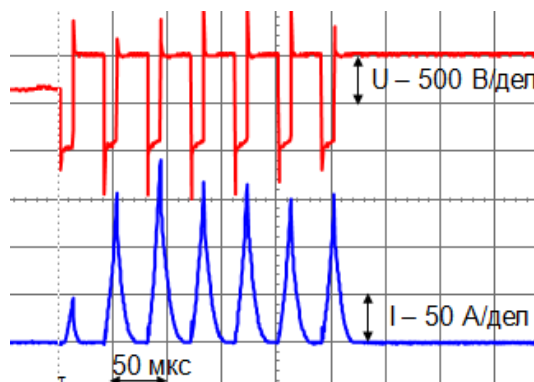


Рис.3. Характерная осциллограмма эксперимента в режиме *HPPMS*.

Проведен ряд экспериментов для увеличения скоростей роста медных покрытий при различных методах магнетронного распыления. Собрана установка для проведения экспериментов по скоростному магнетронному распылению. Изготовлена пористая мишень из медного порошка ПМС-1 методом прессования. В ходе дальнейших исследований будут предприняты попытки добиться увеличения скорости нанесения покрытия. Для получения лучших результатов необходимо увеличить энергию, вкладываемую в импульс, чтобы расплавить поверхность слоя порошковой мишени.

Список литературы:

1. Магнетронный разряд с расплавленным катодом. А.В. Турмакин, Г.В. Ходаченко, Т.В. Степанова, И.А. Щелканов. Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)

2. И.А. Щелканов. Сильноточный импульсный магнетронный разряд с автоускорением плазмы: дис. НИЯУ МИФИ, М., 2011. 135с.

3. Месяц Г. А., Проскуровский Д. И. Импульсный электрический разряд в вакууме [Текст]. Новосибирск : Наука, 1984.

4. Данилин В. С, Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы [Текст]. М. : Радио связь, 1982.

МЕТОД АНАЛИЗА НОВЫХ ИНФОРМАТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗ ЗОНЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С МЕТАЛЛОМ

В.В. Звездин, д.т.н., доцент, И.Р. Шангареев, аспирант

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.

Туполева 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10

E-mail: ildar_chelni2010@mail.ru

При воздействии импульсного лазерного излучения (ЛИ) на металл, в зоне взаимодействия возникают упругие механические колебания с частотой 30-600 кГц. На поверхности образца после такого воздействия наблюдаются ярко выраженные кольца уплотнений металла (рис. 1). Данные кольца характеризуют возникновения механических колебаний в металле [1].

При выделении механической энергии в металле возникают ультразвуковые колебания (УЗК), и при подаче несущей частоты происходит ее модуляция, модуляционная функция которой несет информацию о параметрах технологического процесса (ТП). Анализ зависимости модуляционной функции УЗК от параметров лазерного технологического комплекса (ЛТК) в настоящее время недостаточно полно отражен в литературе.

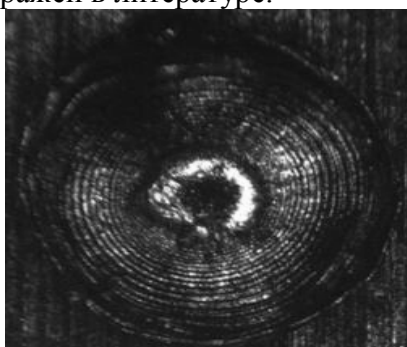


Рис.1 Фото поверхности образца (материал Ст.45, толщина 8 мм), при фокусировке ЛИ ниже поверхности образца (глубина 1.92 мм, длительность 3 мс и энергия 12.7 Дж).

В связи с этим исследование физических закономерностей взаимодействия ЛИ с металлом, различных методов обработки информативных параметров УЗК в металле и способов расчета оптимальных характеристик систем автоматического управления с целью создания ТП с требуемыми показателями качества является актуальной задачей.

Для обеспечения качества лазерной термообработки необходимо контролировать не только энергетические параметры излучения, но и пространственное распределение плотности мощности. Это обеспечивается за счет выявления новых информативных параметров из зоны взаимодействия ЛИ с металлом и контролем положения фокусного пятна ЛИ по трем координатам, а также энергетический вклад в металл, определяемый температурой зоны взаимодействия. Проведенные экспериментальные исследования физических процессов происходящих в зоне взаимодействия, в металле возникают УЗК, причем их амплитуда и частота коррелированы с объемом зоны.

Период полученных на образце колец отражается на параметрах УЗК. В спектре полученных сигналов УЗК преобладают низкие частоты, поэтому для повышения точности анализа был использован метод модуляции информационным сигналом несущей частоты генератора ультразвука. Модуляция низкочастотных информационных колебаний за счет включения высокочастотных ультразвуковых колебаний (генератора УЗК), несущая частота которых на порядок выше, чем частота исходного УЗК, позволяет более точно определить показатели качества ТП, такие как диаметр отверстия, микротвердость и шероховатость поверхности, точность позиционирования, фокусное расстояние от поверхности. Амплитуда такой модуляционной функции должна быть пропорциональна глубине фокуса ЛИ зоны термического влияния.

Модуляция является нелинейным процессом. В качестве несущего сигнала используется гармоническое колебание:

$$U(t) = U_m \cos(\omega_0 t + \varphi_0) \quad (1)$$

Модулирующий сигнал является гармоническим $s(t)$ колебанием:

$$s(t) = U_s \cos(\Omega t + \Phi_0) \quad (2)$$

Модуляция, таким образом, представляет собой процесс преобразования информационного сигнала на известную несущую частоту, которая отвечает за показатели качества ТП. Позиционирование ЛИ относительно заданных размеров получаемых отверстий позволяет повысить точностные характеристики выполняемой технологической операции и определяется не только за счет программного управления положением фокуса ЛИ, но и за счет оптико-электронного метода измерения относительно начало координат.

Для выделения информационного сигнала из УЗК была разработана структурная схема (рис. 2).

Передаточные функции структурной схемы:

Блок питания:
$$T_{БП} \cdot \frac{dX_1}{dt_1} + X_1 = K_{БП} \cdot X_9$$

ОКГ:
$$T_{окг} \cdot \frac{dX_1}{dt_1} + X_1 = K_{окг} \cdot X_9$$

Оптическая система:
$$T \cdot \frac{dX_3}{dt} + X_3 = K \cdot X_2$$

Генератор
$$: W(s) = \frac{K}{T \cdot s + 1}$$

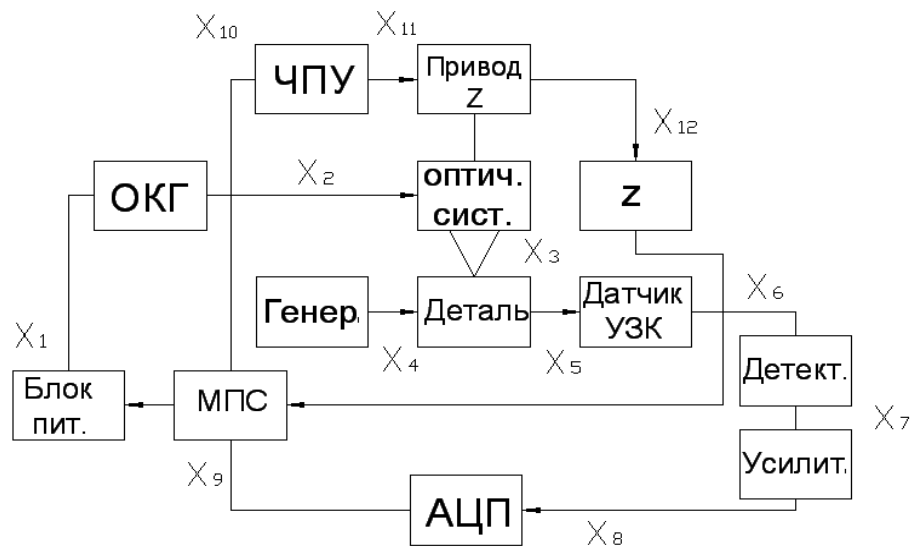


Рис. 2 Структурная схема

Деталь:
$$T_{дет} \cdot \frac{dX_5}{dt} + X_5 = K_{дет} \cdot X_4$$

Детектор:
$$X_7 = K \cdot X_6$$

Усилитель:
$$X_8 = K \cdot X_7$$

АЦП:
$$X_9 = K_{АЦП} \cdot X_8$$

МПС:
$$X_{10} = K_{МПС} \cdot X_9$$

ЧПУ:
$$T \cdot \frac{dX_{11}}{dt} + X_{11} = K \cdot X_{10}$$

Привод:
$$T \cdot \frac{dX_{12}}{dt} + X_{12} = K \cdot X_{11}$$

Устройство перемещения:
$$T \cdot \frac{dX_{13}}{dt} + X_{13} = K \cdot X_{12}$$

Экспериментальные исследования показывают зависимость диаметра отверстия от положения фокуса ЛИ и его энергии. Для оптимизации параметров ЛТК, с целью минимизации энергетических затрат и повышения качества ТП необходимо регулировать энергетические параметры ЛТК, от которых зависит амплитуда и спектральный состав модуляционной функции УЗК.

Анализ взаимосвязи параметров УЗК с показателями качества ТП, позволяет судить об информативности модуляционной функции УЗК о параметрах зоны в процессе воздействия ТП с металлами. В свою очередь, данные параметры определяют как количественные, так и качественные характеристики (факторы) зоны обработки. Формирование микроструктуры и химического состава зоны происходит под действием многих факторов, которые влияют на эксплуатационные

характеристики (износостойкость, коррозионную стойкость и т.д.), определяющие их ресурс [2].

Список литературы:

1. Физические основы лазерной обработки материалов: учебное пособие/ В.Ф. Лосев, Е.Ю. Морозова, В.П. Ципилев// Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. -199с.
2. Модель формирования микроструктур в металлах при лазерной обработке/ В. В. Звездин, А. В. Хамадеев, Р. Б. Каримов // Проектирование и исследование технических систем: Межвуз. науч. сборник. — Вып.№11. – Наб. Челны: Изд-во ИНЭКА, 2008. — С. 150-154.

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ШАРОВОЙ МОЛНИИ

С.И. Шершнев, Г.А. Аргунов

Научный руководитель: Лопатин В.В., профессор, зав. каф. ТЭВН ИФВТ НИ ТПУ

E-mail: hbrserega@gmail.com

Шаровая молния, как природное явление.

Шаровая молния (ШМ) - одно из слабо изученных явлений природы. По свидетельствам очевидцев шаровая молния наблюдается в грозовую погоду, хотя встречалась в солнечную. Чаще всего она «выходит» из проводника с током или порождается линейными молниями, в редких случаях — неожиданно появляется в воздухе или может выйти из какого-либо предмета (дерево, столб).

Таблица 1. Вероятность появления шаровой молнии в зависимости от погоды [2].

Погода	Гроза	В течение получаса		Дождь	Облачно	Ясно
		Перед грозой	После грозы			
Вероятность, %	61,6	6,6	8,8	7,2	6,0	9,8

По геометрии ШМ может представлять из себя не только сферу, но и эллипсоид, ленту и другие [1]. Основное предположение о составе вещества ШМ – низкотемпературная плазма.

Свое существования шаровая молния заканчивает по-разному: в большинстве случаев взрывом, иногда медленным погасанием или распадом на части.

Параметры ШМ

Средние параметры ШМ по данным автора [1]: вероятность появления ШМ сферической формы - $90 \pm 1\%$; диаметр - 23 ± 5 см; время жизни - $8 \cdot 10^{\pm 0.3} \text{ с}$; энергия - $10^{1.3 \pm 0.2} \text{ Дж}$; цвет – белый, красный, оранжевый, желтый ($80 \pm 2\%$), голубой, синий, фиолетовый, зеленый ($13 \pm 1\%$); световой поток = $1500 (\pm 10\%) \text{ лм}$, сезонность – свыше 80% шаровых молний наблюдаются в летнее время.

По оценке ШМ Стахановым И.П., её энергия может составлять до нескольких кДж, а в редких случаях – достигать 100кДж [2]. Время жизни долгоживущих ШМ зависит от её размера; при большом размере (>30 см в диаметре) составляет в среднем 50 с, а при меньших диаметрах – до 15 см - 10 с.

Существующие гипотезы инициирования ШМ

В настоящее время существует большое количество гипотез, объясняющих природу ШМ и механизм её инициирования. Наиболее популярными и правдоподобными являются гипотезы, основанные на прямых наблюдениях ШМ, а также её физическом моделировании. Первая опирается на наблюдения за возможными местами ударов линейных молний [3]. Во время этих наблюдений было обнаружено инициирование ШМ при ударе нисходящей линейной молнией в землю. Наблюдаемая ШМ просуществовала 1,6 с, её диаметр был равен 5 метрам, а скорость передвижения составила 10 м/с. Зарегистрированный спектр этой шаровой молнии показал значительное содержание в её составе ионов железа, кремния и кальция. Вторая группа гипотез основывается на инициировании плазмоида ШМ импульсным разрядом по поверхности воды. Было поставлено большое количество экспериментов [4-7], однако получить долгоживущий плазмоид не удалось. Последние из известных экспериментов позволили получить плазмоиды, живущие до 0.8 с [4-7]. Их диаметр изменялся от 4 до 20 см в зависимости от энергии импульса генератора.

Проект физического моделирования ШМ

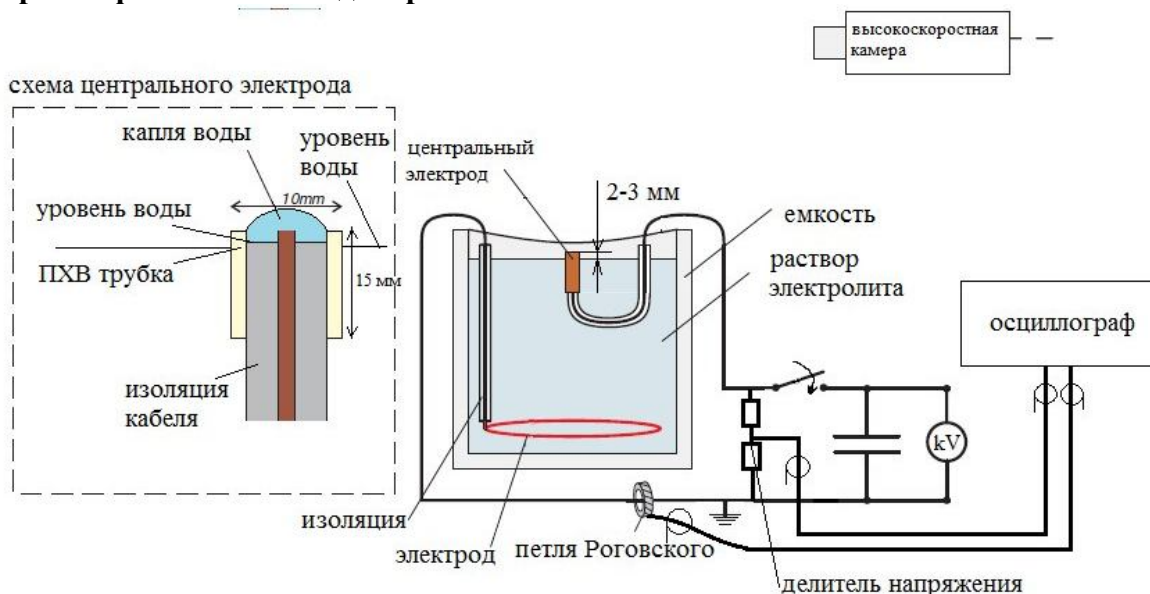


Рис. 1. Экспериментальная установка для получения плазмоидов.

В эксперименте планируется объединить две эти гипотезы, а именно - инициировать плазмоид поверхностным разрядом по электролиту, содержащему соли веществ, обнаруженных в спектре природной ШМ.

Экспериментальная установка для получения плазмоидов, а также её параметры в данном проекте будут аналогичны тем, что использовались ранее для получения плазмоидов [4-7]. А именно – емкость конденсатора - 200-1000 мкФ при зарядном напряжении 3-10 кВ.

При проведении экспериментов предусмотрена возможность легко менять конструкцию электродов с целью введения наибольшей энергии в разряд, а соответственно, регулировать энергию плазмоида.

В исследованиях планируется получить долгоживущий плазмоид, используя поверхностный разряд в электролите, содержащем ионы Si, Ca, Fe, которые были обнаружены во время исследования природной ШМ.

Список литературы:

1. Б.М. Смирнов, «Успехи физических наук», Физика шаровой молнии, т. 160, вып.4, стр.5-19 (1990)
2. Стаханов И.П., О физической природе шаровой молнии, Москва Энергоатомиздат, 1985, стр.149-150
3. Jianyong Cen, Ping Yuan, Simin Xue, Observation of the Optical and Spectral Characteristics of Ball Lightning , PHYSICAL REVIEW LETTERS (2013)
4. А.М. Бойченко, Шаровые молнии с временем жизни ≤ 1 с, Журнал технической физики, 1999, т.69, вып.10
5. А.И. Егоров, С.И. Степанов, Долгоживущие плазмоиды – аналоги шаровой молнии, возникающие во влажном воздухе, Журнал технической физики, 2002, т.72, вып.12
6. A Versteegh, K Behringer, U Fantz, G Fussmann and S Noack, Long-living plasmoids from an atmospheric water discharge, Plasma sources science and technology, вып. 17 (2008)
7. N Hayashi, H Sasaki, T Mohri, T Kajiwara, T Tanabe , Nature of Luminous Body Produced by Pulsed Discharge on a Electrolyte Solution in The Atmosphere, Proceedings of International Conference on Gas Discharges and Their Application, 312-315 стр. (2010)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ВЫРАБОТКИ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА

*О.Г. Волокитин, к.т.н., доц., В.В. Шеховцов, студент гр. 340/1
Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003,
г.Томск, пл. Соляная, 2, тел. (8 913) 872-277
E-mail: shehovcov2010@yandex.ru*

Плазменные технологии, развивается для решения широкого круга задач. Используя потоки энергии низкотемпературной плазмы для получения

высокотемпературных силикатных расплавов, позволяют добиться стабильно высоких температур, обеспечивают переход исходных силикатных материалов в расплавленное состояние [1-2]. Степень химической однородности расплава зависит от температуры плавления сырья и времени выдержки в расплавленном состоянии. Чем выше температура расплава и больше время его выдержки, тем интенсивнее происходит разрушение силикатных соединений и приближение к структуре истинных растворов оксидов в расплаве. Разрушение зон дальнего порядка в расплаве приводит к большей его разупорядоченности. Однородность расплава можно добиться либо повышением температуры, либо увеличением времени выдержки в расплавленном состоянии.

Целью настоящей работы является исследование процессов, протекающих в плазмохимическом реакторе при производстве силикатного расплава из кварц-полевошпатсодержащего сырья.

В качестве исходного материала для получения расплава использовались кварц-полевошпатсодержащие отходы обогащения молибденовых руд. Химический состав указанных сырьевых материалов представлен в табл.1.

Таблица 1. Химический состав исходных сырьевых материалов

Материал	Содержание оксидов, % мас.							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	M _к *
Отходы обогащения молибденовых руд	62,05	15,94	4,18	4,72	2,01	4,27	3,85	11,59
* модуль кислотности, $M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$								

Из данных, представленных в таблице следует, что химический состав исследуемого сырья характеризуется содержанием SiO₂ (62 %), которое аналогично содержанию кремнезема в технических стеклах и может быть использовано для получения силикатных расплавов, в том числе при производстве минеральных волокон [4-5].

Указанные сырьевые материалы подвергались плавлению на плазменной установке [3]. Технологические режимы при этом соответствовали значениям $U=160$ В, $I=220$ А, $P=35,2$ кВт, $q=1,8 \cdot 10^6$ Вт/м². Принцип работы установки основан на взаимодействии высококонцентрированных потоков плазмы с порошкообразным силикатсодержащим материалом, в результате, которого осуществляется нагрев дисперсных частиц с последующим образованием гомогенного расплава. Используемая схема плазмохимического реактора позволяет исключить потерю мелкодисперсных частиц, выдуваемых потоком низкотемпературной плазмы, кроме того, вырабатываемый расплав характеризуется однородностью по всему объему печи.

С целью выяснения процессов, протекающих при высокотемпературном синтезе расплавов, были проведены физико-химические исследования: рентгеноструктурный и дифференциально-термический анализы.

Рентгеноструктурные исследования проводились на ДРОН4 – 07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном

излучении (K_{α}) по схеме Брегга – Бретано с шагом 0.02° , временем экспозиции в точке 1 сек, в угловом диапазоне $20 - 92^{\circ}$, с напряжением на трубке 30 кВ и током пучка 25 мА. Порошкообразные пробы отходов молибденовых руд изучались в исходном и аморфном состояниях. Аморфное состояние было получено в результате воздействия потоков низкотемпературной плазмы.

На (рис.1,2) приведены результаты съемок дифрактограмм рудного сырья в различных состояниях. На рисунках приведены экспериментальная и расчетные дифрактограммы. Как видно на рисунках для исследуемых состояний наблюдается хорошее совпадение суммарных (расчетных) и экспериментальных дифрактограмм.

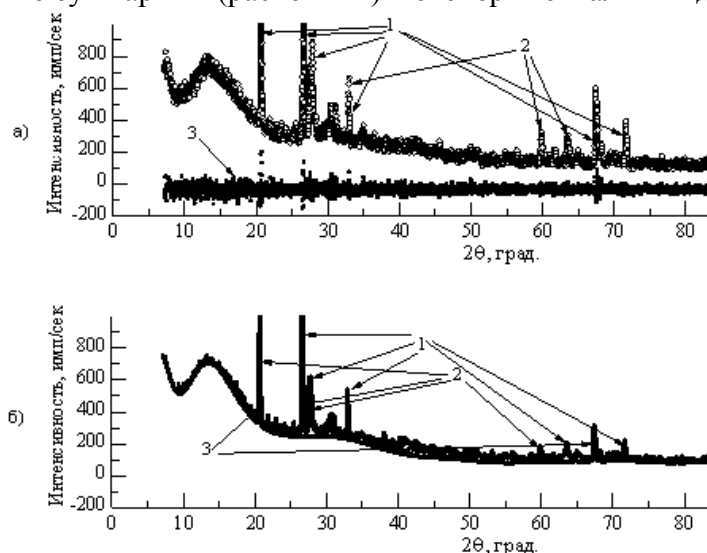


Рис.1. Количественный фазовый анализ отходов обогащения сырья в исходном состоянии:

- а) Экспериментальная (1) и суммарная дифрактограммы (2);
Разность между суммарной и экспериментальной дифрактограммами (3).
б) Расчетные дифрактограммы фаз: O₂Si (1); O₂₂Al₂₀ (2); O₆Si₆ (3).

Из рис. 1, а, видно, что основными фазами для отходов обогащения молибденовых руд являются кварц и полевой шпат. Рентгенофазовый анализ показал, что продукт плавления характеризуется отсутствием характерных пиков рис. 2, а, что говорит об отсутствии кристаллической структуры, т.е. расплав после остывания является рентгеноаморфным [5].

На следующем этапе был проведен термический анализ 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. 3) наблюдается плавное уменьшение массы.

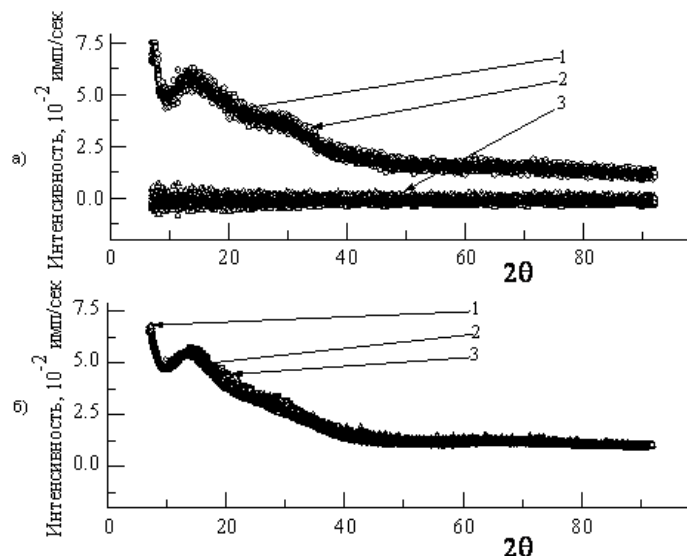


Рис. 2. Количественный фазовый анализ отходов обогащения сырья в аморфном состоянии:

- а) Приведены: суммарная дифрактограмма (1);
экспериментальная дифрактограмма (2);
разность между суммарной и экспериментальной дифрактограммами (3).
б) Приведены фазы: O_2Si (1); $O_{22}Al_{20}$ (2); $O_{192}Si_{96}$ (3).

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.

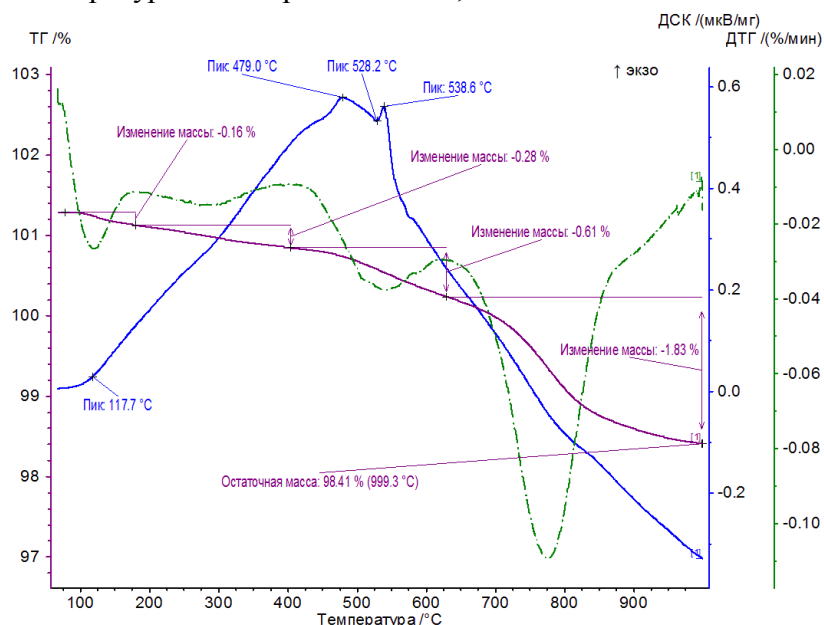


Рис. 3. Термограмма исходного образца полевого шпата.

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°C (0,28% мас.) обусловлено разложением карбоната магния, имеющего согласно литературным данным температуру разложения 350 °С [6]. 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°C очевидно разлагаются гидроксосоединения алюминия.

Термический анализ полевого шпата, прошедшего плазменную обработку, указывает на его стабильность (рис.4). 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.

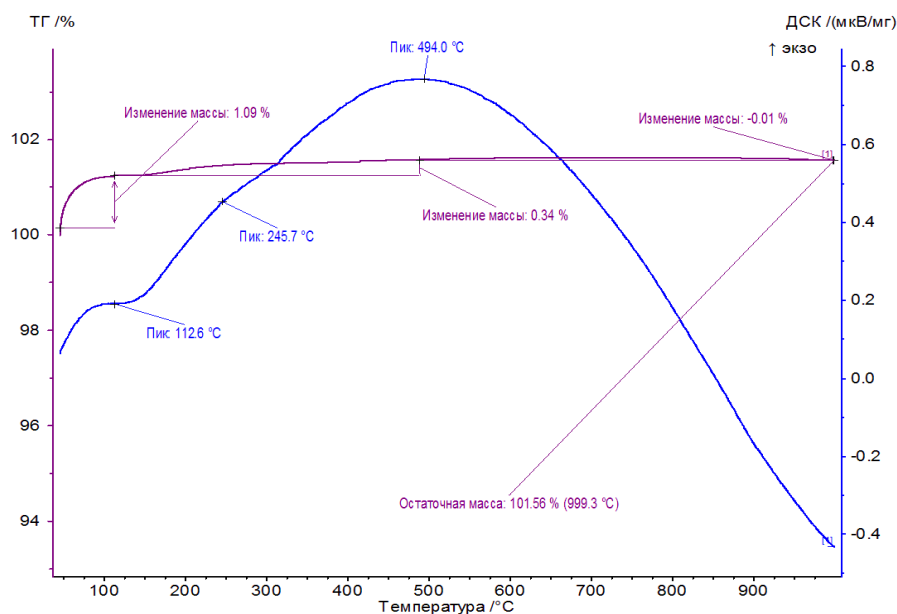


Рис. 4. Термограмма полевого шпата, прошедшего плазменную обработку

Таким образом, на основании результатов физико-химических исследований следует заключить, что технология получения силикатного расплава из кварц-полевошпатсодержащего сырья с использованием энергии низкотемпературной плазмы позволяет получить упорядоченную систему алюмосиликатного стекла. Продукты плавления характеризуются однородностью и упорядоченностью, т.е. процесс плавления сырьевых материалов обеспечил полную гомогенизацию расплава.

Работа частично поддержана грантом Президента РФ МК-2330.2013.8

Список литературы:

1. Махова М.Ф. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий // М., Теплоэнергетик. 2002. с. 170.
2. Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии: Проблемы и перспективы / Г.Ю. Даутов, А.Н. Тимошевский, Б.А. Урюков и др. – Новосибирск: Наука, 2004. – 464 с. – (Низкотемпературная плазма. Т.20).

3. 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.

4. Верещагин В.И. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов / В.И. Верещагин, А.Е. Бурученко, и.В. Кащук // Строительный материалы. – 2000. – № 7. – С. 20-22.

5. Волокитин Г.Г. Исследование процессов протекающих при плазмохимическом синтезе высокотемпературных силикатных расплавов. Часть 1: Анализ отходов обогащения молибденовых руд / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Ю.А. Абзаев, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Вестник ТГАСУ–2013. – №4. – С. 197–202.

6. Лукин Е. С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

СЕКЦИЯ 2

ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ НАНОПОРОШКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Д.Б. Абжанова, студент гр. 4БМ22

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-419147*

E-mail: adb_a@mail.ru

Никелевые наночастицы обладают уникальными характеристиками (высокая поверхностная энергия, магнетизм, низкая температура плавления, большая площадь поверхности, низкая температура горения) и находят применение для производства катализаторов, роста некоторых типов углеродных нанотрубок [1], многослойных керамических конденсаторах [2] и т.д.

Однако параллельно с применением наночастиц никеля встает вопрос о возможных рисках контакта наночастиц с объектами окружающей среды и организмом человека, т.е. об их безопасности. Известно, что накопление соединений никеля в организме вызывает развитие аллергических и онкологических [3], респираторных [4] заболеваний. С уменьшением размера частиц и увеличением их реакционной способности можно ожидать повышенную токсичность у наноразмерных наночастиц никеля, как было показано разными авторами [5, 6].

В целом, прогнозирование степени аккумуляции никеля в организме можно проводить по данным о степени растворения твердых никелевых частиц, облегчающей попадание и миграцию соединений никеля в тканях и органах. Но на настоящий момент отсутствуют стандартизованные методики для оценки степени растворения наноматериалов в этих целях.

В данной работе предложена методика по определению растворимости нанопорошков в физиологических жидкостях.

В качестве объектов исследования был взят электровзрывной нанопорошок никеля со средним размером частиц 100 нм и удельной поверхностью 6,61 м²/г.

В качестве физиологических жидкостей были выбраны: водный раствор лимонной кислоты (20 мг/л, РЛ), как основного компонента альвеолярной жидкости; фосфатный буферный раствор (NaCl – 8,77 мг/л, КН₂РO₄ – 1,71 мг/л, Na₂НРO₄ – 1,55 мг/л, ФБ) и дистиллированная вода (Н₂О). Выбор жидкостей обусловлен способом потенциального попадания наночастиц в организм человека: РЛ – респираторным путем, ФБ – оральным дермальным путем. Суспензии нанопорошка (50 мг/л) выдерживали при температуре 37±0,5 °С в термостате ТС 1/80-СПУ, Россия. Периодично из раствора брали аликвоту, отделяли центрифугированием (4400 об/мин, 40 мин) раствор от порошка. В осветлённом растворе определяли концентрацию ионов никеля фотоколориметрическим методом (спектрофотометр PD-303 Arcl, Япония). Полученное значение концентрации использовали для расчета степени растворения наночастиц, мас. %.

В работе показано, что степень растворения нанопорошка зависит от состава физиологического раствора. Если предположить, что прогнозируемая степень аккумуляции никеля в организме прямо пропорциональна степени растворения, то потенциально токсичность наночастиц никеля будет выше при попадании наночастиц в легкие.

Проведенные эксперименты позволили выработать некоторые методические рекомендации для тестирования нанопорошков в физиологических жидкостях.

Растворимость наночастиц металлических нанопорошков можно оценивать с помощью ряда параметров: концентрация растворенного металла в растворе, *мг/л*; – > степень растворения нанопорошка (*%мас.*); → удельная массовая (скорость растворения нанопорошка, пересчитанная на единицу массы образца) и удельная поверхностная (скорость растворения нанопорошка, пересчитанная на единицу массы и на единицу удельной поверхности).

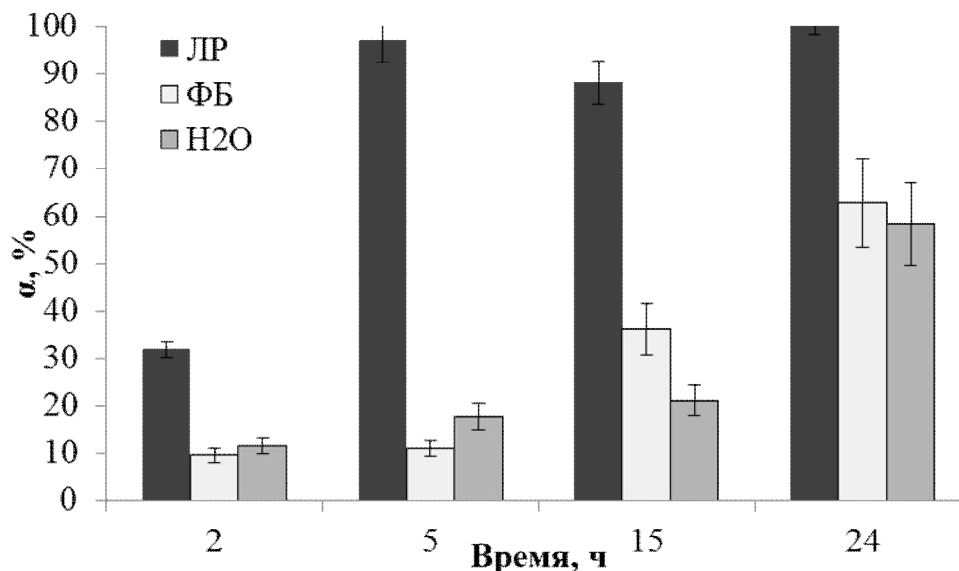


Рис.1. Степень растворения наночастиц никеля в различных физиологических растворах.

Выражаю благодарность научному руководителю к.т.н. Годымчук А.Ю.

Список литературы:

1. Donaldson K., Aitken R., Tran L., Stone V., Duffin R., Forrest G. Carbon nanotubes: a review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety // *Toxicol. Sci.* – 2006. – 92 – P. 5–22.
2. Chou K.S., Chang S.C., Huang K.C. Study on the characteristics of nanosized nickel particles using sodium borohydride to promote conversion. // *Azo J. Mater.* – 2007. – 3 – 10.
3. Seilkop, S. K. and Oller, A. R., Respiratory cancer risks associated with low-level nickel exposure: an integrated assessment based on animal, epidemiological, and mechanistic data // *Regul. Toxicol. Pharmacol.* – 2003. – 37 – P.173-190.
4. Spinelli V., Boniface S., Lechucher-Michel M.P., Vervloet D., Magnan A., *Rev. Fr. Allergol. Immunol. Clin.* – 2005. – 45 – 103.
5. Swidwinska-Gajewska A.M. Nanoparticles (part 1) – the product of modern technology and new hazards in the work environment // *Med. Pr.* – 2007. – 58 (3) – P. 243–251.
6. Zhang Q., Kusaka Y., Zhu, X. Comparative toxicity of standard nickel and ultrafine nickel in lung after intratracheal instillation // *J. Occup. Health* – 2003. – 45 (1) – P. 23–30.

АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 , ZrO_2 С ДОБАВКАМИ НАНОПОРОШКОВ Al

В.О. Алексенко, студент гр. 4БМ32

В.С. Сей, студент гр. 4БМ32

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: vl.aleksenko@mail.ru

Введение

Керамические материалы на основе Al_2O_3 и ZrO_2 устойчивы к высокой температуре и агрессивной среде, износостойки, являются качественными изоляторами и экологически безопасны. Благодаря уникальному сочетанию таких свойств данные керамики широко применяются в современной технике. На их основе создаются высококачественные материалы для электротехники, машиностроения и других отраслей промышленности [1-3].

Прогресс в области производства керамических материалов непосредственно связан с поиском и применением нетрадиционных видов сырьевых материалов и способов активирования. Наиболее эффективными в плане активирования процессов получения керамических материалов в настоящее время является введение модифицирующих добавок [4].

Цель работы – исследование влияния добавок нанопорошка Al на свойства и структуру спеченной керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 .

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали плазмохимические порошки Al_2O_3 и ZrO_2 , нанопорошки Al, полученные методом электрического взрыва (ЭВП) и методом плазмохимического синтеза (ПХС).

Приготовленные смеси нанопорошков Al_2O_3 и ZrO_2 с нанопорошком Al подвергли механической обработки в энергонапряжённой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» по режиму: частота – 20 Гц, время обработки – 20 мин. В смеси перед прессованием добавили 5 вес. % карбоксиметилцеллюлозы. Образцы цилиндрической формы прессовали на гидравлическом прессе при давлении 400 МПа. Спекание производили при температуре 1600 °С в высокотемпературной печи для спекания в окислительной атмосфере и в вакуумной печи типа СВЭМ при температуре 1450 °С с временем изотермической выдержки 1ч. Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г).

Результаты и обсуждение

Исследование плотности керамик из нанопорошков Al_2O_3 и ZrO_2 в зависимости от соотношения нанопорошка Al, полученного методом электрического взрыва (ЭВП) и методом плазмохимического синтеза (ПХС), показало, что после спекания в вакуумной печи при температуре 1450 °С наблюдается понижение плотности у образцов на основе Al_2O_3 (рисунок 1б, 2б). Это объясняется испарением добавки нанопорошка Al из объема образца, вследствие чего наблюдается высокая пористость. Из рисунка 1г, видно, что добавки нанопорошка Al в нанопорошок Al_2O_3 повысили плотность спеченной керамики. Такое активирующее влияние объясняется увеличением площади межчастичных контактов, что приводит к увеличению плотности спеченной керамики. Полученный результат в соответствии с теорией активированного спекания объясняется следующим образом. При спекании керамической смеси нанопорошка

Al_2O_3 с добавлением нанопорошка Al полученный методом плазмохимического синтеза (ПХС) механизмы активирования спекания обусловлены структурной и поверхностной активностью. Структурная и поверхностная активность данного нанопорошка, определяемые дефектностью кристаллического строения, размером и формой частиц, обуславливали уменьшение энергии активации спекания, в результате чего повышалась плотность спеченного материала.

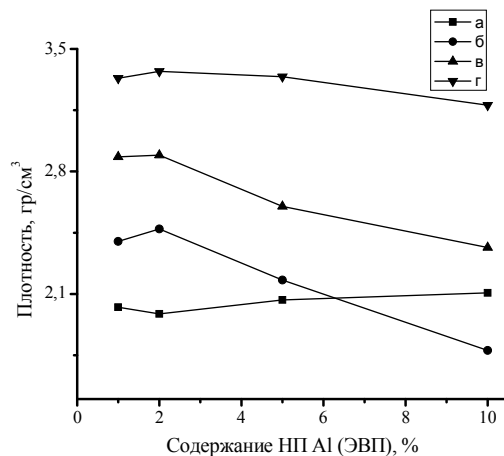


Рис. 1. Зависимость плотности образцов из Al_2O_3 : а – не спеченных; б – спеченные в вакууме при 1450°C ; в – спеченных в воздушной печи при 1600°C с предварительным спеканием при 1450°C в вакуумной печи; г – спеченных в воздушной печи при 1600°C .

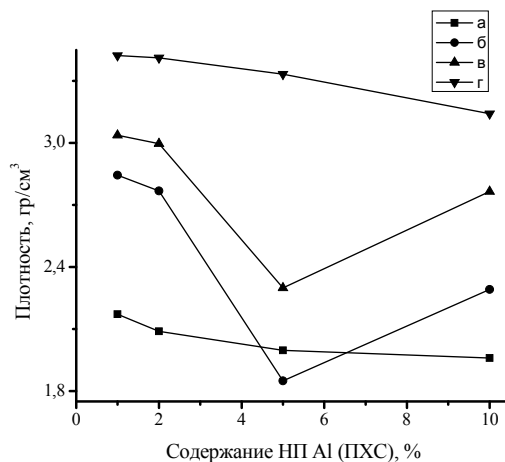


Рис. 2. Зависимость плотности образцов из Al_2O_3 : а – не спеченных; б – спеченные в вакууме при 1450°C ; в – спеченных в воздушной печи при 1600°C с предварительным спеканием при 1450°C в вакуумной печи; г – спеченных в воздушной печи при 1600°C .

В таблице 1 представлены зависимости модуля упругости и микротвердости корундовой керамики, спеченной в воздушной печи при 1600°C от содержания добавки нанопорошка Al. На образцах спекаемых воздушной печи с предварительным спеканием в вакуумной печи, получили низкие показатели плотности, повышенную пористость, вследствие чего эксперименты по наноиндентированию не проводились.

Видно, что пониженные значения модуля упругости и микротвердости можно объяснить следующим образом. При индентировании в поверхность микрошлифов пирамида индентора часто попадала в близко расположенные к поверхности микрошлифа поры, вследствие чего был получен в среднем пониженный уровень значений твердости.

Таблица 1. Результаты корундовой керамики

№ п/п	Содержание ЭВП Al, %	Содержание ПХС Al, %	E, ГПа	H, ГПа
1	1	-	319,305	12,966
2	2	-	270,280	14,008
3	5	-	292,712	12,554
4	10	-	302,328	13,998
5	-	1	292,046	12,371
6	-	2	307,814	12,259
7	-	5	252,347	16,922
8	-	10	322,606	16,529

Известно, что получение спеченной циркониевой керамики возможно только путем ее легирования оксидами-стабилизаторами. Наибольшим стабилизирующим эффектом обладает Y_2O_3 , поэтому в настоящее время циркониевые керамики конструкционного и инструментального назначения легируют в основном Y_2O_3 . Следует отметить, что Y_2O_3 является относительно дорогим соединением, а сама технология введения оксидов-стабилизаторов в ZrO_2 достаточно сложна. Поэтому в работе исследована возможность получения спеченного керамического материала из нестабилизированного ZrO_2 с добавкой НП Al.

На рис. 3, 4 представлена зависимость плотности керамики на основе ZrO_2 от содержания добавки нанопорошка Al.

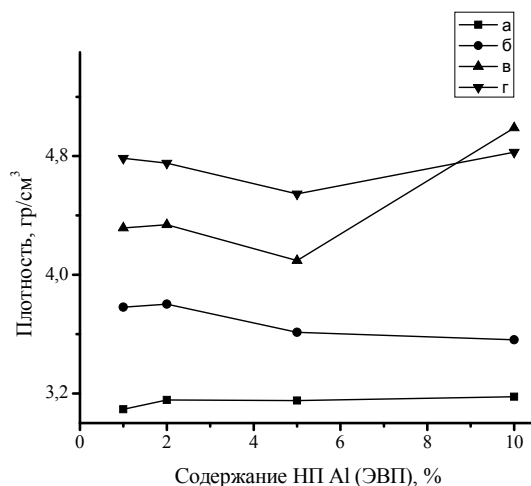


Рис. 3. Зависимость плотности образцов из ZrO_2 : а – не спеченных; б – спеченные в вакууме при $1450^{\circ}C$; в – спеченных в воздушной печи при $1600^{\circ}C$ с предварительным спеканием при $1450^{\circ}C$ в вакуумной печи; г – спеченных в воздушной печи при $1600^{\circ}C$.

Видно, что для спеченной керамики, однозначной зависимости плотности от содержания добавки нанопорошка Al не наблюдается. На рисунке 4г видно, что добавка 1 мас.% нанопорошка Al, полученного методом плазмохимического синтеза алюминия (плотность спеченного образца достигает $4,91г/см^3$ после спекания в воздушной печи) и добавка 10 мас.% нанопорошка Al, полученного методом

электрического взрыва (плотность спеченного образца достигает $4,83 \text{ г/см}^3$) значительно активизирует процесс спекания (рисунок 3г).

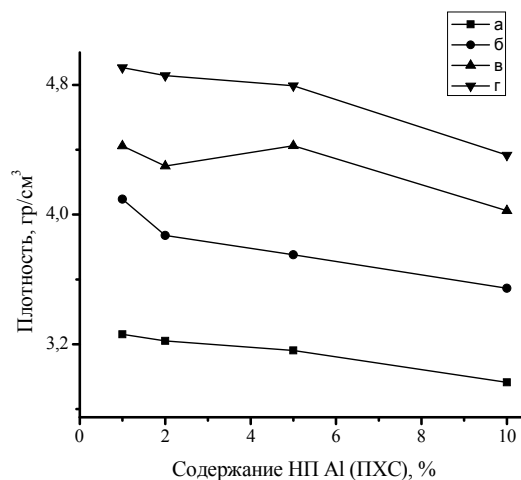


Рис. 4. Зависимость плотности образцов из ZrO_2 : а – не спеченных ; б – спеченные в вакууме при 1450°C ; в – спеченных в воздушной печи при 1600°C с предварительным спеканием при 1450°C в вакуумной печи; г – спеченных в воздушной печи при 1600°C .

Плотность добавляемого нанопорошка Al ($2,7 \text{ г/см}^3$) и плотность Al_2O_3 ($3,96 \text{ г/см}^3$), образующего в результате окисления различны, поэтому плотность спеченной керамики с увеличением содержания добавки должна повышаться.

Вывод

Активирование спекания корундовой керамики введением добавки НП Al_2O_3 объясняется повышенной активностью нанодисперсного порошка, которая обусловлена его высокой удельной поверхностью и дефектностью кристаллического строения наночастиц.

Установлена возможность получения спеченной керамики из нестабилизированного ZrO_2 путем введения в исходный порошок ZrO_2 добавки нанопорошка Al в количестве не менее 10 мас. %. В процессе спекания прессовок из таких смесей, предположительно, происходило взаимодействие образующейся при окислении алюминия γ -модификации Al_2O_3 с t -фазой ZrO_2 , аналогично процессу стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия.

Список литературы:

1. Nettleship L. and Stevens R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) – a review // Int. J. High Technology Ceramics. - 1987. No. 3. P. 1 – 32.
2. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 9. С. 2 – 8.
3. Nettleship L. and Stevens R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) – a review // Int. J. High Technology Ceramics. - 1987. No. 3. P. 1 – 32. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 9. С. 2 – 8.
4. Хабас Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики: учебное пособие; Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2009. С. 5.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Е.Т. Амитов, магистрант гр. 4ТМ31,
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
тел. (3822)41-91-57*

E-mail: ernar_amitov.91@mail.ru

Создание новых теплопроводящих полимерных материалов (ТПМ) является актуальной задачей материаловедения. Такие материалы находят широкое применение в полупроводниковых приборах, компьютерной технике и электротехнике для отвода тепла, образующегося при работе данных приборов и устройств [1, 2]. Исторически эта проблема решалась за счет применения материалов с высоким коэффициентом теплопроводности (в основном металлов, их сплавов, оксидов и нитридов). Замена металлов при изготовлении таких узлов и деталей на полимерные композиции позволяет значительно снизить вес и стоимость изделий. В последние годы альтернативой применения металлов и их сплавов в качестве теплоотводящих элементов стали ТПМ. Однако основным препятствием при этом является низкая теплопроводность высокомолекулярных материалов. Повышение коэффициента теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) полимерных материалов возможно за счет модификации свойств базовых полимеров путем введения микро-, субмикро- или наноразмерных наполнителей с высокой теплопроводностью. В качестве таких наполнителей в настоящее время используются порошки металлов (Ag, Al, Cu, Fe и др.), нитриды и оксиды металлов.

В качестве матрицы для изготовления ТПМ в работе были использованы полимерные материалы: линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и статистический сополимер пропилена с этиленом (СПП). В качестве наполнителя в ТПМ применялся порошок графита марки ГЭ-3.

Подготовка полимерных смесей производилась с помощью лабораторного смесителя фирмы Brabender (рис. 1). Смеситель предварительно нагревался до 170°C и в рабочую камеру помещается полимер. После образования расплава полимера под действием температуры и за счет возникающих сдвиговых деформаций в него постепенно довалялся наполнитель до необходимой концентрации. Содержание наполнителя С в ТПМ изменялось от 5 до 30 об.%.



Рис. 1. Общий вид смесителя фирмы Brabender.

Образцы ТПМ для испытаний изготавливались методом горячего прессования из расплава. В пресс-формы помещалась расчетная навеска материала. Пресс-формы с

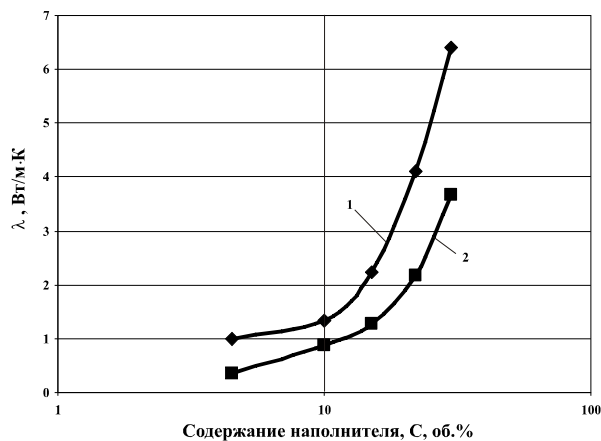
материалом помещались в вакуумную печь, предварительно нагретую до 180°C, после чего в печи создавался вакуум (10^{-3} мм. рт. ст.). Вакуумирование производилось для удаления воздуха и исключения образования воздушных пор в образцах. После выдержки в печи в течение 2,5-3 ч пресс-формы с полимером помещались в гидравлический пресс, где создавалось усилие 150 кН (15 тс). Охлаждение пресс-форм под давлением производилось до комнатной температуры, после чего пресс-формы извлекались из пресса, и производилась их разборка. Образцы имели форму пластин с размерами 85×65×(0,8-6) мм.

Исследование теплофизических свойств разработанных ТПМ проводилось с помощью анализатора теплопроводности марки ТНВ-100 фирмы Linseis. Для измерения коэффициента теплопроводности применялись два одинаковых образца из одного и того же ТПМ, между которыми помещался измерительный датчик, включающий нагреватель и датчик температуры, собранный по мостовой схеме. Разность потенциалов в диагонали моста соответствует возникающей разности температур.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) полимерных матриц. Видно, что значения коэффициентов λ и α для образцов ЛПЭНП более чем в 1,5 раза превышают таковые для образцов СПП.

Таблица 1. Теплофизические свойства полимерных матриц

Материал	λ , Вт/м·К	$\alpha \cdot 10^7$, м ² /с
ЛПЭНП	0,36	1,85
ССПП	0,235	1,18



Зависимости коэффициента теплопроводности ТПМ на основе ЛПЭНП и ССПП представлены на рис. 2.

Видно, что зависимости на рис. 2 имеют немонотонный характер, и при некотором пороговом содержании наполнителя наблюдается резкое увеличение коэффициента теплопроводности при $C \approx 10-15$ об.%. Это увеличение λ может быть связано с появлением перколяционного эффекта, наблюдающегося при превышении порогового содержания наполнителя в полимерной матрице, и обусловлено наличием прямого контакта между частицами наполнителя [3, 4]. Величина коэффициента λ для ТПМ на основе ЛПЭНП в 1,5-2,0 раза выше, чем для ТПМ на основе ССПП при одинаковом содержании наполнителя, что обусловлено большей

теплопроводностью самой матрицы из ЛПЭНП.

Выводы по результатам проведенных исследований теплофизических свойств новых ТПМ можно сформулировать следующим образом.

– Применение линейного полиэтилена низкой плотности и статистического сополимера пропилена и этилена, модифицированных наполнителем из графита позволяет получить ТПМ с коэффициентом теплопроводности более 1 Вт/(м·К).

– Разработанные ТПМ могут быть рекомендованы для изготовления теплоотводящих элементов конструкций светодиодных ламп.

Список литературы:

1. Криваткин А., Сауненко Ю., Применение теплорассеивающих пластмасс для охлаждения LED-кристаллов // Современная светотехника. – 2010. – № 4. – С. 50–54.
2. Криваткин А., Сауненко Ю., Теплорассеивающие пластмассы – вызов алюминию // Полупроводниковая светотехника. – 2010. – № 1. – С. 54–56.
3. Харитонов Е.В., Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. – М.: Радио и связь, 1983.
4. Stauffer D., Aharony A., Introduction to percolation theory. – Taylor and Francis: London, 2nd Edition. – 1992.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОМПОЗИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ КЕРАМИКИ

*Ю.И. Гордеев, к.т.н. доц., А.С. Бинчуров, аспирант,
А. К. Абкарян, к.т.н. доц., В.Б. Ясинский к.т.н. доц.
Сибирский Федеральный Университет. Политехнический институт,
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, тел.89135209800
E-mail: mexanix@mail.ru*

Накопленные данные многочисленных исследований о свойствах, способах, технологиях изготовления и практическому применению наноструктурированных твердосплавных композитов показывает, что задача повышения комплекса их физико-механических и эксплуатационных характеристик может быть решена за счет использования в качестве основной фазы наноразмерных порошков карбида вольфрама [1]. Однако, сохранение наноразмерного карбидного зерна в структуре твердосплавного композита требует применения специального оборудования и технологий (СВЧ спекание, ГИП, плазменное спекание под давлением, спекание индукционным нагревом, электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС – *Spark Plasma Sintering* – *SPS*) и др.), что приводит к увеличению стоимости твердосплавных изделий. Другим эффективным технологическим способом (приемом) повышения качества твердосплавного материала является использование в исходной смеси субмикронных порошков карбида вольфрама в сочетании с добавками наноразмерных частиц карбидов, нитридов, оксидов, которые играют роль ингибиторов роста зерна основной карбидной фазы WC при спекании [2–4]. На целесообразность использования такого подхода с целью обеспечения функционального градиента свойств за счет микронной, субмикронной карбидной фазы и добавок наночастиц различного состава и дисперсности указывается также в работах [2,5].

Необходимо особо подчеркнуть, что влияние добавок наночастиц не ограничивается только их ингибирующим воздействием. При условии их равномерного распределения по объему кобальтового связующего формируются квазинанокристаллические фрагменты структуры (Co – включение наночастиц

оксидов) между зернами WC [5–7,9].

В процессе выполнения исследований разрабатывались новые способы предварительной подготовки нанопорошков с целью повышения эффективности модифицирования твердосплавных композитов, обеспечения статистической однородности распределения наноструктурированных фрагментов по объему кобальтовой связки. Для достижения этой цели наноразмерные порошки оксидов алюминия и циркония подвергаются предварительному ультразвуковому диспергированию в водном растворе поливинилового спирта до получения устойчивой суспензии. Затем суспензия смешивается с порошком карбида вольфрама и производится совместный размол в шаровой мельнице в течение 20 часов до получения однородного распределения компонентов. При этом за счет механической активации, разницы в размерах порошков и пластифицирующих свойств поливинилового спирта на поверхности карбидов формируется плакирующий слой из наночастиц. Полученную смесь дошихтовывают кобальтом в нужной пропорции и дополнительно перемешивают, затем подвергают сушке с последующей грануляцией [6]. Предложенное техническое решение позволяет упростить традиционную, наиболее широко применяемую технологию производства твердых сплавов, исключить из технологического цикла ряд промежуточных операций (поскольку размол совмещен со смешиванием и пластифицированием).

В конечном итоге, усовершенствованная технология получения твёрдосплавного композита обеспечивает равномерное распределение модифицирующих наночастиц оксидов по структуре твердосплавного композита в виде однородного плакирующего слоя из наночастиц оксидов на частицах карбида вольфрама (рис. 1а). При спекании наночастицы оксида алюминия образует тонкую прослойку разделяющую зерна карбида вольфрама в кобальтовой прослойке. (рис. 1б).

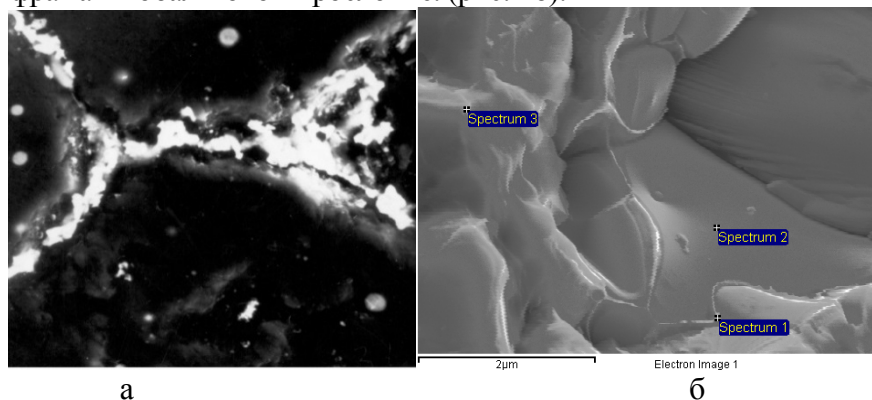


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения наноструктурированных твердых сплавов модифицированных наночастицами. (а - прессовка, б – образование прослойки $\text{Co}+\text{Al}_2\text{O}_3$ после спекания)

Таблица 1. Элементный состав точечных и суммарного спектров сплава Т15К6-нано Al_2O_3 , x 10000

Spectrum (спектр)	C	Al	Ti	Co	W	Итого
Spectrum 1(спектр 1)	11.72	26.28	5.92	34.18	21.90	100.00
Spectrum 2(спектр 2)	15.15	46.27	7.52	4.24	26.82	100.00
Spectrum 3(спектр 3)	5.83	10.16		2.54	81.47	100.00

Примечание: данные приведенные в таблице получены для рис. 1б.

Изучение микроструктурных параметров твердого сплава методами растровой электронной микроскопии в сочетании с использованием элементного анализа свидетельствует о достаточно высокой статистической равномерности взаимного распределения компонентов композита (карбидов вольфрама, кобальта и модифицирующих добавок наночастиц) по объему, что было подтверждено данными последних исследований, которые подробнее представлены в работах [6, 7, 9] (рис.2).

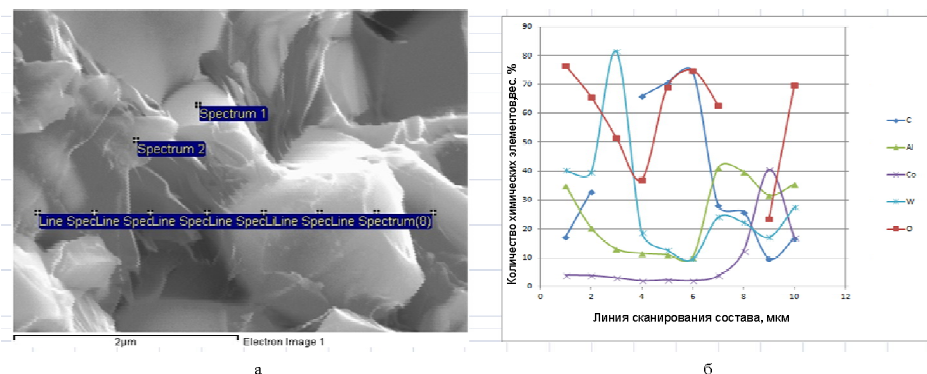


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение излома твердого сплава (а) и концентрационные кривые распределения Al, Co, W, C, O (б)

Результаты совместных работ с Национально – исследовательским Томским политехническим университетом (ТПУ) [6,9] свидетельствуют о положительном влиянии добавок наночастиц на свойства стандартных твердых сплавов, что объясняется, прежде всего, изменением их структурных параметров. Формирование наноструктурных фрагментов в объеме металлической кобальтовой прослойки обеспечивает снижение до субмикронных размеров ее толщины между карбидными зернами, реализуется известный в материаловедении эффект дисперсного упрочнения (рис. 3). Как результат обеспечивается качественно новый уровень свойств, увеличивается способность сплава сопротивляться сдвиговым деформациям, тормозятся процессы роста зерна карбидной фазы. Включения тугоплавких и твердых наночастиц в прослойках связки позволяют повысить стойкость к износу при повышенных температурах, например при высокоскоростном резании, и, кроме того, являются барьерами на пути распространения микротрещин (рис. 4), повышается прочность инструмента. Наночастицы керамики в количестве 0,05-0,2 % по массе, не только упрочняют кобальтовую прослойку но и композит в целом (повышают трещиностойкость до 50%, прочность на изгиб до 25%), стойкость к температурным воздействиям, снижают адгезионное схватывание с обрабатываемым материалом, в 1,5 раза снижается абразивный износ. Чрезвычайно важным фактом, который был обнаружен и повторялся при изучении микроструктуры твердосплавных материалов, модифицированных наночастицами в условиях ЦЗЛ УНТЦ Кировградского завода твердых сплавов и ТПУ, является стабильное снижение среднего размера карбидных зерен основной фазы WC, TiC (рис.3), а также данные приведены в работах [6,7,9].

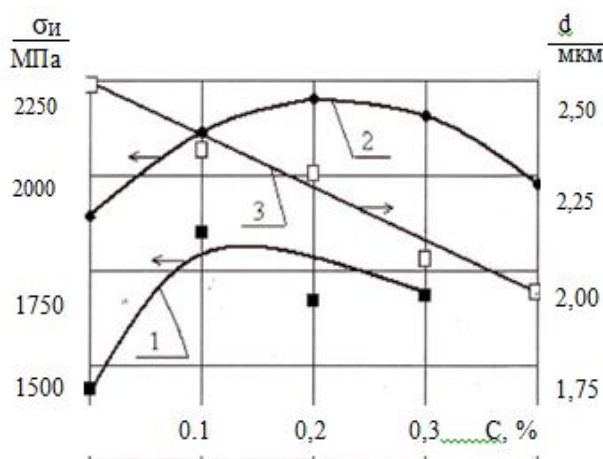


Рис. 3. Изменение прочности на изгиб ($\sigma_{и}$) и размера карбидного зерна (d) в зависимости от концентрации нанодобавок (С): 1 – ВК6 - $\text{nanoAl}_2\text{O}_3$; 2- ВК15 - $\text{nanoAl}_2\text{O}_3$; 3- изменение размера зерна WC в зависимости от концентрации Al_2O_3 - нано.

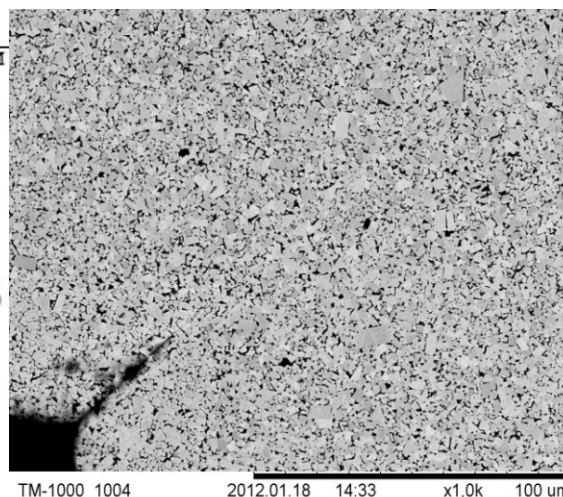


Рис. 4. Релаксация напряжений во фронте распространения трещины (от угла отпечатка пирамидки Виккерса)

Для целенаправленного управления составом, структурой и свойствами твердосплавных композитов определены эффективные пути повышения физико-механических свойств (предела прочности на изгиб, трещиностойкости) за счет прогнозирования их на стадии проектирования в зависимости от концентрации и размеров карбидной фазы, наночастиц и объемных долей всех составляющих. Разработан программный продукт [8] по расчету параметров структуры и функционально связанных с ними прочности и трещиностойкости.

Разработанные применительно к известным стандартным твердым сплавам математические модели, методики прогнозирования прочности, вязкости разрушения модифицированных твердых сплавов в зависимости от концентрации и объемных долей всех составляющих, были адаптированы для оценки эффективности «внедрения» наночастиц в структуру кобальтовой связки вновь создаваемых и планируемых к производству твердых сплавов с субмикронным зерном. Обнаруженный дополнительный положительный эффект от внедрения наночастиц в прослойку связующего, когда они играют роль барьеров роста карбидных субмикронных зерен, становится принципиально важным и актуальным достоинством и аргументом в пользу формирования наноструктурных фрагментов (Co – нановключения) между зернами WC . Если не предотвратить рекристаллизацию карбидных зерен с размерами 0,5 – 0,9 мкм, то они могут вырасти до «обычных» микронных размеров (3-5 мкм), а твердый сплав будет иметь такие же структурные параметры, а значит и уровень физико-механических, прочностных и эксплуатационных свойств как и у известных стандартных твердых сплавов.

Выводы

1. Использование нанопорошков для реализации градиента функциональных свойств не имеет альтернативы при создании твердосплавных композитов, т.к. они могут обеспечивать существенное повышение физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик при небольшом количестве добавок к матричному материалу, без усложнения традиционной базовой (стандартной) технологии и без существенных дополнительных затрат на оборудование и оснастку.

2. Результаты проведенных комплексных параметрических исследований свидетельствуют, что у этих композитов реализуется известный в материаловедении принцип «состав – структура - свойства». Применение разработанных составов твердых сплавов, технологии их изготовления обеспечивает изменение структурных параметров, толщины кобальтовой прослойки связующего, снижение среднего размера карбидного зерна и, как результат, дисперсное упрочнение связующего и твердосплавного композита в целом; увеличение (по сравнению со стандартными материалами) прочности на изгиб на 25–30%; трещиностойкости на 50%; износостойкости (стойкость к истиранию) в 2–2.5 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-08-00508).

Список литературы:

1. Ремпель А.А., Курлов А.С., Цветков Ю.В. и др. // IV Всероссийская конференция по наноматериалам. / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2011, с. 71.

2. Андриевский Р.А. Состояние разработок и перспективы в области порошковых наноструктурных материалов/ Р.А. Андриевский// Материалы Пмежрегион. конф. с междунар. участием. Красноярск: КГТУ, КНЦ СО РАН, 1999. С.190-196.

3. Николаенко С.В., Верхотуров А.Д. и др. Использование нанопорошка Al_2O_3 в качестве ингибитора роста зерна в сплаве ВК8/ Вопросы материаловедения, № 2, 2004. С.100-105.

4. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М. Перспективы использования нанопорошков для повышения эксплуатационных характеристик твердосплавного инструмента// Технология машиностроения, №9, 2008 г., с.31-35

5. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы // М.: Издательский дом "Руда и металлы". -2005. -415 с.

6. Гордеев Ю. И., Абкарян А. К., Зеер Г. М., Лепешев А. А. Влияние добавок легирующих керамических наночастиц на структурные параметры и свойства твердых сплавов// Вестник СибГАУ №3 (49), 2013, с.174-181.

7. Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, Г. М. Зеер. Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами//Перспективные материалы, №5, 2012, с. 76-88.

8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013619250 РФ, Расчет структурных параметров композита WC-Co- Al_2O_3 – нано/Абкарян А.К., Гордеев Ю.И., Лыткина С.И. Опубл. 20.12.2013г.

9. Гордеев Ю. И., Абкарян А. К., Бинчуров А.С., Ясинский В.Б., Карпов И.В., Лепешев А.А., Хасанов О. Л., Двилис Е.С. Разработка эффективных путей управления структурой и свойствами твердосплавных композитов модифицированных наночастицами // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: техника и технологии №1 (7), 2014.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА Zr-1Nb

Д.Ю. Булышко, студент гр. 10309

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,
тел. (3822) 52-98-52

E-mail: bulynko.dmitriy@gmail.com

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 времени установлено [2,3], 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.

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. Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что в сплаве кроме основной фазы Zr_{α} обнаруживается фаза Nb(Zr) (рефлексы 1 и 2 на рис. 2, а) и некоторое количество фазы Zr_{β} (рефлекс 3 на рис. 2, а).

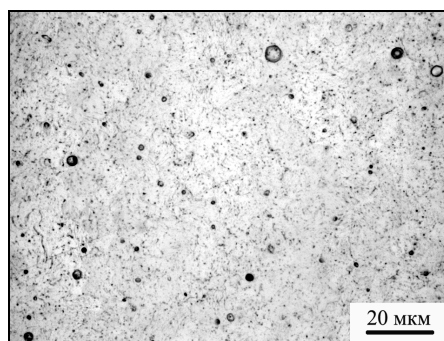


Рис. 1. Микроструктура сплава Zr-1Nb в исходном состоянии

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 %.

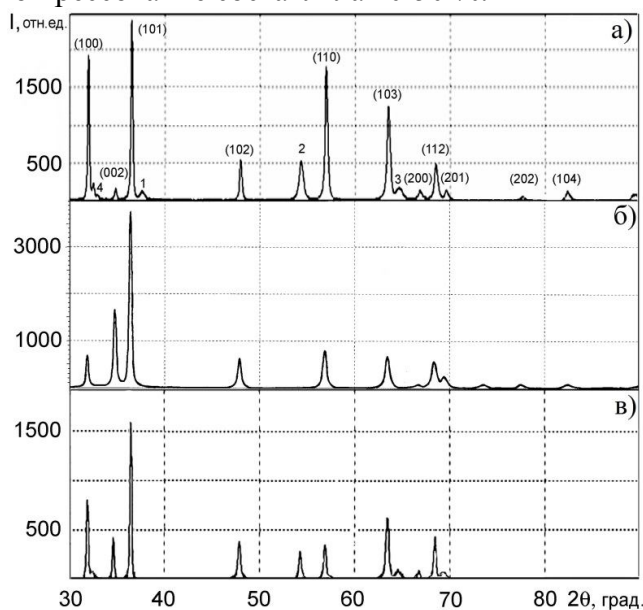


Рис. 2. Участки дифрактограмм сплава Zr-1Nb. а) – мелкозернистое состояние; б) – ультрамелкозернистое состояние (режим 1); в) – ультрамелкозернистое состояние (режим 2).

На рис. 3 представлено типичное электронно-микроскопическое изображение структуры сплава Zr-1Nb после прессования по режиму 1. На светлопольном изображении (рис. 3, а) сложный деформационный контраст не позволяет выявить особенности микроструктуры. На электроннограммах такой структуры, снятой с площади $1,4 \text{ мкм}^2$, наблюдается значительное количество рефлексов, равномерно расположенных по окружности (рис. 3, 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. 3, б) видны элементы зеренно-субзеренной структуры, средний размер элементов структуры составил $0,25 \pm 0,1 \text{ мкм}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что после прессования по режиму 1 изменяется фазовый состав сплава Zr-1Nb (рис. 2, б). На дифрактограмме ультрамелкозернистой структуры не наблюдаются рефлексы, соответствующие фазам Nb(Zr) и Zr_{β} (рис. 2, б). Это свидетельствует о том, что в процессе прессования сплава по режиму 1 происходит либо растворение частиц вторичных фаз, либо их измельчение до наноразмеров.

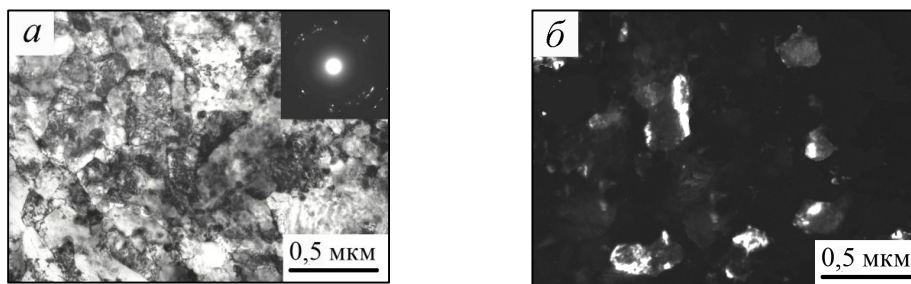


Рис. 3. Микроструктура ультрамелкозернистого сплава Zr-1Nb, полученного по режиму 1. а – светлое поле; б – темное поле

В результате обработки по режиму 2 в сплаве Zr-1Nb также формируется ультрамелкозернистая, однако неоднородная, зеренно-субзеренная структура. Средний размер элементов ультрамелкозернистой зеренно-субзеренной структуры после обработки сплава по режиму 2 составляет $0,45 \pm 0,18$ 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. 4, *а* и *б*). Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что в результате прессования по режиму 2 фазовый состав сплава Zr-1Nb практически не изменяется (рис. 2, *в*).

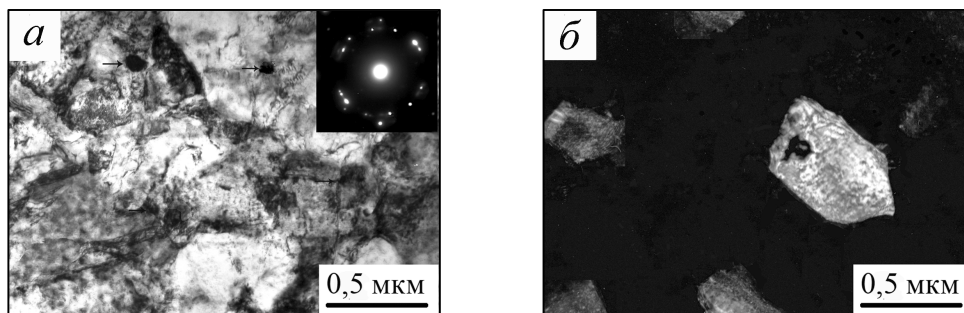


Рис. 4. Микроструктура ультрамелкозернистого сплава Zr-1Nb, полученного по режиму 2. *а* – светлое поле; *б* – темное поле

Типичные кривые деформации при растяжении сплава Zr-Nb в мелко- и ультрамелкозернистом состояниях при температуре 293 К представлены на рис. 5. 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. 5, 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. 5, кривые 2 и 3). Стадия установившейся деформации на этих кривых отсутствует. Непосредственно за стадией упрочнения следует продолжительная стадия падающего напряжения.

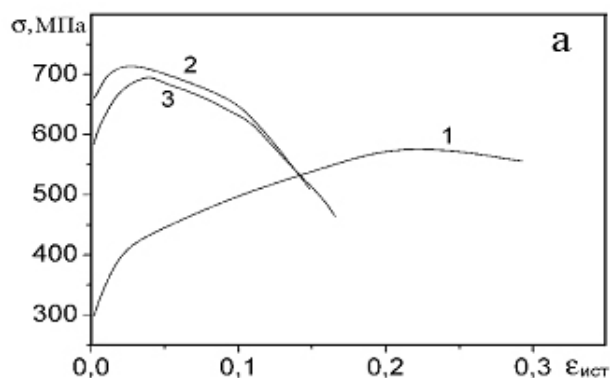


Рис. 5. Кривые деформации сплава Zr-1 Nb в мелкозернистом (1) и ультрамелкозернистом (2, 3) состояниях. 2 – режим 1; 3 – режим 2

Из сопоставления механических свойств сплава Zr-1Nb в мелко- и ультрамелкозернистом состоянии (табл. 1) видно, что формирование ультрамелкозернистой структуры приводит к повышению в 1,5-2 раза таких прочностных характеристик как микротвердость (H_{μ}), и пределы текучести (σ_{02}) и прочности (σ_B). При этом деформация до разрушения сплава снижается в 2 раза, но остается технологичной.

Таблица 1. Механические свойства мелкозернистого (МЗ) и субмикроструктурного (СМК) сплава Zr-1Nb при комнатной температуре.

Материал	H_{μ} , ГПа	σ_{02} , МПа	σ_B , МПа	ϵ_B , %	δ , %
МЗ Zr-1Nb (исходный)	1,35	298	450	17	34
СМК Zr-1Nb (метод 1)	2,05	658	704	2,4	17
СМК Zr-1Nb (метод 2)	2,3	565	670	3,8	18

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° 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 уменьшению 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., Жилиев А. П., Дударев Е.Ф., Иванов К.В., Иванов М.Б., Кашин О.А., Найденкин Е.В. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 213 с.
2. Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В. Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации // Докл. Академии наук. – 2002. – Т.385. – №5. – С. 1–4.
3. Korznikov A.V., Ivanisenko Yu.V., Laptionok D.V. et al. Influence of severe plastic deformation on the structure and phase composition of the carbon steel // Nanostructured Materials. – 1994. – V.4. – P. 159–170.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ АДсорбЦИОННЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ТЕПЛА

А.Д. Грекова, И.С. Гирник, В.В. Никулин

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск,

пр. Лаврентьева, 5,

тел. (383)-326-94-54

E-mail: grekova@catalysis.ru

В связи с приоритетным развитием энергосберегающих технологий адсорбционное преобразование тепла в настоящее время привлекает широкое внимание, поскольку это экологически чистая технология, позволяющая использовать тепло альтернативных источников энергии с низким температурным потенциалом (солнечное тепло, промышленные тепловые отходы и т.п.). Адсорбционные теплотрансформаторы (АТТ) позволяют переводить это тепло в форму, необходимую для потребителя. Успешному развитию и внедрению различных типов АТТ препятствует их низкая, по сравнению с компрессионными устройствами, эффективность. В связи с этим увеличение эффективности АТТ является фундаментальной научной проблемой.

В настоящей работе обсуждается разработка новых нанокompозитных адсорбентов на основе модифицированного неорганическими солями анодного оксида алюминия (АОА), позволяющих увеличить эффективность (КПД и мощность) АТТ. Удельная мощность АТТ определяется связанным тепломассопереносом в системе «теплоноситель – адсорбент». Для ее увеличения предлагается использовать АОА - композитный материал, состоящий из слоя пористого оксида алюминия, консолидированного со слоем металлического алюминия. Хорошая адгезия между оксидом и металлом, связанная структура слоя оксида позволят существенно повысить коэффициент теплопереноса на границе «металл - адсорбент» и в слое адсорбента. В дальнейшем предполагается для увеличения сорбционной емкости АОА поместить в его поры неорганическую соль, которая образует комплексы с парами сорбтива. Первоочередной задачей является получение электрохимически окисленной алюминиевой пластины, которую можно использовать в качестве носителя для приготовления новых материалов. Требованием к данной пластине является наличие двух разных по текстурным характеристикам сторон: гладкой (для хорошего контакта с термостатируемой подложкой, а, следовательно, лучшего теплопереноса) и пористой (предназначенной для приготовления композитного сорбента консолидированного с теплообменником). Основными текстурными характеристиками анодного оксида алюминия являются: площадь поверхности, объем пор, диаметр пор, расстояние между центрами пор, глубина пор, форма пор. Наиболее важными характеристиками композитных материалов, предназначенных для эксплуатации в АТТ, можно считать площадь поверхности, объем пор и их диаметр. В свете необходимости получить не просто пористый оксид алюминия, а оксид алюминия консолидированный с алюминиевой пластиной текстурные характеристики будем приводить в следующих единицах: площадь поверхности S [$\text{м}^2/\text{м}^2$ пластины], объем пор V [$\text{см}^3/\text{см}^2$ пластины].

Электрохимическое окисление алюминиевой пластины проводили при напряжении 10-95 В, и плотности тока 8-25 мА/см². Процесс вели при перемешивании в термостатируемой ячейке, в качестве катода использовали угольный электрод. Исследование текстурных характеристик образцов проводили методами азотной порометрии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование состава образцов - методом сканирующей электронной микроскопии EDX.

Варьирование природы электролита. Наиболее известными электролитами, используемыми для получения анодного оксида алюминия, являются растворы кислот: H₂SO₄, H₃PO₄, H₂C₂O₄ [1]. Природа электролита является одним из важнейших факторов, определяющих текстурные характеристики получаемого оксида алюминия. В наших экспериментах использовались серная кислота (20%) и фосфорная кислота (4%). Одинаковыми сохранялись следующие параметры: T_{ячейки} = 20°C, время электролиза 4 часа, геометрия ячейки. Напряжение, подаваемое на ячейку составило 25 В и 95 В для серной и фосфорной кислоты, соответственно. Площадь поверхности для образца, полученного в среде H₂SO₄, существенно превышает соответствующие показатели для образца, полученного в H₃PO₄ (Таблица 1).

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов, полученных в разных электролитах.

Образец	Электролит	S, м ² /м ²	V, см ³ /см ²
1	H ₂ SO ₄	1750	9·10 ⁻⁴
2	H ₃ PO ₄	430	1.5·10 ⁻⁴

Варьирование температуры электрохимической ячейки. Известно, что оксид алюминия растворяется в кислотах, поэтому для уменьшения скорости растворения целевой фазы необходимо было подобрать подходящую температуру процесса электрохимического окисления. Плотность тока, поддерживаемая в ячейке, составила для всех экспериментов $i = 17-25$ мА/см², концентрация серной кислоты 20%. Полученные с помощью метода азотной порометрии текстурные характеристики образцов представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Текстурные характеристики образцов, полученных при разных температурах.

Образец	Температура ячейки, °C	Время электролиза, ч	S, м ² /м ²	V, см ³ /см ²
3	25	7	1100	5·10 ⁻⁴
4	20	5	2000	9·10 ⁻⁴
5	10	4	4400	2.2·10 ⁻³
6	0	4	3300	1.4·10 ⁻³

Из Таблицы 2 видно, что при уменьшении температуры ячейки с 25 до 10°C возрастает как удельная поверхность образцов, так и объём пор, приходящийся на единицу площади пластины, однако, при переходе от 10 к 0°C наблюдается ухудшение текстурных характеристик образцов.

Данные полученные с помощью СЭМ для образца 5, показавшего лучшие текстурные характеристики (S = 4400 м²/м² V=2.2·10⁻³), (Рис. 1) позволяют увидеть поры диаметром 30 нм.

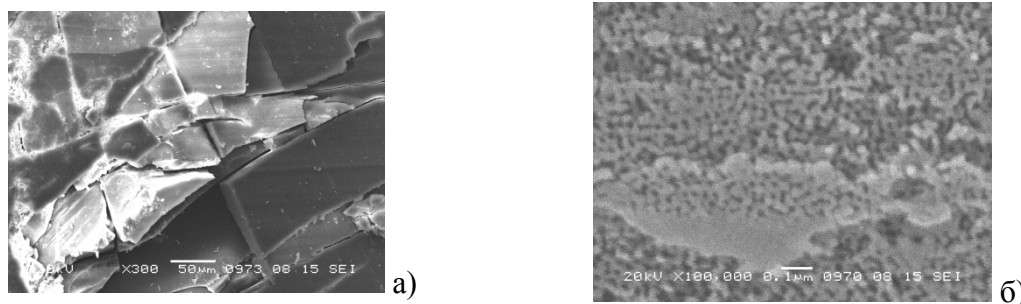
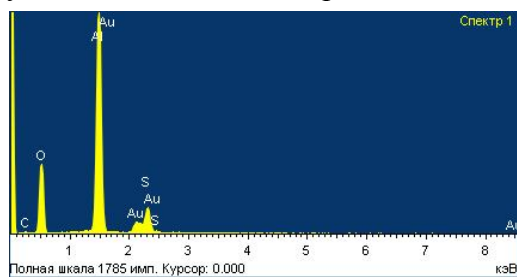


Рис. 1. Фотографии образца 5 (СЭМ) а) увеличение 1:300, б) увеличение 1:100000.

Наличие мезопор является несомненным достоинством нового материала, так как при синтезе композита соль будет диспергироваться в порах носителя до наноразмеров, что позволяет облегчить протекание твердофазной реакции образования сольвата [2]. С помощью сканирующего электронного микроскопа также был определен элементный состав образца 5 (сканирование образца по пяти участкам). Из представленных данных видно (Рис. 2), что состав образца в среднем однороден. Основную долю составляют алюминий и кислород, присутствуют также следы серы и углерода. На спектрах виден пик, соответствующий золоту, напыляемому на образец согласно методике получения микрофотографии с целью улучшения качества изображения.



Элемент	Весовой %	Атомный %
C	8	12
O	53	62
Al	34	23
S	5	3
Итого	100	100

Рис. 3. Состав образца 5 (SEM, EDX).

Для изменения текстурных характеристик оксида алюминия полученного электрохимически в ряде работ [1, 3, 4] применяют травление в кислоте. Образец 7, полученный при температуре ячейки $T_{\text{ячейки}} = 10^\circ\text{C}$, плотности тока $i = 8-17 \text{ mA/cm}^2$, времени процесса $t = 8$ часов был разделен на три части: первая часть (I) не подвергалась обработке, вторая часть (II) пробыла в растворе серной кислоты 30 минут, третья часть (III) подвергалась воздействию кислоты в течение часа. В результате деления образца на части образовалась осыпь (фаза оксида алюминия), удельная поверхность и объем пор данной фазы также были отнормированы на площадь пластины (Таблица 3).

Таблица 3. Текстурные характеристики образцов, полученных при обработке кислотой.

Образец 7	Время пребывания в кислоте, мин	$S, \text{ м}^2/\text{м}^2$	$V, \text{ см}^3/\text{см}^2$
I	0	1400	$1.2 \cdot 10^{-3}$
II	30	2800	$2.1 \cdot 10^{-3}$
III	60	1800	$1.2 \cdot 10^{-3}$
осыпь	0	1200	$6.1 \cdot 10^{-4}$

Из данных таблицы видно, что при травлении окисленной пластины кислотой сначала наблюдается увеличение удельной площади поверхности и объёма пор, а затем снижение упомянутых характеристик.

Для защиты одной из сторон пластины от окисления применяли гетинаксовую накладку, закрепленную с помощью зажимов. Данная конструкция позволила проводить электрохимическую реакцию в течение 6 часов без образования фазы анодного оксида алюминия в защищенных областях.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения алюминиевых пластин – предшественников новых композитных материалов для АТТ. Пластины характеризуются различными текстурными характеристиками сторон, одна из которых обладает высокой удельной поверхностью до $4400 \text{ м}^2/\text{м}^2$, а другая является гладкой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31710 мол_а

Список литературы:

1. Martín, J., Manzano, C.V., Martín-González, M. In-depth study of self-ordered porous alumina in the 140-400 nm pore diameter range // Microporous and Mesoporous Materials.- 2012.-V. 151.- P. 311-316.
2. Симонова, И.А, Аристов, Ю.И., Сорбционные свойства нитрата кальция диспергированного в силикагеле: влияние размера пор // ЖФХ. - 2005. - Т. 79. - С. 1472-1481.
3. Mombello, D., Pira, N.L., Belforte, L., Perlo, P., Innocenti, G., Bossi, S., Maffei M.E., Porous anodic alumina for the adsorption of volatile organic compounds // Sensors and Actuators B.- 2009.-V. 137.- P. 76-82.
4. Petukhov, D.I., Napolskii, K.S., Eliseev, A.A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels // Nanotechnology.- 2012.- V. 23. - doi:10.1088/0957-4484/23/33/ 335601

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАФА НА НАНОСЕНСОРАХ

М.Г. Григорьев, аспирант гр. А3-35,

Н.В. Турушев, аспирант гр. А3-35,

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина 30,

тел. +7(913)-824-83-97

E-mail: Mishatpu@sibmail.com

Сердечно-сосудистые заболевания, также как и онкологические заболевания уверенно держат лидерство среди самых опасных и распространенных болезней XXI века.

В экономически развитых странах болезни сердца являются одними из самых распространенных заболеваний, среди всех причин смертности населения их доля

составляет более 20% в Европе и более 50% в РФ (ЕОК, 2008; ВОЗ, 2009). Беспокойство вызывает так же то, что возраст больных неуклонно снижается, соответственно количество случаев сердечных заболеваний постоянно увеличивается. В настоящее время весьма часто бывают случаи, когда в больницы и кардиологические центры обращаются люди с инфарктом миокарда возрастом 23-25 лет. Особенно часто заболевания сердца диагностируются у мужчин трудоспособного возраста [1-3].

Сердечно-сосудистое заболевание сердца – является ярким примером патологий, течение и исход которых непосредственно зависит от времени обращения к врачу, своевременно поставленного диагноза и начала правильного лечения. Исходя из выше сказанного, симптомы и проявления подобных заболеваний и способы оказания доврачебной помощи при сердечном приступе, необходимо знать каждому человеку, даже тем, кто весьма далек от медицины.

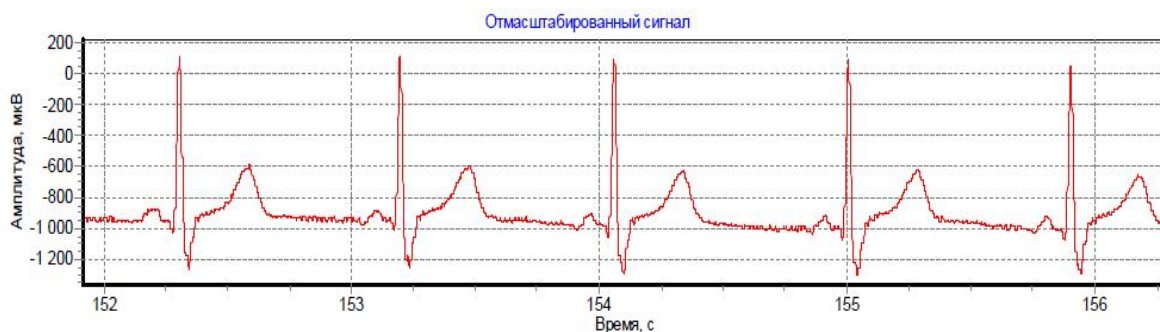
Самым доступным и распространенным методом диагностики сердечно-сосудистой системы является электрокардиография, основанная на принципе измерения биопотенциалов с поверхности тела человека при помощи электрокардиографических электродов, которые широко используется во врачебной практике [1-3]. В клинической практике электрокардиография получила широкое распространение за счет хорошей восприимчивости и высокой информативности получаемых результатов в сочетании с минимальным воздействием на организм человека. Электрокардиография в России получила особенно большое распространение, в настоящее время практически невозможно найти лечебное учреждение, будь то больница или поликлиника, не имеющее у себя на вооружении электрокардиографа.

Исходя из выше сказанного, в лаборатории медицинского приборостроения института неразрушающего контроля ТПУ в течение нескольких лет ведутся работы по повышению разрешения не только отдельных элементов ЭКГ аппаратуры, но и всего комплекса в целом. Применение наноразмерных частиц серебра в конструкции электрокардиографического электрода позволило достичь многократного повышения его метрологических характеристик. В совокупности с разработкой малошумящих регистрирующих приборов удалось достичь повышения разрешения сигнала до сотен нановольт (при общепринятых десятках и сотнях микровольт). В структуре электрокардиографа отсутствуют фильтры (ФВЧ и заграждающий сетевой фильтр 50 Гц).

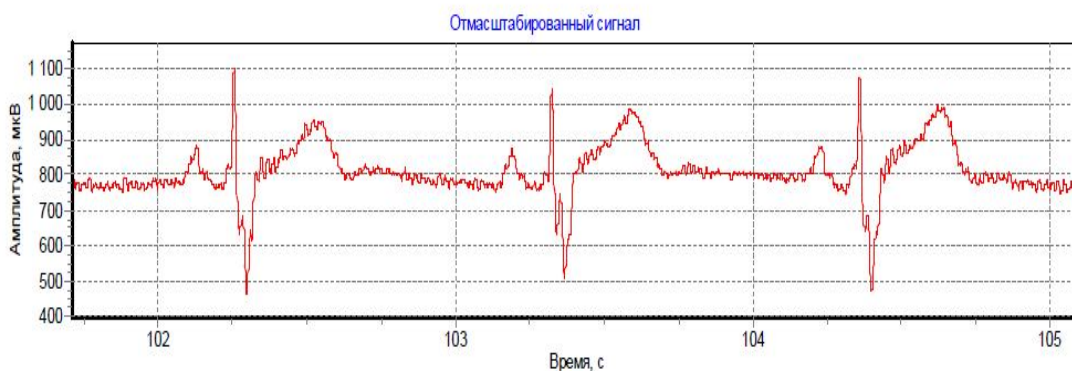
В научно-исследовательском институте кардиологии города Томска были проведены исследования электрокардиографа на наносенсорах. Пациенты, имеющие заболевания в сердечно-сосудистой системе, были исследованы с помощью электрокардиографа на наносенсорах в трех грудных отведениях по Небу и в трех отведениях от конечностей (I, II, III). Сразу после снятия результатов, регистрировалась электрокардиограмма на стандартном электрокардиографе по тем же отведениям. Исследования проводились на основе Томского Научно-исследовательского института кардиологии. В качестве стандартного электрокардиографа был использован CardioFax GEM (NIHON KONDEN). Медицинские исследования были проведены с обеспечением максимального комфорта для пациента: отсутствие отвлекающих и раздражающих факторов (шум, разговоры, посторонние лица), спокойная обстановка, нормальное освещение и температура в специальном медицинском кабинете. Электрокардиограмма снималась с трех отведений от грудной клетки и конечностей, с каждого отведения

длительность записи равна трем минутам. В общем, исследования были проведены на восемнадцати пациентах с различными аномалиями сердечно-сосудистой системы.

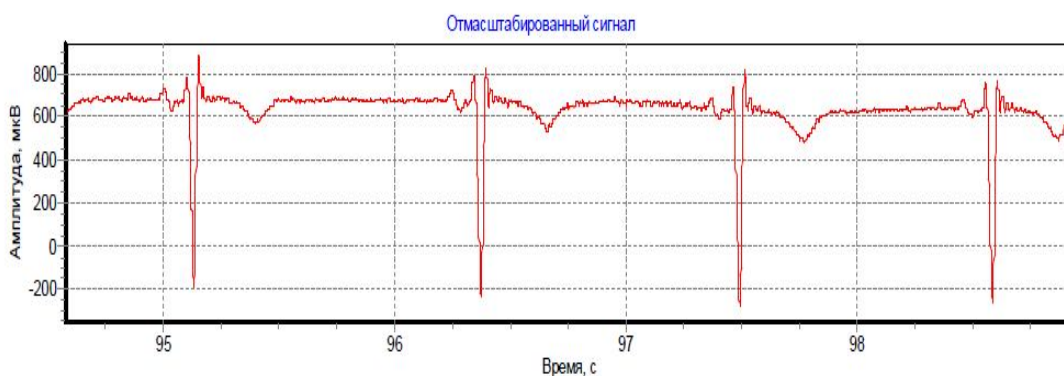
На рис. 1 представлены данные пациента Р6, снятые с помощью электрокардиографа на наносенсорах.



а) Электрокардиограмма пациента Р6 (Отведение I)



б) Электрокардиограмма пациента Р6 (Отведение II)



в) Электрокардиограмма пациента Р6 (Отведение III)

Рис. 1. Электрокардиограммы пациента Р6, зарегистрированные с помощью электрокардиографа на наносенсорах

На рис. 2 представлены данные пациента Р6, снятые в тот же день с помощью стандартного электрокардиографа CardioFax GEM (NIHON KONDEN).

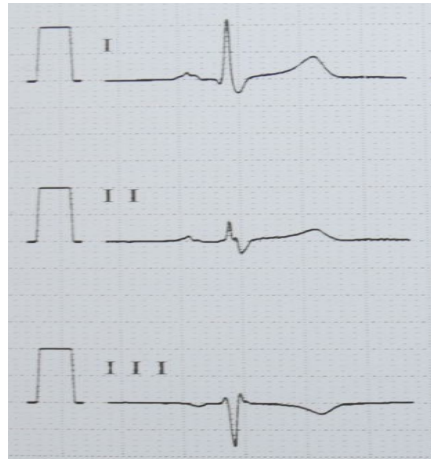
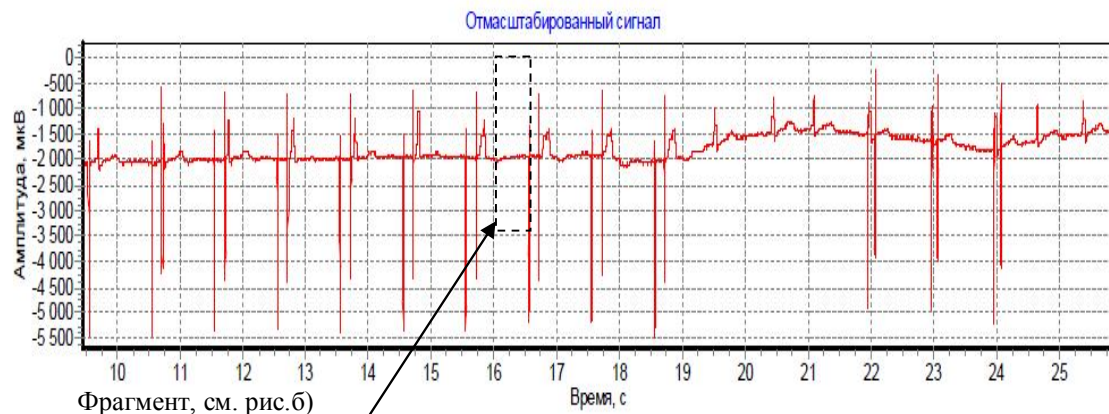
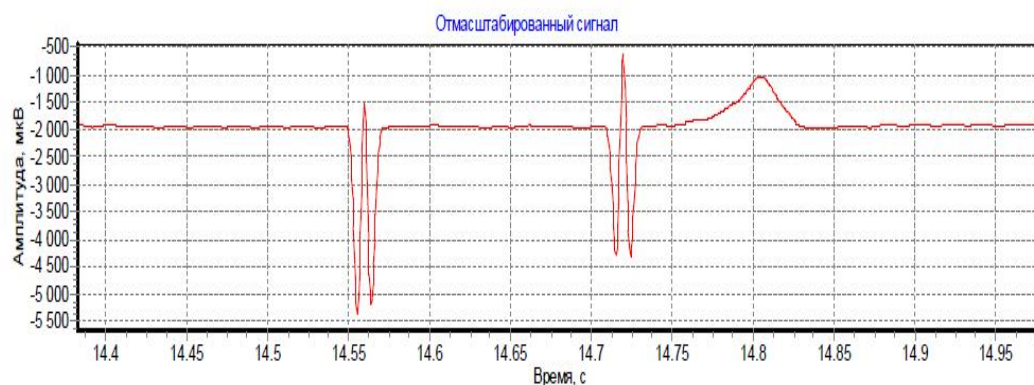


Рис. 2. Электрокардиограммы с трех отведений от конечностей пациента Р6, зарегистрированные на стандартном электрокардиографе с разрешением по времени 25мм/с и по амплитуде 10мм/мВ

На рис. 3 представлены данные пациента с кардиостимулятором Р18.



а) электрокардиограмма пациента с кардиостимулятором



б) фрагмент электрокардиограммы пациента с кардиостимулятором

Рис. 3. Электрокардиограммы, зарегистрированные с помощью электрокардиографа на наносенсорах снятые с пациента с кардиостимулятором Р18

На рис. 4 представлены данные пациента P18 с кардиостимулятором, снятые в тот же день с помощью стандартного электрокардиографа CardioFax GEM (NIHON KONDEN).

По результатам проведенных медицинских исследований установлено:

- электрокардиограф на наносенсорах позволяет регистрировать сигнал с уровнем, составляющим единицы мкВ;
- нет необходимости фильтровать сигнал с электрокардиографа на наносенсорах;
- запись электрокардиограммы у пациентов с кардиостимулятором не содержит артефакты, вызванные его работой.

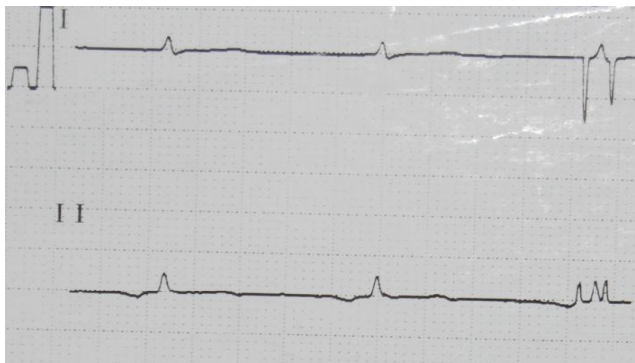


Рис. 4. Электрокардиограммы пациента с кардиостимулятором P18, зарегистрированные на стандартном электрокардиографе с разрешением по времени 25мм/с и по амплитуде 10мм/мВ

Список литературы:

1. Всемирная организация здравоохранения [Электронный ресурс] // Сердечно-сосудистые заболевания. – URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/ru/> (Дата обращения 06.03.2013).\
2. Авдеева Д.К., Рыбалка С.А., Южаков М.М. Разработка метода измерения широкополосных сигналов нановольтового и микровольтового уровня для электрофизиологических исследований // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – №11. – С. 37-38
3. Тарасенко Ф.П. Прикладной системный анализ: учебное пособие. М.: КноРус, 2010. 224 с.

МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ ПОРОШКОВ ЦЕОЛИТА

*Е.В. Дробков, магистрант гр. 4БМ22,
М.А. Белобородов, магистрант гр. 4БМ22*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555*

E-mail: goldlancer@mail.ru

В последнее время эффективность и экономичность процессов нефтепереработки и нефтехимии приобретает первостепенное значение. В

частотности производство бензинов является одной из главных задач в нефтеперерабатывающей промышленности, так как бензин является одним из основных видов горючего топлива для двигателей внутреннего сгорания, что определяет себестоимость продукции практически всех отраслей производства. Для получения ценных химических продуктов нефтехимии наиболее перспективными являются процессы на основе цеолитсодержащих катализаторов [1, 2]. 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. В этой связи актуальными представляются модельные оптимизационные исследования, которые позволяют не только оперативно оценить разнообразные морфологические характеристики моделей порошков, но и найти оптимальные содержания их различных фракций (классов) и соотношения размеров [3 - 5].

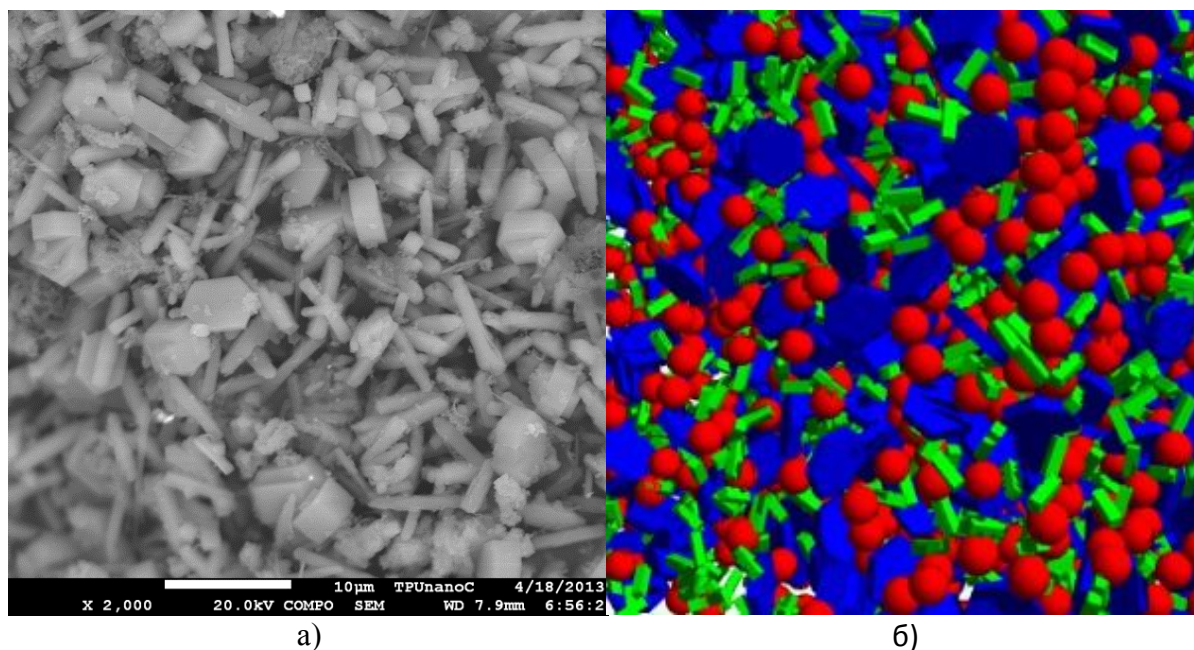


Рис. 1 – Сопоставление модели цеолита с реальным порошком:

а) SEM изображение порошка цеолита; б) модель упаковки различных классов сферополиэдров (обозначены разными цветами), имитирующих структуру порошка цеолита

В работе предпринята попытка создания таких моделей, для построения которых использовались данные о гранулометрическом составе реальных порошков цеолита, который определяли методом лазерной дифракции, и форме частиц его

различных классов, которую оценивали по результатам электронной микроскопии. Результаты гранулометрического анализа переводили во входные данные для моделирования через величину эквивалентного диаметра неравноосных частиц (диаметр сферической частицы эквивалентного объёма). Моделирование цеолита проводили с применением доступного для коллективного использования виртуального вычислительного комплекса "nanoModel 3.0", который размещён на сервере кафедры НМНТ.

Разнообразные формы частиц цеолитов описывались соответствующими классами сферополиэдров с эквивалентным реальному соотношению сторон и содержанием. 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.

В докладе рассмотрены результаты моделирования и сопоставления свойств моделей со свойствами реальных порошковых цеолитов (рис.1). По результатам сопоставления оценивали правомерность сделанных допущений и возможность их расчётной корректировки. Предложены практические рекомендации для построения и изучения моделей. Сделаны выводы об эффективности использованного метода для оптимизационных исследований режимов синтеза порошковых цеолитов.

Научный руководитель *Э.С. Двилис, к.ф.-м.н., с.н.с. НОИЦ НМНТ ТПУ*

Список литературы:

1. Пат. 1527154, РФ, МПК С 01 В 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; Оpubл. 07.12.1989.

2. Пат. 2313488, РФ, МПК С 01 В 39/48. Синтетический цеолит и способ его получения // Ерофеев В.И., Коваль Л.М. – Заявлено. 24.04.2006; Оpubл. 27.12.2007.

3. Александров И.В., Еникеев Н.А. Компьютерное моделирование как инструмент исследования процессов получения структуры и свойств наноматериалов. Структура и свойства нанокристаллических материалов: Сб. научных трудов 8-го Междунар. семинара «Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург: Изд-во УрО РАН.1999, с. 19-25.26.

4. Burdovitsin V. A. , Dvilis E. S. , at all. Electron Beam Sintering of Zirconia Ceramics // Advanced Materials Research. - 2014 - Vol. 872. - p. 150-156

5. Двилис Э. С. , Хасанов О. Л. , Соколов В. М. Оптимизация содержания нанодисперсной компоненты в пресс-порошках оксида алюминия для технологии сухого прессования с последующим спеканием // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011): Труды III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки, Новосибирск, 14-16 Сентября 2011. - Новосибирск: Нонпарель, 2011 - С. 104

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И РЕСТАВРАЦИИ СТАЛИ

Г.В. Лямина, к.х.н., доц.,

О.В. Дубинина, аспирант

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

тел.(3822)-444-555

E-mail: lyamina@tpu.ru

Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,36,

Тел.(3822)-421-345

E-mail: oksanak@micran.ru

Проблема очистки, реставрации и сохранения изделий из металла, особенно имеющих историческую ценность, в настоящее время весьма актуальна [1–3].

В реставрационной практике широко распространены методы обработки металлических поверхностей водными растворами кислот и щелочей. Эти методы не всегда обеспечивают необходимое качество обработки, поскольку диффузионные процессы в растворе не обеспечивают глубокой промывки, а термодинамические условия не приводят к фазовым превращениям окисленных форм металла. Использование комплексообразователей при обработке поверхности удаляет практически все нерастворимые в воде окисленные формы металла, однако, из-за межкристаллических дефектов в металле это может привести к его хрупкости. Применение электрохимических методов очистки может привести к тому, что поверхность покрывается тонким слоем свежевосстановленного металла.

Таким образом, актуальной задачей является поиск принципиально новых подходов, позволяющих решать проблемы, связанные с очисткой и реставрацией металлических объектов. Одним из таких подходов является применение, в качестве очищающей среды, полимерных гелей. Такие материалы должны прочно связывать загрязнения и окисленные формы металлов, предотвращая пассивацию поверхности; легко удаляться с поверхности после контакта с металлом; компоненты очищающего состава не должны вызывать окисление поверхности.

В нашей работе мы предлагаем использовать в качестве очищающих систем полимерные гель-электролиты на основе метакриловых полимеров, органических растворителей и ионогенных компонентов. В процессах очистки и реставрации металлических объектов их можно применять в виде раствора или пленки. В случае использования раствора полимера удаление окисленных форм металла проводят, нанося его методом полива на обрабатываемую поверхность, а после испарения растворителя образовавшуюся пленку удаляют. Использование полимера в виде раствора позволяет удалять продукты коррозии, находящиеся в углублениях и трещинах. В случае использования прессованной пленки, гель удерживается на поверхности металла за счет адгезии. Пленку полимера можно удалить с окисленной поверхности в любой момент времени, что позволяет контролировать процесс очистки. Ранее мы уже продемонстрировали применение полимерных гелей для очистки и реставрации объектов на основе меди и ее сплавов [4, 6].

Полимерные гели, применяемые в работе, представляют собой трехмерную физическую сетку, образованную смесью гомополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и полиэтиленгликолем [5]. Присутствие ионогенных солей в составе полимера увеличивает проводимость полимерных систем, что повышает скорость диффузии окисленных форм металла с поверхности в объем геля.

Важно отметить, что протекание реакций на границе раздела металл (сплав) – полимерный гель, напрямую зависит как от природы металла, входящего в состав исследуемого объекта, и фазового состава поверхности, так и от природы полимерного геля.

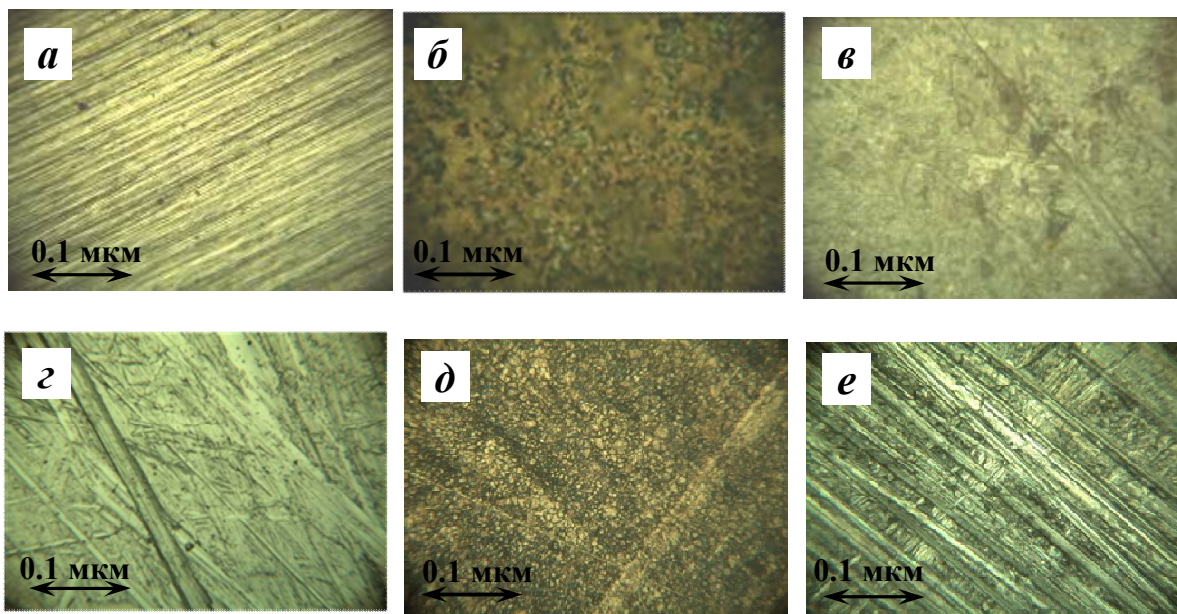


Рис. 1. Оптические изображения поверхности стали 0.8 КП и 12Х18Н10Т после шлифовки (а, з), коррозии (б, д), контакта с полимерным гелем ММА-МАК-ПЭГ (е), содержащим CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$, после электролиза в течении 6 минут (е).

Так под влиянием различных факторов на поверхности металлических объектов образуется коррозионный слой, представляющий собой смесь солей и оксидов металлов.

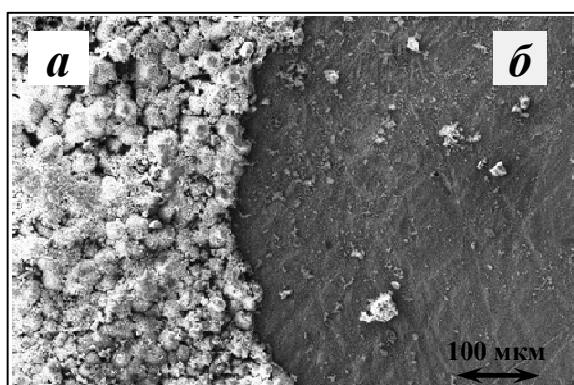


Рис. 2. РЭМ изображение окисленной поверхности стали 0.8 КП (а) и после контакта с полимером (б)

Чем менее прочно эти соединения связаны с поверхностью, тем быстрее идет очистка. Поверхность стали, в зависимости от степени легирования, покрыта гидратированными оксидами или твердыми растворами железа и легирующих компонентов. Данные соединения прочно связаны с поверхностью, что значительно затрудняет процесс очистки или реставрации таких металлов. Так для низкоуглеродистых сталей 65 Г и 0.8 КП основной фазой окисленных форм является $\text{FeO}(\text{OH})$, толщина

коррозионного слоя составляет 40 – 50 мкм. (табл. 2). У этих соединений низкая адгезия к металлу, и поэтому сорбция окисленных форм с поверхности проходит быстрее даже при комнатной температуре. Поверхность низколегированных сталей легко очищается при обычном контакте полимерной пленки с металлом. На рис. 1, а, б, в представлены оптические изображения поверхности стали 0.8 КП после грубой шлифовки, искусственной коррозии и контакта с полимерным гелем. Видно, что полимерный гель удаляет окисленные формы стали, при этом происходит уменьшение толщины основного металла менее чем на 1 микрон (рис. 2).

В свою очередь, поверхность высоколегированной стали 12Х18Н10Т покрыта окисленными формами железа, соединения которых прочно связаны с поверхностью, что замедляет процесс их сорбции в объеме полимерным гелем (табл. 2) [7]. Для того чтобы очистить высоколегированную сталь, в этом случае, необходимо применить электролиз (рис. 1, з, д, е).

Рисунок 3 демонстрирует возможность применения полимерных гелей для реставрации поверхности штык-ножа середины 20-го века (рис. 3, а).

В данном случае реставрируемый объект имеет два вида коррозии: равномерную и язвенную (рис. 3, а).

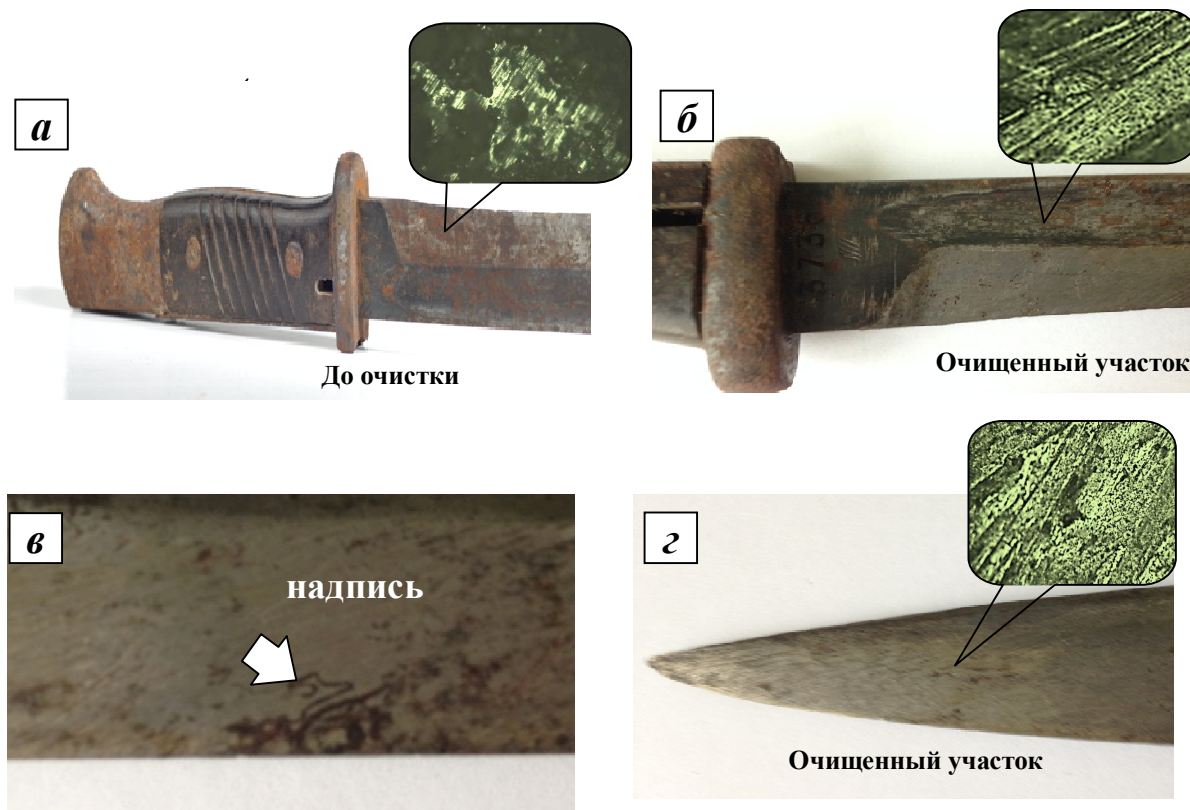


Рис. 3. Фотографии стального штык-ножа до (а) и после (б, в, г) реставрации.

б – контакт с полимерным гелем, содержащим $\text{CF}_3\text{COONH}_4$; г – контакт с полимерным гелем, содержащим CF_3COOH

Для удаления продуктов коррозии с участков, где наблюдается, равномерная коррозия был применен гель с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (рис. 3, б). Для очистки участков с

язвенной коррозией был применен гель с CF_3COOH (рис. 3, з) [8]. Гель с CF_3COOH является более сильным электролитом, чем с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$, что позволяет эффективнее проводить процесс очистки. После первого цикла очистки на поверхности стали была видна надпись (клеймо). Поэтому, для ее сохранения, второй цикл очистки проводили с помощью полимерных пленок, полученных методом термопрессования (рис. 3, в) [9, 10].

Список литературы:

1. Никитин М.К. и другие, Химия в реставрации. – Ленинград: Химия, 1990. – 250 с.
2. R. Giorgi, M. Baglioni, D. Berti, P. Baglioni, New methodologies for the conservation of cultural heritage: micellar solutions, microemulsions and hydroxide nanoparticles // *Accounts of Chem. Research.* – 2010. – № 43. – С. 695-704.
3. E. Carretti, M. Bonini, L. Dei, B.H. Berrie, L.V. Angelova, P. Baglioni, R.G. Weiss, New frontiers in materials science for art conservation: responsive gels and beyond // *Accounts of Chem. Research.* – 2010. – № 43. – С. 751-704.
4. Репинская И.В., Шватсберг М., Избранные методы синтеза органических соединений. – Москва, 2000. – 300 с.
5. Изаак Т. И., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Структура и свойства гелев-электролитов на основе метакрилового сополимера // *Высокомолекулярные соединения, Сер. А.* – 2005. – Т. 47. – № 11. – С. 1117-1122.
6. Лямина Г. В., Камчатная О. В., Акимова О. Л. И Полимерный гелев-электролит, как среда для очистки, восстановления и травления поверхностей металлов. // *Бутлеровские сообщения.* – 2011. – Т.24. – №2. – С.51 – 57.
7. Кислицина С.Б., Верещак М.Ф., Манакова Л.А., Озерной А.Н., Сатпаев Д.А., Тулеушев Ю.Ж. Блистеринг и $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения при отжиге стали 12Х18Н10Т, облученной низкоэнергетическими альфа-частицами // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2013. – № 84. – С.17-22.
8. О.В. Камчатная, Г.В. Лямина, А.Ф. Тайыбов, Г.М. Мокроусов. Применение ионопроводящих полимерных гелей для очистки поверхности стали от продуктов коррозии. // *Известия вузов. Физика.* – 2011. – Т.54. – №9/2. – С. – 64 – 68.
9. Т. И. Изаак, Г. В. Лямина, Г. М. Мокроусов, Е. Б. Фирхова Способ очистки поверхности металлических материалов // Патент на изобретение RUS 2495156 10.10.2013
10. Вайтулевич Е.А., Изаак Т.И., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Вещество для очистки поверхности металлических материалов // Патент на изобретение RUS 2415971 08.09.2008

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СТАЛИ 12X18H10T В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

М. В. Жидков¹⁾, аспирант; Е. В. Голосов^{1),2)}, к. ф.-м. н.; Ю. Р. Колобов^{1),2)}, д. ф.-м. н., проф.; А. Е. Лигачев³⁾, д. ф.-м. н., проф.

¹⁾Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», 308015, Белгород, ул. Победы, 85.

²⁾Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

³⁾Институт общей физики им. А. Н. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Введение

В работе представлены экспериментальные результаты исследования топографии и структурного состояния поверхности стали 12X18H10T в субмикрокристаллическом (СМК) состоянии, после облучения импульсным пучком ионов H^+ и C^+ на ускорителе ТЕМП лаборатории электроразрядных и пучково-плазменных технологий Томского политехнического университета.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исследуемого материала была выбрана нержавеющая аустенитная сталь 12X18H10T, предварительно подвергнутая воздействию пластической деформацией, сочетающей продольную и поперечно-винтовую прокатку [КиН]. Облучались образцы размером 10x6 мм, вырезанные из прутка диаметром 8 мм, поверхность которых предварительно подвергалась механической шлифовке и полировке до «зеркального блеска» на установке LaboPol-5 (Struers) с использованием абразивной бумаги и алмазных суспензий.

Параметры импульсного ионного пучка (30% H^+ и 70% C^+) следующие: энергия 250 кэВ, длительность импульса ~100 нс на полувысоте, плотность тока в импульсе 150 - 200 А/см². Поверхностная плотность энергии одиночного импульса на мишени варьировалась в диапазоне 0.5 – 3 Дж/см² при числе импульсов равном 1.

Давление остаточных газов внутри камеры составляло 3-4·10⁻⁴ мм.рт.ст.

Топографию поверхности исследовали с помощью растровых электронных микроскопов Quanta 200 3D с тепловой эмиссией и Quanta 600 FEG с полевой эмиссией. Также исследовали структурно-фазовое состояние и кристаллографическую текстуру стали в субмикрокристаллическом состоянии (СМК) до и после облучения импульсным ионным пучком с использованием методики автоматического анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ-анализ).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Экспериментальные исследования показали, что после обработки ионным пучком с минимальной плотностью энергии (0.5 Дж/см²) не происходит существенного изменения морфологии поверхности стали.

На поверхности наблюдаются элементы рельефа преимущественно концентрической формы, вероятно, являющиеся следами от воздействия ионного пучка (рис. 1а).

С увеличением плотности энергии ионов на поверхности стали образуются кратеры (рис. 1 б,в и рис. 2), как с четкой кольцевой структурой, так и зародыши кратеров с менее выраженными периферийными кольцами.

Для энергий 1 и 3 Дж/см² средний диаметр кратеров различается незначительно и составляет 20 и 25 мкм, соответственно. При этом их количество (доля площади, занятая поверхностью кратеров) значительно возрастает с увеличением плотности энергии воздействия и составляет значения порядка $2,7 \cdot 10^4$ и $4 \cdot 10^4$ см⁻², соответственно. Пространственное распределение кратеров достаточно однородно в пределах всей поверхности образца.

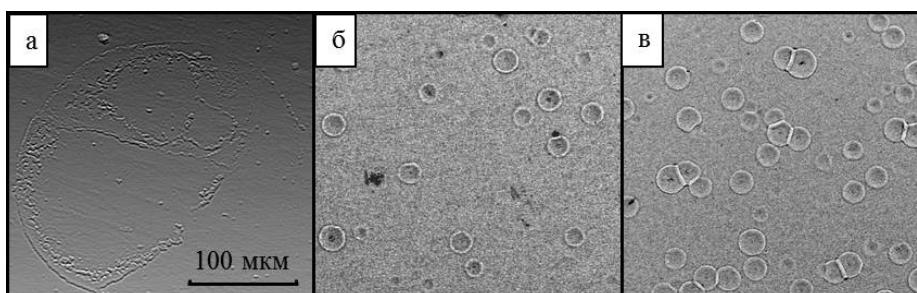


Рис. 1. Топография поверхности стали 12X18H10T после импульсного ионного облучения: а) 0,5 Дж/см², б) 1 Дж/см², в) 3 Дж/см².

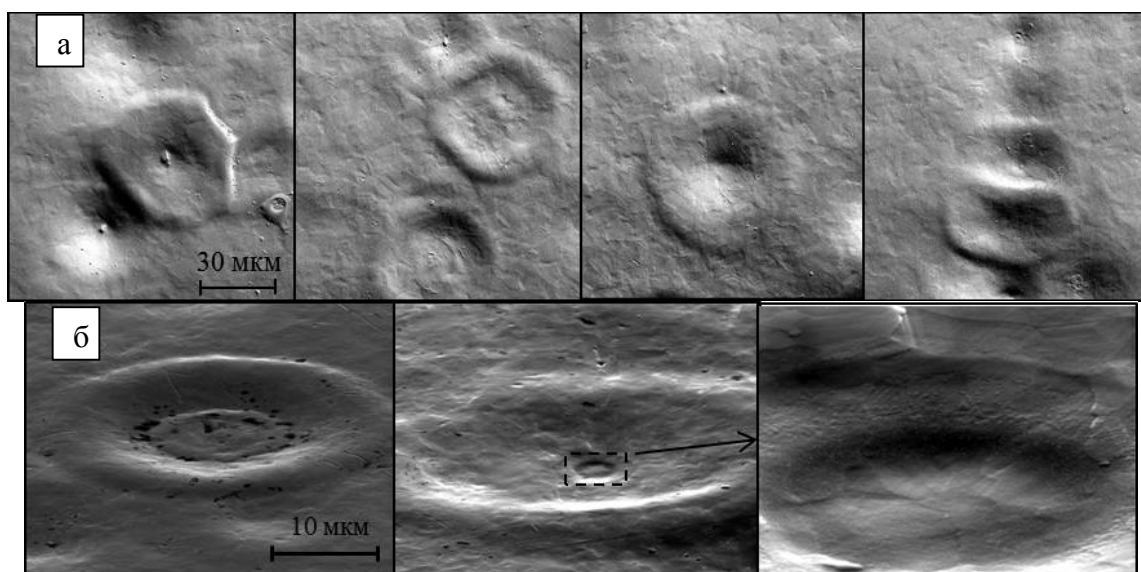


Рис. 2. Изображения кратеров на поверхности стали 12X18H10T после импульсного ионного облучения: без наклона образца (а), под наклоном в 70° (б).

Известно, что кратеры являются характерным элементом рельефа поверхности материалов, подвергнутых воздействию мощных ионных пучков (МИП). Согласно [1], наиболее вероятной причиной их образования является наличие неоднородностей плотности пучка в импульсе, в том числе в результате его

расслоения. Вследствие этого может происходить локальное плавление, вскипание и испарение приповерхностного слоя материала.

Электронно-микроскопические исследования и анализ данных, полученных с использованием ДОРЭ, позволили выявить существенные изменения структурного состояния. Из рисунка 3а видно, что для СМК состояния стали 12Х18Н10Т в исследуемой центральной области прутка характерна неоднородная вытянутая вдоль оси прутка (волокнистая) структура, с коэффициентом неравноосности более 5. По границам крупных вытянутых в направлении оси прутка фрагментов структуры наблюдаются отдельные скопления равноосных зерен размером от 100 до 500 нм. При доле большеугловых границ зерен 57% средний размер зерен составляет примерно 430 нм (рис. 4).

Из рисунка 3б, на котором приведены данные, полученные с использованием ДОРЭ-анализа видно, что воздействие ионным пучком с плотностью энергии 1 Дж/см² приводит к формированию в приповерхностном слое равноосной ультрамелкозернистой (субмикроструктурной) структуры. Средний размер зерен составляет примерно 450 нм (рис. 5а). При этом происходит значительное увеличение доли большеугловых границ зерен, которая составляет 87% (рис. 5б). Коэффициент неравноосности зерен составил 1.4.

Заключение

Показано, что в результате воздействия импульсным пучком ионов углерода и водорода на поверхность коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т в ультрамелкозернистом (субмикроструктурном) состоянии происходит модификация приповерхностных слоев с формированием равноосной ультрамелкозернистой структуры с высокой долей большеугловых границ зерен. При этом на поверхности стали формируются неоднородности в виде кратеров, появление которых наблюдается при плотностях энергий пучка выше 0.5 – 1 Дж/см².

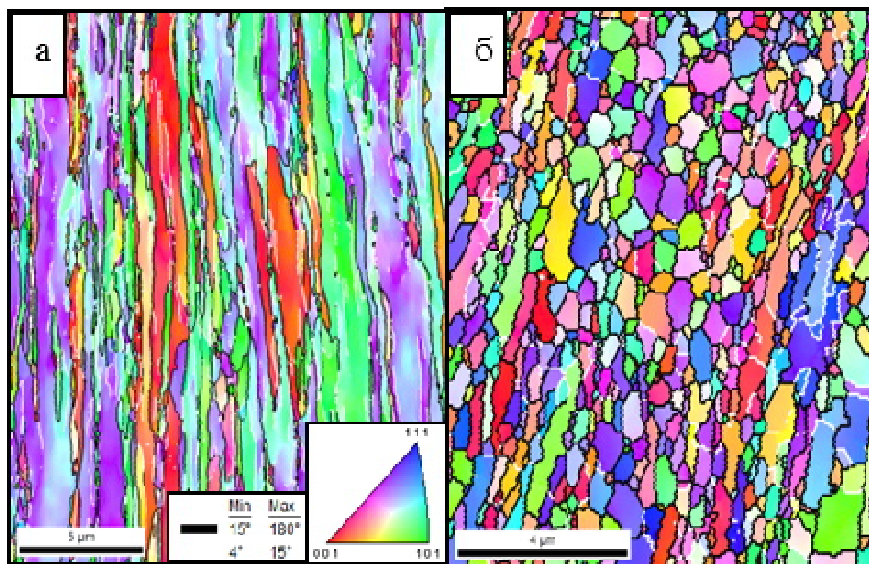


Рис. 3. Изображение карты распределения кристаллографических ориентировок в цветовой гамме кристаллографического треугольника ГЦК аустенита и феррита с наложенной картой разориентировок поверхностной области стали 12Х18Н10Т

после пластической деформации (центральная область) (а) и последующего ионного облучения (1 Дж/см^2) (б).

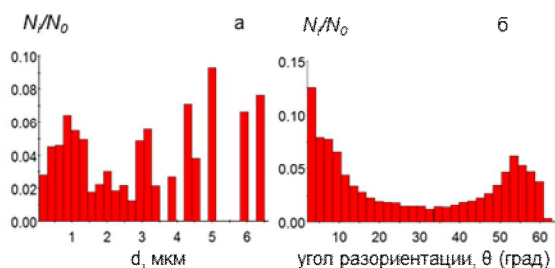


Рис. 4. Гистограммы распределения зерен по размерам (а) и границ по углу разориентации (б) поверхностной области стали 12X18H10T после комбинированной пластической деформации.

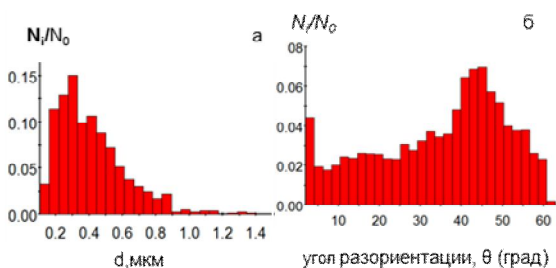


Рис. 5. Гистограммы распределения зерен по размерам (а) и границ по углу разориентации (б) поверхностной области стали 12X18H10T после ионного облучения (1 Дж/см^2).

Авторы благодарят к.т.н. Потемкина Г. В. и профессора Ремнева Г. Е. за помощь при проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-08-00632 А).

Список литературы:

1. Голосов Е. В., Жидков М. В., Колобов Ю. Р. Формирование наноструктурированного состояния в стали 12X18H10T методом теплой поперечно – винтовой прокатки // Композиты и Наноструктуры. - 2013. - № 3. С. 25-34.
2. Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Ночовная Н.А., и др.// Поверхность. Физика, химия, механика.– 1994. – №7. – С.117-128.

НЕПРЕРЫВНЫЙ И ИМПУЛЬСНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЛУЧ КАК СПОСОБ КОНСТРУИРОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ CrVFeC

А.И. Зиганшин, аспирант, Б.В. Дампилов, к.т.н.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск,
пр.Академический 2/4

E-mail: ZiganshinArtem@gmail.com

Покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна, получаемые электронно-лучевой наплавкой, обладают высокой абразивной износостойкостью [1] и являются перспективными для защиты рабочей поверхности деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного износа. В электронно-лучевой технологии, подробно описанной в работе [2], для формирования покрытий используется непрерывный остросфокусированный электронный луч. При электронно-лучевой наплавке высоколегированных наплавочных материалов, к числу которых относится эвтектический хромованадиевый чугун, формируются покрытия, характеризующиеся неравновесным структурным состоянием. Малое

время существования ванны расплава в процессе наплавки, значительный перегрев расплава в зоне воздействия непрерывного электронного луча, значительное количество легирующих элементов в наплавочном материале способствуют формированию пересыщенного метастабильного аустенита в матрице покрытий [3]. Карбидная подсистема в таких покрытиях представлена преимущественно комплексными карбидами хрома $\text{Cr}_7(\text{V,Fe})\text{C}_3$ и ванадия V_2C . В зависимости от толщины подложки и ее температуры [4], в процессе наплавки хромованадиевых чугунов также возможно образование покрытий как с аустенитной, так и с аустенитно-мартенситной матрицей. Последующая термическая обработка образцов с покрытиями в диапазоне температур 900 – 1100°C с выдержкой 30 минут приводит к выделению из пересыщенного аустенита значительного количества мелкодисперсных вторичных карбидов (рис.1), преимущественно $\text{Cr}_7(\text{V,Fe})\text{C}_3$, и аустенитно-мартенситному превращению в матрице покрытий.

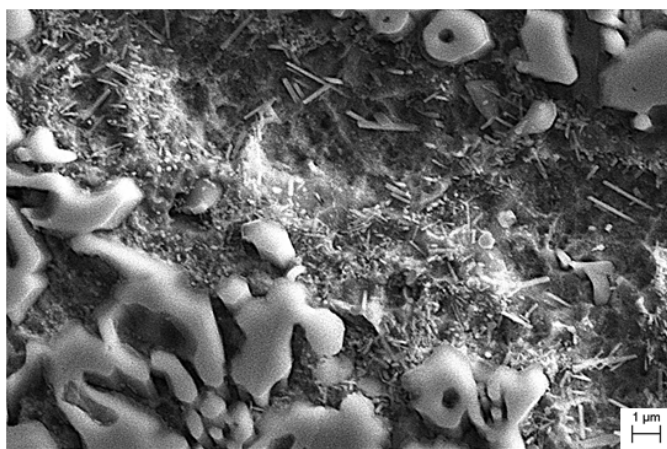


Рис.1. Микроструктура эвтектического хромованадиевого чугуна после старения при 1100°C в течение 30 минут (РЭМ, травление «царской водкой»).

Вторичные карбиды и образование мартенситной матрицы обуславливают повышение абразивной износостойкости покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна.

Одной из перспективных технологий последующего модифицирования поверхности наплавленных покрытий из высокоуглеродистых легированных сплавов может стать многоточечная импульсная электронно-лучевая обработка. В результате такой обработки можно формировать локальные модифицированные зоны на глубину несколько сотен микрон, разграниченные прослойками исходного материала (рис.2а).

В настоящей работе представлены результаты исследования структурообразования модифицированных зон, полученных многоточечной импульсной электронно-лучевой обработкой поверхности покрытий из хромованадиевого чугуна.

Материалы и методы эксперимента

Покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна с расчетным химическим составом 2.5C, 17Cr, 5V, 1Si, 1Ni, 1Mn, Fe_{ост.}(% мас.) были нанесены методом электронно-лучевой наплавки (ЭЛН) в вакууме на подложки из

малоуглеродистой стали размером 350×35×5. Толщина наплавленных покрытий составила 3 мм. После шлифовки (до 2 мм) поверхность покрытий была локально обработана с определенной периодичностью (рис.2) импульсным, сфокусированным в точку (Ø1 мм) электронным лучом. После такой обработки по всей площади поверхности покрытия сформировались модифицированные зоны с дискретным точечным распределением в квадратной упаковке. Диаметр каждой зоны составил около 1000 мкм с глубиной в покрытие 600 мкм. В зависимости от мощности и фокусировки электронного луча, зоны в поперечном сечении могут приобретать форму полусферы или конуса. Каждая модифицированная зона образована в результате одного импульса электронного пучка с длительностью 15 миллисекунд и плотностью мощности 56 кВт/см². Термическую обработку образцов «старением» проводили в вакуумной печи в диапазоне температур 900 - 1100°C с выдержкой 30 минут. Рентгенофазовый анализ модифицированных зон проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000. Микрорентгеноспектральный анализ выполняли на приборе Leo Evo 50. Твердость модифицированных зон измеряли с помощью измерительного комплекса Nanotest.

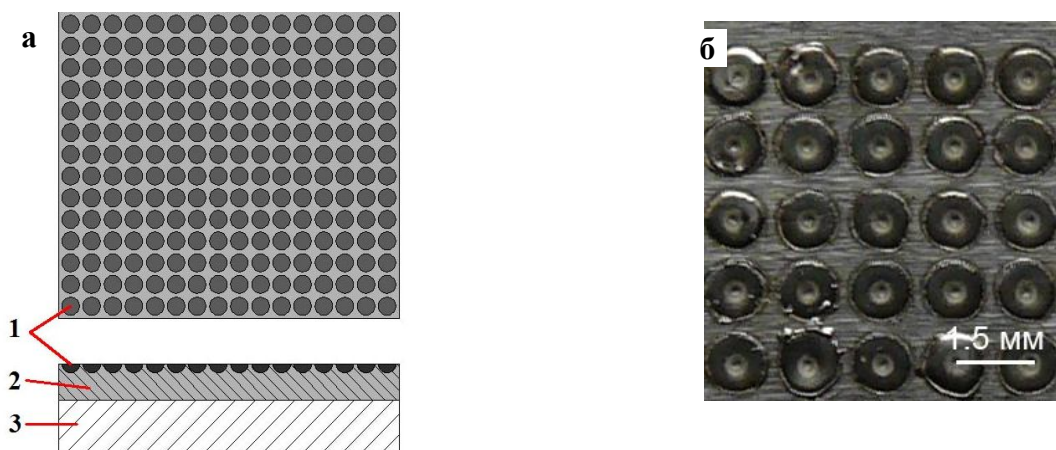


Рис.2 Схематический рисунок (а) и фрагмент поверхности покрытия с модифицированными зонами, полученными импульсной электронно-лучевой обработкой (б): 1 – модифицированная зона; 2 – наплавленное покрытие; 3 – стальная подложка.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2б представлена микрофотография поверхности покрытия из хромованадиевого чугуна после импульсной обработки с образовавшимися модифицированными зонами. Между модифицированными зонами на границах раздела остались прослойки покрытия, не подвергавшиеся воздействию импульсного электронного луча и необходимые для релаксации напряжений.

Металлографически установлены значительные изменения микроструктур, произошедшие в покрытии после импульсной электронно-лучевой обработки (рис.3). В отличие от исходного состояния (после наплавки) (рис.3а), структура модифицированных зон характеризуется высокой степенью однородности благодаря равномерному распределению мелких (до 3 мкм) включений округлой формы (рис.3б), которые при большем увеличении представляют собой веерообразные эвтектические колонии (рис.4).

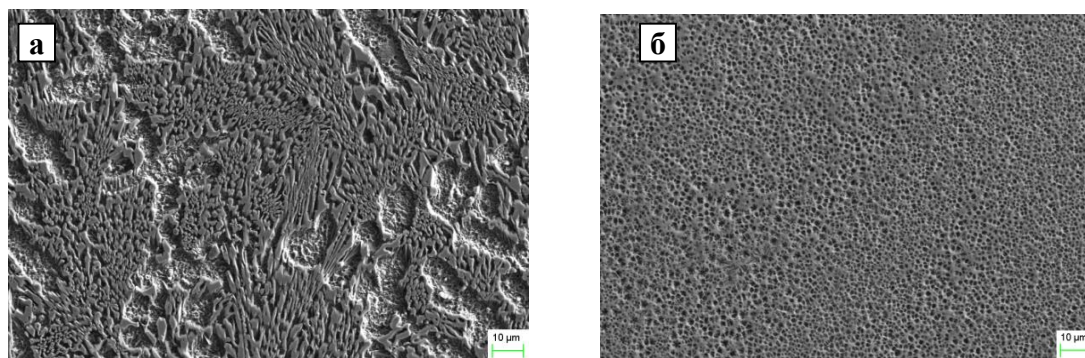


Рис.3. Микроструктура исходного покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна (а) и зоны, модифицированные импульсной электронно-лучевой обработкой (б) (РЭМ)

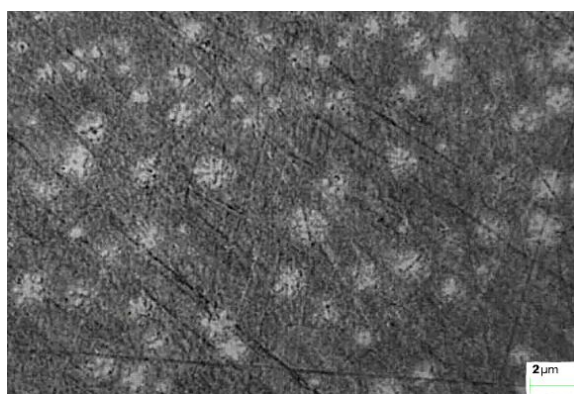


Рис.4. Микроструктура модифицированной зоны.

Согласно данным РФА (рис.5а), исходное покрытие состоит из мартенсита (30 об.%), аустенита (25%) и карбидов Cr_7C_3 , (28%), VC (12%) и V_2C (5%). После импульсной обработки материал модифицированных зон уже состоит из преимущественно аустенита (60 об.%) и карбида ванадия VC (25%), являющегося ведущей фазой в эвтектических колониях. В модифицированных зонах отмечено снижение общего содержания объемной доли карбидов с 45 до 30 об.% (рис.5а) за счет их частичного растворения в аустените. Соответственно, увеличивается и доля пересыщенного аустенита: с 25 до 60 об.%. Согласно данным МРСА, матрица модифицированной зоны, в среднем, содержит 17.68Cr, 3.64V, 0.56Si, 0.62Mn, 1.47Ni, 76.03Fe (% мас.), а матрица исходного покрытия – 11.12Cr, 1.47V, 0.66Si, 0.65Mn, 1.7Ni, 84.39Fe (% мас.). Таким образом, показано, что концентрация хрома и ванадия в аустенитной матрице повысилась в 1.6 и 2.5 раза, соответственно, по сравнению с матрицей исходного покрытия. Отсюда следует, что импульсная обработка приводит к формированию модифицированных зон с сильнонеравновесным структурно-фазовым состоянием. В результате, фиксируется матрица, состоящая из значительного количества пересыщенного метастабильного аустенита, что обуславливает пониженную твердость модифицированной зоны (1.2 ГПа) по сравнению с покрытием исходного состояния (5.7 ГПа) (рис.5, б).

С целью выделения вторичных карбидов из пересыщенной аустенитной матрицы модифицированных зон было проведено старение образцов в диапазоне температур 900-1100°C. Экспериментально установлено, что при старении во всем исследуемом

интервале температур происходит значительное увеличение объемной доли карбидов и мартенсита (рис.5, а). Так, после старения с 1100°C общее содержание карбидов увеличилось с 30% до 52% об., мартенсита - с 10% до 39% об., а содержание аустенита снизилось с 60% до 9% об., по сравнению с материалом после импульсной обработки. Исследования показали, что в процессе старения из пересыщенного аустенита происходит значительное выделение мелкодисперсных карбидов Cr_7C_3 , а аустенит при этом претерпевает $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение с образованием мартенсита. Структура при этом характеризуется наличием значительного количества вторичных мелкодисперсных (1-2 мкм) карбидов и высокой однородностью их распределения в объеме модифицированных зон. Установлено, что увеличение доли карбидов Cr_7C_3 и мартенсита, а также снижение доли остаточного аустенита сопровождается повышением твердости (рис.5, б). Так, максимальная твердость 14 ГПа соответствует модифицированным зонам с самым высоким содержанием карбидов и мартенсита (старение 1100°C). Снижение доли карбидов ванадия после старения, вероятно, связано с тем, что они стали центрами зарождения вторичных карбидов Cr_7C_3 , формирующихся на их поверхности.

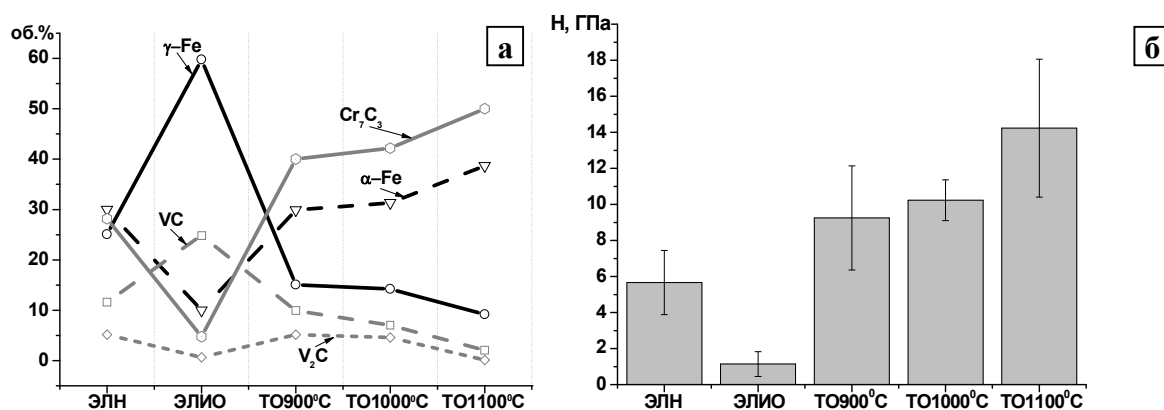


Рис.5. Объемная доля структурных составляющих покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна (а) и твердость (б) в зависимости от вида обработки: ЭЛН – после электронно-лучевой наплавки; ЭЛИО – после электронно-лучевой импульсной обработки; ТО – термическая обработка после ЭЛИО в диапазоне температур 900 - 1100°C.

Список литературы:

1. Дураков В.Г., Дампilon Б.В. Влияние термической обработки на структуру и абразивную износостойкость покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна // Перспективные материалы. №4. 2012. С82-86.
2. Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г. и др. Электронно-лучевая наплавка в вакууме: оборудование, технология, свойства покрытий // Сварочное производство. – 2000. - №2. – С.34-38.
3. Дампilon Б.В., Дураков В.Г. Особенности структурообразования покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна, полученных электронно-лучевой наплавкой // Перспективные материалы. №1. 2012. С87-91.
4. С.Ф. Гнусов, А.А. Игнатов, В.Г. Дураков Влияние термоциклирования при электронно-лучевой наплавке на структурно-фазовое состояние и износостойкость покрытий из стали Р6М5 // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. №5. С. 15-20.

ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ ПОИАНИЛИНА В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Д.С. Избастенова, магистрант КарГУ им. Е.А. Букетова,
Я.А. Висурханова, магистрант КарГУ им. Е.А. Букетова,

Н.М. Иванова, д.х.н., профессор,

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан,
100008, г. Караганда, ул. Алиханова, 1

E-mail: dom_dariya@mail.ru

Полимер-металлические модифицирующие покрытия электродов с включенными металлами платиновой группы являются объектами многих научных исследований в связи с большими перспективами их применения в качестве электрокатализаторов не только в топливных элементах, но и в электросинтезе органических соединений. Как электропроводящая полимерная матрица для стабилизации осаждённых металлов Pt и Pd при создании таких электродов часто применяется полианилин [1, 2]. При этом полианилиновые плёнки с осаждёнными на них металлами получают, главным образом, электрохимическим способом.

В данной работе палладий-содержащие композиты полианилина были получены химически методом *in situ* полимеризации анилина по трём вариантам синтеза:

1. Введение хлорида палладия (II) в процесс полимеризации анилина;
2. Восстановление соли палладия при полимеризации анилина;
3. Первоначальное восстановление палладия из его хлорида полиольным способом и введение микро- и наночастиц палладия в процесс полимеризации анилина.

Восстановление катионов палладия проведено с помощью боргидрида натрия и гидразин гидрата при определенных значениях температуры и pH, рекомендуемых для данного металла в работе [3]. Содержание палладия в 1 г композитов было определено с помощью комплексонометрического титрования фильтратов после их синтеза.

В ИК-спектре композита ПАни+PdCl₂(1:2) (рис.1) присутствуют все характеристические полосы поглощения для полианилина, но с меньшей интенсивностью [4]. Полосы поглощения 1480 и 1565 см⁻¹ соответствуют колебаниям N–B–N бензольного кольца и N=Q=N хиноидного кольца; пик при 1304 см⁻¹ соответствует колебаниям C–N-связи; один глубокий пик в области 1144 – 1100 см⁻¹ объединяет две полосы колебаний C–H-связи и фрагмента B-NH⁺-Q, где B и Q-бензольное и хиноидное кольца. При этом заметен сдвиг полосы поглощения для колебаний связей во фрагменте B-NH⁺-Q на 25 см⁻¹ в длинноволновую область по сравнению со спектром ПАни·HCl.

ИК-спектры Pd-содержащих ПАни-композитов, полученных с применением двух химических восстановителей, приведены на рис.2. Спектры обоих композитов довольно похожи, особенно в их длинноволновой области. Для обоих композитов имеется сдвиг полос поглощения для колебаний N–B–N бензольного кольца и N=Q=N хиноидного кольца на 19 и 27 см⁻¹ относительно полос поглощения в спектре гидрохлорида ПАни. В области спектров 1100 см⁻¹ и меньше отличия в положениях и интенсивностях полос поглощения более заметны.

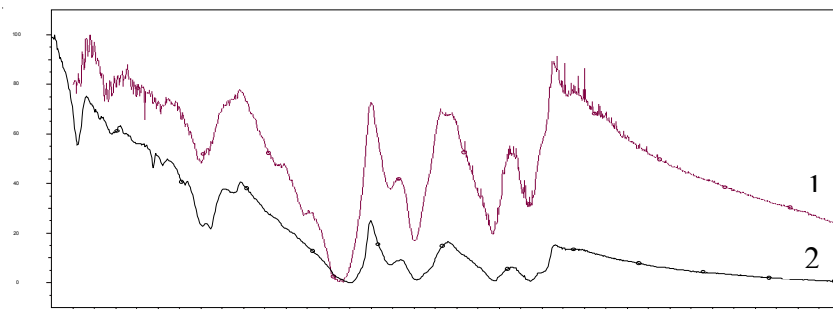


Рис. 1. ИК-спектры гидрохлорида ПАни (1) и ПАни+PdCl₂(1:2) (2)

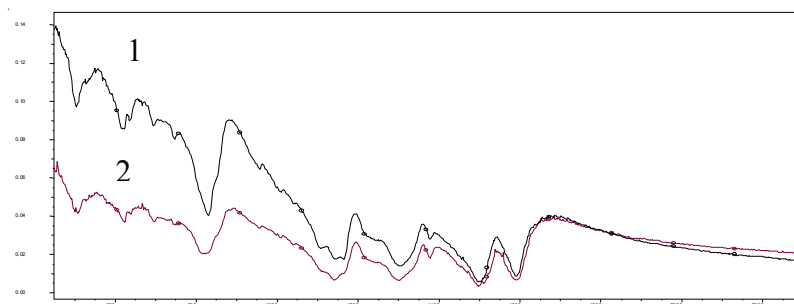


Рис. 2. ИК-спектры композитов ПАни+PdCl₂(1:1), полученных с применением химических восстановителей: 1 – ПАни+ PdCl₂(1:1), восстановленный NaBH₄; 2 – ПАни+PdCl₂(1:1), восстановленный N₂H₄·H₂O

Для изучения фазового состава синтезированных композитов были проведены рентгенофазовые анализы. Полученные дифрактограммы представлены на рисунках 3-5 (d – межплоскостные расстояния в кристаллах, в Å).

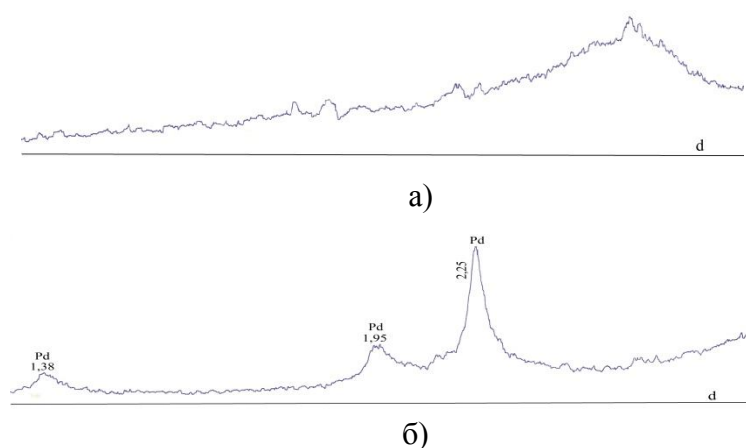


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы композита ПАни +PdCl₂(1:1) до (а) и после (б) гидрирования

Согласно рис. 3, композит ПАни +PdCl₂(1:1) до гидрирования имеет слабую степень кристалличности, о чем свидетельствуют низкие слабо выраженные пики кристаллической фазы и размытый пик аморфной фазы. После гидрирования на

дифрактограмме композита присутствуют характерные пики для металлического палладия в трёх кристаллических фазах ($d = 2,25; 1,95$ и $1,38 \text{ \AA}$). Это указывает на прохождение электрохимического восстановления катионов палладия, находящихся в полимерной матрице, в заданных условиях гидрирования.

Как следует из рис. 4, при применении боргидрида натрия образуется композит, на дифрактограмме которого имеются объединенные пики, среди которых можно различить пики для кристаллических фаз металлического палладия, но сравнительно низкие. На дифрактограмме композита ПАни+PdCl₂, восстановленного гидразингидратом, присутствуют более выраженные пики для кристаллических фаз металлического палладия.

На дифрактограмме композита ПАни+Pd(0) (рис. 5) имеются четкие остроконечные пики, относящиеся к кристаллическим фазам металлического палладия. После гидрирования кротоновой кислоты дифрактограмма этого композита практически не меняется.

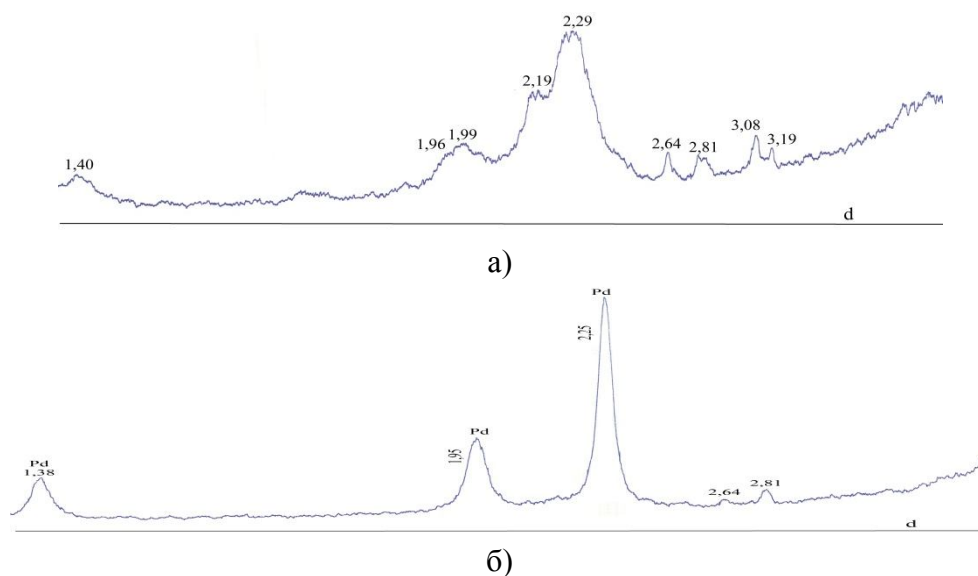


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы композитов ПАни +PdCl₂(1:1), восстановленного NaBH₄ (а) и N₂H₄·H₂O (б), до гидрирования

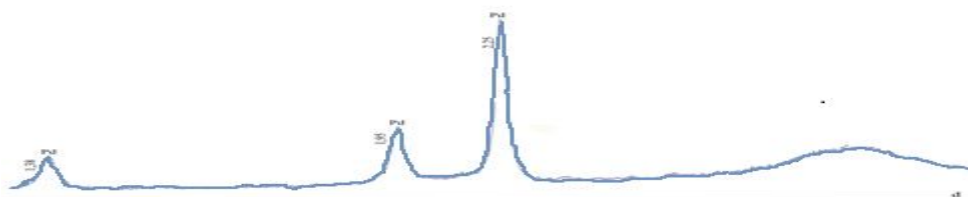


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма композита ПАни+Pd(0)

Синтезированные ПАни-палладиевые композиты были исследованы на проявление ими каталитической активности в реакции электрогидрирования кротоновой кислоты. Продуктом гидрирования кротоновой кислоты является масляная кислота, которая находит широкое применение в пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

Электрокаталитическое гидрирование кротоновой кислоты проводили в диафрагменной электролитической ячейке, в которой анодом служила платиновая сетка, катодом – медная пластина, плотно прилегающая ко дну электролизера. На поверхность катода наносились исследуемые палладий-полианилиновые композиты в количестве 1 г. Электрогидрирование проводили в спиртово-водно-щелочном католите при силе тока 1,5 А, температуре 30°C, поддерживаемой с помощью термостата.

В табл. 1 представлены результаты электрогидрирования кротоновой кислоты на полианилин-палладиевых композитах. В таблице приведены: W – средняя скорость гидрирования за период превращения гидрируемой кислоты $\alpha = 0,25$ (или 25%), коэффициент использования водорода – η за такой же период процесса и степень превращения исходного вещества – α . Кроме того, приведены данные по содержанию палладия в 1 г композита, полученные делением общего содержания металла в композите на массу композита после высушивания. Из этих данных следует, что содержание палладия как в виде его катионов в композитах ПАни+PdCl₂, так и микро- и наночастиц палладия в остальных композитах является довольно высоким.

Согласно выполненным экспериментам, электрохимическое восстановление кротоновой кислоты на медном катоде (подложке) проходит с малой скоростью и низкой степенью превращения. На недопированном гидрохлориде полианилина конверсия кротоновой кислоты повышается до 62,5%. Электрогидрирование кротоновой кислоты на композитах ПАни+PdCl₂ (1:1) и (1:2) осуществляется с небольшим перепоглощением водорода, что может быть объяснено его дополнительным поглощением в ходе процесса гидрирования образующимся металлическим палладием, что хорошо известно из литературы [5]. Следует отметить, что на стадии насыщения катализаторов – палладиевых ПАни-композитов – происходит поглощение довольно больших объемов водорода (от 22 до 127 мл). Скорость гидрирования кротоновой кислоты на этих композитах самая высокая среди всех Pd-ПАни-композитов.

Таблица 1. Электрокаталитическое гидрирование кротоновой кислоты с применением Pd-содержащих ПАни-композитов

№	Катализатор	Содержание Pd в 1 г композита	W , мл H ₂ мин ⁻¹ ($\alpha = 0,25$)	η , % ($\alpha = 0,25$)	α , %
1	Сu катод (подложка)	-	0,3	6,3	15,5
2	ПАни·НСl	-	1,2	17,9	62,5
3	ПАни+ PdCl ₂ (1:1)	0,26	3,8	35,5	104,5
4	ПАни+ PdCl ₂ (1:2)	0,45	3,3	58,6	102,0
5	ПАни+ PdCl ₂ (1:1), восст. NaBH ₄	0,25	1,2	26,0	56,5
6	ПАни+ PdCl ₂ (1:1), восст. N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0,32	1,6	35,0	102,2
7	ПАни+Pd(0)	0,33	2,5	48,7	66,7

Наиболее низкие показатели процесса гидрирования кротоновой кислоты были получены при использовании для активации катода композита ПАни+ PdCl₂ (1:1),

восстановленного NaBH_4 , что, по-видимому, обусловлено малой доступностью поверхности металлических частиц для адсорбции гидрируемого вещества.

Можно заключить, что все синтезированные Pd-содержащие композиты полианилина в большей или меньшей степени проявили каталитическую активность при электрогидрировании кротоновой кислоты, обнаружив тем самым промотирующий эффект по сравнению с её электрохимическим восстановлением на Cu катоде. При этом установлено формирование металлических фаз палладия в композитах ПАни, допированного PdCl_2 , при применении их в качестве электрокатализаторов.

Список литературы:

1. Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Гладышева Т.Д., Колядко Е.А. Электрокаталитическая активность систем платина-полианилин и палладий-полианилин, полученных при циклировании электродного потенциала // Электрохимия. – 2000. – Т.36, №7. – С.825-829.
2. Максимов Ю.М., Колядко Е.А., Шишлова А.В., Подловченко Б.И. Электрокаталитическое поведение системы палладий-полианилин, полученной электроосаждением палладия в предварительно полученную плёнку полианилина // Электрохимия. – 2001. – Т.37, №8. – С.907-912.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
4. Загорный М.Н., Жигоцкий А.Г., Лашкарёв Г.В. и др. Синтез текстурированного полианилина в присутствии органических и неорганических допантов различного химического состава // Нанострукт. материаловед. – 2008. - №1. – С.14-19.
5. Губин С.П. Наночастицы палладия // Росс. хим. ж. – 2006. –Т. L, № 4. – С.46-54.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ

А.Э. Илела, аспирант, гр. А3-53

А.Ф. Тайыбов, студент, гр. 4БМ33

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
тел. 89131035945*

E-mail: alfa.ilela@yahoo.co.id

Порошки оксидов алюминия и циркония широко применяются для изготовления керамических изделий. Они применяются в тех областях, где необходимы высокие показатели износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к коррозии изделий, термостойкости и др. Значительно улучшить свойства керамики позволяет использование нанопорошков.

Наиболее востребованными методами синтеза нанопорошков являются химический и плазмохимический. Химические методы синтеза нанокристаллических оксидных порошков представляют собой двухстадийный процесс, заключающийся в синтезе прекурсора с последующей его термообработкой до кристаллических оксидов [1–3]. Данный метод позволяет в

широких пределах варьировать морфологию (размер и форму), кристаллическую структуру и химический состав получаемых частиц (в случае многокомпонентных систем). Основные преимущества данного метода перед другими – низкая себестоимость продукции и возможность получения порошков заданного состава в промышленных масштабах. Однако, наряду с преимуществами, этот метод имеет и существенный недостаток – порошки, получаемые таким способом, имеют высокую степень агрегации и агломерации продуктов осаждения и прокаливания осадков, а также широкий спектр размеров, как первичных частиц, так и агломератов. Частично устранить описанные недостатки могут методы, связанные с быстрым удалением растворителя [4].

В нашей работе мы используем для получения нанопорошков оксида алюминия и установку Nano Spray Dryer B-90 [5]. Эта установка может быть использована для синтеза небольших партий чистых порошков. Ранее нами было показано, что при использовании суспензий производительность установки значительно выше. Для $Al_2(SO_4)_3$ и ZrO_2 при использовании вместо растворов, суспензий, полученных методом обратного осаждения, аппарат распылительной сушки позволяет получать гранулы (рис. 1), при этом их структура в этом случае более рыхлая. Очевидно, что в случае обратного осаждения получается более тонкодисперсный осадок. Однако, в отличие от продукта, получаемого из раствора, в порошке оксида алюминия, синтезированном из суспензии, присутствует примесная фаза алюмината натрия (табл. 1). В порошках оксида циркония и алюминия (табл. 2) присутствуют также примеси хлора. В то время как порошки, получаемые из растворов, содержат преимущественно только целевой продукт [6, 7].

Таблица 1. Фазовый состав продуктов, полученных солей алюминия и циркония методом распылительной сушки

Тип	Состав раствора	Метод	Фазовый состав
Al_2O_3	$Al_2(SO_4)_3 - H_2O$	Из раствора	$\alpha - Al_2O_3$
	$Al_2(SO_4)_3 - H_2O$	Из суспензии	Al_2O_3 ; Na_2SO_4 ; $NaOH$
ZrO_2	$ZrOCl_2 - H_2O$	Из раствора	Mon. – 24 % ; Tet. – 76 %
	$ZrOCl_2 - H_2O$	Из суспензии	Mon. – 53% ; Tet. – 47 %

Таблица 2. Результаты элементного анализа порошков оксида алюминия и циркония, полученных методом распылительной сушки (энергодисперсионный анализ)

Тип	Состав раствора	Метод	Химический состав, мол, %
Al_2O_3	$Al_2(SO_4)_3 - H_2O$	Из раствора	(O) 51,25 (Al) 48,75
	$Al_2(SO_4)_3 - H_2O - NaOH$	Из суспензии	(O) 52,65 (Na) 1,08 (Al) 42,29 (C) 3,92 (Cl) 0,05
ZrO_2	$ZrOCl_2 - H_2O$	Из раствора	(O) 57,64 (Y) 3,46 (Zr) 39,01
	$ZrOCl_2 - H_2O - NH_4OH$	Из суспензии	(O) 67,13 (Cl) 0,59 (Sr) 0,58 (Y) 0,22 (Zr) 31,48

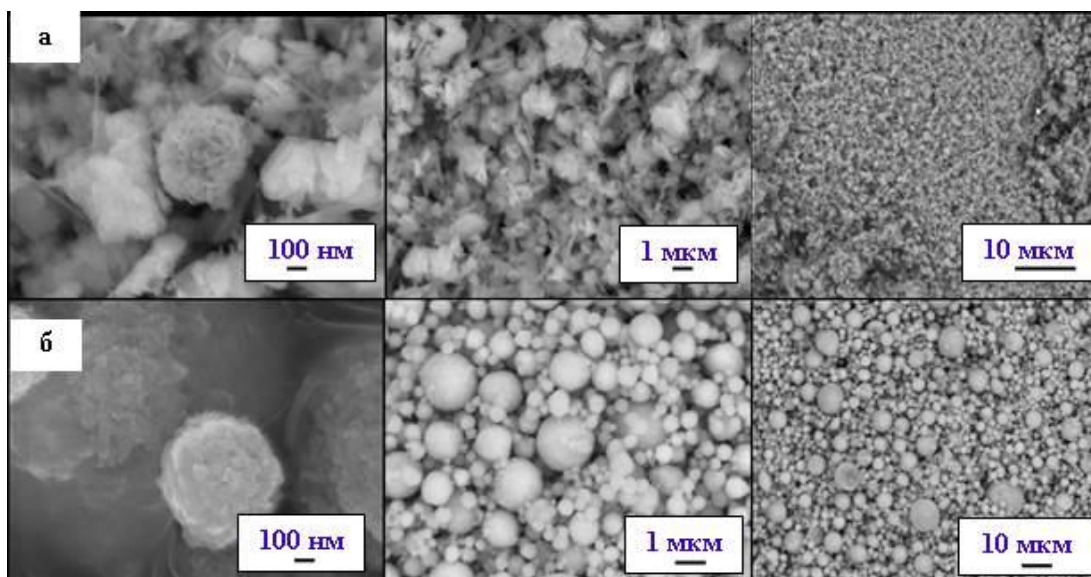


Рис. 1 – РЭМ-изображения порошков оксида алюминия (а) и оксида циркония (б), полученных распылительной сушкой из суспензий, сформированных методом обратного осаждения

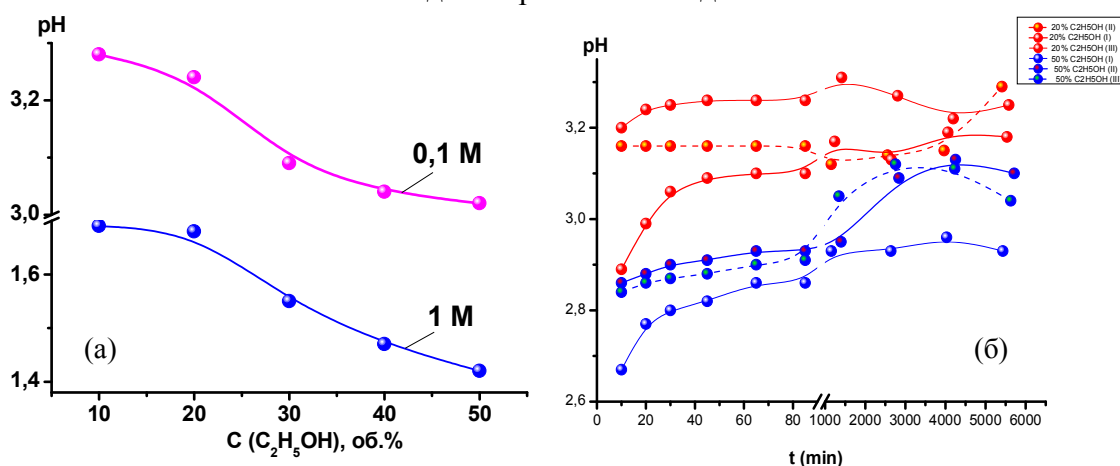


Рис. 2 – Изменение pH 0,1 М и 1 М растворов нитрата алюминия от концентрации спирта в растворе (а) и времени (б).

Таким образом, использование суспензий оксидов алюминия и циркония, полученных методом обратного осаждения обеспечивает большую производительность установки, снижая качество продукта (фазовый состав, содержание примесей). Устранение этой проблемы возможно путем оптимизации составов суспензий. Есть два приема. Первый – поменять прекурсор: мы будем использовать нитрат алюминия, вместо сульфата. Второй – использование водно-спиртовых растворов, вместо водных. Например, введение этилового спирта в раствор или суспензию дает несколько преимуществ. Во-первых, получается более чистый продукт, во-вторых, молекулы спирта стабилизируют рост частиц, так как являются поверхностно-активными веществами. Из рис. 2 видно, что введение спирта в раствор нитрата алюминия приводит к снижению pH среды для обеих исследуемых концентраций. При этом, согласно значениям pH, лучшую воспроизводимость имеют золи с концентрациями спирта менее 20 %.

Выражаем благодарность научному руководителю к.х.н., доценту Г.В. Ляминой

Список литературы:

1. Сергеев А.Н., Верещагин В.В. Получение золь – гель методом Al_2O_3 для микрокомпозиционной керамики. // Стекло и керамика. – 1998 – № 9. – С. 21 – 22.
2. Дудник Е. В., Шевченко А.В., Рубан А. К. и др. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол. % Y_2O_3 // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46 - № 2. – С. 21–26.
3. Алежин Д., Карташов В., Рычков В. Получение порошков композиции $HfO_2 - Dy_2O_3 - Nb_2O_5$ методами химического осаждения из растворов // Czasopismo Techniczne. 2008. С.10
4. Manivasakan P., Rajendran V., Rauta P.R., Sahu B.B., Panda B.K. Effect of mineral acids on the production of alumina nanopowder from raw bauxite. // PowderTechnology. – 2011. – Vol. 211. – P. 77–84
5. Руководство по эксплуатации Nano Spray Dryer B-90, Версия А [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.buchi.com. 2011.
6. Лямина Г. В. , Илела А. Э. , Двилис Э. С. , Божко И. А. , Гердт А. П. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем // Бутлеровские сообщения. - 2013 - Т. 33 - №. 3. - С. 55-62
7. Лямина Г.В. , Илела А.Э. , Качаев А.А. , Далбанбай А., Колосов П.В. , Чепкасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. - 2013 - Т. 33 - №. 2. - С. 120-125

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ УПРОЧНЕННОЙ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ

Т.А. Хабас, д.т.н., профессор

К.С. Камышная, студент гр.4ГМ22

Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30,

634050 тел.(3822)-444-555

E-mail: ksene4ka.01@mail.ru

С 1975 года известна биоинертность керамики на основе оксида алюминия [1]. К характеристикам этой керамики можно отнести высокую прочность и высокую устойчивость на истирание. Оксид циркония так же является биоматериалом, имеющим перспективное будущее потому, что имеет высокую механическую прочность и трещиностойкость [1,2]. Для использования в медицине в настоящее время активно разрабатывается и керамика на основе смеси этих оксидов, такая керамика является перспективным материалом, так как обладает повышенными физическими, химическими и физико-химическими свойствами. Особое внимание уделяется получению материалов различной пористости [1,2,3 и др.]. При этом, как правило, игнорируется влияние малых количеств (до 0,5 мас.%) порообразующих добавок, при введении которых свойства материалов могут меняться неоднозначно.

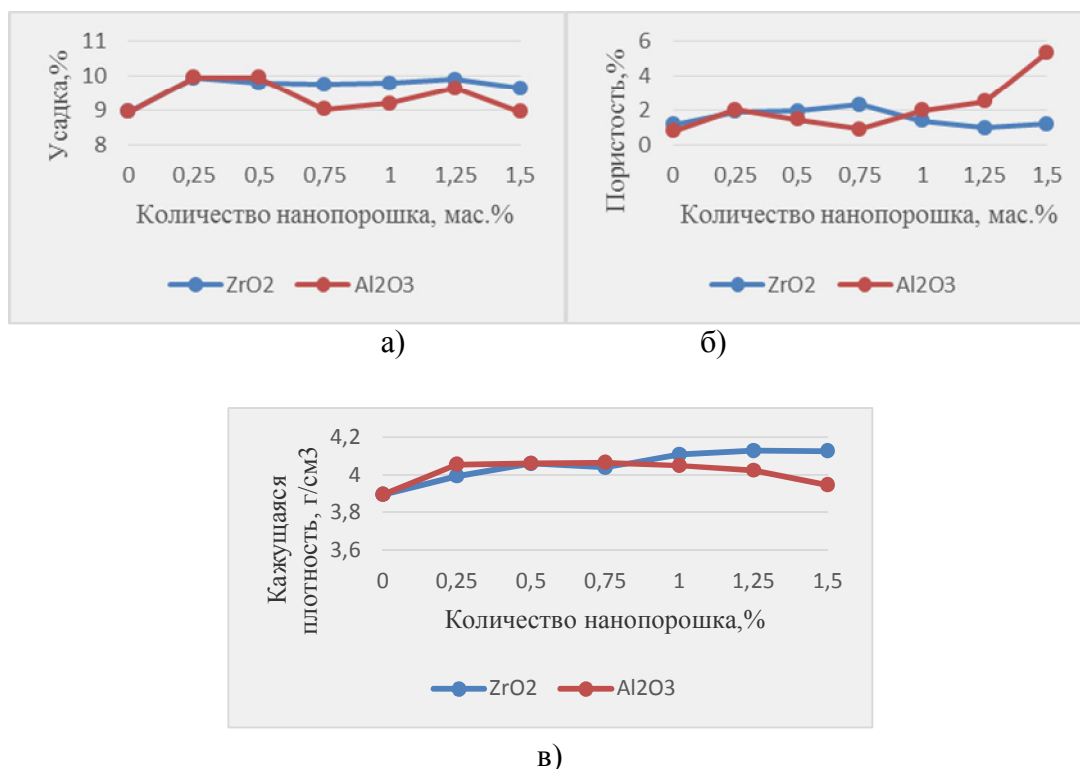


Рис. 1 Зависимость усадки, пористости и плотности образцов от количества нанопорошка с добавлением 0,1% порообразующей добавки при температуре обжига 1580°C

Целью данного исследования было изучение влияния наноразмерных порошковых добавок на спекание и свойства тонкопористой алюмоциркониевой керамики. Для достижения поставленной цели исходная шихта готовилась из порошков оксида алюминия и циркония в массовом соотношении 70:30. В полученную шихту добавлялось порообразующее вещество (волокно или гранулы поливинилового спирта (ПВС)) и нанопорошок одного из оксидов для повышения прочности образцов. Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температуре 1550°C и 1580°C с выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. После обжига была определена усадка, плотность, пористость и водопоглощение образцов (методом гидростатического взвешивания с вакуумированием). Полученные результаты зависимости свойств материалов приведены на рисунках 1 и 2.

Из приведенных зависимостей следует, что при температуре 1550°C волокно и поливиниловый спирт увеличивают пористость образцов и играют роль порообразователя, но при увеличении температуры обжига до 1580°C данные добавки при содержании не более 0,5 мас.% активизируют процесс спекания и уменьшают пористость образцов. По полученным данным выявлено, что увеличение количества нанопорошка до 1,5% ведет к увеличению пористости и снижению плотности образцов, при этом усадка образцов практически не меняется. Необходимо исследовать влияние нанопорошков на спекание керамики данного состава с изменением содержания нанопорошка с интервалом 0,1% и увеличить содержания нанопорошка до 3%.

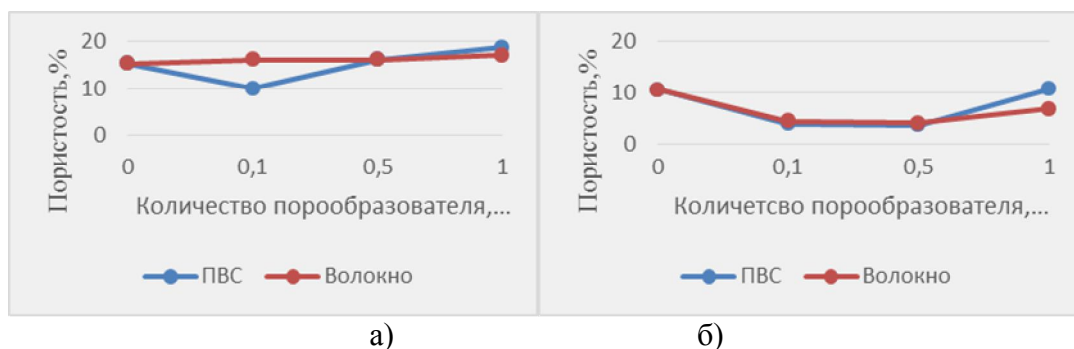


Рис. 2 Зависимость открытой пористости образцов от количества порообразователя а) при температуре обжига 1550°C б) при температуре обжига 1580°C

Список литературы:

1. Dubok V.A., Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 39(7-8), 381-394 (2000)
2. Kannan S., Balamurugan A., Rajeswari S., Subbaiyan M., Corrosion Reviews, 20,342, (2002)
3. Дунызина Т.М. Клинический опыт применения ряда остеопластических материалов на современном пародонтологическом приеме//Институт стоматологии.- 2000. – №2.- С.26-28.

АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ РАЗНОЙ СОЛЕННОСТИ

Е.Е. Карпина, студент гр. 4Б13

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30,
тел. +7(3822) 419147*

Увеличение производства и расширение сфер потребления создает все больше и больше источников выделения наночастиц в окружающую среду [1]. При этом наноматериалы рассматриваются как новый класс токсикантов [2], на токсичность которых влияет большое число факторов [3], включая свойства окружающей дисперсионной среды [4].

Настоящее исследование направлено на оценку влияния разновалентных электролитов на агрегационную устойчивость суспензий на основе нанопорошков Al и Al₂O₃.

В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки металлического алюминия (Al, 140 нм, 15,5 м²/г) и его оксида (Al₂O₃, 220 нм, 6,8 м²/г).

В работе готовили суспензии наночастиц в водных растворах с разной ионной силой с применением солей Na⁺ и Ca²⁺. Концентрация наночастиц составляла 1 мМ. Стабильность дисперсных систем изучали через изменение ζ-потенциала частиц и среднего размера частиц (d_{cp}), рассчитанного из численного распределения частиц по размерам по формуле:

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)},$$

где d_{cp} – средний объемный диаметр частиц, м; d – размер частиц в дисперсии, м; q –

дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %. Для измерения использовали прибор Zetasizer Nano (Malvern, США).

При образовании суспензий исследуемыми наночастицами образуются лиофобные дисперсные системы, характеризующиеся слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды, что приводит к высокой неустойчивости таких систем и их склонности к уменьшению дисперсности во времени. Теоретическое изучение коагуляции таких систем в растворах разной ионной силы позволяет выяснить условия, которые обеспечивают агрегативную устойчивость золь и суспензий.

В водных суспензиях имеют практически нейтральный заряд ($0,76 \pm 0,31$ мВ), а у наночастиц Al_2O_3 ζ -потенциал равен $+29,53 \pm 0,92$ мВ. Поскольку ζ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, теоретически агрегативная устойчивость золя возрастает с увеличением его величины [5]. При образовании двойного электрического слоя в водной суспензии на положительно заряженное ядро будет адсорбироваться ОН-частицы (слой Штерна). Соответственно, диффузионный слой (слой Гуи-Чемпена) будет представлен положительно-заряженными катионами, от природы, валентности и содержания которых будет зависеть их коагулирующее действие.

Таблица. ζ -потенциал и средний размер исследуемых частиц в растворах с $I=1$ мМ

Суспензия	Al-DW	Al-DW	Al - NaCl	Al - NaCl	Al- CaCl ₂	Al- CaCl ₂
Время выдерживания, час	2	48	2	48	2	48
ζ -потенциал, мВ	$0,8 \pm 0,3$	$14,3 \pm 0,8$	$2,22 \pm 0,21$	$13,8 \pm 0,26$	$-0,93 \pm 0,53$	$9,96 \pm 0,65$
d_{cp} , нм	618 ± 255	1280 ± 182	541 ± 296	1142 ± 31	800 ± 14	873 ± 36
Суспензия	Al ₂ O ₃ -DW	Al ₂ O ₃ -DW	Al ₂ O ₃ - NaCl	Al ₂ O ₃ - NaCl	Al ₂ O ₃ -CaCl ₂	Al ₂ O ₃ - CaCl ₂
Время выдерживания, час	2	48	2	48	2	48
ζ -потенциал, мВ	$32,3 \pm 0,8$	$41,5 \pm 0,9$	$25,41 \pm 1,7$ 2	$31,56 \pm 0,21$	$26,70 \pm 0,62$	$35,57 \pm 0,57$
d_{cp} , нм	355 ± 180	855 ± 69	622 ± 395	1144 ± 69	353 ± 94	1244 ± 17

Экспериментальные результаты показали, что в целом, для наночастиц Al в водных суспензиях характерно образование агрегатов, распределение которых по размерам носит чисто мономодальный характер. Средний размер агрегатов в водной суспензии превышает 500 нм. Это свидетельствует о низкой агрегационной устойчивости алюминия (образование агрегатов происходит в течение первых часов), что согласуется с низкими значениями ζ -потенциала (табл.). С другой стороны, несмотря на низкую агрегационную устойчивость суспензий на основе металлических частиц на начальном этапе, в целом эти суспензии можно назвать достаточно стабильными. Так, агрегируя в течение двух часов, впоследствии система остается практически стабильной в течение суток и пик среднего размера смещает в сторону больших размеров незначительно.

Оксид алюминия более стабилен по сравнению с металлическим порошком. В течение 2 часов для нанопорошка Al_2O_3 в растворах электролитов имеет бимодальное распределение: 50,5 % - фракцию частиц с $d_{cp} = 100-350$ нм, остальное

– частицы с $d_{cp}=550-2000$ нм. Однако через 48 часов размеры агрегатов всей суспензии находятся в диапазоне 750-5550 нм.

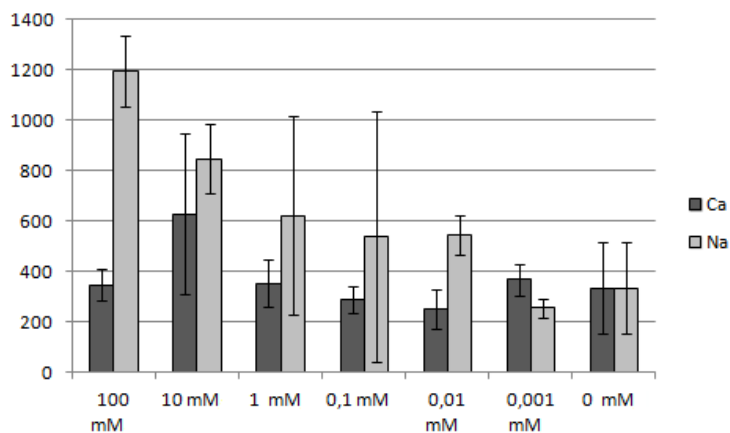


Рис 1. Влияние концентрации Na^+ и Ca^{2+} -электролита на средний размер частиц Al_2O_3 (2 часа).

В работе установлено, что Ca^{2+} - электролит обладает большим агрегирующим действием на наночастицы Al, в то время как для оксида сильно выраженной зависимости не наблюдалось. Также показано, что в ряду выбранных электролитов агрегирующее действие уменьшается с увеличением заряда катионов (рис.), что противоречит теоретическим данным об увеличении коагулирующей способности электролитов с большей валентностью [6].

Автор выражает благодарность научному руководителю Годымчук А.Ю. за постановку задачи, помощь и поддержку в работе.

Список литературы:

1. Wiesner M.R., Lowry G.V., Alvarez P., Dionysiou D., Biswas P., Assessing the risks of manufactured nanomaterials // Environmental Science Technology. – 2006. – Vol. 40. – P.4336–4345.
2. Colvin V.L., The potential environmental impact of engineered nanomaterials//Nature Biotechnology. – 2003. – Vol.21. – P.1166–1170.
3. Murdock C., Braydich-Stolle L., Schrand A.M., Schlager J.J., Hussain S.M., Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique, Toxicological Science. – 2008. – Vol. 101. – P. 239–253.
4. Farre M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. Vol.393. – P.81-95.
5. Handy R.D., Kammer F., Lead J.R., Hasselov M., Owen R., Crane M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles // Ecotoxicology. – 2008. – Vol.17. – P.287-314.
6. Захарченко В.Н., Коллоидная химия: Учебник для медико-биологических специализированных вузов. - М.: Высш.шк., 1989. - 238 с.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

А.С. Кованцев, аспирант

А.П. Клишин, аспирант

С.В. Руднев, к.г.-м.н., В.И. Верещагин, профессор, д.т.н.

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,

Тел. (3822) 70-17-77

E-mail: Alex.Kovancev@gmail.com

В последнее время возрос интерес к алюмооксидным материалам, в том числе и к технической керамике вследствие изучения эффектов воздействий внешних электромагнитных полей и сред различной природы с позиции изменения реальной структуры вещества. Разработка новых материалов на основе Al_2O_3 , $ZrO_2(Y_2O_3)$, обладающих высоким уровнем свойств и пониженной температурой спекания актуальна с точки зрения создания конкурентоспособных технологий и высококачественных новых материалов.

Внимание к проблеме взаимодействия электромагнитного и тепловых полей в диэлектрических средах продиктовано возможностями применения процессов, связанных с поглощением и преобразованием энергии электромагнитного поля. Внутренняя структура керамических материалов существенно влияет на его физико-химические свойства и поведение при воздействии электромагнитного поля с заданной симметрией. Повышение температуры при нагреве диэлектрической среды за счет поглощения электромагнитного поля происходит по всему объему материала, поскольку распределение теплового поля в этом случае обусловлено распределением электромагнитного поля.

Целью настоящей работы является изучение процессов структурного формирования и свойств керамических материалов на основе Al_2O_3 , $ZrO_2(Y_2O_3)$ под воздействием теплового ($T=800-1200$ °С) и электромагнитного ($B=0,02-1$ Тл) полей, с заданной осью симметрии C_3 .

Подготовка и обработка керамических материалов в постоянном электромагнитном поле с заданной осью симметрии

В качестве материалов для исследований использовались пористые керамики, полученные из порошков Al_2O_3 , $ZrO_2(Y_2O_3)$, синтезированные разложением жидкофазных прекурсоров в плазме высокочастотного разряда (методом плазмохимии), и техническая керамика марки ВК-95; общее количество образцов в каждой из групп не превышало 10.

Образцы первой группы ВК-95 имели размер мелких зерен порошка 5–10 мкм, и размер крупных зерен 20–60 мкм. Морфология мелких зерен призматическая и неопределенная, крупные зерна имеют обломочную форму. Мелкие зерна вероятнее всего образуют агрегаты. В образцах наблюдаются микротрещины, проходящие, как по границам агрегатов, так и пересекая их. Основным элементом технической керамики является оксид алюминия не менее 95 мас.%, содержание примесей других оксидов на уровне 1%. Техническая керамика имела неоднородную микроструктуру, включая микротрещины, дефекты различных типов, $\rho_{отн.}=0,584$.

Образцы второй ($\rho_{отн.}=0,275$) и третьей группы ($\rho_{отн.}=0,309$) формировались из Al_2O_3 производства Сибирского химического комбината (ВТУ 4-25-90), и были

получены методом плазмохимии, обозначим их, как $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{II})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{III})$ соответственно. Микроструктура образцов представляет собой зерна размером $\sim 0,1$ мкм. Зерна имеют четко выраженные границы. Внутризеренная фаза содержит в основном оксид алюминия ($>90\%$), но имеет в своем составе Fe, Si, Ni, Ti, Cr не более 0,5%. При подготовке третьей группы образцов $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{III})$ для улучшения формования и пластификации порошок предварительно промывали в керосине с добавлением пальмитинового спирта не более 3%.

Образцы четвертой группы $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ получали из порошков (ТУ 2320-001-07622928-96) производства Сибирского химического комбината и синтезированных методом плазмохимии с преимущественным размером 0,1-0,5 мкм, средний размер частиц 150 нм. Порошки состояли из частиц чешуйчатой морфологии и большого числа агрегатов, не имеющих регулярной формы, ($\rho_{\text{отн.}}=0,892$).

Прессовки Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в виде цилиндров ($h=10$ мм, $d=10$ мм) были получены прессованием (давление 18 МПа) и последующим спеканием в электромагнитном поле $B=0,02-0,1$ Тл, с заданной осью симметрии C_3 , в интервале температур от 800–1200 °С. Образцы нагревали в печи со скоростью 1,5–5 °С/мин до температуры 1200 °С, выдерживали в этой температуре 1 ч, и, затем охлаждали (печь отключали). Скорость нагрева составляла 5 °С/мин на начальном участке и 1,5 °С/мин на завершающем.

Экспериментальные исследования по термомагнитной обработке керамики проводились на опытной установке с использованием электромагнитного поля с заданной симметрией [1]. Параметры конфигурации электромагнитного поля в магнитной системе установки задавались из модельных расчетов кластера Al_2O_3 , выполненных в условиях геометрии Римана V^3 [2,3].

Целью проведения термомагнитной обработки являлось как снятие внутренних напряжений, так и совершенствование структурных элементов керамических материалов. Структурные элементы в микрокристаллах Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ изначально находятся в метастабильном состоянии, и с течением времени происходит их релаксация в магнитном поле, которое оказывает стимулирующее воздействие для перехода их в более выгодное энергетическое состояние кристаллических микроструктур [2]. Выбор интервала температур термомагнитной обработки обусловлен тем, что в этом случае у исследованных образцов интенсивно протекали процессы структурной релаксации.

Результаты и их обсуждение

Направленное воздействие структурированного магнитного поля, изменение температуры в процессе термомагнитной обработки приводят к частичной перестройке решетчатой структуры первичных кристаллов Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, до определенного стабилизированного равновесного состояния. Происходит восстановление геометрических форм микро- нанокристаллов, их симметрии, наблюдается повышение степени однородности, уменьшение анизотропии магнитных свойств, при этом происходит частичное залечивание поверхностных дефектов.

Увеличение температуры спекания привело к увеличению линейной усадки керамики Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в зависимости от температуры обработки, как это можно видеть на рисунке 1, по сравнению с образцами, которые обрабатывались без электромагнитного поля. Прочность контактов значительно возрастает в процессе отжига, в результате чего в образцах образуются жесткие агломераты, блоки,

которые имеют более совершенную структуры. Необходимо отметить, что образцы из технической керамики ВК-95 уже при обработке в течение 10 ч имели величину линейной усадки 3,9 %, что на 3 % больше чем для образцов, обработанных без воздействия электромагнитного поля (рис.1а).

Максимальное увеличение линейной усадки 9,17 % в зависимости от времени обработки наблюдается у образцов $ZrO_2(Y_2O_3)$ (рис.1д), которое достигалось при термомагнитном воздействии за 80 мин (рис.3). По-видимому, зерна $ZrO_2(Y_2O_3)$ представляют собой агломераты, состоящие из нанокристаллитов, которые при спекании в электромагнитном поле при 1200 °С, принимают более компактную форму, благодаря относительно малым своим размерам (0,1 мкм). Как видно из рисунка 2 усадка начинается с 700 °С при увеличении температуры нагрева.

Сравнение величин линейной и объемной усадки для различных видов керамик на рисунках 4 и 5 показывает, что воздействие электромагнитным полем имеет место, и зависит от плотности и вида обрабатываемого материала.

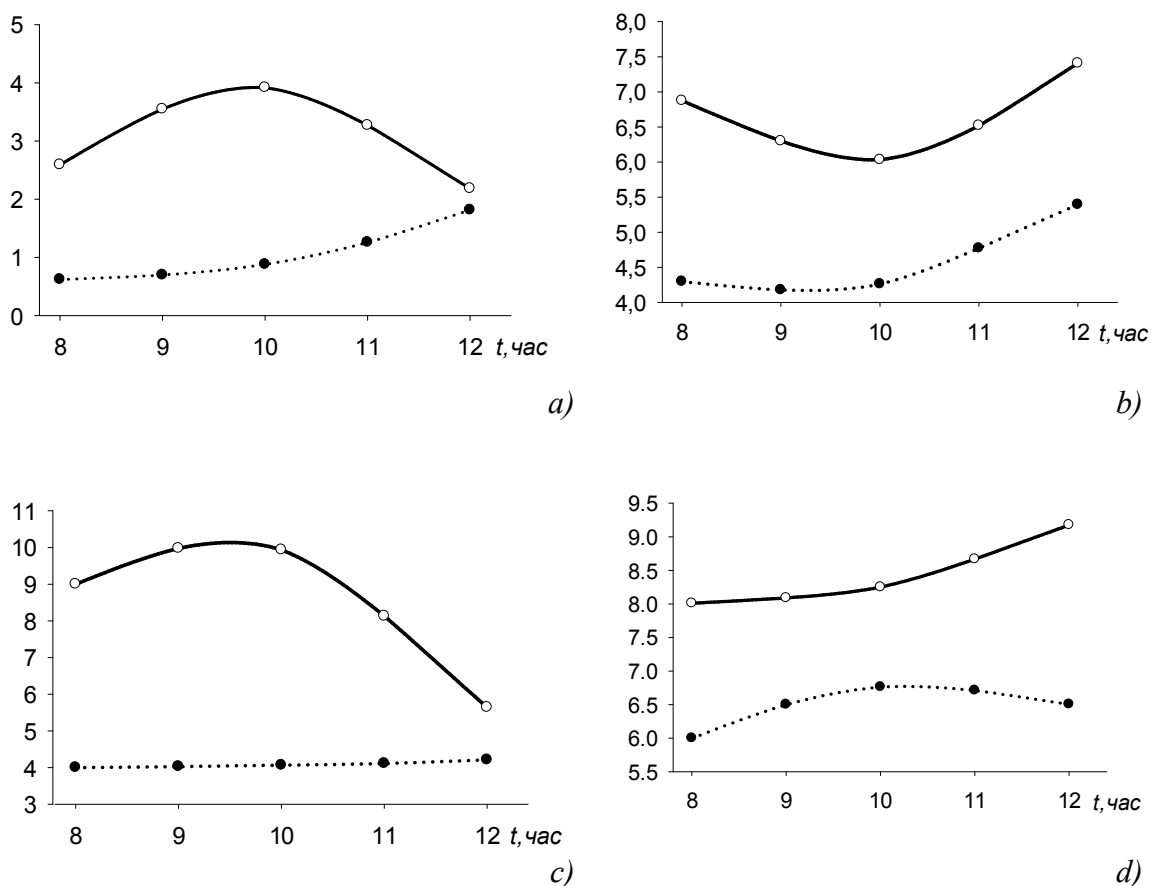


Рис. 1. Линейная усадка образцов: обработанных в электромагнитном поле $B=0,02-1$ Тл (сплошная линия), без воздействия электромагнитного поля (пунктирная линия). (а) – ВК 95, (б) – $Al_2O_3(II)$ пл, (с) – $Al_2O_3(III)$, (д) – $ZrO_2(Y_2O_3)$

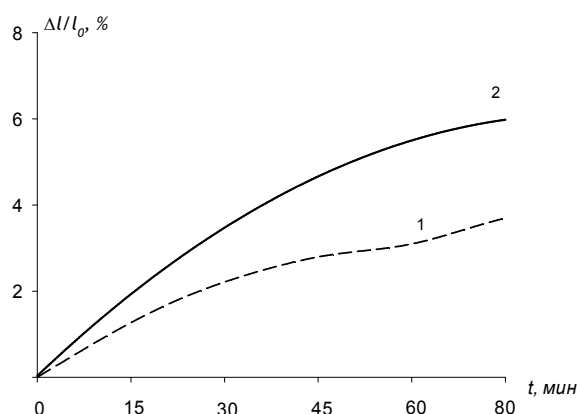


Рис.2. Кривые усадки образцов обработанных в электромагнитном поле в изотермическом режиме: (1) – BK 95, (2) – ZrO_2 при $T = 1200$ °C

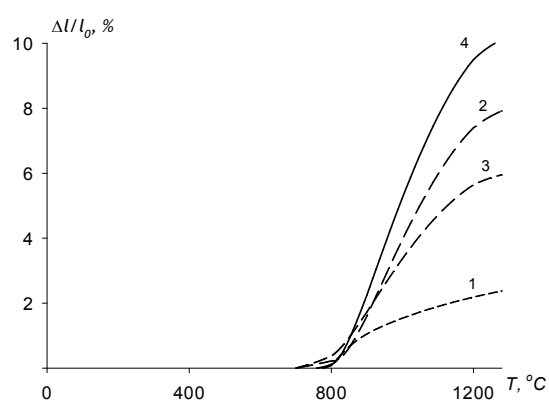


Рис.3. Кривые усадки образцов обработанных в электромагнитном поле в неизотермическом режиме: (1) – BK 95, (2) – $Al_2O_3(II)$ пл, (3) – $Al_2O_3(III)$, (4) – $ZrO_2(Y_2O_3)$

В образцах BK-95, $Al_2O_3(II)$, $Al_2O_3(III)$, имеющих меньшую относительную плотность, и благодаря наличию более крупных агломератов в своем составе, спекание в электромагнитном поле не успевает осуществить необходимые преобразования, приводящие к более совершенным, компактным формам микроструктур.

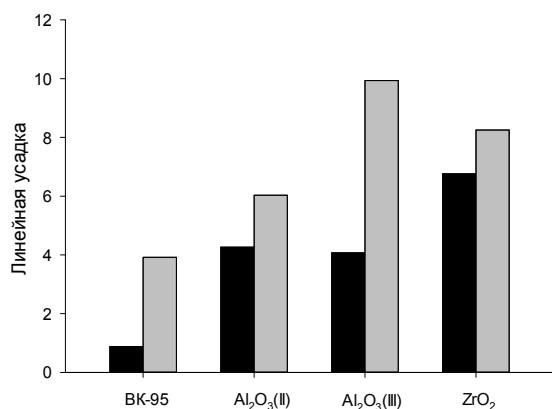


Рис.4. Сравнение значений линейной усадки образцов, обработанных в электромагнитном поле (светлый столбец) и без магнитного поля (темный столбец) при $t=10$ ч.

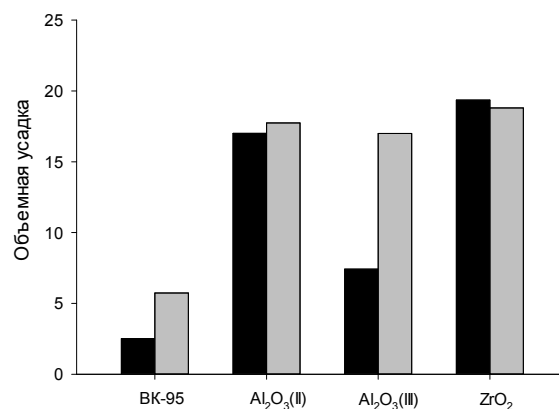


Рис.5. Сравнение значений объемной усадки образцов, обработанных в электромагнитном поле (светлый столбец) и без магнитного поля (темный столбец) при $t=10$ ч.

Заключение

Таким образом, на примере Al_2O_3 , $ZrO_2(Y_2O_3)$ показана возможность использования метода термомагнитной обработки для получения дисперсной и однородной структуры, обеспечивающей высокий комплекс механических свойств. Используемые в работе модели кластерной организации Al_2O_3 учитывают конечный характер кристаллической структуры, зональность и секториальность присутствующие в реальных кристаллических материалах, и поэтому на наш взгляд

наиболее подходят для использования в практических применениях по совершенствованию материалов.

На основе построенных моделей разработан метод, и режимы воздействия электромагнитным полем с заданной симметрией, способствующие самоочистке и совершенствованию кристаллических структур Al_2O_3 , $ZrO_2(Y_2O_3)$ включая отжиг в интервале температур 800–1200 °С длительностью 8–12 часов.

Предлагаемая методика обработки в электромагнитном поле может быть использована для совершенствования механических параметров и формирования однородных, компактных структур различных пористых керамических материалов, катализаторов, адсорбентов, высокотемпературных изоляторов.

Список литературы:

1. Клишин А.П., Закутаев А. Н., Руднев С. В., Ермолаев В. А., Хабас Т. А. Моделирование процесса структурных превращений Al_2O_3 при термомагнитной обработке // Конструкции из композиционных материалов. – 2008. Вып.1, – С.12-17.
2. Руднев С.В., Семухин Б.С., Клишин А.П. Неевклидова теория кристаллического вещества. – Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. – 254 с.
3. Rudnev S.V., Semukhin B.S., Klishin A.P. Geometrical modeling of crystal structures with use of space of elliptic Riemannian geometry // Materials sciences and applications. – 2011. – V.2. – №6. – P.526-536.
4. Кованцев А.С., Клишин А.П., Руднев С.В., Закутаев А.Н. Моделирование кристаллических комплексов алюмооксидных материалов для совершенствования технологии их получения // II Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск, ТПУ – 2013. Т.2. – С. 377-380.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

А.С. Комутова, студент гр. 4БМ22

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-419-147*

E-mail: ainagul_komutova@mail.ru

Одной из самых важных задач при аттестации нанопорошков является определение их дисперсности. Среди всех методов дисперсионного анализа нанопорошков в последнее время выделяется метод лазерной дифракции: он прост в применении и не занимает много времени. Однако к его недостатку можно отнести то, что методика включает обязательное перемешивание образца с жидкостью суспензии. При попадании в водные суспензии твердые частицы образуют лиофобные дисперсные системы, для которых может быть характерна как самопроизвольная коагуляция, так и способность сохранять высокую степень дисперсности (агрегативную устойчивость). На практике для поддержания дисперсности нанопорошков используют диспергирование.

Диспергирование твердых частиц достигается разными методами: ультразвуковым воздействием, длительным перемешиванием, применением стабилизаторов [1, 2]. Среди всех перечисленных методов только с помощью добавления поверхностно-активных веществ можно длительно поддерживать дисперсность суспензий.

В литературе имеются данные о применении карбоксильных групп в качестве стабилизаторов при синтезе наночастиц [3, 4]. Поэтому разработка методик определения дисперсности наночастиц с применением карбоновых кислот является достижимой задачей. **Целью данного исследования** являлось определение влияния концентрации ПАВ на дисперсность промышленных нанопорошков.

Объектом исследования являлся нанопорошок Y_2O_3 , полученный плазмохимическим методом, применение которого достаточно активно возрастает во многих отраслях промышленности: керамике, эксплуатируемой при высоких температурах, радиоэлектронике, устройствах для лазерных источников [5].

В таблице 1 представлены характеристики исследуемого порошка.

Таблица 1. Размерные характеристики порошка Y_2O_3 .

Нанопорошок	Метод низкотемпературной адсорбции азота (Sorbi)		Сканирующая электронная микроскопия (JEM 2100F)	
	Удельная поверхность, m^2/g	Средний размер частиц, нм	Средний размер частиц, нм	Средний размер агрегатов, нм
Y_2O_3	35,63	35	36	110

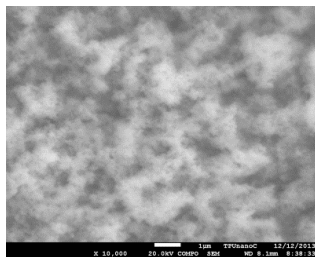
При проведении анализа размеров частиц методом лазерной дифракции 40 мг исследуемого порошка помещалась в ванну смесителя со стабилизатором и в течение 5 мин диспергировалась при помощи ультразвуковой установки с целью разделения агрегатов на частицы. В качестве стабилизатора суспензии использовали лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$) с разной концентрацией: 0... 50 г/л. Для определения размеров частиц нанопорошка использовался дифракционный анализатор размеров частиц SALD-7101 Shimadzu, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны $\lambda=375$ нм.

Результатом измерения являлась кривая распределения частиц по размерам. Полученные экспериментальные результаты использовали для расчета среднего размера частиц по формуле:

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100 (\%)},$$

где $d_{пов}$ – средний объемный диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

На рис. 1 представлена фотография порошков Y_2O_3 , сделанные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Частицы имеют преимущественно хлопьевидную форму.

Рис. 1. Фотография СЭМ нанопорошка Y_2O_3 .

В таблице 2 представлено изменение среднего размера частиц/агломератов нанопорошка в суспензиях с разным содержанием ПАВ в течение 5 минутного контакта.

Таблица 2. Изменение среднего диаметра частиц/агрегатов нанопорошка Y_2O_3 .

Концентрация	0 г/л	1 г/л	10 г/л	50 г/л
d_{cp} , мкм	4,58	1,51	1,44	1,39

Обнаружено, что даже небольшие добавки стабилизатора (1 мг/л) в водную суспензию нанопорошка приводят к уменьшению d_{cp} в 3 раза. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ не создаются условия, при которых бы облегчалась диффузия карбоксильных групп к поверхности каждой частицы и усиливалась дезагрегация образовавшихся в водной суспензии агрегатов наночастиц Y_2O_3 .

Выражаю благодарность научному руководителю к.т.н. Годымчук А.Ю.

Список литературы:

1. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D.. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – No. 393. – P. 81-95.
2. Studart A.R., Amstad E., Gauckler L.J. Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions // Langmuir. – 2007. – Vol.23. – P. 1081-1090.
3. Canlica M., Nyokong T. Synthesis and photophysical properties of metal free, titanium, magnesium and zinc phthalocyanines substituted with a single carboxyl and hexylthio groups // Polyhedron. – 2011. – № 30. – P. 1975-1981.
4. Zhang L., Wen Y., Yao Y., Xu J., Duan X., Zhang G. Synthesis and Characterization of PEDOT Derivative with Carboxyl Group and Its Chemo/Bio Sensing Application as Nanocomposite, Immobilized Biological and Enhanced Optical Materials // Electrochimica Acta. – 2014. – № 116. – P. 343-354.
5. Serantoni M., Mercadelli E., Costa A., Blosi M. Microwave-assisted polyol synthesis of sub-micrometer Y_2O_3 and $Yb-Y_2O_3$ particles for laser source application // Ceramics International. – 2010. – № 36. – P. 103-106.

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 06МБФ ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

¹В.С. Кошовкина, студент гр.0Б01, ²Г.Г. Майер, к.ф.-м.н.,

²Е.Г. Астафурова, д.ф.-м.н., доцент, ³Г.В. Хомякова, студент

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021, (3822)-286-961

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: koshovkina_vs@mail.ru

В настоящее время интерес исследователей направлен на изучение ультрамелкозернистых (УМЗ) структур, сформированных методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Создание УМЗ структуры открывает перспективы улучшения исходных характеристик и создания материалов с новым комплексом физико-механических свойств [1-3]. Известно большое количество схем ИПД – равноканальное угловое прессование, кручение под давлением, винтовая экструзия и др. [1-3]. Работ посвященных глубокому деформированию сталей немного, что связано с технологическими трудностями, хотя ИПД сталей позволяет создавать материалы с высокими прочностными характеристиками, которые имеют перспективы дальнейшего практического применения. УМЗ материалы характеризуются большой протяженностью границ зерен и их неравновесным состоянием. При отжигах рост зерна в таких материалах начинается при более низких температурах ($0,2-0,3T_{пл}$), чем в крупнокристаллических материалах [4]. Поэтому важно определять температурные границы отжига, в которых сохраняются высокие прочностные характеристик УМЗ структур. Цель данной работы – исследовать влияние кручения под давлением (КГД) на структуру, микротвердость и термическую стабильность низкоуглеродистой стали 06МБФ.

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) в ферритном состоянии. Исходные заготовки стали 06МБФ закаливали от 920 °С (0,5 ч), затем проводили высокий отпуск (улучшение) при температуре 670 °С (1 ч). Образцы стали деформировали кручением под давлением на наковальнях Бриджмена при температуре $T=20$ °С под давлением 4 ГПа на пять полных оборотов. После кручения под давлением получали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,26 мм. После деформации сталь подвергали отжигам в интервале температур 500÷700 °С (1 ч).

Исследование структуры 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.

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием $Cu\ K\alpha$ излучения. Расчет микроискажений кристаллической

решетки и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли методом аппроксимации.

Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса с использованием микротвердомера Duramin 5 при нагрузке на индентор 200 г., время нагружения 10 сек. 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 $\sim 0,4$ мкм [5].

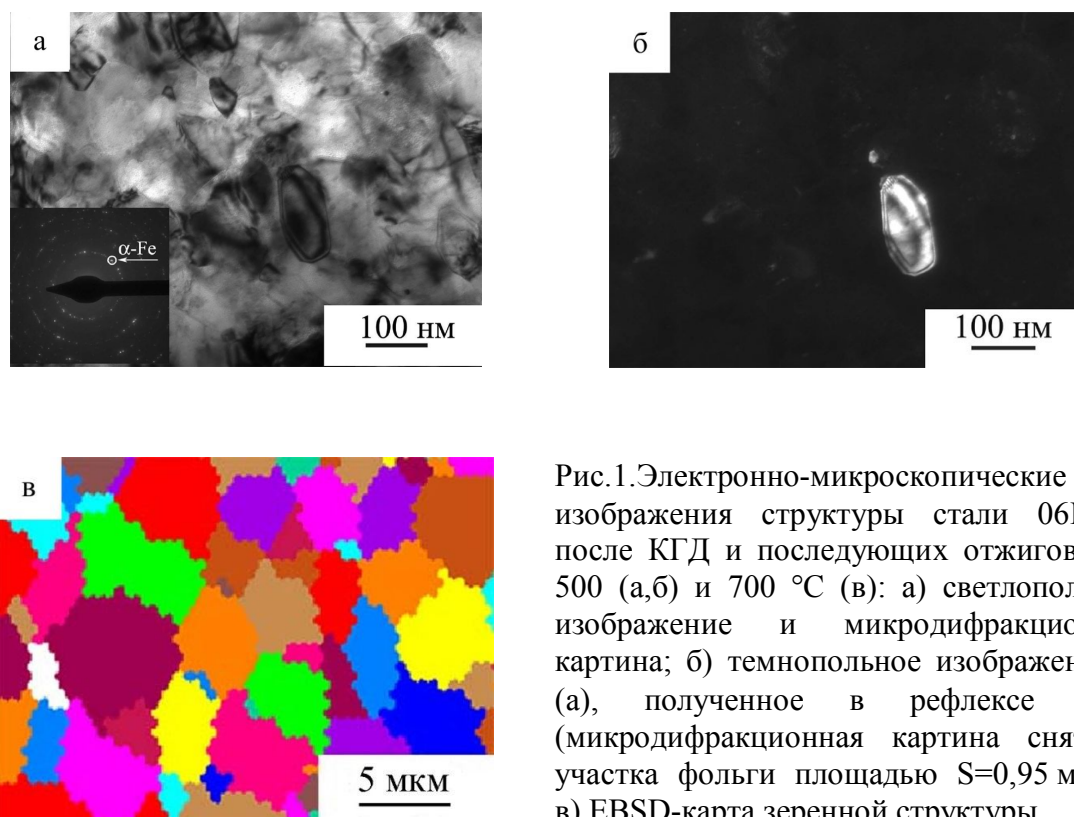


Рис.1.Электронно-микроскопические изображения структуры стали 06МБФ после КГД и последующих отжигов при 500 (а,б) и 700 °С (в): а) светлопольное изображение и микродифракционная картина; б) темнопольное изображение к (а), полученное в рефлексе α -Fe (микродифракционная картина снята с участка фольги площадью $S=0,95$ мкм²); в) EBSD-карта зеренной структуры

Кручение под давлением приводит к формированию в исследуемой стали УМЗ структуры с размером элементов зеренно-субзеренной структуры ~ 100 нм. Электронограммы после КГД носят кольцевой характер. На кольцах электронограмм хорошо различимые отдельные рефлексы, их равномерное распределение по кольцу свидетельствует о наличии высокоугловых разориентировок между структурными элементами, с которых получена электронограмма. Методом просвечивающей электронной микроскопии 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.

Влияние отжигов на сформированную УМЗ-структуру при КГД показало, что отжиг при 500 °С не приводит к увеличению размеров элементов структуры (рис.1). Средний размер (суб)зерна определенный по темнопольным снимкам составляет 110 нм (рис.1 б). После отжига при 600 °С средний размер зеренно-субзеренной структуры возрастает до 315 нм. А после отжига при 700 °С структура стали

полностью трансформируется в мелкокристаллическую с размером зерна ~ 4 мкм (рис.1в). С ростом элементов зеренно-субзеренной структуры наблюдали укрупнение карбидов.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что КГД вызывает уменьшение интенсивности и увеличение ширины рентгеновских линий (рис.2). Значения микродеформации кристаллической решетки составляют $2,0 \times 10^{-4}$ в исходном состоянии и достигают значений $3,4 \times 10^{-3}$ после КГД. Размеры областей когерентного рассеяния составляют более 200 нм в исходном состоянии и уменьшаются до 40 нм после кручения. Следовательно, КГД приводит к измельчению исходной структуры и повышению внутренних напряжений в стали.

Отжиги приводят к релаксации структуры, уменьшению величины уширения рентгеновских линий, росту ОКР (180 нм после отжига при 500 °С и более 200 нм после

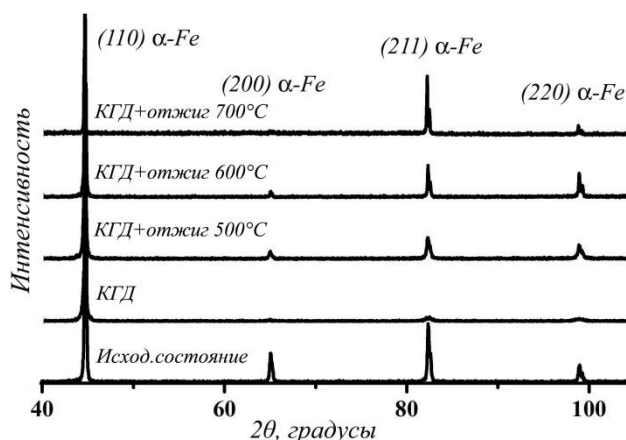


Рис.2. Влияние КГД и отжигов на рентгенограммы стали 06МБФ

отжигов при 600 и 700 °С), спаду значений микродеформации кристаллической решетки (до $1,2 \times 10^{-3}$ после отжига при 500 °С, до $0,4 \times 10^{-3}$ – при 600 °С и до $0,6 \times 10^{-4}$ – при 700 °С) (рис.2).

Изучение прочностных свойств при отжиге показало, что до температуры 500 °С сохраняются высокие значения микротвердости сформированные в стали методом КГД (таблица 1).

Таблица 1. Влияние КГД и последующих отжигов на микротвердость (Нц, ГПа) стали 06МБФ

Состояние	без отжига	отжиг при 500 °С	отжиг при 600 °С	отжиг при 700 °С
исходное	2,0	-	-	-
КГД	6,0	6,5	4,4	1,8

Последующие увеличение температуры отжига при 600 °С сопровождается спадом значений микротвердости и по достижении температуры отжига при 700 °С значение микротвердости приближаются к значению для исходного состояния.

Таким образом, исследование низкоуглеродистой стали 06МБФ после кручения под давлением и отжигов показало, что ультрамелкозернистая структура со средним размером структурных элементов 100 нм и высокими значениями микротвердости

($H\mu=6$ ГПа) сохраняются до температуры отжига 500 °С (1ч.). Высокая термическая стабильность сформированной при КГД структуры в стали 06МБФ обусловлена, в первую очередь, карбидным упрочнением.

Список литературы:

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 398 с.
2. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279с.
3. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications/ Progress in Materials Science.–2008. – V. 53. – P. 893–979.
4. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 2005. – 432с.
5. 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.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С ДОБАВЛЕНИЕМ MgO

Ю.Л. Кретов¹, магистрант гр. 10309,

Б.Д. Гимаев студент², гр. 4б11,

С.П. Буякова^{1,2,3} д.т.н., профессор

¹*Томский Государственный Университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36*

²*Томский политехнический Университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

³*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Россия, г.*

Томск, пр. Академический, 2/4

E-mail: kretov2005@yandex.ru

Основные направления научных исследований в области керамики предусматривают расширение и углубление исследований новых, в первую очередь высокоплотных, мелкокристаллических и прочных керамических материалов, а также материалов со специфическими свойствами. Большой интерес для современной высокотемпературной керамики представляют материалы на основе синтезированных смесей высокоогнеупорных оксидов в двойных и тройных системах, кривые ликвидуса которых лежат в области весьма высоких температур. Они дают возможность получать широкий спектр высококачественных материалов с разнообразными свойствами, изменение которых можно контролировать и регулировать [1]. В работе изучается керамика на основе чистых оксидов, бинарная система $Al_2O_3 - MgO$ и синтетического продукта на их основе, алюмо-магниевого шпинели, которая имеет температуру плавления выше 2000-2500 °С, диаграмма состояния $MgO - Al_2O_3$ представлена на рис.1.

В настоящей работе представлены оригинальные данные, полученные при разработке технической керамики на основе Al_2O_3 с добавлением MgO . Из окислов данных металлов были изготовлены образцы в форме цилиндров: $h=20$ мм, $d=13$ мм. Образцы получали после механической активации оксида алюминия, без механической

обработки удалось получить только образцы с 30% содержанием данного оксида, при большей его концентрации, образцы рассыпались при извлечении их из пресс формы. Полученные прессовки спекались в широком интервале температур: 1450, 1500, 1550, 1600 и 1650°C, давление при прессовании составляло 13кН. После спекания измерялись масса и размеры каждого образца, на основании полученных измерений рассчитывали пористость и усадку каждого из полученных образцов.

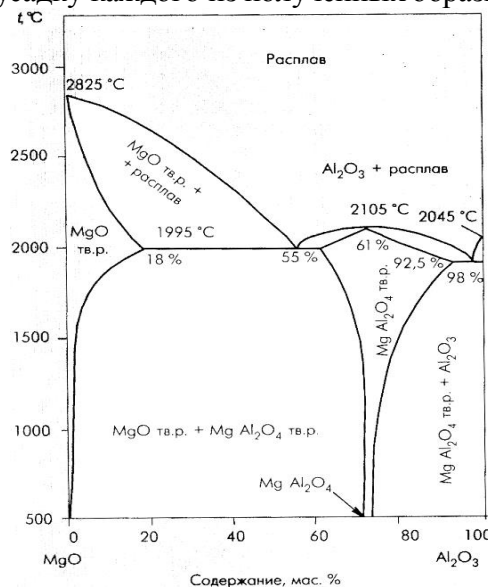


Рис.1. Диаграмма состояния композиционной системы MgO-Al₂O₃

С увеличением содержания оксида магния в экспериментальных заготовках, наблюдалось увеличение усадки, так на образцах, полученных из чистого MgO, усадка составила примерно 30%. Также была исследована зависимость пористости образцов от содержания оксида магния, при его содержании в 20% и при $T_{сп}=1550^{\circ}\text{C}$, была обнаружена максимальная пористость, которая составила 50%. При достаточно большом содержании оксида магния, пористость образцов близка к 10%. Исходя из полученных данных, можно утверждать о том, что при малой концентрации оксида магния в композиционной системе (Al₂O₃ - Mg), наблюдается увеличение пористости полученных образцов, данные представлены на рис.2.а.

На рис.2.б приведен график, из которого видно, что при содержании оксида магния от нуля до 20%, происходит резкое увеличение пористости образцов, ее максимальное значение достигает 40% при содержании данного оксида 20%. При увеличении концентрации MgO до 90%, происходит равномерное уменьшение пористости полученных образцов. Также на приведенном графике видно, что при достаточно большом содержании оксида магния, пористость образцов близка к 8%, то есть полученные образцы получаются очень плотными.

На рис.3 представлена структура поверхности образцов, отображающая пористость образцов при температуре спекания 1550 и 1600°C. На приведенных картинках - черные точки это поры, количество которых, примерно составляет 50%, следовательно, можно судить о том, что получились образцы с высокой пористостью. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что с помощью увеличения или уменьшения оксида магния в композиционной системе (Al₂O₃-Mg), мы можем довольно точно управлять пористостью и плотностью получаемых образцов.

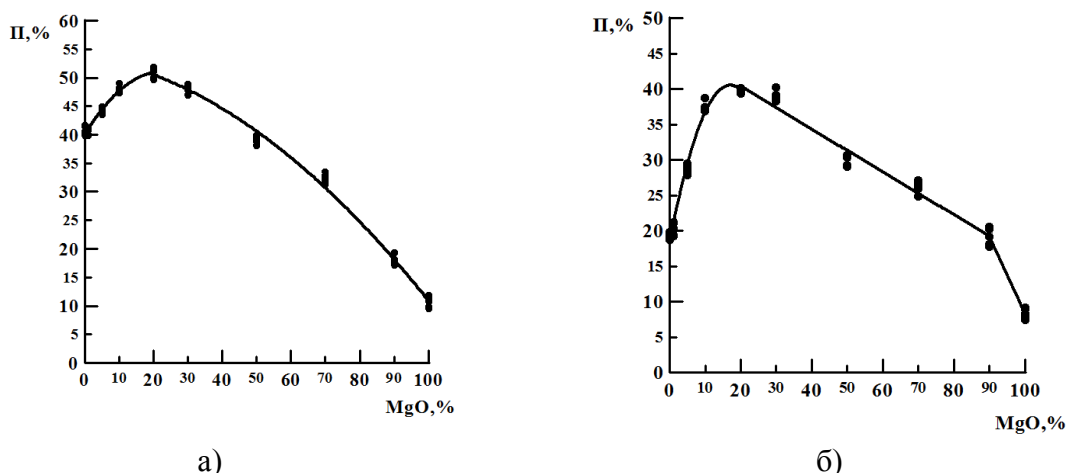


Рис.2. Зависимость пористости образцов от содержания MgO: а) $T_{\text{сп}}=1550^{\circ}\text{C}$, б) $T_{\text{сп}}=1600^{\circ}\text{C}$

Также с помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что в образцах с 30-50% содержанием MgO, наблюдается образование алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4), ее молекулярная масса была измерена, и составила $3,6 \text{ г/см}^3$. Образовавшаяся шпинель обладает очень высокой температурой плавления, химической стойкостью, прочностью и твердостью, которые отлично сохраняются при высоких температурах, алюмо-магниевого шпинель является вполне эффективным материалом для высокотемпературной техники в современном мире. Шпинель может широко применяться при изготовлении теплозащиты камер сгорания и сплавов для лопаток авиационных газотурбинных двигателей, датчиков для измерения высоких температур и элементы конструкций, работающих при циклических термонагрузках.

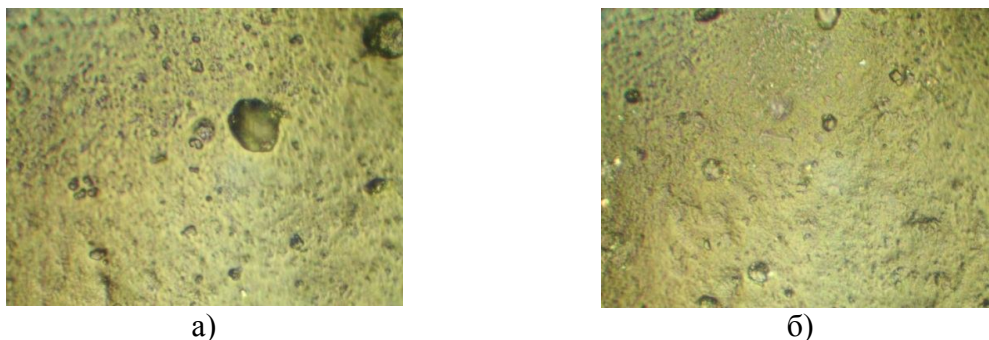


Рис.3. Поверхность образцов с содержанием MgO равным 20% и температурой спекания: а) $T_{\text{сп}}=1550^{\circ}\text{C}$, б) $T_{\text{сп}}=1600^{\circ}\text{C}$

Данное направление является перспективным и значимым для современной науки и техники, так как использование керамических материалов в термонагруженных элементах существенно увеличивает срок их эксплуатации.

Список литературы:

1. Файков П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель методом: диссертация... кандидата технических наук: 05.17.11 Москва, 2007 165 с. РГБ ОД, 61:07-5/2382

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО НАНОГИДРОКСИАПАТИТА

М.А. Трубицын, к.т.н., проф., Н.Г. Габрук, к.б.н., доц.,

Ле Ван Тхуан, аспирант, Доан Ван Дат, аспирант.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

НИУ БелГУ, 308015, г.Белгород, ул. победы, 85,

тел. (4722) 30-10-80

E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Различные типы биоматериалов успешно используют в качестве костнозамещающих материалов, в том числе кальций-фосфатные керамики, которые хорошо известны, т.к. успешно применяются в биомедицинских целях [1]. Среди них, особое значение для изготовления имплантатов имеет гидроксиапатит (ГАП), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, так как его химический состав близок к костному минералу [2]. К недостаткам использования имплантатов из ГАП, в сравнении с биоактивными стеклами и стеклокерамикой, можно отнести его низкую реакционную способность восстановления существующей кости и недостаточную степень остеоинтеграции [3]. Недавние исследования показали, что биологическая активность синтетического гидроксиапатита может быть повышена путем ионных замещений, которые позволяют получать химические составы сходные с природным минералом кости [4-5]. Различные ионные замещения, как анионные (CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , F^- , Cl^-), так и катионные (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+}), существуют в гидроксиапатитовом компоненте костной ткани.

Роль кремния в качестве важного микроэлемента в кости была впервые выявлена Carlisle [6]. Синтетические биоматериалы, которые имеют в своих структурах невысокие уровни Si, заметно демонстрируют повышенную биологическую активность по сравнению со стехиометрическим ГАП. Это увеличение биологической активности можно объяснить Si-индуцированными изменениями свойств материалов, а также непосредственным воздействием Si на физиологические процессы в кости и системе соединительной ткани [4]. В этом смысле включение кремния в структуру апатита может улучшить биологическую активность гидроксиапатита, в частности биорезорбируемость. Поэтому синтез гидроксиапатита, модифицированный силикат-ионом является перспективным направлением исследования.

Направленный синтез модифицированных гидроксиапатитов, в том числе и кремнийсодержащего наногидроксиапатита (Si-НГАП) представляет собой сложную физико-химическую задачу. Считается, что не только химический состав, но и морфология синтетических кристаллов биоапатитов является важной характеристикой, определяющей отклик организма на чужеродный материал [7]. Известно, что особенности кристаллической структуры и морфологии, физико-химические, физико-механические свойства, а также биорезорбируемость биоматериалов определяются технологией получения, в частности условиями обработки.

Целью данной работы является синтез и исследование влияния условий обработки на физико-химические и биологические свойства Si-НГАП.

Образцы кремнийсодержащего наногидроксиапатата были синтезированы методом осаждения из водного раствора [8]. В качестве реагентов были использованы насыщенный раствор гидроксида кальция, раствор ортофосфорной кислоты. В качестве реагента – «поставщика» аниона SiO_4^{4-} выбрали тетраэтоксисилан. Полученные порошки подвергались различным условиям

обработки: без термообработки, термообработка при 250°C и электронно-лучевая стерилизация.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra. Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Cu-K α излучения (длина волны $\lambda=1.54178$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Съемку рентгенограмм вели при углах 2θ в диапазоне 5-85° с шагом 0.02°. Качественный анализ полученных рентгенограмм и профильный анализ спектров проводили с помощью программы PDXL Qualitative Analysis при использовании баз данных ICDD (2008). Размер области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллов определили методом Williamson-Hall на основе данных РФА.

Определение удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов по методу БЭТ проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II 3020. Использовался объемный вариант сорбционного метода.

Биорезорбируемость исследуемых образцов оценивали по выходу кальция в модельный раствор через фиксированное время экспозиции. Выход кальция рассчитывали как отношение массы Ca²⁺, выходящего в раствор, к исходной массе ионов кальция, содержащегося в исследуемом образце. Для этого точную навеску материала массой $0,2 \pm 0,002$ г помещали в химические стаканы с 50 мл физиологического раствора (0,9%-ный раствор NaCl) и инкубировали при температуре 37 °C в термостате. Через заданные промежутки времени измеряли концентрацию кальция с помощью иономера ИПЛ-113 с использованием кальций-селективного электрода «ЭКОНИКС Са».

В табл.1 приведены основные физико-химические характеристики исследуемых образцов Si-НГАП, подвергшихся разным условиям обработки.

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов Si-НГАП.

Образец	Обработка	Фаза	Кристалличность, %	Средний размер кристаллов, нм	$S_{уд}$, м ² /г (БЭТ)
Si-НГАП	нет	ГАП	90,10	18,6	219,18
Si-НГАП	Термообработка 250 °C	ГАП	98,09	31,7	134,58
Si-НГАП	Электронно-лучевая стерилизация	ГАП	92,25	11,7	183,27

Определение фазового состава синтезируемых образцов производили сопоставлением результатов рентгенодифракционного анализа полученных образцов со значениями данных ICDD (2008). По данным РФА (рис.1) установлено, что все полученные образцы Si-НГАП принадлежат к той же пространственной группе, что и гидроксипатит – гексагональной системы R $6_3/m$ и являются однофазными. По характерному смещению пиков в сторону, соответствующую меньшим межплоскостным расстояниям (большим углам) и изменению параметров элементарной ячейки порошков Si-НГАП по сравнению с немодифицированным ГАП можно сделать вывод о встраивании в решетку силикат-ионов. Кристалличность и средний размер кристаллов образцов Si-НГАП составляют 90-98% и 11,7-31,6 нм, соответственно. Порошок Si-НГАП, термообработанный при 250 °C имеет самые большие значения по кристалличности и размеру кристаллов. Проведенное исследование показывает, что фазовая стабильность нанопорошков

кремнийсодержащего гидроксиапатита сохраняется в данных условиях обработки.

По результатам измерений объема газа, сорбируемого на исследуемом образце при давлении $P/P_0 = 0.3189$ с помощью прибора TriStar II 3020 по теории Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) были рассчитаны удельные площади поверхности порошков Si-ГАП (табл. 1).

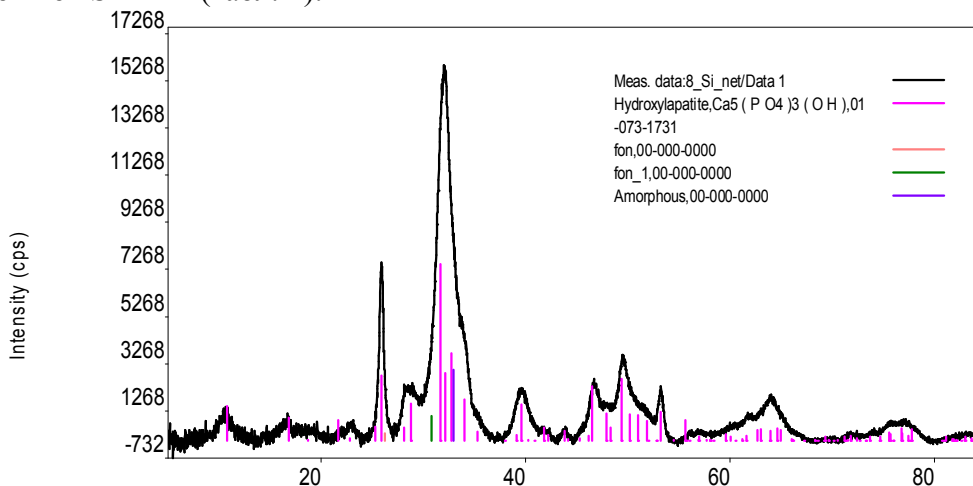


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма Si-НГАП-нет. Штрих-диаграмма соответствует стандартному гидроксиапатиту.

Видно, что величина удельной поверхности нетермообработанного Si-НГАП превышает почти в 1,5 раз по сравнению с термообработанным и стерилизованным образцами. Это можно объяснить агломерацией частиц и увеличением их размеров при термообработке и лучевой стерилизации. Таким образом, условие термообработки существенно влияет на удельную поверхность синтетических Si-НГАП, и как следствие, на их биорезорбируемость.

На рис. 2 представлен результат исследования биорезорбируемости порошков Si-НГАП, подвергшихся разным условиям обработки. Результат исследования биорезорбируемости показал, что максимальная величина резорбции наблюдалась у нетермообработанного образца, для которого выход Ca^{2+} составляет через 5 мин 1,43 масс. %, а через 180 мин 1,75 масс. %. (рис. 2). Порошок Si-НГАП, обработанный при 250 °С имеет самую маленькую величину резорбции, в 1,2 и 1,5 раза меньше по сравнению с стерилизованным образцом и нетермообработанным соответственно.

Важно отметить, что все графики, приведенные на рис. 2, имеют два участка (первый от 5 до 15 мин, второй – 15-180 мин.) с разными углами наклона, что указывает на разную скорость растворения образца в данный период времени. В начальном диапазоне времени (0 - 15 мин) скорость растворения максимальная, а затем наблюдается уменьшение скорости растворения. Это можно связать с различной динамикой равновесных процессов в определенный интервал времени. Полученные данные по изучению биорезорбируемости в физиологическом растворе хорошо согласуются с вариациями значений удельной поверхности Si-НГАП. Чем выше значение удельной поверхности, тем лучше резорбируются данные образцы и наоборот.

Таким образом, методом осаждения из водных растворов синтезирован наноразмерный однофазный кремнийсодержащий гидроксиапатит. Исследовано влияние условий обработки на физико-химические и биологические характеристики Si-НГАП. Установлено, фазовый состав порошков Si-НГАП, полученных данным

методом практически не зависит от условий обработки, все образцы являются однофазными. Кристалличность и средний размер кристаллов синтезируемых образцов составляют 90–98% и 11,7–31,6 нм, соответственно. Нетермообработанный Si-НГАП имеет повышенную удельную поверхность по сравнению с термообработанным и стерилизованным образцами, и обладает наиболее высокой биорезорбируемостью.

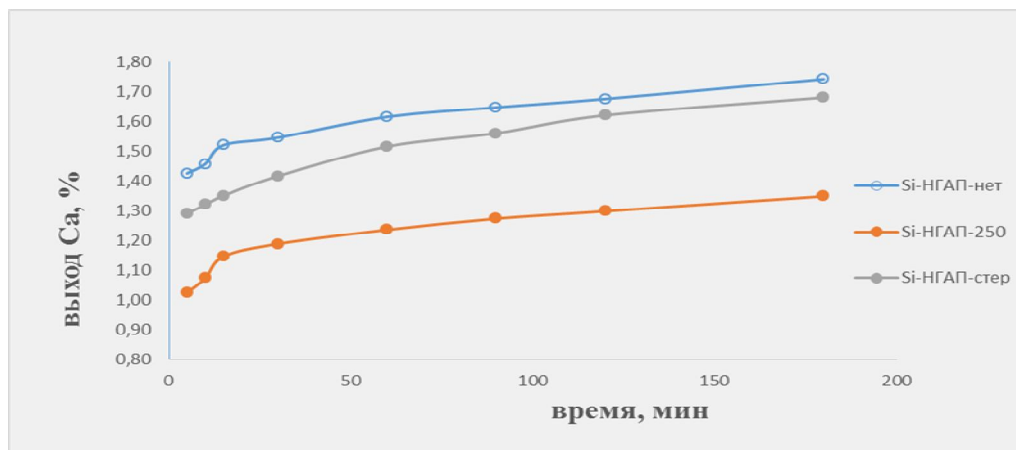


Рис. 2. Биорезорбируемость образцов Si-НГАП

Список литературы:

1. R.E. Unger, A. Sartoris, K. Peters, A. Motta, C. Migliaresi, M. Kunkel, U. Bulnheim, J. Rychly, C.J. Kirkpatrick, Tissue-like self-assembly in cocultures of endothelial cells and osteoblasts and the formation of microcapillary-like structures on three-dimensional porous biomaterials, *J. Biomater.* 28 (2007) p. 3965–3976.
2. M. Salarian, M. Solati-Hashjin, S.S. Shafiei, R. Salarian, Z.A. Nemati, Template-directed hydrothermal synthesis of dandelion-like hydroxyapatite in the presence of cetyltrimethylammonium bromide and polyethylene glycol, *J. Ceram. Int.* 35 (2009) p. 2563–2569.
3. Соин А.В., Евдокимов П.В., Пуляев В.И., Вересов А.Г. Синтез и исследование анионмодифицированных апатитов // *Международный научный журнал.* 2007. Т45. №1. с. 130–132.
4. A.E. Porter, N. Patel, J.N. Skepper, S.M. Best, W. Bonfield, Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics, *J. Biomater.* 24 (2003) p. 4609–4620.
5. I.R. Gibson, S.M. Best, W. Bonfield, Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite, *J. Biomed. Mater. Res.* 4 (1999) 422–428.
6. S.R. Kim, J.H. Lee, Y.T. Kim, D.H. Riu, S.J. Jung, Y.J. Lee, S.C. Chung, Y.H. Kim, Synthesis of Si,Mg substituted hydroxyapatites and their sintering behaviors, *J. Biomater.* 24 (2003) p. 1389–1398.
7. Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения // *Вестник СумДУ. Серия: Физика, математика, механика.* — 2007. — №2. — С. 33–59.
8. Патент 2500840 RU. Способ получения нанокристаллического кремнийзамещенного гидроксипатита // Трубицын М.А. и др. - дата приоритета 16.06.2012, опубл. 10-12-2013.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАТИН В РАСТВОРЕ KCl

Е.Т. Ким, студентка гр.4БМ22

Е.В. Абдульменова, студентка гр. 4Б13

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина, 30,

тел. 8(923)-427-47-64

E-mail: kim_elenal1@mail.ru

Немалую часть среди объектов, требующих реставрации занимают изделия из меди и ее сплавов. Зачастую для защиты от внешних воздействий и создания декоративной окраски такие объекты покрывают слоем патины. Однако даже если использовать известные методики для патинирования, воспроизводимый фазовый состав на поверхности меди получить достаточно сложно.

Цель работы – изучение защитных свойств патин, сформированных на поверхности меди из растворов различного состава методом циклической вольтамперометрии.

В работе использовали потенциостат-гальваностат IPC-Pro MF. Регистрацию циклических вольтамперных кривых (ЦВА) проводили трех электродной ячейке. В качестве фонового электролита использовали раствор 0,1М KCl, приготовленный с использованием деионизованной воды; электрода сравнения – насыщенный хлорид серебряный электрод; вспомогательного электрода – графитовый стержень. Исследуемые образцы – медные пластины, со сформированными на них патинами (5x5 мм) – использовали в качестве индикаторного электрода. Регистрацию ВА кривых проводили в диапазоне изменения потенциалов от -1000 до 700 мВ со скоростью развертки 10 мВ/с.

Таблица 1. Составы растворов для патинирования (г/л)

№ 1 Коричневая	№ 2 Темно-коричневая	№ 3 Темно-оливковая
Cu(CH ₃ COO) ₂ – 5	NiSO ₄ – 2	Cu(NO ₃) ₂ – 20
NH ₄ OH – 7	KClO ₃ – 3	AgNO ₃ – 0,8
CH ₃ COOH – 3		HNO ₃ – 1

Перед патинированием поверхность меди была очищена травителем (HNO₃:H₂SO₄:NaCl:ZnSO₄ = 300:200:2:1,5, %, масс.). На очищенной поверхности электродов были сформированы три вида патин (табл. 1) [1–3].

Регистрацию ЦВА кривых полученных патин проводили без выдержки и после выдерживания в течение суток в электролите 0,1М KCl.

На рис. 2 представлены ЦВА кривые патин, сформированных в растворе 1, 2 и 3 (3-я регистрация) в растворе KCl.

Так как выделение окислителей, например, водорода, на поверхности металла протекает более активно, чем на поверхности оксидов, очевидно, что образцы имеют ювенильные участки, свободные от патины. Однако на поверхности патин, сформированных в растворах 1 и 2, восстановление окислителя проходит не так активно (рис. 2а, кривые 1, 2).

После выдерживания образцов в течение суток в растворе электролита, значения силы тока полученных патин возросло на порядок (табл.2); на поверхности патин увеличилось количество ювенильных участков, о чем говорит более активное восстановление окислителя (рис.2б)

Наилучшими защитными свойствами обладает патина, сформированная в нитрате меди, как после выдержки в течение суток, так и без выдерживания.

Выводы

1. В растворе KCl катодное восстановление окислителей проходит с большей скоростью у патины, сформированной в растворе нитрата меди. На поверхности патин 1 и 2 окисление проходит не так активно.

2. Наилучшими защитными свойствами обладает патина, сформированная в нитрате меди.

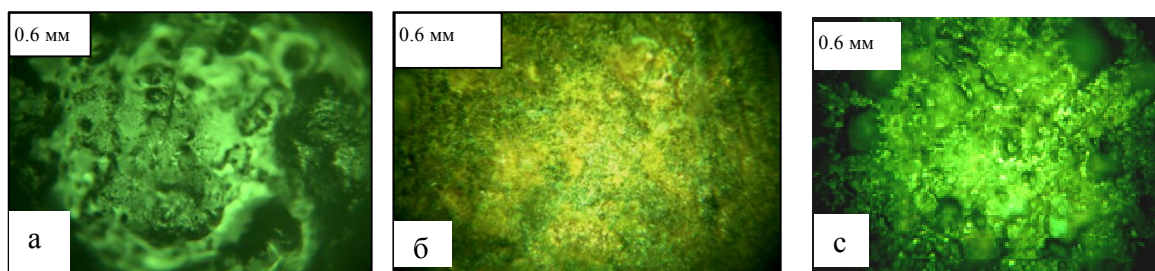


Рис. 1. Оптические изображения патин, сформированных в растворе: (а) № 1; (б) № 2; (в) № 3

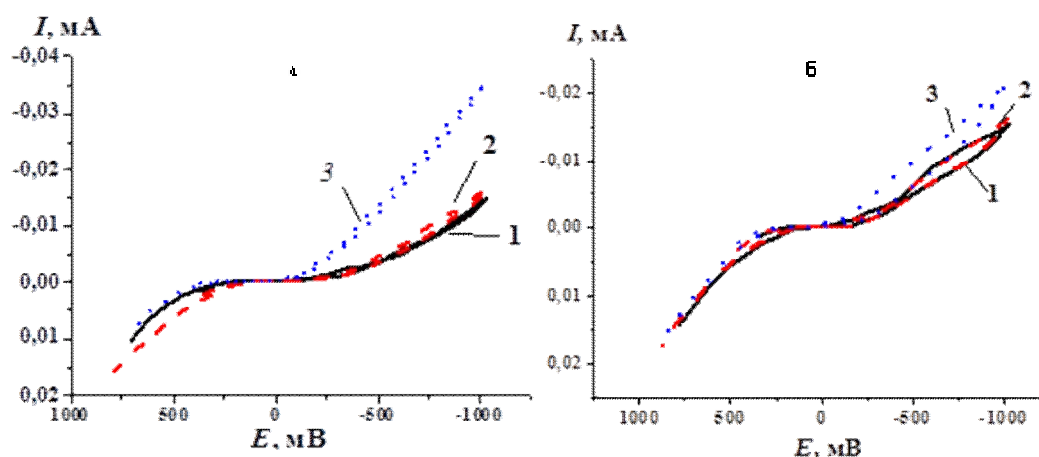


Рис. 2. ЦВА кривые патин, сформированных в растворах 1, 2, 3; Фоновый электролит (а) 0,1М KCl, (б) выдержанная сутки в 0,1М KCl

Таблица 2. Характеристики патин, сформированных в растворах №1, 2, 3, полученные при 3-ей последовательной регистрации ЦВА кривых

Характеристика	KCl			Выдержанная в KCl		
	1	2	3	1	2	3
$I, A \cdot 10^{-9}$	20±1,2	170±85,5	21±6	200±172	140±72	130±49
$E_{корр}, мВ$	217±51	118±102	284±30	185±43	128±15	221±142
$E_{р.Ок}, мВ$	161±49	95±91	289±14	198±99	184±9	251±130
$E_{р.Red}, мВ$	177±50	140±136	300±41	85±41	74±19	203±161

Выражаем благодарность научному руководителю Ляминой Г.В.

Список литературы:

1. Никитин М. К. Химия в реставрации: Справочное пособие – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
2. Ким Е. Т., Лямина Г. В. Реставрация меди и ее сплавов полимерным гель – электролитом // Высокие технологии в современной науке и технике: тезисы докл. Всерос. конф. (Томск, 27-29 марта 2013г.). Томск – 2013.
3. Ким Е.Т., Абдульменова Е.В., Лямина Г.В. Электрохимическое изучение свойств патины // Международный научно-исследовательский журнал №10 (17) – Екатеринбург, 2013. – с 42-43.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЗАГОТОВКИ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT1-0

*О.Г. Ленивцева, аспирант,
В.В. Самойленко, аспирант,
И.А. Поляков, аспирант*

*Новосибирский государственный технический университет,
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20
тел.(383)-346-06-12*

Email: lenivtseva_olga@mail.ru

Долгое время широкое применение титановых сплавов сдерживалось сложностью их производства и высокой ценой. В настоящее время они являются основными конкурентами таких металлических материалов, как нержавеющие стали, алюминиевые сплавы и сплавы на основе никеля [1]. Титановые сплавы применяются в качестве материалов авиационных двигателей, химической и нефтехимической продукции, медицинских имплантатов и хирургических приборов, элементов конструкций самолетов и космических аппаратов, для хранения ядерных отходов и т.д.

Основным преимуществом титановых сплавов наряду с легкостью и высокой прочностью является отличная коррозионная стойкость [2]. Защитная оксидная пленка на поверхности титана предотвращает интенсивную коррозию в морской воде, в агрессивных химических средах и растворах солей. Однако, в процессе трения тонкая оксидная пленка разрушается, и титан вступает в реакцию с материалом контртела [3]. При этом наблюдается схватывание материалов и резкое повышение коэффициента трения и интенсивности изнашивания.

Одним из перспективных методов повышения триботехнических свойств титана является нанесение упрочняющих покрытий [4-6].

В данной работе использовалась технология получения покрытий, основанная на вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковых смесей TiC на заготовки из титанового сплава VT1-0. Предлагаемая технология обладает всеми достоинствами электронного луча в вакууме и позволяет с высокой производительностью обрабатывать крупногабаритные заготовки в воздушной атмосфере. Основной целью работы было изучение структуры и свойств поверхностных слоев титана, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

В качестве образцов для наплавки использовались пластины из титанового сплава ВТ1-0 размером 100x50x10 мм. Наплавочная смесь состояла из порошка карбида титана и 50 % (вес.) флюса CaF_2 . Флюс защищал компоненты порошковой смеси и поверхностный слой титана от окисления в процессе обработки, и способствовал равномерному плавлению материалов. Обработка электронным лучом проводилась на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики СО РАН им. Будкера. Наплавочная смесь наносилась на основу из титанового сплава ВТ1-0 в количестве 10 г. Технологические режимы наплавки подбирались на основе проведенных ранее экспериментальных исследований [7]. Энергия пучка электронов составляла 1,4 МэВ, скорость перемещения образцов относительно электронного луча – 25 мм/с, ток пучка – 30 и 32 мА, частота сканирования – 50 Гц, расстояние от выпускного окна до заготовки – 90 мм. При реализации технологии электронно-лучевой наплавки порошков карбида титана на заготовки из титана ВТ1-0 были сформированы качественные покрытия толщиной до 1,6 мм.

На рис. 1 представлена растровая электронная микроскопия наплавленного слоя. Вследствие низкой растворимости углерода в β -Тi в процессе кристаллизации в наплавленном слое формируются многочисленные включения карбидных частиц различной морфологии. Объемная доля и форма карбидных частиц изменяются по толщине покрытия. Вблизи поверхности образцов карбидная фаза представлена в виде конгломератов частиц округлой формы. С удалением от поверхности включения приобретают дендритную морфологию. Наряду с дендритными кристаллами в наплавленном слое обнаружены мелкодисперсные частицы карбида титана, распределенные по границам зерен матричной фазы.

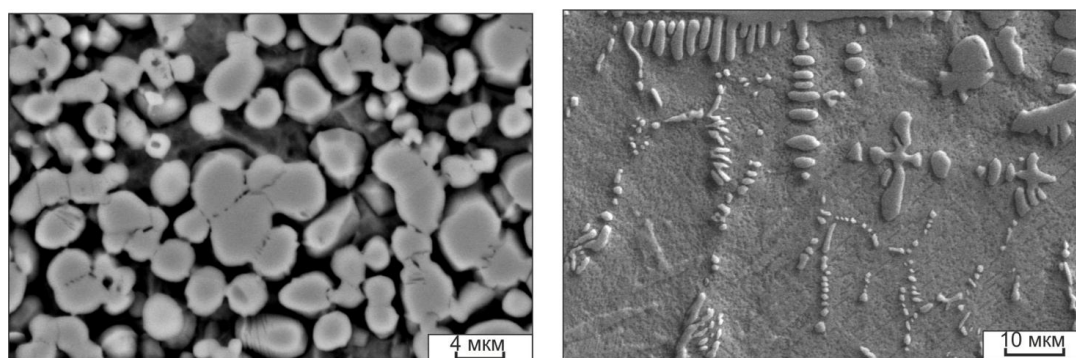


Рис.1. Микроструктура наплавленного слоя

Высокопрочные частицы карбида титана, распределенные в вязкой титановой матрице оказывают положительное влияние на твердость. Микротвердость наплавленных слоев всех исследованных образцов превышает твердость основного металла в среднем в 1,5-2 раза.

Износостойкость оценивалась по потере массы полученных материалов при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы (ГОСТ 23.208-79). На всех исследуемых образцах наблюдалось уменьшение глубины лунки износа. Потеря массы образца, полученного при наплавке порошков с током пучка 32 мА, в 9,4 раза ниже потери массы технически чистого титана.

Использование технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки карбида титана на титановую основу позволяет формировать качественные покрытия, отличающиеся высоким уровнем твердости и износостойкости.

Список литературы:

1. Lütjering G., Williams J. C. Titanium (Engineering Materials and Processes). – Berlin . : Springer, 2007. – 442 p.
2. Попов А.А., Илларионов А.Г., Россина Н.Г., Гриб С.В., Металловедение и термообработка сплавов титана. Структура и свойства: учебное пособие. – Екатеринбург. : УрФУ, 2013. – 268 с.
3. Чечулин Б. Б. Титановые сплавы в машиностроении. – Л. : “Машиностроение“, 1977. – 248 с.
4. Zhang K., Zou J., Li J., Yu Z., Wang H. Surface modification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC+Ti powders // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – Vol. 20. Iss.11. – P. 2192-2197.
5. Fouilland-Paille, Ettaqi S., Benayoun S., Hantzpergue J.J. Structural and mechanical characterization of Ti/TiC cermet coatings synthesized by laser melting // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 88. Iss.1. – P. 204-211.
6. Savalani M.M., Ng C.C., Li Q.H., Man H.C. In situ formation of titanium carbide using titanium and carbon-nanotube powders by laser cladding // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. Iss. 7. – P. 3173–3177.
7. Ленивецова О. Г., Батаев И. А., Иванцовский В.В., Белоусова Н.С., Головин Е.Д., Зимоглядова Т.А. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка углеродсодержащих порошковых смесей на заготовки из титана ВТ1-0 // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2013. – № 4 (61). – С. 49-57.

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОМОДУЛЬНОГО СПЛАВА Ti-40 МАСС.%Nb ЗА СЧЕТ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕН МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

И.А. Глухов, аспирант ИФПМ СО РАН,

А.М. Майрамбекова, студент НИ ТГУ,

М.А. Химич, магистрант НИ ТГУ,

А.В. Беляков, студент НИ ТПУ

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, г. Томск, пр. Академический 2/4, тел.: (3822) 286-809*

E-mail: gia@ispms.tsc.ru

Введение

На сегодняшний день к современным материалам, используемых в имплантатах применяются довольно жесткие требования по биосовместимости с организмом и по совместимости их механических свойств с механическими свойствами костной ткани [1]. Как известно, наиболее распространенным материалом для имплантатов, устанавливаемых на долгий срок, является технически чистый титан (в РФ это титан марки ВТ1-0). Основным достоинством данного материала является его биоинертность. Но, как и в случае других нелегированных материалов, у него довольно низкие механические свойства в исходном состоянии. Эту проблему успешно решают путем применения методов интенсивной пластической деформации различными способами для измельчения зеренной структуры материала. Но остается еще одна проблема – у данного титана модуль упругости составляет 116-118 ГПа, что существенно выше

модуля упругости костной ткани. Легирование титана ниобием позволяет уменьшить модуль упругости до 55-80 ГПа, а методы интенсивной пластической деформации [2], позволяют значительно повысить прочностные свойства за счет измельчения зерен. В связи с этим можно рекомендовать воспользоваться методами интенсивной пластической деформации для оптимизации механических свойств низко модульных сплавов системы титан-ниобий.

Объекты и методика эксперимента

В качестве материала для исследований был выбран сплав Ti-40 масс.% Nb, полученный электродуговой плавкой в печи Кролля [3]. Образцы сплава нагревали до температуры 1100°C в атмосфере аргона с последующей закалкой в воду. Для повышения механических свойств образцы подвергали комбинированной двухэтапной интенсивной пластической деформации [4]. На первом этапе образцы деформировали 9-ти кратным *abc*-прессованием с уменьшением температуры прессования в интервале 500-400°C. На втором этапе образцы подвергали многоходовой прокатке в ручьевых валках. Затем прутки отжигали при температуре 300°C.

Рентгеновские дифрактограммы получали на приборе ДРОН-7. Обработка экспериментальных данных проводилась в программе Renex. Металлографические исследования выполняли с помощью оптических микроскопов Альтами МЕТ 1 МТ и МИМ-9. Исследование микроструктуры проводили на электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3М. Нанотвердость и модуль упругости определяли на приборе "Nano Hardness Tester". Прибор дает возможность строить кинетическую диаграмму «нагружение – снятие нагрузки». При наноидентификации малый размер отпечатка дал возможность оценивать физико-механические свойства отдельных структурных составляющих сплава.

Результаты и обсуждения

Исходным состоянием сплава рассматриваем закаленное состояние. На дифрактограммах в данном состоянии четко наблюдаются пики β -фазы и мартенситных α' - и α'' - фаз (рис. 1а). После 9-ти *abc*-прессований и прокатки выделяется только β -фаза (рис. 1б). Это говорит о том, что при интенсивной пластической деформации наблюдается фазовый переход от метастабильных α' - и α'' - фаз в стабильную β -фазу.

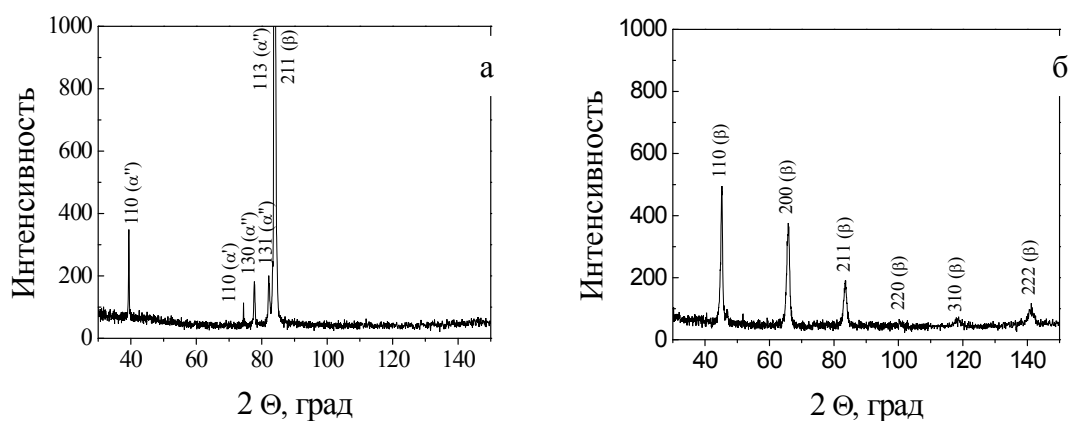


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы для сплава после закалки (а) и после *abc*-прессования в сочетании с прокаткой (б)

Исследования образцов после закалки, проведенные на оптическом микроскопе, показали, что микроструктура сплава представлена равноосными зернами β -фазы диаметром 400-800 мкм. В объеме зерен β -фазы наблюдаются игольчатые включения мартенситной структуры, характерные для метастабильных α' - и α'' -фаз (рис. 2а). Формирование данных фаз характерно для закаленных с высокой скоростью охлаждения сплавов на основе титана, содержащих до 40 масс.% Nb [5].

Первый этап интенсивной пластической деформации – abc прессование привел к образованию большого количества полос локализованной деформации в структуре сплава и, как следствие, к фрагментации структуры (рис.2б). Подобное поведение материала связано с образованием полос локализованного сдвига при скольжении.

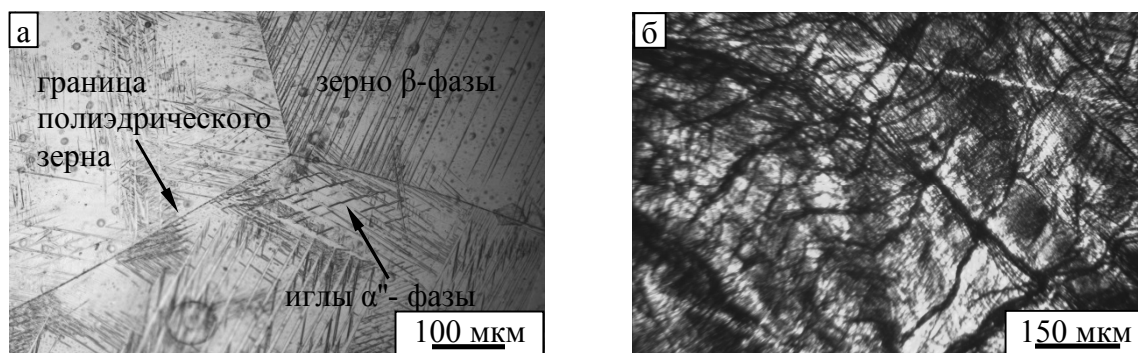


Рис.2. Металлографические изображения структуры сплава после закалки (а) и после abc-прессования (б)

Данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показали, что после этапа abc-прессования зерна β -фазы вытянуты вдоль направления оси деформации (рис.3а). Наблюдается большое количество субзерен со слабо различимыми границами, расположенных внутри материнских зерен. Средний размер элементов структуры составил $0,8 \pm 0,2$ мкм. Присутствие на изображениях экстинкционных контуров указывает на высокий уровень внутренних остаточных напряжений в материале после деформации. На измельчение исходной структуры при прессовании указывает тот факт, что рефлексы на микродифракционной картине расположены по окружности. После второго этапа интенсивной пластической деформации – прокатки наблюдается фрагментированная зеренно-субзеренная структура (рис.3б). Зерна, субзерена и фрагменты вытянуты вдоль направления прокатки. Наблюдаются большие скопления дислокаций. На дальнейшее измельчение микроструктуры, по сравнению с этапом прессования, указывает возрастание количества рефлексов, расположенных по окружностям. Высокий уровень внутренних напряжений подтверждается азимутальным размывом рефлексов. Средний размер элементов структуры в продольном направлении составил 0,25 мкм, а в поперечном – 0,15 мкм, что соответствует ультрамелкозернистому состоянию.

После закалки среднее значения микротвердости сплава составило 1730 ± 200 МПа. Для α' -фазы, представленной темными участками игольчатой формы на металлографических снимках, среднее значение нанотвердости составляет 1795 МПа, среднее значение модуля упругости – 75 ГПа. Для основной β -фазы, представленной на снимке светлыми участками, среднее значение нанотвердости составило 1786 МПа, а среднее значение модуля упругости равняется 71 ГПа. То есть при близких значениях нанотвердости, модуль упругости β -фазы несколько ниже.

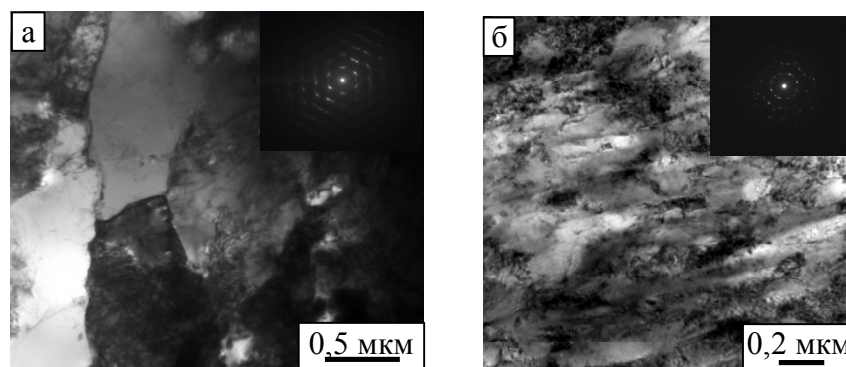


Рис.3. Светлопольные изображения микроструктуры, с соответствующей микродифракционной картиной, титанового сплава после *abc*-прессования (а) и после *abc*-прессования в сочетании с прокаткой (б)

После 9-ти кратного всестороннего прессования уровень микротвердости сплава существенно увеличился. Его среднее значение после измерений, выполненных в поперечном сечении, составило 2300 ± 200 МПа. После этапа прокатки микротвердость также существенно увеличилась и достигла уровня 2800 ± 200 МПа. Нанотвердость в зернах β -фазы составила 3190 МПа. Модуль упругости, по сравнению со сплавом после закалки, увеличился незначительно и составил 78 ГПа.

Заключение

Выбранный комбинированный метод двухэтапной интенсивной пластической деформации в сплаве Ti – 40 масс.% Nb сопровождается фазовым переходом метастабильных α' - и α'' - фаз в стабильную β -фазу; формирует ультрамелкозернистую структуру со средним размером элементов 0,2 мкм; увеличивает микротвердость более чем в 1,5 раза; не приводит к значительному увеличению модуля упругости в сплаве.

Список литературы:

1. Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Niede. Development of new metallic alloys for biomedical application // Acta Biomaterialia. – 2012. №. 8. – p.3888-3903.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398с.
3. 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.314-322.
4. Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, В.А. Кукареко, А.В. Белый, В.А. Батаев. Наноструктурированный титан. Применение, структура, свойства // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012. №8. – С.60-63.
5. Mantani Y., Tajima M. Phase transformation of quenched martensite by aging in Ti-Nb alloys // Materials Science and Engineering A. – 2006. – Vol. A 438–440. – p.315-319.

ТЕХНОЛОГИЯ ФИБРОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В. А. Кутугин, к.т.н., ст. преподаватель.,

Е. С. Мухортов, студент гр. 4ГМ22

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,

тел. (3822)-444-555

E-mail: morpohcom@gmail.com

Бетон, армированный дисперсными волокнами, называется фибробетоном. Его основные свойства играют важную роль в строительстве, так как фибробетон может использоваться вместо бетона с всевозможными сетками и каркасами. Он обладает повышенной трещиностойкостью, прочностью на растяжение, ударной вязкостью и сопротивлением истираемости [1].

Цемент, как основной компонент бетона, может армироваться различными волокнами, которые имеют различную длину.

В ходе работы использовались составы с полипропиленовыми волокнами различной длины, металлические, стекловолокна, а также волокна целлюлозы.

Металлическую фибру используют, как правило в тех конструкциях, в которых наиболее полно реализуется технические преимущества по сравнению с обычным бетоном. С помощью введения металлической фибры повышается прочность на растяжение и изгиб, предельная сжимаемость, водонепроницаемость, а также увеличивается морозо-, термо- и огнестойкость.

Полипропиленовая фибра разработана как альтернатива обычной металлической фибры. Ее основным назначением является повышение сопротивления усадочному трещинообразованию материалов на цементной основе. Фибра добавляется во время приготовления бетонной смеси и равномерно распределяется по объему, создавая пространственное армирование.

Стекловолоконная фибра состоит из тончайших стеклонитей длиной до 12 мм. Стекловолокно - экологичный материал, не содержащий вредных добавок, не подверженный гниению и коррозии. Строительные растворы с добавкой стеклофибры имеют высокую степень сцепления с любым покрытием (кирпичной кладкой, бетоном, деревянной основой и др.).

В бетоне, армированном стеклянной фиброй, по сравнению с неармированным бетоном, прочность на изгиб и растяжение возрастают в 3-5 раз, ударная прочность - в 10-12 раз, увеличивается предел прочности на сжатие. Но главное преимущество стеклофиброармирования перед армированием другими видами фибры - придание растворам при застывании высокой стойкости к трещинообразованию и расслаиванию, сдерживание отделения цементного "молочка", уменьшение величины деформации при усадке. Стекловолокна применяются при производстве газобетонов, пенобетонов и других ячеистых бетонов, заливных стяжек и штукатурок.

Целлюлозная фибра позволяет структурировать систему путем образования трехмерного каркаса волокна с низкой степенью расслаиваемости смеси и стабильностью свойств. Такое соединение элементов способствует тому, что жидкость хорошо удерживается в этом каркасе. Также содействует высокому сцеплению в не затвердевшем положении и большой тексотропности (не происходит смещение в вертикальной плоскости, например, керамической облицовочной плитки во время обработки при еще не затвердевшей смеси).

Целью нашей работы являлось изучение влияния различных видов волокон на свойства цементных дисперсноармированных композитов.

Все виды фибры брались в количестве 2% от общей массы смеси. Полипропиленовые волокна были использованы длиной 4 мм и 15 мм. Водотвердое отношение для коротких и длинных волокон подбиралось экспериментальным путем и в обоих случаях составило 0,27. Стекловолокно использовалось длиной 10 мм и укладывалось в смесь равномерными слоями. Водотвердое отношение составило 0,41. Волокно целлюлозы «Арбоцель PWC-500» (Германия) было смешано с цементно-песчаной смесью и затворено 33% воды. Металлическая фибра тщательно перемешивалась с твердой сухой смесью цемента и песка, и заливалась 24% воды (определили экспериментально)

Из смеси формовались плоские балочки 1x4x16 методом вибролитья, которые испытывались испытаниям на прочность при изгибе. Результаты приведены таблице 1.

Таблица 1

Вид фибры (2%) в образцах	Водо-твердое отношение	Длина волокна, мм	Толщина волокна, мкм
Полипропиленовая (короткие)	0,27	3,5	50
Полипропиленовая (длинные)	0,27	11	50
Полипропиленовая (короткие, только цемент)	0,31	3,5	50
Стекловолокно (длин.)	0,27	15	20-25
Стекловолокно (коротк.)	0,27	2	20-25
Металлическая	0,24	14	300
Целлюлозная	0,33	0,5	10-20



а) б) в) г)

Рис. 1 – Виды волокон.

а) полипропиленовое волокно; б) стекловолокно; в) металлическое волокно; г) целлюлозное волокно.

Выводы

В ходе работы удалось установить значения прочности при изгибе образцов с различными видами фибры, и выявить наиболее нужные и важные свойства используемых добавок. Также были исследованы методы ввода фибры и ее распределения, что в дальнейшем послужит хорошим ориентиром в данной области исследования.

Список литературы:

1. Боженков Ю. М., Технология бетона, 2004, с. 339-341
2. Рабинович Ф. Н., Композиты на основе дисперсно армированных бетонов, – М.: Издательство АСВ, 2004. – 560 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ВОЗМОЖНЫЕ ДЕФЕКТЫ ПОЛУЧАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*А.А. Кондратюк к.т.н., доц.,
О.Ю. Недосекова, студент гр. 4БМ21*

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
тел.(3822)-564-114*

E-mail: alexkon@tpu.ru

Композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с неорганическими наполнителями являются типичными представителями конструкционных материалов нового поколения. Такие материалы достаточно лёгкие и прочные. Этим обусловлена область применения этих материалов (авиастроение, машиностроение) [1].

В данной работе приведены результаты прочностных исследований композитов на основе СВМПЭ с металлическим наполнителем, а так же приведена визуализация возможных дефектов, возникающих при изготовлении композитов методом горячего компрессионного спекания.

В качестве основы – матрицы композита был взят СВМПЭ производства ТНХК, а в качестве наполнителя-модификатора использовался мелкодисперсный порошок меди марки ПМС – 1. Был проведён ситовый анализ порошка меди и порошка СВМПЭ, который показал, что 70% порошка Cu лежит в диапазоне от 50 до 80 мкм, а 85% порошка СВМПЭ – от 70 до 112 мкм. На стадии подготовки композиций данные порошки обрабатывались в присутствии инертных тел в смесителе турбулентного типа С 2.0 в течение 30 минут.

Образцы композитов были получены из порошковых композиций методом горячего компрессионного спекания. Спроектированная, рассчитанная и изготовленная авторами установка для получения образцов из СВМПЭ, (ее блок – схема), представлена на рис. 1. Технические характеристики установки: максимальный диаметр изделия $D_{\max} = 60$ мм, максимальная высота изделия $h_{\max} = 30$ мм, максимальная температура установки $t_{\max} = 350$ °С, максимальное усилие формования $N = 70$ МПа [2].

Авторами было приготовлено 5 композиций, соответственно содержащих 3,7,10, 13, 50 % (весовых) меди, из которых в дальнейшем были сформованы методом горячего компрессионного спекания модельные заготовки образцов. На рис. 2 приведены фотографии образцов для испытаний на растяжение согласно ГОСТ, изготовленных из модельных заготовок.

Полученные композиты исследовались на прочность путём растяжения до разрушения на установке «Instron». Полученные экспериментальные данные представлены в виде гистограммы на рис. 3.

На рис. 4 приведены фотографии поверхностей полученных композитов, на которых изображены границы разделов частиц матрицы и металлического наполнителя. Из визуального анализа можно сделать однозначный вывод о том, что металлический порошок наполнителя не внедряется в частицы матрицы, а во всех случаях находится на границе раздела, что обуславливается химической инертностью СВМПЭ по отношению к Cu.

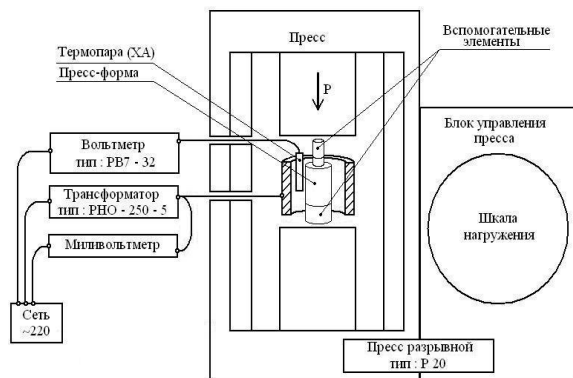


Рис.1. Блок-схема установки для ГП полимерных композиционных материалов



Рис.2. Образцы до (в) и после (а, б) испытаний на растяжение на машине “Instron”

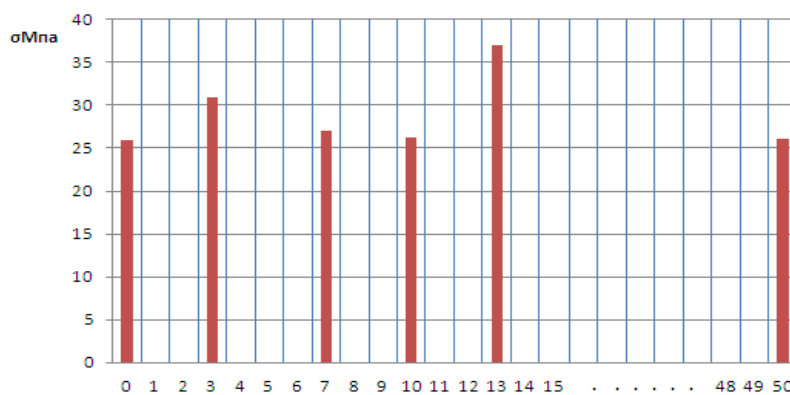


Рис.3. Гистограмма зависимости напряжения от количества наполнителя (Cu), %

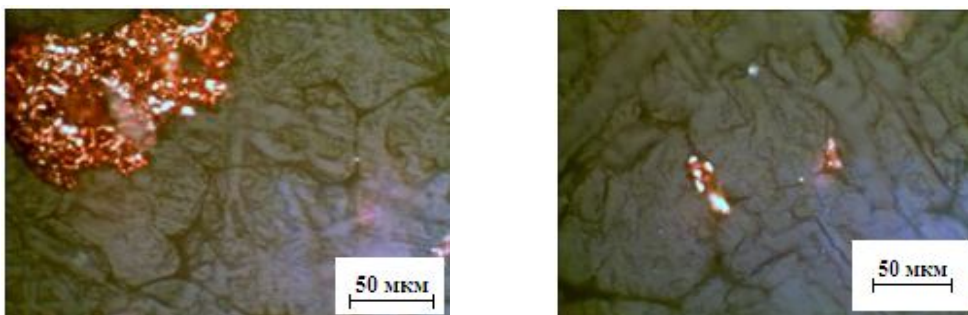


Рис. 4. Изображение поверхности композита

В условиях производственной реализации вышеприведённого технологического процесса изготовления композитов всегда имеет место появление бракованных изделий. Причины возникновения брака в каждом случае должны рассматриваться отдельно, но в большинстве своём они связаны с нарушением технологии подготовки композиций и их горячего компрессионного спекания. На фотографиях 5–7 приведено внешнее проявление наиболее возможных дефектов композитов.

1) Изготовление композиций. При изготовлении образцов внутрь могли попасть инородные тела (рис. 5). В нашем случае в образец ТНХК№1+10%Cu случайно попали молибденовые инертные тела, после Г.П. они были извлечены.

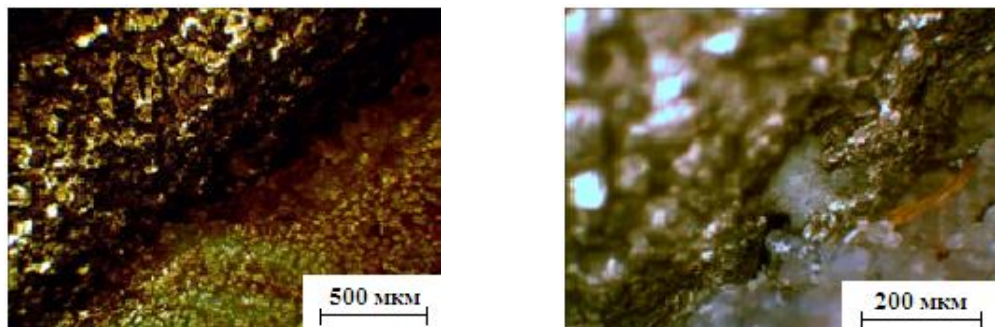


Рис.5. Изображение нарушенной структуры раздела «полимерная матрица-инородное тело» в композиционном полимере

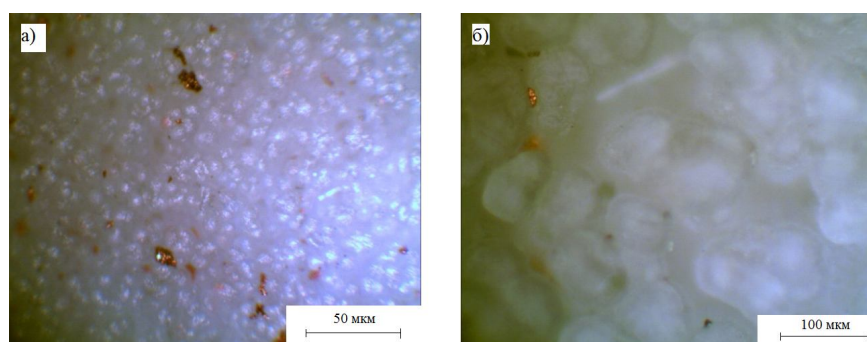


Рис.6.Изображение поверхности образца с нестабильным спеканием при увеличении 400 / 250

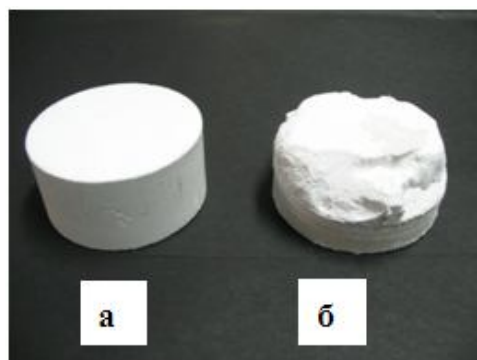


Рис.7. Образцы с двумя видами дефектов а) нарушение температурного и временного режима б) нарушение силового фактора (недостаточное осевое усилие формования)

Нестабильность спекания по объёму в процессе горячего прессования, связанная с нарушением теплового режима технологии и выявляемая при помощи оптической микроскопии (рис. 6).

Нарушения, возникающие при горячем компрессионном спекании проявляющиеся в изменении геометрических размеров и визуально определяемом «непротёке» модельных заготовок (рис. 7).

Решение данных проблем – соблюдение технологических параметров в процессе горячего формования изделия.

Заключение

Следует отметить, что для недопущения возникновения неисправимых дефектов заготовок изделий требуется строго соблюдать экспериментально отработанные технологические условия и соотношения: «осевая нагрузка-температурный нагрев-время выдержки», что в условиях промышленного производства изложено в технологических картах на изготовление изделий.

Список литературы:

1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности/ Под ред. И.Н. Андреевой, Е.В. Веселовской, Е.И. Наливайко и др.–Л.: Издательство Химия, 1982.–80с.
2. Кондратюк А.А., Клопотов А.А., Муленков А.Н, Зиганшин А.И., Васендина Е.А. Особенности изменения удельной теплоёмкости наполненных композитов, Известия ВУЗов, Физика, 2012. Т.55 №5/2.-с.151

ВЛИЯНИЕ РАСПАДА γ -УМО НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ДИСПЕРСНОМ ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ

С. Н. Никитин, инженер

Б. А. Тарасов, аспирант

Д. П. Шорников, к.т.н, с.н.с

В. Г. Баранов, к.т.н., зав. НИЛ

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ",

115409, г. Москва, Каширское ш., 31,

тел.(495)-788-56-99, доб. 8004

E-mail: mephi200809@yandex.ru

В настоящее время проводятся большое количество внереакторных испытаний посвященных проблеме взаимодействия металлического ядерного топлива с конструкционными материалами, однако важным фактором, до сих пор обычно не принимаемым во внимание при проведении диффузионных испытаний, является кинетика распада метастабильной γ -фазы в сплавах УМо, зафиксированной закалкой. При температурах ниже 572°C $\gamma-U(\text{Mo})$ является нестабильным и претерпевает распад на $\alpha-U$ и δ -фазу ($U_2\text{Mo}$). Очевидно, что этот процесс, происходящий при диффузионном отжиге будет влиять на кинетику взаимодействия, так как скорость взаимодействия $\alpha-U$ с алюминием намного больше, чем $\gamma-U(\text{Mo})$ [1-3].

В данной работе для определения влияния распада пересыщенных твердых растворов уран-молибденовых сплавов на взаимодействие с конструкционными материалами проведены отжиги диффузионных пар УМо/AlBe, в температурном диапазоне $450-550^{\circ}\text{C}$. Отжиги проводились в течение длительного времени (от 96 до 285 часов), после чего они разрезались поперек фронта диффузии и исследовались на растровом электронном микроскопе с приставками для микроанализа. В результате металлографического анализа в зоне взаимодействия U10Mo/AlBe можно точно выделить два слоя, имеющих разную структуру и состав. Микроскопический анализ неравномерности слоя взаимодействия в некоторых диффузионных парах позволил

выдвинуть идею о том, что первичный слой образуется при реактивной диффузии до начала распада γ -фазы, а после распада γ -фазы образуется вторичный слой, с явно прослеживаемой наследной структурой эвтектоида.

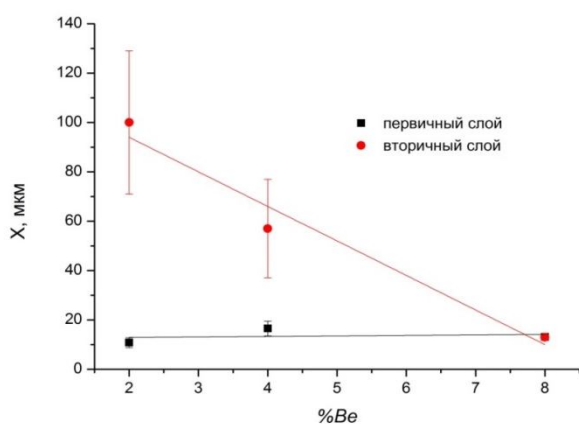


Рис. 1. Влияние содержания бериллия на скорость взаимодействия

отжига (рис.1). Ширина вторичного же слоя линейно снижается с увеличением содержания бериллия в алюминиевом сплаве. С увеличением времени отжига толщина вторичного слоя изменяется по квадратичной зависимости.

В композициях с низким содержанием молибдена при 450 °С наблюдается разветвленная структура слоя взаимодействия, за счет вклада распада с образованием $\alpha+\delta$. В композиции с 12%Mo слой однородный и разветвленная структура не наблюдается при 94 часах отжига. С увеличением времени отжига кроме однородного слоя появляется разветвленная структура со стороны СВ/UMo, что говорит о начавшемся процессе распада γ - U12Mo. СВ характеризуется явной неравномерностью со стороны границы СВ/AlBe.

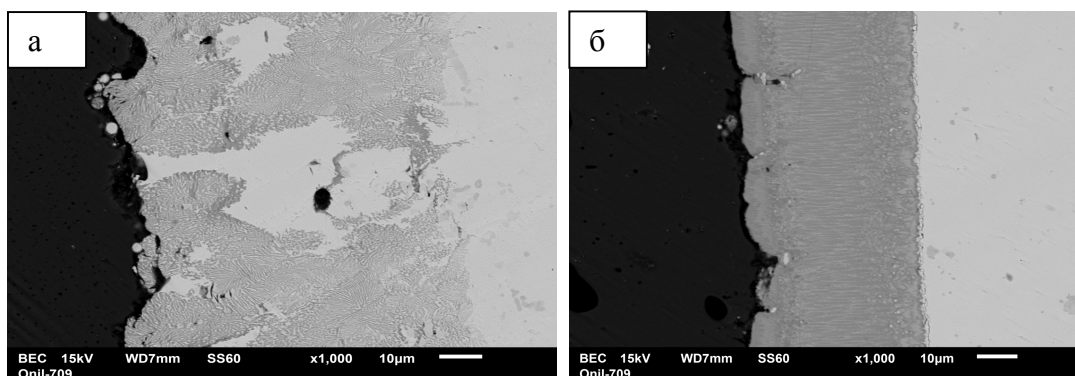


Рис. 2. Микроструктура слоя взаимодействия диффузионной пары U10Mo/Al5Be с предварительным отжигом при 500°С в течение 96 часов

Отжиги, проведенные при 550°С, показывают характер структуры идентичный структуре полученной при 450°С. Однако при 550°С более четко выражена слоистая структура слоя взаимодействия. Первичный слой наблюдается уже при содержании молибдена 8 мас.% в сплаве, что не наблюдалось при 450°С. Также следует отметить, отсутствие или малое количество «островков» непрореагировавшего

раствора. Слой взаимодействия растет, так же как и при 450 и 500°C с увеличением времени изотермического отжига. При отжиге в течение 120 часов вторичный слой обнаружен во всех диффузионных парах. При отжиге при 500°C в микроструктуре слоя взаимодействия обнаружены так называемые «вздутия», которые связаны с отличием удельных объемов продуктов взаимодействия от исходных металлов.

Для определения влияния распада непосредственно на практике были проведены отжики с предварительным распадом γ -фазы. Сравнение микроструктур с предварительным отжигом и без него показало, что при температуре 450°C отожженного в течение 95 часов первичный слой не наблюдается, взаимодействие идет только с сохранением структуры эвтектоида (рис. 2). Анализ кинетики взаимодействия в диффузионных парах с предварительным отжигом показал ожидаемый результат, взаимодействие с «предварительным отжигом» происходит быстрее чем без него, например при 450 и 550°C константы скорости роста составляет $1,51 \cdot 10^{-14}$ и $1,46 \cdot 10^{-14}$ м²/с соответственно, это является доказательством необходимости учитывать распад в отжиговых испытаниях.

Выводы

Установлено влияние распада γ - фазы на кинетику взаимодействия. Нестабильность УМо-сплавов приводит к образованию двух зонной структуры диффузионного слоя. Большую роль при взаимодействии УМо-сплавов с алюминием играет диффузия по границам зерен в топливном сплаве, а так же наличие следов распада γ - УМо по границам зерен. Определена доля распада в каждой диффузионной пара. Показано влияние температуры на кинетику распада и микроструктуру слоя взаимодействия.

Список литературы:

1. Сокурский Ю.Н., Стерлин Я.М., Федорченко В.А. Уран и его сплавы. М.: Атомиздат, 1976.
2. Repas P.E., Goodenow R. H., Hehemann R. F., "Transformation characteristics of U-Mo and U-Mo-Ti alloys", Trans . ASM 57 (1964) 150
3. Баранов В.Г., Никитин С.Н., Тарасов Б.А., Шорников Д.П., Кинетика распада метастабильных гамма-фазных твердых растворов в системе U-Mo, XI Курчатовская молодежная научная школа 2013, Москва, 2013, - 34 с

МОДЕЛЬ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГЦК–ПОЛИКРИСТАЛЛОВ: ЭФФЕКТ ПОЙНТИНГА-СВИФТА

А.А. Овчинников, Н.С. Кондратьев

зав. каф. ММСИ, д.ф.-м.н., проф. П.В. Трусов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29,

тел: (342)2198444,

E-mail: alex.talking@mail.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений развития современной науки является создание моделей, основанных на рассмотрении глубинных физических механизмов неупругого деформирования, присущих всем поликристаллическим телам или их достаточно широким классам. В теории

пластичности возникла отдельная ветвь вышеописанных теорий, получившая название «физические теории пластичности» (ФТП) [4]. Основным подходом к моделированию поведения материалов в ФТП является многоуровневый подход, который заключается в рассмотрении реальных механизмов деформирования материального образца на различных масштабных уровнях (макро, мезо, микро).

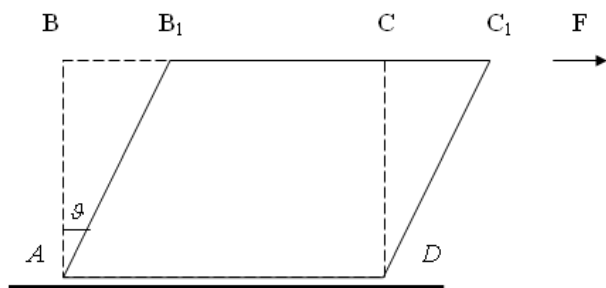


Рис. 1. Схема деформирования при простом сдвиге.

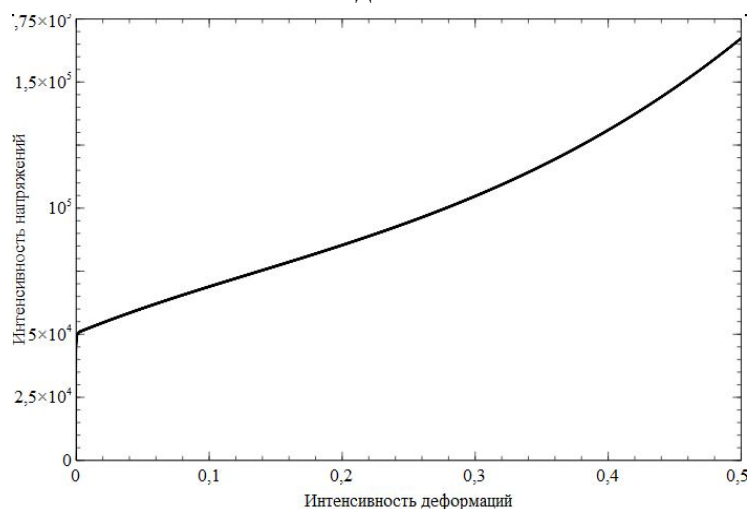


Рис. 2. Зависимость интенсивности напряжений от интенсивности деформаций

только при достижении предела текучести.

В теории больших деформаций для качественной верификации определяющих соотношений в последние десятилетия часто используется эффект Пойнтинга-Свифта, который появляется в опытах на кручение проволоки и заключается в появлении сжимающих продольных напряжений при фиксированных торцах образца (запрещается продольное смещение) и появлении продольных удлинений (пропорциональных квадрату угла закручивания) при свободных торцах. Несмотря на то, что данный эффект был обнаружен в начале XX в. до настоящего времени он не получил должного описания, основанного на детальном анализе физических причин его возникновения, следует отметить, что, вероятно, модели, основанные на ФТП, могут объяснить физические основы этого явления, а не только качественно описать его. Стоит отметить, что задача о кручении трубчатого образца для представительного макрообъёма сводится к задаче простого сдвига, схема которого представлена на рисунке ниже.

Актуальность физических многоуровневых моделей определяется тем, что они дают возможность разрабатывать подходы к созданию материалов с наперед заданными свойствами. В представленной работе при моделировании поведения

поликристаллического агрегата используется двухуровневый подход, в котором рассматриваются два масштабных уровня мезо – уровень кристаллита (зерна, субзерна, фрагмента) и макро – уровень представительного объема поликристалла (достаточная для статического описания совокупность кристаллитов). В работе рассматривается

упруговязкопластическая модель ГЦК-поликристалла, являющаяся «пороговой», в которой неупругие деформации реализуются,

Целью работы является модификация и реализация двухуровневой модели неупругого деформирования представительного ГЦК-поликристалла для описания физики эффекта Пойнтинга-Свифта (на примере меди). Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследование и анализ физических причин эффекта Пойнтинга-Свифта;
- модификация двухуровневой модели деформирования, описывающей физику данного эффекта;
- проведение численных экспериментов на кручение образца;
- анализ полученных результатов.

В рассматриваемой двухуровневой модели принимается расширенная гипотеза Фойгта, предполагающая равенство градиентов скорости перемещений на макро- и мезоуровне, также модель учитывает ротацию кристаллической решётки, для определения спина решётки была выбрана модель поворота Тейлора, в отсчетной конфигурации распределение ориентаций кристаллографической системы координат (КСК) относительно лабораторной системы координат (ЛСК) было принято равномерным [1]. Математическая постановка задачи неупругого деформирования кристаллита формулируется в скоростном виде, алгоритм реализации модели мезоуровня делится на два этапа: решение в скоростях и интегрирование [2]. Также в работе проводится анализ и модификация алгоритма реализации упруговязкопластической модели мезоуровня поскольку повышение эффективности последнего в значительной мере определяет скорость вычислений модели макроуровня. Ключевую роль в вычислительной устойчивости, сходимости и скорости вычислений играет схема интегрирования. В работе были рассмотрены различные способы интегрирования поставленной задачи, включающие явную схему – схема Эйлера, и неявную – схема Адамса-Моултона [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть государственного задания ПНИПУ), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №12-08-01052-а, №13-01-96006 р_урал_а, 14-01-00069-а, 14-01-96008 р_урал_а).

Список литературы:

1. Трусов П.В., Ашихмин В.Н., Швейкин А.И. Двухуровневая модель упругопластического деформирования поликристаллических материалов// Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т.15. – №3. – С.327–344.
2. Трусов П.В., Нечаева Е.С. Конститутивная модель частично кристаллического полимерного материала. Алгоритм реализации модели мезоуровня// Вычислительная механика сплошных сред. – 2011. – Т. 4. – №1. – С. 74-89.
3. Трусов П.В., Волегов П.С. Физические теории пластичности: теория и приложения к описанию неупругого деформирования материалов. Ч. 2: Вязкопластические и упруговязкопластические модели// Вестник ПГТУ. Механика. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2011. – №2. – С. 101-131.
4. Трусов П.В., Швейкин А.И., Нечаева Е.С., Волегов П.С. Многоуровневые модели неупругого деформирования материалов и их применение для описания эволюции внутренней структуры // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т.15. – №1. – С.33-56.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗЫ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ

*Полушин Н.И., к.т.н., доц., зав. лабораторией сверхтвердых материалов НИТУ МИСиС,
Овчинникова М.С.¹, соискатель, науч. сотр. той же лаборатории,
Маслов А.Л., аспирант, науч. сотр. той же лаборатории.
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.4,
8-495-638-43-83
¹E-mail: ovchmaria@mail.ru*

Для решения задач разработки современной техники используются композиционные материалы и покрытия. Металлические покрытия с нанодисперсными наполнителями обеспечивают повышенные физико-механические характеристики изделиям. Успешно используется технология электроосаждения КЭП. Суть метода осаждения заключается в том, что вместе с металлом из электролита осаждаются различные нанопорошки на поверхности детали [1].

В данной статье приводятся результаты исследования нанодисперсного порошка оксида алюминия и никелевого композиционного электрохимического покрытия (КЭП), упрочненного наночастицами оксида алюминия. Применяемый в качестве упрочняющей фазы нанопорошок оксида алюминия, полученный методом электрического взрыва алюминиевого проводника в кислородосодержащей атмосфере, имел средний размер частиц 60–70 нм. В результате проведенных экспериментов получены данные зависимости микротвердости КЭП от концентрации порошка в электролите и значения плотности тока осаждения. Выявлено, что наличие наночастиц оксида алюминия увеличивает микротвердость КЭП, при этом получена зависимость ее значений от концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите, показывающая наличие пика при определенных значениях концентраций нанопорошка. Удалось повысить значения микротвердости в 2 раза по сравнению с чистым электрохимическим никелевым покрытием.

Результаты анализа нанопорошка оксида алюминия и исследование никелевых КЭП с включениями наночастиц оксида алюминия

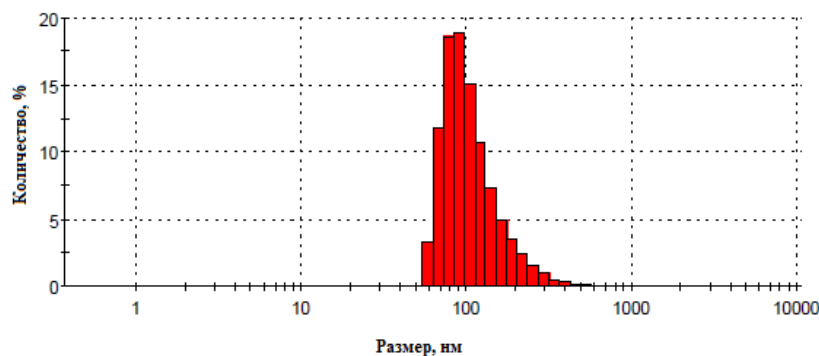


Рис. 1. Распределение частиц нанопорошка оксида алюминия по размерам в водной суспензии при концентрации 0,01 г/л

На рис. 1 представлено распределение частиц нанопорошка оксида алюминия по размерам в водной суспензии при концентрации 0,01 г/л (анализ выполнен на

установке Malvern Zetasizer ZEN 3600).

Из приведенных данных видно, что распределение частиц по размерам близко к нормальному и средний размер частиц составляет 90-100 нм.

Рентгенофазовый состав показал, что порошок состоит из следующих фаз: γ - Al_2O_3 (19 %), θ - Al_2O_3 (9 %), ε - Al_2O_3 (32 %) и δ - Al_2O_3 (40 %).

Результаты структурного исследования нанопорошка методом ПЭМ. Результаты представлены на рис. 2.

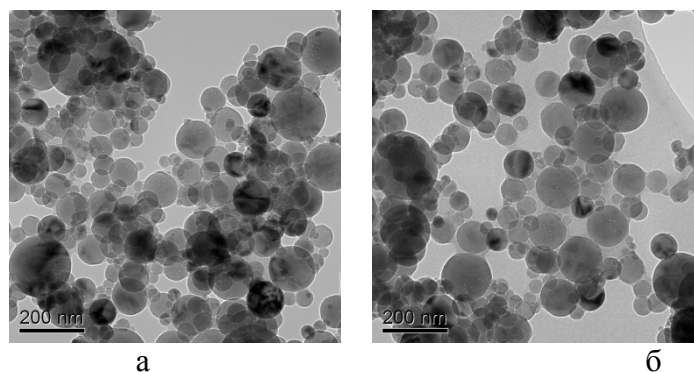


Рис. 2. Изображения нанопорошка оксида алюминия (а, б)

Значение удельной поверхности нанопорошка оксида алюминия, измеренной методом БЭТ (в качестве адсорбата использовался аргон), составило $23,9 \text{ м}^2/\text{г}$; рассчитанное значение среднего размера частиц по данному методу $64,4 \text{ нм}$.

Результаты микротвердости полученных композиционных никелевых покрытий с наночастицами оксида алюминия представлены на рисунке 3.

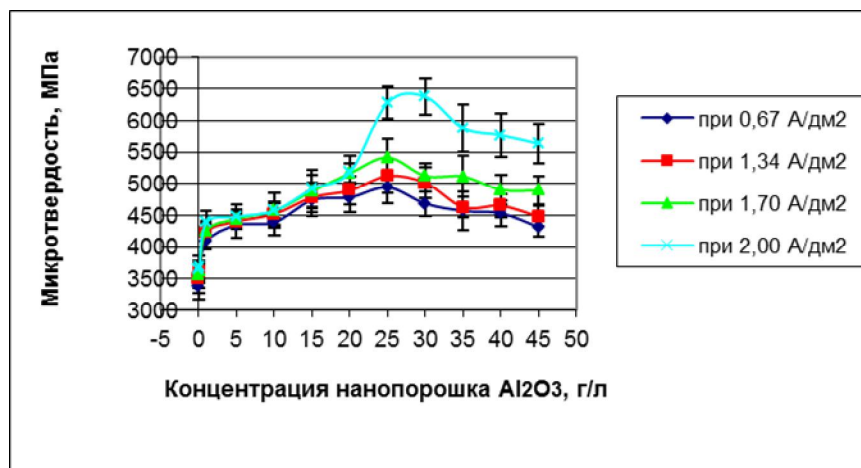


Рис. 3. Зависимость микротвердости никелевого КЭП от концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите при разных плотностях тока

По полученным данным видно, что микротвердость никелевого покрытия плавно возрастает с увеличением концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите до некоторого предельного значения, после которого начинает снижаться. Так для плотностей тока $0,67$; $1,34$ и $1,70 \text{ А/дм}^2$ выявлен пик микротвердости при концентрации порошка 25 г/л , а для $2,00 \text{ А/дм}^2$ - при 30 г/л .

Также можно заметить, что, чем больше плотность тока осаждения, тем выше расположена кривая на приведенном графике (рис. 3), т.е. значения микротвердости

повышаются с увеличением плотности тока, но при больших плотностях тока возрастает и неоднородность структуры, происходит образование и рост дендритов, поэтому важно подбирать наиболее оптимальный режим процесса.

Сравнивая между собой полученные результаты, видно, что удалось добиться увеличения микротвердости никелевого КЭП с включениями наночастиц оксида алюминия примерно в 2 раза по сравнению с чистым никелевым покрытием.

Далее приводятся результаты зависимости размера блока полученного никелевого КЭП (области когерентного рассеяния) от концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите при разных плотностях тока (рис. 4).

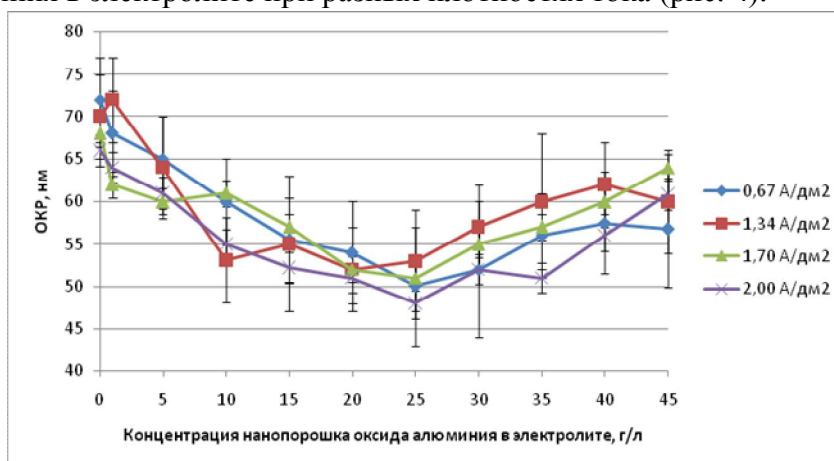


Рис. 4. Зависимость ОКР никелевого КЭП от концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите при разных плотностях тока

По рисунку 4 видно, что с увеличением концентрации нанопорошка в электролите и плотности тока уменьшается размер ОКР исследуемого КЭП, что подтверждает имеющиеся данные по изменению структуры никелевого КЭП при добавлении наночастиц оксида алюминия [2,3]. Уменьшение размера блока свидетельствует о повышении прочностных свойств никелевого покрытия.

Выводы

1. Микротвердость покрытия возрастает с увеличением количества нанопорошка оксида алюминия в электролите, достигая предельного значения при определенной концентрации нанопорошка.

2. С повышением плотности тока увеличивается микротвердость гальванического никелевого покрытия, снижается время осаждения, но при этом возрастает количество дефектов, что снижает качество покрытия.

Список литературы:

1. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. – М.: Машиностроение, 1990. – 240с.
2. Preparation, microstructure and tribological properties of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ brush plated composite coatings / Lingzhong Du, Binshi Xu, Shiyun Dong, Hua Yang, Yixiong Wu // Surface & Coatings Technology. – 2005. – V. 192. – P. 311–316.
3. A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/ Al_2O_3 nanocomposite coatings / E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez e.a. // Surface & Coatings Technology. – 2012. – V. 206. – P. 2998–3005.

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

*В.М. Погребенков, д.т.н., проф.,
Д.А. Пашков, студент гр. 4ГМ22*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: pashk@tpu.ru*

В мировом производстве высокочастотных электронных приборов и электронных микросхем нашла широкое применение технология низкотемпературной совместно спекаемой керамики (LTCC – low temperature co-fired ceramic), которая по ряду параметров превосходит имеющиеся альтернативы в данной отрасли – печатные платы из стеклотекстолита и высокотемпературную керамику. Главными преимуществами LTCC-керамики являются превосходные значения диэлектрических характеристик, механических свойств, низкие значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), хорошая теплопроводность и возможность 3D интеграции [1, 2]. Температура спекания таких изделий лежит в диапазоне ниже 1000°C, что делает доступным использование токопроводящих паст из легкоплавких металлов и внешних элементов металлизации [3, 4].

В современной отечественной промышленности отсутствуют производства низкотемпературной керамики полного цикла, существующие электронные предприятия работают на сырцовом полуфабрикате зарубежных производителей. В связи с этим, целью данной работы является синтез стеклокерамического композита и исследование его пригодности для дальнейшего использования в LTCC-технологии.

Для исследования были выбраны два различных вида свинцовоборосиликатных стекол, состав которых указан в таблице 1. Выбор составов стекол был проведен на основании предварительных расчетов их свойств с использованием компьютерной программы «SciGlass». Исходными параметрами для расчета были выбраны температура растекания, ТКЛР, диэлектрическая проницаемость. Стекло СТ1 имеет меньшую температуру растекания (700°C) в сравнении со стеклом СТ2 (920°C), более близкий ТКЛР с корундом ($7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). В то же время стекло СТ2 имеет меньшую диэлектрическую проницаемость (5,5) по сравнению со стеклом СТ1 (12). В качестве сырьевых компонентов использовали борную кислоту, безводную кремниевую кислоту и свинцовый сурик. Варку стекол проводили в электрической печи в корундовых тиглях при температуре 1250°C. Стекла были подвергнуты дроблению и последующему помолу в планетарной мельнице.

Таблица 1. Массовое содержание компонентов в составе стекол СТ1 и СТ2.

№	Компоненты шихты	Содержание, мас.%	
		СТ1	СТ2
1.	SiO ₂	2,84	31,21
2.	H ₃ BO ₃	27,23	30,14
3.	PbO	69,93	38,65
4.	Итого	100,00	100,00

Стекла после сухого измельчения в барабане из диоксида циркония шарами из того же материала до состояния размера частиц меньше 10 мкм были смешаны с керамической составляющей – глиноземом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с аналогичной дисперсностью. В результате были получены стеклокерамические композиции с содержанием компонентов от 40 до 60%, состав которых отображен в таблице 2.

Таблица 2. Содержание компонентов в стеклокерамических композициях.

Обозначение состава	СТ1 мас.%	СТ2 мас.%	Al_2O_3 мас.%
СТКК1.1	40	-	60
СТКК1.2	50	-	60
СТКК1.3	60	-	40
СТКК2.1	-	40	60
СТКК2.2	-	50	50
СТКК2.3	-	60	40

Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования. Полученные образцы обжигались при температурах 900, 950, 1000°C с выдержкой при конечной температуре в течение 1 часа. После обжига было определено водопоглощение образцов (методом гидростатического взвешивания с вакуумированием) и кажущаяся плотность (через взвешивание). Полученные результаты зависимости водопоглощения и плотности составов отражены на рисунках 1 и 2, которые показывают особенности спекания стеклокерамических композитов с различным содержанием компонентов, представленных в виде свинцовоборосиликатных стекол СТ1 и СТ2 и глинозема $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Водопоглощение образцов, содержащих стекло СТ1, уменьшается с ростом содержания стекла до 50% при данных температурах обжига, что свидетельствует о более полном смачивании частиц корунда расплавом стекла и спекании. При увеличении содержания стекла до 60% происходит рост водопоглощения для данных температур, что говорит о вероятной кристаллизации частиц стекла и разрыхлении структуры стеклокерамики. Для всех композиций с компонентом СТ2 характерен рост водопоглощения при исследованных температурах, что свидетельствует о пережоге стеклокомпозиции и кристаллизации стекол.

Кажущаяся плотность для всех исследованных композиций уменьшается с ростом содержания стеклофазы, что свойственно для данного типа керамических изделий. В результате образцы, содержащие компонент СТ1, имеют плотность выше (от 2,3 до 3,3 г/см³), чем образцы с СТ2 (от 0,95 до 2,6 г/см³), что говорит об увеличении механических свойств.

В результате анализа полученных экспериментальных и расчетных данных выявлено, что при подобранных условиях наиболее пригодными для ЛТСС-керамики являются стеклокерамические композиты с содержанием 50% компонента СТ1, обожженные при температуре 900°C (степень спекания и механические свойства оптимальны, а повышение температуры до 950°C незначительно улучшает характеристики изделий). Образцы, содержащие компонент СТ1 в количестве от 50 до 60%, и композиции с компонентом СТ2 следует обжигать при более низких температурах, так как результаты эксперимента свидетельствуют о пережоге и кристаллизации стекол в исследованных составах.

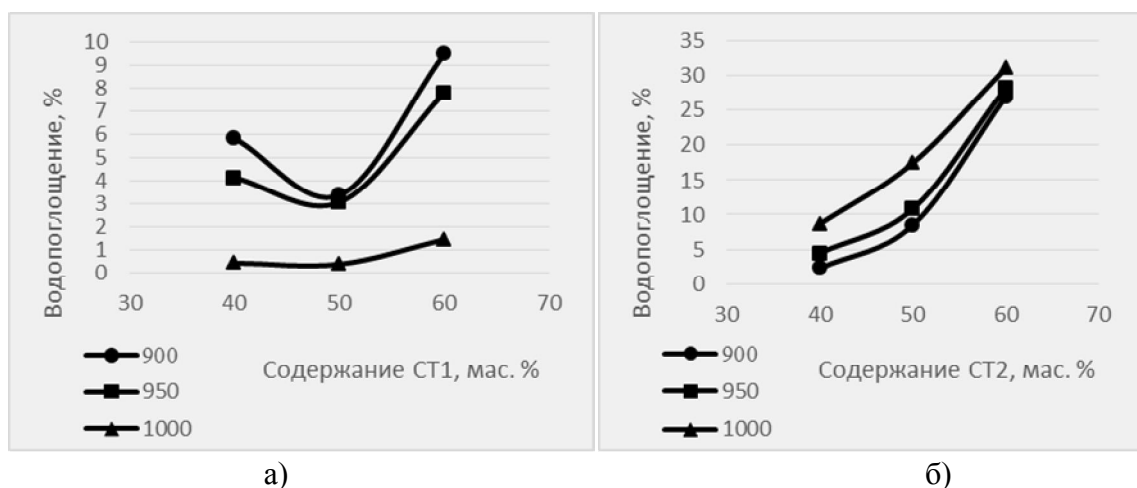


Рис. 1. Зависимость водопоглощения образцов от количества стеклофазы при температурах обжига 900, 950, 1000°C а) для стекла СТ1 б) для стекла СТ2

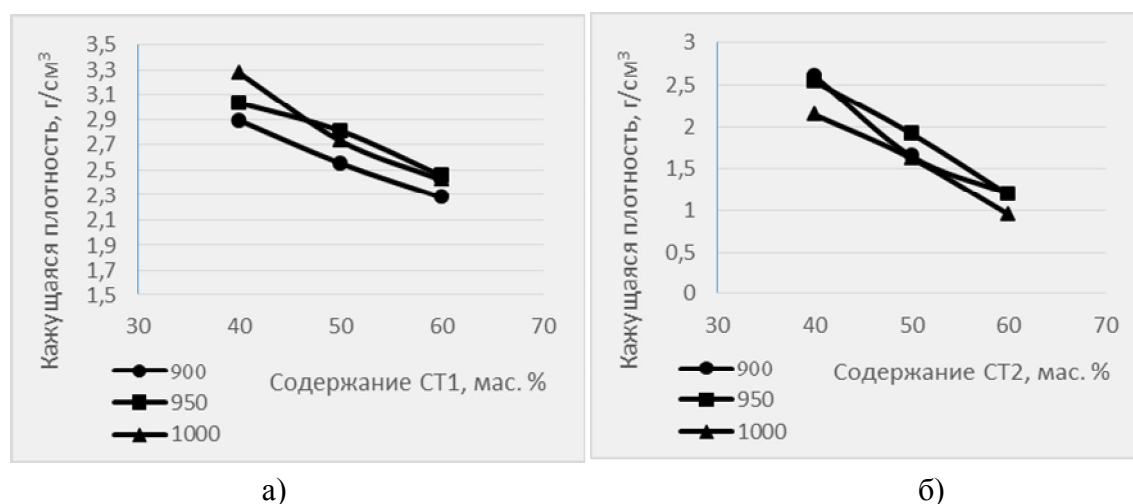


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности образцов от количества стеклофазы при температурах обжига 900, 950, 1000°C а) для стекла СТ1 б) для стекла СТ2

Список литературы:

1. Кондратюк Р. Низкотемпературная совместно обжигаемая керамика (LTCC). Преимущества. Технология. Материалы. Передовые технологии, 2011. - №5. - с.14.
2. Чигиринский С. Особенности и преимущества производства многослойных структур на основе керамики (LTCC, HTCC, MLCC). Степень интеграции, 2009. - №2. - с.26.
3. Чигиринский С. Материалы, применяемые в технологии LTCC. Степень интеграции, 2010. - №3. - с.10.
4. Imanaka Yoshihiko. Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology. Springer Science+Business Media, Inc., 2005. - p.230.

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2 - MgO$

В.В. Промахов, к.т.н., доц., ММС ИФВТ, м.н.с. ИФПМ СО РАН

И.А. Жуков, к.т.н., м.н.с. ИФПМ СО РАН

А.В. Плискин, студент гр. 4Б00

С.П. Буякова, д.т.н., проф., ММС ИФВТ, в.н.с. ИФПМ СО РАН

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634050, г.Томск,
пр.Академический 2/4,*

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,36,

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина,30

тел.(3822)-286-988

E-mail: vvpromakhov@mail.ru

Развитие машиностроения приводит к потребности в материалах, отличающихся способностью сохранять свои функциональные свойства при работе в условиях высоких температур. Наибольший интерес в этой области вызывают оксидные керамические материалы на основе твердых растворов $ZrO_2 - MgO$, обладающие высокой температурой плавления, химической стойкостью, трещиностойкостью и возможностью реализации эффекта трансформационного упрочнения. В литературе имеются данные о значениях КЛТР для стабилизированного ZrO_2 [1,2], однако зачастую не уточняется ни качественный, ни количественный состав материалов. В связи с чем, актуальным является изучение тепловых свойств оксидных систем $ZrO_2 - MgO$ переменного состава.

Целью настоящей работы явилось изучение особенностей теплового расширения керамических материалов на основе твердых растворов $ZrO_2 - MgO$ и их корреляция с особенностями структуры и фазового состава таких материалов.

Исследовались образцы керамики системы $ZrO_2 - MgO$ переменного состава: 91.4 мольн. % $ZrO_2 + 8.6$ мольн. % MgO (доэвтектоидный состав); 86.1 мольн. % $ZrO_2 + 13.9$ мольн. % MgO (эвтектоидный состав); 74.6 мольн. % $ZrO_2 + 25.4$ мольн. % MgO , 65 мольн. % $ZrO_2 + 35$ мольн. % MgO , 56.7 мольн. % $ZrO_2 + 43.3$ мольн. % MgO (заэвтектоидные составы).

Образцы получали прессованием высокодисперсных порошков с последующим спеканием при температуре 1650 °С с изотермической выдержкой в течение часа в атмосфере воздуха.

Измерения теплового расширения производилось на механическом dilatометре. Температура образца изменялась со скоростью 10 °С/мин. Нагрев образцов производился до температур 1000 – 1200°С, что, исходя из диаграммы состояния системы $ZrO_2 - MgO$, соответствует температуре перехода низкотемпературной моноклинной фазы ZrO_2 в высокотемпературную тетрагональную модификацию ZrO_2 .

На рисунке 1 (а, б) приведены dilatометрические кривые для образцов керамики системы $ZrO_2 - MgO$ доэвтектоидного и заэвтектоидного составов. Для образцов всех составов dilatометрические кривые состояли из 2 участков: линейного и нелинейного. Отклонение от линейности на dilatометрических кривых соответствует началу фазовых превращений.

Линейные участки на dilatометрических кривых аппроксимировались функциональной зависимостью с коэффициентом корреляции близким к 1. Для

образцов доэвтектоидного состава линейный участок в диапазоне температур от 400 до 1090 К характеризует коэффициент линейного теплового расширения в данном интервале. Установлено, что для образцов состава ZrO_2 (8.6 мольн.% MgO) характерно значение $\alpha=6.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

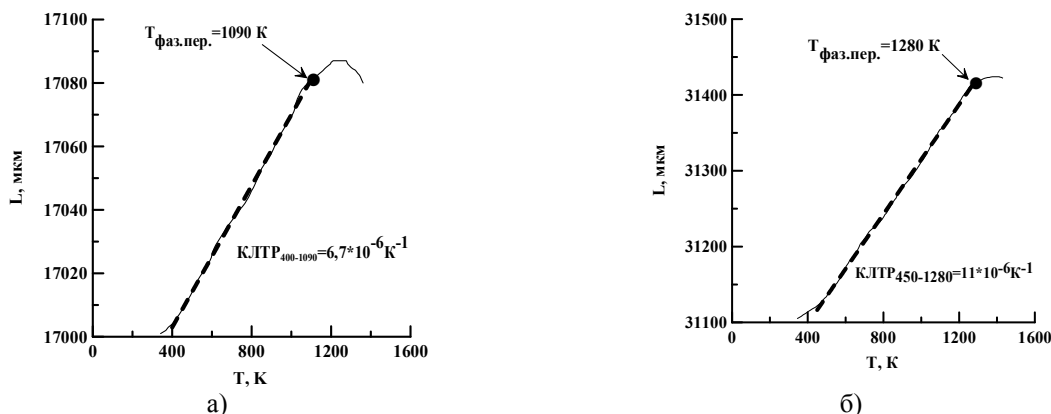


Рис. 1 Дилатометрические кривые: а - ZrO_2 (8.6 мольн.% MgO), б - ZrO_2 (43.3 мольн.% MgO)

Для образцов эвтектоидного состава КЛТР характеризуется линейным участком в интервале температур 420 – 1110 К. В данном температурном интервале для образцов состава ZrO_2 (13.9 мольн.% MgO) $\alpha=7.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Для образцов с содержанием MgO в системе $ZrO_2 - MgO$ в количестве 25.4 мольн.% в температурном интервале 470 – 1200 К характерно значение КЛТР – $9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Для образцов с содержанием MgO в системе $ZrO_2 - MgO$ в количестве 35 мольн.% в температурном интервале 470 – 1250 К характерно значение КЛТР – $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. В керамиках с содержанием оксида магния в количестве 43.3 мольн.% в интервале температур 450 – 1280 К $\alpha=11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

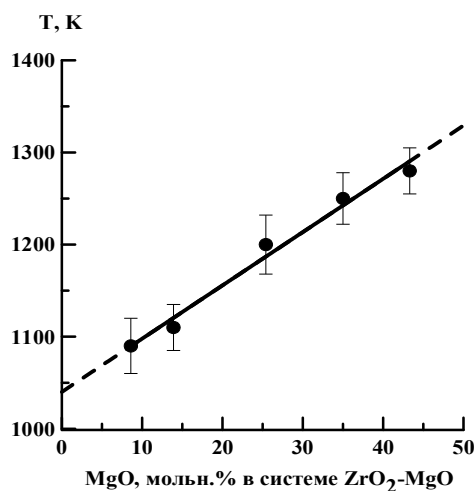


Рис. 2. Влияние содержания оксида магния в системе $ZrO_2 - MgO$ на температуру фазового перехода

Отклонение от линейности на дилатометрических кривых обусловлено уменьшением скорости приращения длины образцов при увеличении температуры. Данное обстоятельство связано с фазовым переходом низкотемпературной – моноклинной модификации ZrO_2 в высокотемпературную – тетрагональную модификацию ZrO_2 , сопровождающимся объёмной инверсией элементарной ячейки. Зависимость температуры фазового перехода от количества оксида магния в системе $ZrO_2 - MgO$ приведена на рисунке 2.

Дилатометрические исследования показали, что увеличение содержания оксида магния в системе $ZrO_2 - MgO$ приводит к увеличению коэффициента линейного теплового расширения. По-видимому, это связано со структурно – фазовыми особенностями керамик различного состава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Гранта Президента № МК - 5883.2014.8 и МК - 5681.2014.8.

Список литературы:

1. Hunt J. Engineering with ceramic materials // Eng. Mat. Design. – 1983. N 9. – P. 33 – 38.
2. Rottenkolber P., Langer M. Ceramics for automotive power plants // Ind. Automob. – 1983. – Novembre. P. 34 – 38.

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ
СТАЛЬНЫХ ПОДЛОЖЕК НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ И
ПЛОТНОСТЬ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ
НИКЕЛЬХРОМОВОГО СПЛАВА ПГСР-4**

И.В. Пухова, студент гр. 4БМ21

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина,30,

E-mail: ivpuhova@mail.ru

В последнее время в сфере электронно-лучевых технологий появились новые перспективные направления, которые до сих пор относились к разделу научной фантастики, например такие как: многолучевая технология – разделение одного луча на десятки, липкие металлы – выращивание микроигл на поверхности детали, 3D технология – выращивание трехмерной модели детали сложной формы из порошка [1].

При определенных технологических приемах электронный луч может обеспечить почти неограниченное разнообразие режимов воздействия электронного пучка на поверхность обрабатываемой детали, таких как сварка, термообработка, зондирование и модифицирование поверхности, например, нанесение простейшего рисунка. Однако, реализовать эти преимущества электронного луча в полной мере можно только посредством электронной автоматизации. С развитием систем автоматизированного управления область применения электронного луча значительно расширилась, но на физическом уровне технология достижения необходимого результата гораздо усложнилась. Так, например, оперируя изменением трех - четырех параметров электронного луча, мы можем добиться как сваривания деталей, так и выращивания на их поверхностях трехмерного изображения заданной формы.

В итоге мы имеем два направления получения неизвестных специальных свойств на давно изученных материалах:

- структурная модификация поверхностного слоя, в основном за счет геометрической термообработки, например: в виде шахматной доски или по типу «зебра»;

- объемная модификация поверхности детали с получением на ней 3D – объектов различной формы, например: шестигранные соты, иглы, направленные перпендикулярно плоскости детали и т.д [2].

Чтобы оценить характер и степень структурных преобразований поверхностных слоев под действием электронного луча, мы изготовили образцы из титана и

алюминия авиационного назначения. После электронно-лучевой обработки образцы были подготовлены для оценки прочностных характеристик (рис. 1).

Для отработки режимов моделирования поверхности и выявления оптимальных параметров электронного луча в качестве тестируемого материала была выбрана медь высокой степени очистки от примесей марки М0, т.к. она имеет высокую теплопроводность и сравнительно низкую температуру плавления 1083 °С. В результате удалось получить объемные структуры различной конфигурации (рис. 2), которые в дальнейшем можно протестировать по различным критериям.

В результате применения комплексного подхода к решению поставленной задачи были получены первые образцы модифицированных поверхностей. Полученные структуры можно рассматривать не только как инструмент для получения прироста прочностных характеристик, но и как внешние дизайнерские преобразования в стиле Hi-tech.

Исследование адгезионной прочности опытных образцов с газотермическими покрытиями, нанесенными на металлические подложки с игольчатой структурой, сформированной посредством комплексной электронно-лучевой модификации



Рис. 1. Алюминиевые и титановые образцы после поверхностного электронно-лучевого структурирования, подготовленные для оценки прочностных характеристик

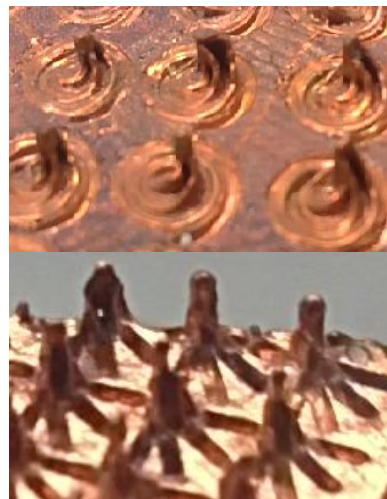


Рис. 2. Объемная модификация медной поверхности (высота игл 2 мм)



Рис. 3. Примеры поверхностного модифицирования на нержавеющей стали X18H10T (а) и на титане ВТ0(б)



Рис. 4. Текстурированный образец для нанесения металлокерамического покрытия методом газотермического напыления для ГЦК-поликристалла.

В работе проводились сравнительные исследования влияния различных видов предобработки поверхности подложек, включая применение метода импульсной электронно-лучевой модификации, на адгезионную прочность и открытую пористость газотермических покрытий.

Освоив получение 3D-структур на медной подложке, было решено перейти к другим материалам (рис. 3).

Для испытания готовилось четыре варианта образцов:

- 1-образцы с покрытиями без промежуточного подслоя;
- 2-образцы с покрытиями, напыленными на промежуточный подслоя из Ni_3Al ;
- 3- образцы с покрытиями, напыленными на подложки с игольчатой поверхностью (без подслоя);
- 4- образцы с напыленными покрытиями на подложки с игольчатой поверхностью с промежуточным подслоем из Ni_3Al .

Для текстурирования поверхностей были изготовлены пластины из стали X18H10T размером 25x7мм, предназначенные для последующего нанесения газотермических покрытий из никельхромового сплава ПГСР-4. Режим сканирования металлических подложек электронным пучком был выбран таким, чтобы на их поверхности была сформирована периодическая структура в виде игл (рис. 4). Текстурирование проводилось в вакуумной камере электронно-лучевой установки. Расстояние между выступами ~ 5 мм, высота выступов ~ 5 мм. После напыления покрытия из текстурированных заготовок методом электроискровой резки вырезались «пятаки» для испытания на адгезионную прочность по ГОСТ 10587-84.

Полученные структуры исследовались методами оптической и электронной микроскопии. Испытания образцов на адгезионную прочность проводили двумя методами: методом отрыва штифта (ГОСТ 10587-84), где адгезионная прочность рассчитывается по формуле: $\sigma = F/S$ (σ -прочность сцепления, МПа; F- разрывное усилие, Н ($кгс/см^2$); S- площадь поперечного сечения образцов, $см^2$) и методом царапания алмазным наконечником на приборе Micro Scratch Tester на границе раздела подложки с покрытием при изменяющейся во времени нагрузке от 0 до 7 Н (длина трека - 4 мм). В процессе эксперимента прибор записывал глубину проникновения, характеризующую данное покрытие. Измерение плотности проводили гидростатическим методом по ГОСТ 18898-73.

Изучение характера разрушения газотермических покрытий при испытании прочности сцепления с основой, проведенные с помощью растровой электронной микроскопии, показывают, что на поверхности стального штифта после отрыва остается сплошной слой покрытия, напыленного на шлифованную поверхность стальных подложек, включая наличие на подложке промежуточного слоя из Ni_3Al (рис. 22 а, б). Таким образом, слабым звеном при отрыве этих покрытий оказывается их когезионная и адгезионная прочность. Судя по характеру разрушения, дальнейшее улучшение свойств напыленных покрытий достигается изменением топографии поверхности металлической подложки с созданием на ней периодической (игольчатой) структуры методом импульсной электронно-лучевой модификации. При этом наблюдается как повышение адгезионной, так и когезионной прочности за счет улучшения свариваемости между собой частиц напыляемого порошка (рис. 5 в, г).

В таблице 1 представлены сравнительные результаты исследования прочности сцепления и открытой пористости покрытий из никельхромового сплава ПГСР-4,

нанесенных на подложки из стали X18H10T. Наблюдается корреляция между постепенным возрастанием прочности сцепления покрытия с подложкой и ростом плотности покрытия. Отрыв от подложек смешанный по характеру. Анализ экспериментальных данных показал, что возникающая при напылении на игольчатую поверхность развитая зона химического контакта никельхромового покрытия обеспечивает максимальные значения адгезионной и когезионной прочности (рис. 22 в, г).

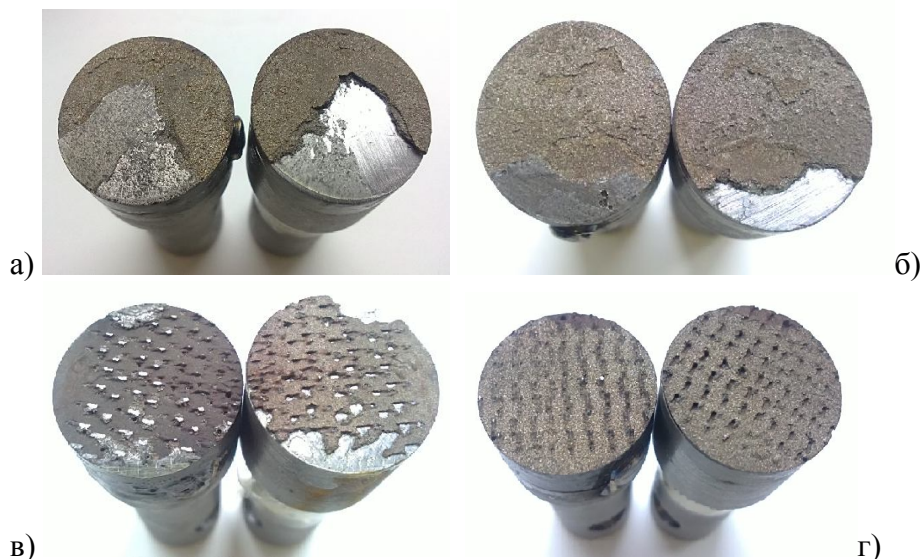


Рис. 5. Участки поверхности покрытий после испытания на адгезионную прочность в зависимости от предобработки поверхности подложек: а) шлифованная поверхность подложки; б) напыление на промежуточный подслоем из Ni_3Al ; в) игольчатая поверхность подложки; г) напыление на игольчатую поверхность подложки с промежуточным подслоем из Ni_3Al

Таблица 1. Влияние предподготовки поверхности подложек из нержавеющей стали X18H10T под напыление покрытий на адгезионную прочность и открытую пористость

Метод обработки поверхности образца перед напылением	Материал подложки X18H10T	Прочность сцепления покрытия, $\sigma_{пр}$, [МПа]	Плотность покрытий, γ , [гр/см ³]
Шлифование	Покрытие без подслоя	3,7	7,61
	Покрытие с подслоем Ni_3Al	5,2	7,78
Игольчатая структура	Покрытие без подслоя	10,4	8,32
	Покрытие с подслоем Ni_3Al	14,1	9,14

Упорядоченный игольчатый рельеф существенно улучшает адгезионные свойства поверхности при нанесении покрытий, что доказывают фотографии микроструктур (рис. 6). Напыленное покрытие, как бы образует соединение по типу разделки «в замок».



Рис. 6. Микроструктура напыленного покрытия на подготовленную поверхность с помощью электронно-лучевой 3D – модификации

Заключение

В результате проделанной работы получены опытные образцы материалов и сплавов с новыми специальными свойствами.

Также на данном этапе получены следующие результаты:

1. Показана возможность оценки высоты искусственно формируемых неровностей.
2. Упорядоченный рельеф, сформированный на поверхности материалов, существенно влияет на прочностные характеристики.
3. После использования комплексной технологии, предусматривающей перед нанесением покрытий предварительное формирование методом импульсной электронно-лучевой модификации упорядоченного игольчатого рельефа на поверхности подложек, удастся существенно повысить плотность и адгезионную прочность газотермических покрытий.

Список литературы:

1. Обработка элементов силовых передач электронным лучом с малой деформацией и эффектом нескольких процессов.// Матиас Валь, Технология и оборудование электронно-лучевой сварки – 2011, материалы второй Санкт-Петербургской международной конференции: СПб, с.15-26.
2. Электронно-лучевое технологическое оборудование на основе источников электронов с плазменным эмиттером./ С.И. Белюк, Н.К. Гальченко, К.А. Колесникова и др. Технологии и оборудование электронно-лучевой сварки-2011. Материалы второй Санкт-Петербургской международной научно-технической конференции,- Санкт-Петербург. ООО «Агенство «Вит-Принт», 2011, с. 203-212.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РКУП ПО УПРАВЛЕНИЮ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ СПЕЧЕННОГО СПЛАВА Al-30Sn

¹А.Л. Скоренцев, технолог ЛФНФМ, ¹Н.М. Русин, к.т.н, с.н.с.

Е.А. Колубаев^{1,2}, к.ф.-м.н., н.с.

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск, просп. Академический, 2/4

²Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30
тел.(3822)-286-962

E-mails: skoralexan@mail.ru; rusinnm@mail.ru; eak@ispms.tsc.ru

Введение

Для предотвращения износа ответственных деталей в узлах трения между ними помещают вкладыши с антифрикционным покрытием, например, из сплава системы Al-Sn. Алюминий здесь выступает в качестве несущей основы и резервуара твердой

смазки (Sn), образующей на поверхности трения антизадирную пленку. Чем больше такой смазки, тем выше давление заедания алюминиевой матрицы с контртелом [1]. Однако в промышленных сплавах марки АО весовое содержание олова ограничивается 20-23% из-за невозможности эффективно управлять их структурой по причине интенсивного обособления фаз при кристаллизации насыщенного оловом расплава.

Авторами работы был разработан новый способ получения сплавов на основе Al-Sn, позволяющий значительно увеличить содержание олова и сохранить при этом непрерывный алюминиевый каркас [2]. И хотя после спекания структура сплавов была далека от оптимального состояния, в условиях сухого трения они демонстрировали более высокую износостойкость по сравнению с промышленными сплавами [3].

Эффективным методом управления структурой пластичных композиционных материалов (КМ) является их обработка давлением, при условии, что реализуемой механической схемой деформации можно управлять. Например, этому условию отвечает равноканальное угловое прессование (РКУП), позволяющее путём выбора маршрута его реализации эффективно управлять размерами и формой включений второй фазы [4]. Поскольку суммарная накопленная деформация при такой обработке может быть значительной, то в ходе РКУП будут меняться не только макроскопические параметры структуры КМ (среднее межчастичное расстояние, площадь межфазной поверхности), но и микроскопическая зёрненная структура внутри деформируемых фаз. При прочих равных условиях наиболее заметное изменение формы и размеров включений следует ожидать в случае применения маршрута А [4], и целью настоящей работы было исследование влияния многократного РКУП по данному маршруту на особенности формирования макро и микроструктуры в сплаве Al-30Sn, а также выявление связи указанных изменений с механическими и триботехническими свойствами данного КМ.

Материалы и методика эксперимента

Алюминиевый сплав с весовым содержанием олова 30% (Al-30Sn) был получен жидкофазным спеканием прессовок из смесей порошков чистого алюминия марки АСД-4 и олова марки ПО 2. РКУП(А) спечённых образцов проводили путём проталкивания их через пресс-форму с перпендикулярными каналами. Из середины полученных прессовок вырезали образцы для испытаний на сжатие. Направление сжатия образцов совпадало с направлением течения материала при РКУП. Испытание проводили на универсальной машине Instron 3369 при скорости осадки образцов 0.5 мм/мин.

Триботехнические испытания спечённых образцов проводили в отсутствие смазки по схеме «палец-диск» на триботестере фирмы “Tribotechnic” (Франция). Скорость скольжения по стальному диску составляла 0,6 м/с, а нагрузка на образец 1, 3 и 5 МПа. Величину износа образцов определяли как изменение их высоты после прохождения пути трения в 500 м. Направление скольжения было перпендикулярно вытянутым фазовым прослойкам.

Макро- и микроструктурные исследования проводили с помощью оборудования ЦКП ИФПМ СО РАН.

Результаты и их обсуждение

Структура спечённого сплава Al-30Sn показана на (рис.1а) и представляет собой две вложенные друг в друга непрерывные сетки из Al и Sn фаз [4]. Среднее расстояние между включениями олова определяет дистанцию его размазывания, и в

спечённом сплаве она преимущественно большая, то есть его структура не вполне благоприятна для образования антизадирной плёнки по механизму самосмазывания.

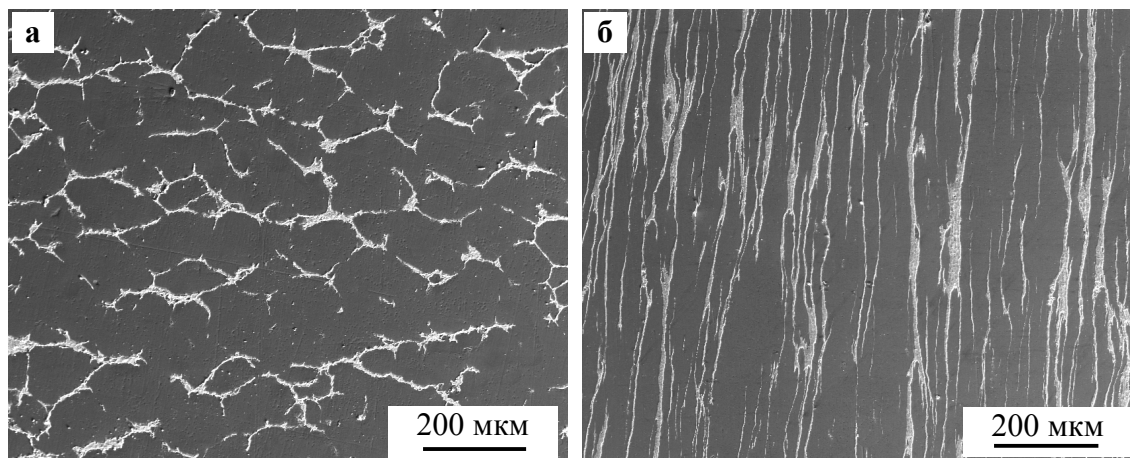


Рис.1. Структура сплава Al-30Sn после спекания (а) и после 2-х прессований методом РКУП-А (б).

С целью сокращения дистанции размазывания олова по поверхности трения, спечённые образцы были подвергнуты РКУП(А), и уже через пару проходов их через пресс-форму структура сплава Al-30Sn трансформировалась в слоистую, состоящую из тонких алюминиевых и оловянных прослоек (рис.1б). Их толщина может убывать и дальше, поскольку она, согласно построенной для данного случая геометрической модели формоизменения структурных элементов, определяется числом проходов по закону: $h=h_0[(\gamma N)^2+1]^{-0.5}$, где γ – интенсивность простого сдвига при РКУП (в нашем случае $\gamma = 2$), а h_0 – средняя исходная толщина прослоек фаз [4].

Другим следствием деформационной обработки сплава Al-30Sn является его упрочнение (рис.2). Наибольший прирост прочности сплава наблюдается после первого прохода. При дальнейшем увеличении числа N прирост меньше, но остаётся заметным. Этот результат несколько расходится с известными данными по изменению прочности чистого поликристаллического алюминия в случае его РКУП [5], согласно которым прирост её после первого прессования фактически отсутствует. Причину такого поведения авторы цитированной работы видят в прекращении измельчения субзёрненной структуры алюминия при многократном РКУП.

В нашем случае изменения микроструктуры в алюминиевой матрице были аналогичными: в ходе первого РКУП зёрна алюминиевой фазы фрагментировались на субзёрна размером около 0.5 мкм), и после повторных прессований их размер также оставался неизменным (рис. 3). Однако прочность КМ продолжала расти (рис. 2). И поскольку олово как легкоплавкий металл не упрочняется, то, следовательно, упрочнение сплава вызвано другими причинами.

В отличие от чистого поликристаллического алюминия, сплав Al-30Sn двухфазный, и в нём присутствуют не только границы зёрен, но и межфазные границы, которые из-за различия кристаллических решеток Al и Sn являются непроницаемыми барьерами для решеточных дислокаций. И если число межзёрненных границ при РКУП(А) не меняется, то площадь межфазной поверхности с увеличением числа проходов растёт. Известно, что прочность КМ

зависит от среднего свободного расстояния как $\sigma \sim 1/\lambda$. Поскольку в нашем случае λ есть по сути толщина прослоек h (см. выше), то приведённую формулу можно переписать как: $\sigma \sim (1/h_0)[(\gamma N)^2 + 1]^{0.5}$. График данной формулы легко линейризуется в соответствующих координатах (рис. 4).

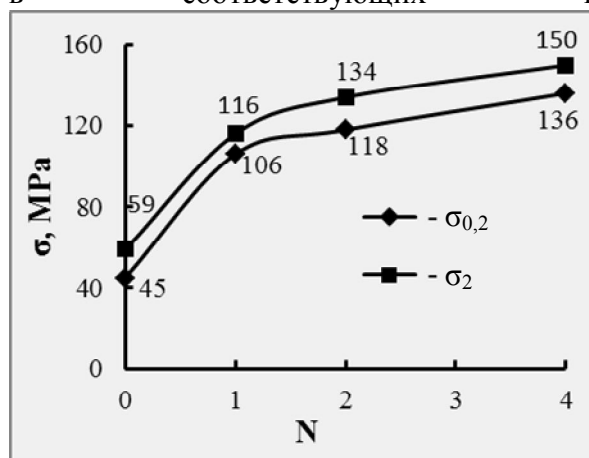


Рис.2. Зависимость прочности сплава Al-30Sn от числа проходов РКУП(А).

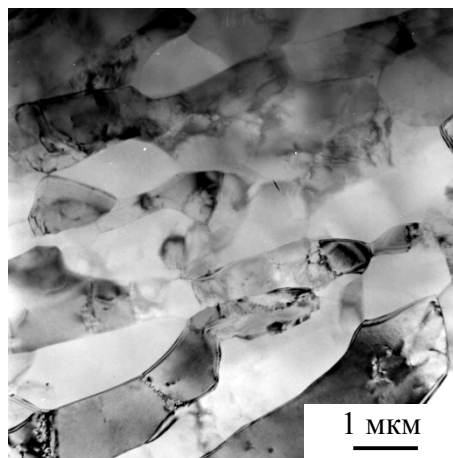


Рис.3. Структура сплава Al-30Sn после двукратного РКУП(А).

Линейный вид его правой части указывает, что упрочнение сплава при $N > 1$ связано исключительно с изменением толщины межфазных прослоек, то есть является «геометрическим» упрочнением. Тогда как упрочнение в ходе первого прессования обусловлено измельчением зёрновой структуры сплава, то есть является субструктурным упрочнением. Плотность дислокаций внутри субзёрен низкая (рис. 3), поэтому мало влияет на прочность композита Al-30Sn.

Мы предполагали, что формирование слоистой структуры с малым расстоянием между включениями олова, а также упрочнение матрицы положительно скажутся на его триботехнических свойствах. Однако как видно из табл. 1, деформационная обработка методом РКУП(А) практически не отразилась на величине коэффициента трения сплава по сухому стальному диску. Это связано с тем, что состав и структура поверхности трения сильно зависят от интенсивности фрикционного взаимодействия пары трения, и, как правило, слабо согласуются с составом и структурой подложки [6]. В то же время, РКУП(А) положительно сказывается на сопротивлении сплава Al-30Sn изнашиванию, интенсивность которого после обработки резко снизилась, особенно при больших нагрузках. Например, при нагрузке 5 МПа износостойкость сплава Al-30Sn после 2-х РКУП(А) была в 1,5 раз выше, чем после спекания, при тех же условиях испытаний.

Таблица 1. Влияние давления на триботехнические свойства спечённого и обработанного методом РКУП(А) сплава Al-30Sn.

Номер РКУП, N	Коэффициент трения, μ			Интенсивность изнашивания (Ih), мкм/м		
	1 МПа	3 МПа	5 МПа	1 МПа	3 МПа	5 МПа
0	0,73	0,18	0,11	0,12	0,3	0,42
2	0,69	0,20	0,11	0,1	0,2	0,28

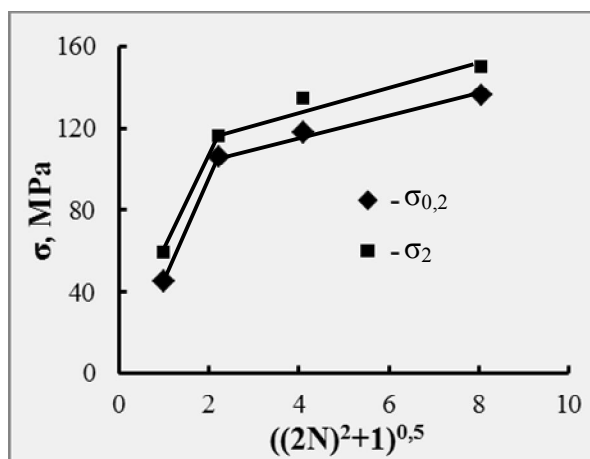


Рис.4. Модифицированный вид зависимости прочности сплава Al-30Sn от числа проходов РКУП(А).

Из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Обработка спечённого сплава Al-30Sn методом РКУП по маршруту А позволяет трансформировать его исходную структуру в структуру слоистого типа, где толщина фазовых прослоек непрерывно уменьшается с увеличением числа прессований.

2. Рост прочности сплава Al-30Sn с увеличением числа РКУП(А) происходит в два этапа: максимальный и быстрый в ходе деформационного измельчения зёрновой структуры и умеренный с постоянной скоростью вследствие утонения межфазных прослоек.

3. Формирование слоистой структуры и деформационное упрочнение способствуют повышению сопротивления сплава Al-30Sn изнашиванию при сухом трении.

Список литературы:

1. Буше Н.А. и др. Подшипники из алюминиевых сплавов // М.: Транспорт. – 1974. – 256с.
2. Dr. Eman J. Abed. Study of Solidification and Mechanical Properties of Al-Sn Casting Alloys // Asian Transaction on Engineering. – Vol. 02, No. 03. – 2012. – pp. 89 – 98.
3. Скоренцев А.Л., Русин Н.М. Влияние ИПД на механические свойства спечённых сплавов Al-Sn, // Тезисы докладов Международной конференции «Иерархически организованные системы живой и неживой природы», 9-13 сентября 2013 г., Томск, Россия. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2013. – С. 316-317.
4. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. Процессы пластического структурообразования металлов / Мн.: Навука і тэхніка. – 1994. – 232с.
5. Y. Iwashi, Z. Horita, V. Nemoto, T.G. Langdon. The process of grain refinement in equal-channel angular pressing // Acta mater.- 1998. - Vol. 46, No. 9. - pp. 3317-3331.
6. Костецкий Б.И., Колесниченко Н.Ф. Качество поверхности и трение в машинах / Киев.: Техника, 1969, 216 с.

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ГРАФИТИЗИРОВАННОЙ ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ

Н.В. Степанова, аспирант,

*Новосибирский государственный технический университет, 30092, г. Новосибирск,
пр. К. Маркса, 20,*

тел.(3833)-46-06-12

E-mail: naty@ua.ru

Существует проблема высокого износа втулок скольжения опорных катков экскаватора ЭКГ-8. На данный момент в крупных узлах трения скольжения экскаватора используется бронза (ГОСТ 493), либо антифрикционный чугун АЧС-1 (ГОСТ 1585). Втулки выходят из строя в течение 1 - 2 месяцев. Сплавы на железоуглеродистые сплавы с высоким содержанием меди являются перспективными антифрикционными материалами для крупногабаритных тяжело нагруженных узлов трения скольжения [1]. Ранее нами были проведены исследования, направленные на изучение влияния меди на свойства заэвтектоидной стали, для сравнения их с существующими материалами. Было показано, что при повышении содержания меди в стали и чугуне коэффициент трения снижается [1, 2]. Данная работа направлена на исследование влияния меди на износостойкость графитизированной заэвтектоидной стали.

Для анализа влияния меди были сделаны 4 отливки при помощи индукционной печи ОКБ-281 с основной футеровкой и емкостью тигля 750 кг. Графитизация заэвтектоидной стали проведена при помощи внутриформенного модифицирования силикокальцием (ГОСТ 4762 – 71).

Химический анализ отливок был выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре ARL 3460, результаты химического анализа показаны в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав отливок.

Маркировка отливки	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	Fe
1	2,1	0,36	0,29	0,01	0,01	0,03	0,04	0,1	1,2	Ост.
2								2,97		
3								5,03		
4								8,76		

Микроструктурные исследования проводились на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m на шлифах, химически травленных четырехпроцентным спиртовым раствором HNO₃. Структура графитизированной заэвтектоидной стали состоит из пластинчатого перлита и компактного графита, окруженного ферритом (рис. 1 а). с повышением содержания меди форма графита постепенно изменяется и при содержании меди 8,75 % графит имеет вермикулярную форму и располагается в междендритном пространстве (рис. 1 б). При больших увеличениях видно, что пластинки графита в скоплениях имеют длину 1 – 2 мкм. Известно, что увеличение содержания меди в железоуглеродистых сплавах приводит к увеличению дисперсности перлита [3]. Вероятно, медь оказывает влияние на скорость кристаллизации.

Одной из особенностей железоуглеродистых сплавов с высоким содержанием меди является наличие глобулярных медьсодержащих включений (рис. 1 б). При содержании 5,03 % такие включения не наблюдаются. На рис. 2 показано распределение по размерам таких включений в отливке, содержащей 8,76 % Cu. Заметно, что распределение имеет 2 пика, приходящихся на ~ 10 мкм и ~ 70 мкм. Вероятно это включения, образовавшиеся в разных условиях при разной температуре.

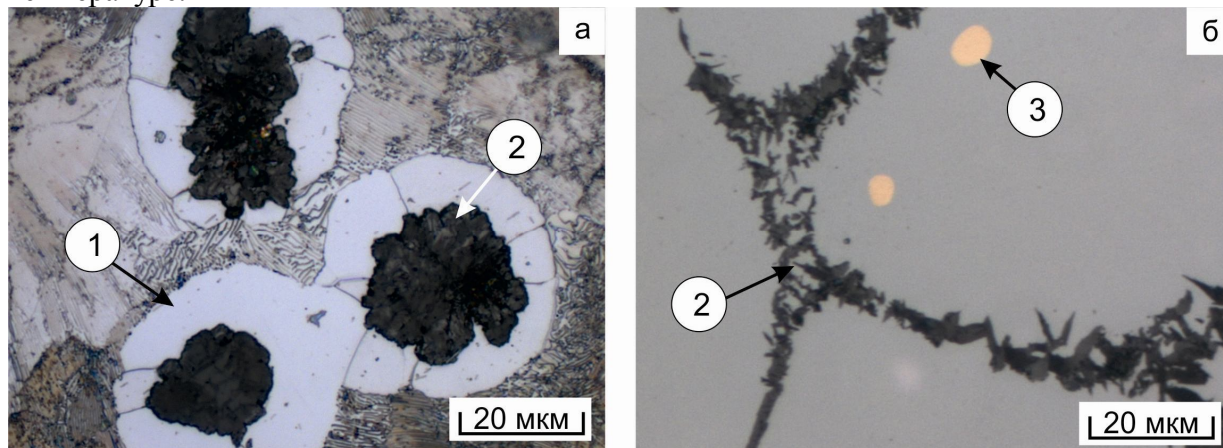


Рис. 1. Структура графитизированной заэвтектоидной стали, легированной (а) 0,1 % Cu и (б) 8,76 % Cu (1 – феррит, 2 – графит, 3 – медьсодержащее включение)

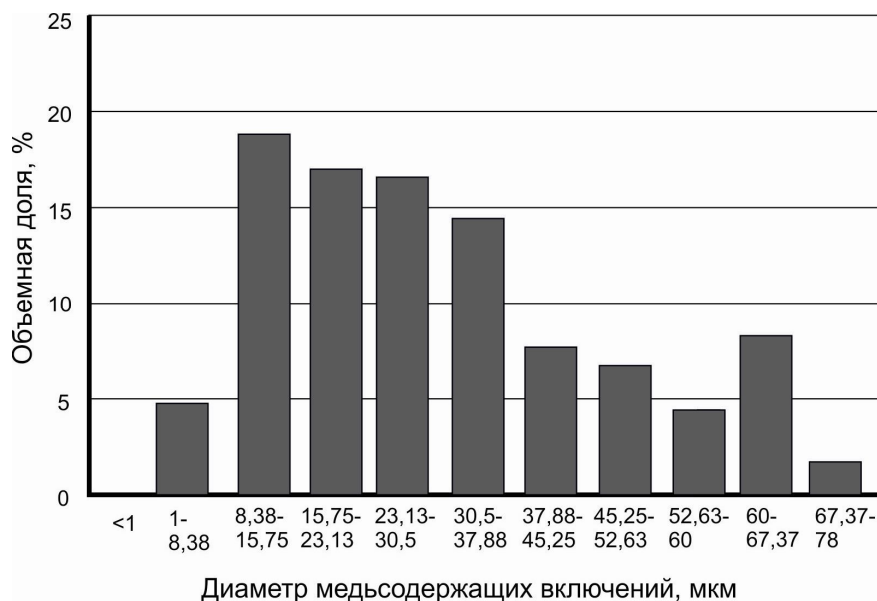


Рис. 2. Распределение по размерам медьсодержащих включений в графитизированной заэвтектоидной стали, содержащей 8,76 % Cu.

Измерения твердости по Бринеллю проведены по ГОСТ 9012 на приборе ТШ-2 при нагрузке на индентор 3000 кг. Твердость по Виккерсу оценивалась на микротвердомере Wolpert Group 402MVD при нагрузке на алмазный индентор 100 г. На рис. 3 заметно, что медь вызывает увеличение микротвердости перлита и твердости графитизированной заэвтектоидной стали. незначительно падение при

содержании в отливке 5,03 % Cu и достаточно большие доверительные интервалы вероятно связаны с наличием графита и изменением его распределения а также с неоднородностью литой структуры. Динамика роста микротвердости с повышением содержания меди с железоуглеродистых сплавах подтверждается более ранними исследованиями [2, 4].

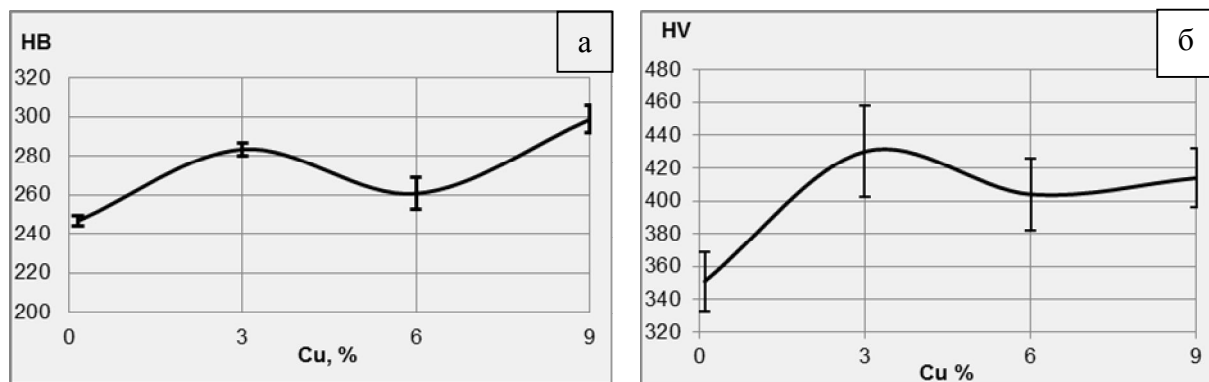


Рис. 3 – Влияние меди на твердость графитизированной заэвтектоидной стали, (а) и микротвердость перлита (б).

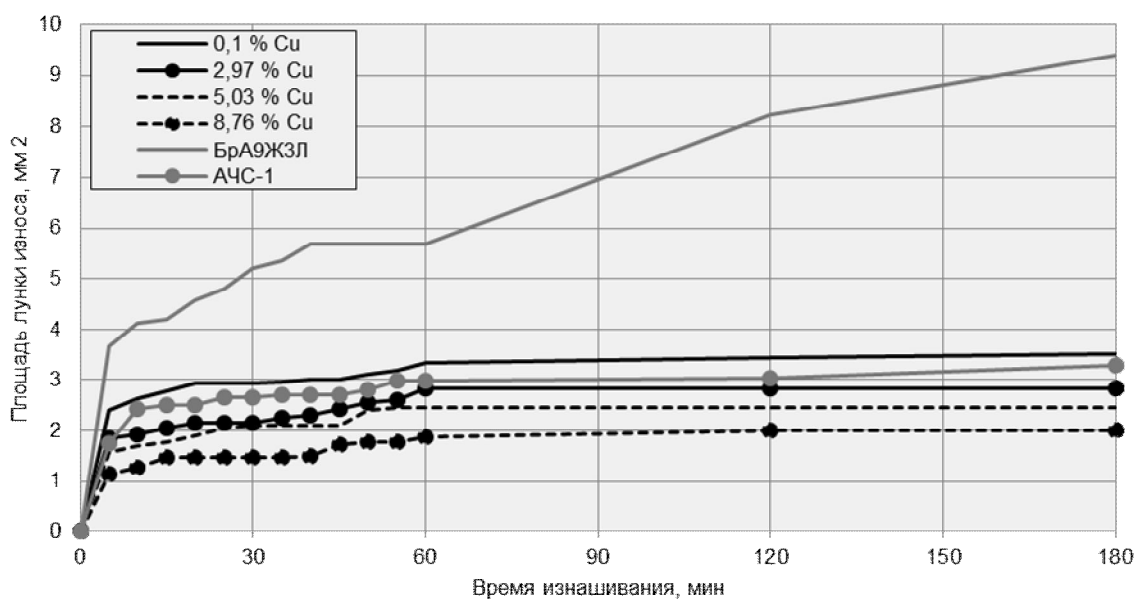


Рис. 4. Влияние меди на износостойкость графитизированной заэвтектоидной стали в сравнении со стандартными антифрикционными материалами.

Износостойкость определялась по схеме «диск – плоскость» на машине трения СМТ-1 при нагрузке (Р) 500 Н при скорости скольжения 50 м/мин в условиях смазки пары трения минеральным маслом. Площадь контакта составляла 2 см². С повышение содержания меди износостойкость графитизированной заэвтектоидной стали увеличивается. Износостойкость графитизированной заэвтектоидной стали легированной 8,85 % Cu почти в 5 раз выше износостойкости БрА9ЖЗЛ и на 75 % выше износостойкости антифрикционного чугуна АЧС-1.

Список литературы:

1. Степанова Н.В. Влияние меди на антифрикционные свойства серых чугунов / Н.В. Степанова, В.А. Кузнецов, Е.Д. Головин, П.А. Попелюх, В. Кумар // Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты. - 2012. - № 1(54). - С. 81-84
2. Stepanova N.V. The effect of doping with copper and aluminium on structure, mechanical and friction properties of steel / N.V. Stepanova, A.A. Razumakov // The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013) : proc., Mongolia, Ulaanbaatar, 28 June – 1 July 2013. – Ulaanbaatar, 2013. – Vol. 1. – P.240-242.
3. Медь в черных металлах / Под ред. И. Ле. Мэя, Л. М. –Д. Шётки: Пер. с англ. Под ред. О. А. Банных. М.: Металлургия, 1988. -311 с.
4. Степанова Н.В. Влияние содержания меди на структуру и механические свойства стали 30ЮЛ / Н.В. Степанова, А.А. Разумаков, Е.А. Никитенко // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе : материалы 11 Всерос. науч.-практ. конф., Новосибирск, 27 марта 2013 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – С. 329-332.

ДИФфуЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ U-Zr МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТОПЛИВОМ И СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА.

В.Г. Баранов, к.т.н., зав. НИЛ

Б.А. Тарасов, аспирант

Д.П. Шорников, с.н.с.

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ",

115409, г. Москва, Каширское ш., 31,

тел.(495)-788-56-99, доб. 9804

E-mail: ulens.up@gmail.com

На сегодняшний день одним из перспективных видов ядерного топлива для реакторов на быстрых нейтронах является металлическое топливо на основе U-Zr и U-Pu-Zr сплавов, обладающее такими преимуществами, как высокая теплопроводность, высокая плотность и отличными нейтронно-физическими свойствами. В качестве оболочек твэлов с таким топливом предлагаются ферритно-мартенситные стали такие как НТ-9 и 9Cr, мало распухающие при облучении, а так же имеющие хорошие механические свойства при высокой температуре и стойкие в металлических теплоносителях.

Твэлы с уран-плутоний-циркониевым топливом достигали выгорания более 18 ат.% при максимальной температуре на оболочке – 600°C.

Однако металлическое топливо при эксплуатации, из-за распухания довольно быстро приходит в плотный контакт с металлической оболочкой, что способствует диффузионному взаимодействию топливо-оболочка.

К сожалению, при взаимодействии в системе U-Fe возможно образование легкоплавкой эвтектики (662°C), что может приводить к прободению твэла и выхода продуктов деления в теплоноситель. Именно возможность образования легкоплавкой эвтектики между металлическим ураном и сталями сдерживает применение перспективных видов металлического топлива.

Достаточно многочисленные работы по взаимной диффузии между сплавами U-Zr и железом, аустенитными сплавами Fe-Cr-Ni и ферритными сплавами Fe-Cr показывают, что наличие хрома, стабилизирующего ОЦК-структуру железа приводит к замедлению взаимодействия за счет образования слоя, обогащенного хромом, замедляющего диффузионные процессы. Эти результаты наводят на возможность дальнейшего снижения взаимодействия путем повышения стабильности ОЦК-структуры железа, а так же путем введения в железо легирующих элементов, обладающих достаточной диффузионной подвижностью в железе и одновременно с этим не растворимых в уране, или образующих с ним стабильные интерметаллиды, являющиеся в свою очередь диффузионным барьером для взаимодействия.

Исходя из выше написанного, данная работа посвящена изучению диффузионного взаимодействия между сплавом U-Zr и сплавами железа с феррито-стабилизирующими элементами, такими как Cr, Al.

Методика эксперимента

Список сплавов, использованных в данной работе приведен в таблице 1. Все сплавы готовились путем плавления шихты из металлической стружки в дуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере очищенного аргона. Для приготовления сплавов использовался чистый уран (99,98), йодидные цирконий и хром, карбонильное железо и электролитический ванадий.

Шихта переплавлялась несколько раз для улучшения гомогенности слитка, и сплав кристаллизовался в виде прутка, что приводило к образованию крупнозернистой структуры. Все приготовленные сплавы подвергались гомогенизационному отжигу в вакууме при температуре 1300°C в течении суток.

Полученные сплавы разрезались на таблетки толщиной 3мм на электроискровом станке для получения параллельных торцов, подвергались шлифовке с последующей полировкой на алмазной пасте 1 мкм. Из полученных «таблеток» отбирались образцы для анализа гомогенности и точного состава полученных сплавов.

Таблица 1.

Обозначение используемое в работе	Состав сплава (атомные проценты)	Состав сплава по данным МРСА
UZr	U-13%Zr	U-12.8%Zr
Fe	Чистое железо	Fe
FeAl	Fe-20%Al	Fe-19.7%Al
FeCr	Fe-13%Cr	Fe-13.1%Cr
FeCrNi	-	-

Диффузионные пары собирались путем зажимания дисков сплава UZr между сплавами железа в специальном устройстве, изготовленном из молибдена. Сборка помещалась в кварцевую ампулу, которая откачивалась и промывалась несколько раз аргоном. Для дополнительной очистки газа в ампулу помещалась навеска циркониевой стружки, служащей геттером.

Ампулы отжигались в трубчатых печах при постоянной температуре ($\pm 2^\circ\text{C}$), после чего извлекались из печи и охлаждались под струей воды.

После отжига диффузионные пары разрезались на электроэрозионном станке перпендикулярно направлению диффузии и монтировались в эпоксидную смолу. Залитые пары шлифовались и полировались до 0,05 мкм окисью алюминия.

Диффузионные пары анализировались на электронном растровом микроскопе JEOL-6610 с приставками для микроанализа (EDX и WDX).

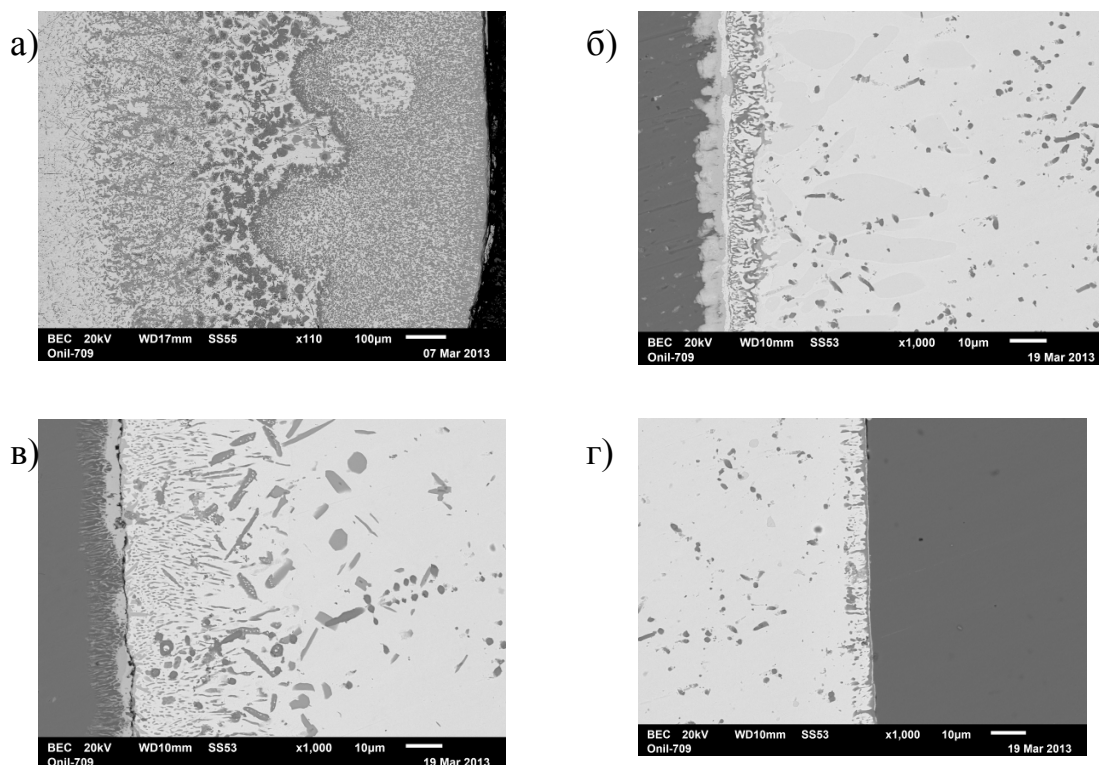


Рис. 1. Микроструктура слоев взаимодействия между сплавом UZr и Fe (а), FeCr (б), FeCrNi (в) и FeAl (г) после отжига при 700°C в течении 17 часов.

Результаты

Структура диффузионных слоев и диффузионные пути

На рисунке 1 представлены микроструктуры слоев взаимодействия между уран-циркониевым сплавом и сплавами железа после взаимодействия при температуре 700°C в течении 17 часов. Как видно из приведенных микроструктур, легирование железа подавляет образование жидкой фазы при 700°C повышая температуру образования эвтектики U-Fe. В от же время, рост слоя взаимодействия во всех случаях вызван растворением и диффузией железа в UZr-сплав.

Введение алюминия в железо приводит к образованию защитного слоя на поверхности контакта уранового сплава и сплава железа (рис.1 г), который приводит к резкому торможению процесса взаимодействия.

Легирование железа алюминием приводит к тому что в диффузионной зоне растут, в основном, две фазы, являющиеся твердыми растворами алюминия в интерметаллидах UFe_2 и Fe_2Zr .

Выводы

Представленные результаты показывают, что ферритные хромистые стали обладают более высокой совместимостью с металлическим ядерным топливом на основе уран-циркониевого сплава, по сравнению с аустенитными хромоникелевыми сталями.

Обнаружено, что легирование сталей типа 13X алюминием, в количестве до 4 вес.% приводит к образованию защитных интерметаллидных слоев в зоне взаимодействия.

По результатам предварительных экспериментов, эти слои сохраняют свои защитные свойства до температур порядка 850°C, препятствуя образованию

легкоплавкой эвтектики.

Установлено, что процесс взаимодействия металлического уран-циркониевого топлива со сплавами железа протекает путем диффузии железа из стали в урановый сплав.

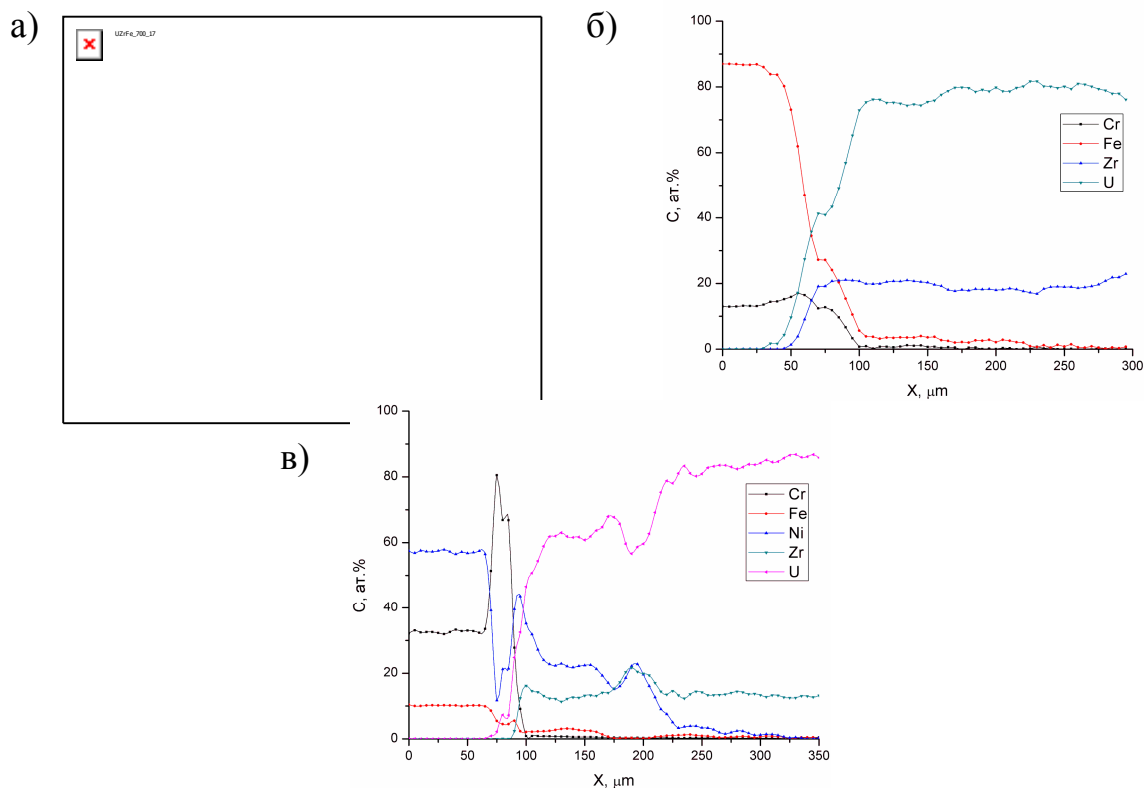


Рис. 2. Распределение элементов в слое взаимодействия между UZr и Fe (а), FeCr (б), FeCrNi (в) после отжига при 700°C в течении 17 часов.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК Co, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD

^{1,2}Хайруллин Р.Р., ³Доровских С. И.

¹Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021,
Россия, Томск

³ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск
E-mail: hairullin@list.ru

Введение

Тонкие пленки кобальта, сплавов на кобальтовой основе, а также многослойные Co / X композиции, где X - другой металл или диэлектрик, являются предметом интенсивных научных исследований и вызывают большой интерес в связи с возможностью их применения в устройствах хранения данных и различных датчиках [1].

В настоящее время существует множество методов получения металлических пленок, среди которых 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, высокими скоростями осаждения и возможностью ограничения области роста [2].

Для получения пленок с требуемыми эксплуатационными характеристиками необходимо знать зависимость их структуры и фазового состава от условий осаждения. Одним из современных методов определения химического и фазового состава кристаллических тел является метод рентгеноструктурного анализа (РСА). В данной работе представлены результаты РСА-исследований влияния температуры подложки и температуры испарителя на структурные параметры тонких пленок Co, полученных методом химического осаждения из газовой фазы.

Материалы и методика эксперимента

Тонкие пленки Co наносили методом CVD на подложки Si (100). Прекурсором служил дииминат кобальта $Co(N'acN'ac)_2$. Длительность осаждения всех исследованных образцов составляла 4 часа, в качестве газа-носителя использовали Ar (скорость подачи 1 л/ч), а в качестве газа-реактанта – H_2 (скорость подачи 4 л/ч), давление в камере осаждения составляло 1 атмосферу. Были исследованы 3 партии образцов. В первой партии была зафиксирована температура испарителя, равная $T_{исп} = 120$ °С, при этом температура подложки варьировалась в пределах $T_{подл} = 310 \div 420$ °С. Во второй партии также зафиксирована температура испарителя (130 °С), а температура подложки изменялась от 300 до 340 °С. В третьей партии температура подложки была постоянной (330 °С), а температура испарителя варьировалась в интервале от 120 до 155 °С.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DRON-SEIFERT-RM4 (Cu, $\lambda = 1.54051$ Å). Химический состав металлических пленок определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Все измерения выполняли в атмосферных условиях при комнатной температуре.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Согласно данным РСА образцы пленок Co, осажденные при температуре испарителя $T_{исп} = 120$ °С и при различных температурах подложки, характеризуются лишь одним дифракционным пиком, расположенным между $2\Theta = 44,2 - 44,7^\circ$ (Рис. 1, а). Асимметричное уширение данного пика можно рассматривать как суперпозицию отдельных отражений, соответствующих α -Co и β -Co. Детальный анализ дифракционной картины показывает, что данный дифракционный пик включает в себя отражение от β -Co (111), имеющего ГЦК – решётку, на угле $2\Theta = 44,3^\circ$, а также отражение от α -Co (002), характеризующегося ГПУ-решёткой, на угле $2\Theta = 44,6^\circ$. Исходя из этого, трудно однозначно определить фазовый состав изучаемых пленок Co.

Как видно из рис. 1,а, интенсивность дифракционного пика на угле $2\Theta = 44.2 - 44.7^\circ$ зависит от температуры подложки. Пленки Co, осажденные при $T_{подл} = 310$ °С, характеризуются отсутствием отражения от фазы Co. Данный пик появляется лишь при повышении температуры подложки до $T_{подл} = 330$ °С. При последующем увеличении температуры осаждения он становится более интенсивным и достигает максимума при $T_{подл} = 350$ °С. Однако дальнейший рост температуры способствует уменьшению интенсивности отражения вплоть до его потери при $T_{подл} = 420$ °С.

Повышение температуры испарителя до $T_{исп} = 1300$ С приводит к некоторым

изменениям кристаллической текстуры пленок Co (Рис. 1, б). Дифракционная картина для образцов Co, осажденных при температурах $T_{\text{подл}} = 300 - 340$ °С, содержит дополнительные пики α -Co (100) ($2\Theta = 41.7^\circ$), α -Co (101) ($2\Theta = 47.6^\circ$) и β -Co (200) ($2\Theta = 51.7^\circ$). Интенсивность данных дифракционных пиков также определяется температурой подложки. С увеличением $T_{\text{подл}}$ от 300 до 320 °С интенсивность пиков повышается. Однако дальнейший рост температуры подложки до $T_{\text{подл}} = 330$ и 340 °С приводит к постепенному их ослаблению. Стоит отметить, что пленки Co, полученные при температуре подложки $T_{\text{подл}} = 320$ °С, характеризуются наиболее ярко выраженной текстурой (максимальная высота дифракционных пиков), что говорит о высокой степени структурной упорядоченности данных пленок.

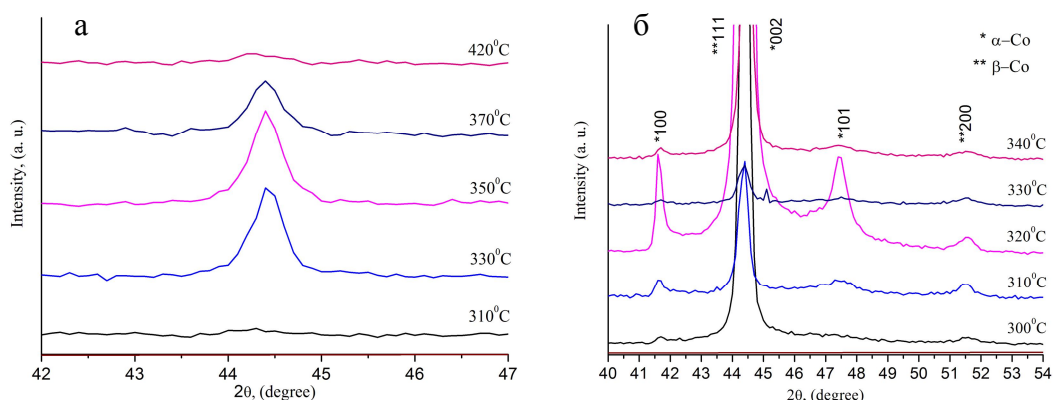


Рис. 1. Дифрактограммы образцов пленок Co, осажденных при различных температурах подложки и при $T_{\text{исп}} = 120$ (а) и 130 °С (б).

Анализ рис. 1 показывает, что повышение температуры испарителя от 120 до 130 °С приводит к существенному изменению дифракционной картины пленок Co. Результаты детального исследования влияния температуры испарителя на структуру металлических пленок, осажденных при температуре подложки $T_{\text{подл}} = 330$ °С, представлены на рис. 2. Установлено, что пленки Co, полученные в интервале температур испарителя от $T_{\text{исп}} = 120$ до 140 °С, характеризуются только одним пиком, соответствующим α -Co (002) и β -Co (111). Причём интенсивность данного пика повышается с ростом температуры испарителя. Увеличение температуры до $T_{\text{исп}} = 145$ °С способствует возникновению дополнительных отражений α -Co (100), α -Co (101) и β -Co (200), интенсивность которых достигает максимума при температуре испарителя $T_{\text{исп}} = 150$ °С. Однако дальнейший рост температуры испарителя до $T_{\text{исп}} = 155$ °С приводит к исчезновению дополнительных пиков, а также резкому уменьшению интенсивности отражения от основного пика, соответствующего α -Co (002) и β -Co (111).

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжения в исследованных пленках Co представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что размер ОКР пленок, осажденных при $T_{\text{исп}} = 120$ °С, слабо зависит от температуры подложки в диапазоне температур от 300 до 350 °С. Однако с увеличением температуры свыше $T_{\text{подл}} = 350$ °С размер ОКР начинает уменьшаться. Аналогичный

характер зависимости размеров ОКР от температуры подложки наблюдается для пленок, осажденных при $T_{\text{исп}} = 130$ °С. При этом сопоставление образцов из первой и второй партий позволяет сделать вывод, что при увеличении температуры испарителя от 120 до 130 °С уменьшается температурный диапазон, при котором пленки характеризуются постоянным размером зерна (если принять допущение, что ОКР тождественен зерну).

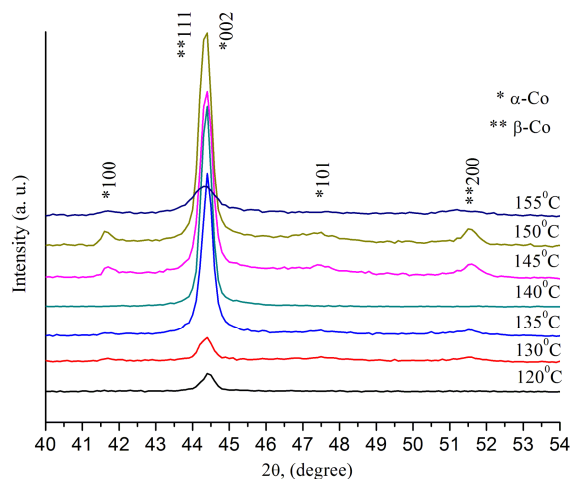


Рис. 2. Дифрактограмма образцов пленок Co, осажденных при различных температурах испарителя и при $T_{\text{подл}} = 330$ °С.

Зависимость размеров ОКР пленок Co от температуры испарителя носит экстремальный характер (таблица 1). С ростом $T_{\text{исп}}$ от 120 до 135 °С размер ОКР увеличивается более чем в два раза. Дальнейшее повышение температуры испарителя до $T_{\text{исп}} = 140$ °С приводит к резкому снижению размера ОКР, который сохраняется неизменным вплоть до $T_{\text{исп}} = 155$ °С.

Микронапряжения в пленках Co, осажденных при $T_{\text{исп}} = 120$ °С, снижаются с ростом температуры подложки, в то время как в пленках, полученных при $T_{\text{исп}} = 130$ °С, они остаются постоянны в пределах погрешности измерений (Таблица 1). Стоит отметить, что увеличение температуры испарителя от 120 до 130 °С приводит к трехкратному уменьшению микронапряжений. При этом дальнейший рост температуры испарителя вплоть до $T_{\text{исп}} = 155$ °С не влияет на величину микронапряжений.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что температура подложки существенно влияет на элементный состав пленок Co. Как видно из таблицы 1, наряду с атомами Co в исследованных пленках присутствуют атомы углерода, кислорода и азота. В случае $T_{\text{исп}} = 120$ °С увеличение температуры подложки от 310 до 420 °С приводит к двукратному уменьшению содержания кобальта от 91,4 до 44,2% и к значительному повышению содержания углерода. Данное изменение химического состава объясняет исчезновение дифракционного пика на угле $2\theta = 44.2 - 44.7$ ° в пленках Co, нанесенных при $T_{\text{подл}} = 420$ °С. Однако в случае $T_{\text{исп}} = 130$ °С степень влияния температуры подложки на элементный состав пленок уменьшается. Так, увеличение температуры подложки от 300 до 330 °С сопровождается ростом содержания кобальта от 84,8 до 93,5%. Дальнейшее повышение температуры подложки до 340 °С приводит к обратному снижению содержания кобальта в пленках до 90,9%.

В заключении отметим, что варьирование температуры испарителя не влияет на химический состав пленок Со. Согласно таблице 1, содержание кобальта в исследуемых пленках колеблется в пределах 90-95% при изменении температуры испарителя от 120 до 155 °С.

Таблица 1. Элементный состав, размер ОКР и микронапряжения σ пленок Со, полученных при различных температурах испарителя $T_{\text{исп}}$ и подложки $T_{\text{подл}}$.

$T_{\text{исп}}$, °С	$T_{\text{подл}}$, °С	Элементный состав	ОКР, нм	σ , ГПа
Первая партия				
120	310	Со 91.4%, С 8.3 %, О 0.3%	17	1,7
120	330	Со 89.9%, С 9.5%, О 0.6%	15	1,4
120	350	Со 84.1%, С 11.6%, О 4.3%	19	1,2
120	370	Со 80.0%, С 18.9%, О 1.1%	13	1,4
120	420	Со 44.2%, С 55.7%, О 0.1%	11	0,8
Вторая партия				
130	300	Со 84.8%, С 14.2%, О 0.1%, N 0.9 %	35	0,4
130	310	Со 86.5%, С 12. 6%, О 0.2%, N 0.7 %	26	0,5
130	320	Со 92.3%,С 7. 2%, О 0.5%	33	0,2
130	330	Со 93.5%, С 6.0%, О 0.5%	26	0,4
130	340	Со 90.9%, С 8.8%, О 0.3%	20	0,3
Третья партия				
120	330	Со 89.9%, С 9.5%, О 0.6%	15	1,4
130	330	Со 93.5%, С 6.0%, О 0.5%	26	0,4
135	330	Со 92.8%,С 6.4%, О 0.8%	39	0,3
140	330	Со 95.1%, С 4.6%, О 0.3%	16	0,4
145	330	Со 94.3%, С 4.8%, О 0.9%	20	0,2
150	330	Со 92.3%,С 7.0%, О 0.7%	16	0,3
155	330	Со 90.9%,С 8.3%, О 0.8%	16	0,1

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что пленки Со, полученные методом химического осаждения из газовой фазы, содержат кристаллы α -Со и β -Со. Варьирование температуры подложки и температуры испарителя позволяет в широких пределах изменять микроструктуру, текстуру и химический состав пленок Со. Увеличение температуры подложки приводит к снижению содержания кобальта, уменьшению размеров областей когерентного рассеяния и величины микронапряжений. С увеличением температуры испарителя от 120 до 130 °С степень влияния температуры подложки на структурные параметры пленок Со снижается.

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.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКОЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

А.П. Хрусталёв, студент гр. 10309

С.А. Ворожцов, к.т.н., м.н.с.

*Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36
ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск,
пр.Академический, 2/4
тел.(3822)-286 -871
E-mail: tofik0014@mail.ru*

Введение

Свойства материала, в большей степени, определяются его внутренней структурой - наличием дефектов, наличием упрочняющих частиц, их размером, количеством и т.д. [1]. Традиционные схемы производства не всегда позволяют получить необходимую структуру. В частности, традиционные процессы, используемые в металлургии, связаны с увеличением размера зерен и дефектов, для устранения которых необходимо произвести дополнительные технологические операции по их устранению. Метод динамической ударно-волновой (УВ) обработки порошка позволяет осуществлять синтез широкого спектра материалов с необходимой структурой и высоким значением плотности, близким к теоретическому, кроме этого позволяя вводить необходимое количество дефектов и армирующих элементов. Данная технология эффективна для синтеза сплавов из алюминиевого порошка с фиксированным содержанием наночастиц, таких как: оксид алюминия, углерод в виде детонационных алмазов.

Цель работы – синтез и изучение свойств сплавов, полученных методом динамической ударно-волновой обработки.

Материалы и методика эксперимента

На рисунке 1 показана схема УВ обработки, которая представляет собой медную капсулу с необходимой порошковой смесью, которая установлена в картонном стакане (диаметр= 40 мм), с уплотнённым до $\rho = 1,25$ взрывчатым веществом (ВВ). Ширина слоя взрывчатого вещества составила 30 мм.



Рис.1. Схема УВ обработки

0,1° в интервале $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$. Идентификация фаз производилась с помощью картотеки ASTM. Размеры кристаллитов определялись на малых углах дифракции, а

Медная капсула устанавливалась на стальную подставку, которая центрировалась с помощью картонного кольца. Капсула центрировалась вторым картонным кольцом, с уплотнённым взрывчатым веществом. Высота уплотнённого слоя ВВ над пробкой капсулы составила 50 мм. Стандартный электрический детонатор был установлен в середине этого слоя на глубине 20 мм. Общая масса взрывчатого вещества составляла около 300 г.

Фазовый состав и структурные параметры исходных порошков и полученных материалов были изучены с помощью дифрактометра с $\text{CuK}\alpha$ - излучением. Съёмка производилась с шагом 0,02-

микроискажения кристаллической решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ были рассчитаны на больших углах дифракции [2].

Структура сплавов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM 515. Твердость материалов измеряли с помощью твердомера Супер-Виккерс при нагрузке 1000г. Испытания на сжатие проводились на универсальной испытательной машине Instron 1185.

Результаты и обсуждение

С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что средний размер кристаллитов в порошке алюминия составил 90 нм, а микродисторсия кристаллической решетки 10^{-3} . Анализ фаз показал, что порошок углерода состоит из аморфной фазы (около 40%) и алмаза (около 45%), а так же присутствует небольшая доля кристаллического углерода. Средний размер кристаллитов в порошке углерода для алмазной фазы составил 4 нм, микродисторсия кристаллической решетки 17×10^{-3} . Рентгеноструктурный анализ порошка оксида алюминия показал, что средний размер кристаллитов составил 30 нм, микродисторсия кристаллической решетки 5×10^{-3} .

Исследование микроструктуры, позволило установить, что УВ обработка анализируемых порошковых смесей, позволяет добиться высоких значений плотности в материалах (рис.2).

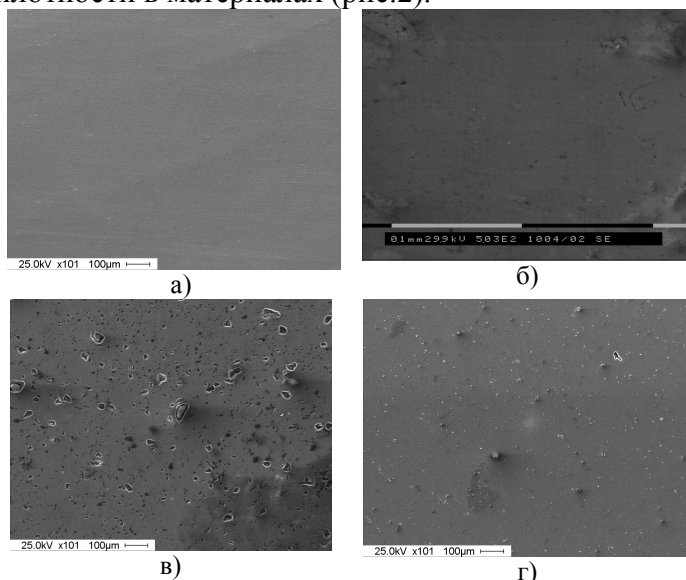


Рис.2. Микроструктура материалов: а) технически чистый алюминий; б) порошок алюминия после УВ обработки; в) УВ обработанная смесь Al-C; г) УВ обработанная смесь Al-Al₂O₃.

Средний размер зерен в материале в исходном состоянии составляет 220 мкм, а воздействие ударных волн, позволяет уменьшить этот размер до 10 мкм. Для порошка алюминия после УВ обработки, средний размер зерна составил 20 ± 10 мкм, при этом введение армирующих частиц алмаза, снижает его до 11 мкм, и до 4 мкм при использовании оксида алюминия.

Рентгеновские данные (табл.1), полученные от материалов полученных методом УВ обработки показывают, что у материалов, содержащих углерод в виде детонационных алмазов и

оксид алюминия, сформировано двухфазное состояние алюминия с отличающимися параметрами структуры. Исследование параметров тонкой кристаллической структуры показали, что размеры кристаллитов основной фазы алюминия во всех случаях одинаковы и составляют 80 ± 10 нм, эта величина близка к размеру кристаллитов в порошке алюминия в исходном состоянии. Размеры кристаллитов сформировавшейся нанofазы алюминия для сплавов упрочнённых углеродом в виде детонационных алмазов, равны 13 ± 5 нм, а при использовании оксида алюминия - они равны 8 ± 5 нм. Параметр решетки нанofазы увеличился на 0,5%, о чём свидетельствует его неравновесное состояние. Возможно, такое увеличение параметра связано со

сжимающими напряжениями, образовавшимися в процессе УВ обработки порошковых смесей. По некоторым оценкам, величина этих напряжений составляет 350 МПа.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры полученных материалов.

Материал	Размер кристаллитов: Al/нанофаза, нм	Микродисторсия Al-решётки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}, \times 10^{-3}$	Запасённая энергия Al, Дж/г
Al технически чистый	155	-	-
Al после УВ обработки	80	0.75	0.042
Al+C после УВ обработки	90 /13	1.16	0.099
Al+Al ₂ O ₃ , после УВ обработки	70 /8	1.43	0.151

Значение микроискажений кристаллической решетки увеличилось после добавления твердых частиц. Эти значения совпадают с оценками, сделанными для металлических порошков [3] и позволяют оценить запасенную энергию [4]. Как видно из таблицы эта энергия увеличивается, при добавлении высокомодульных частиц.

Данные об изменении параметров кристаллической решетки исследованных материалов в процессе УВ обработки в зависимости от накопленной энергии показаны на рис. 3.



Рис.3. Изменение параметра кристаллической решетки исследуемых материалов в зависимости от запасенной энергии

Видно, что данное соотношение имеет максимум, который объясняется как ростом микродеформации (искажениями кристаллической решетки), так и отжигом дефектов за счёт более интенсивного нагрева алюминиевого порошка, после добавления твёрдых высокомодульных частиц.

Большие значения сжимающих напряжения в материалах, полученных методом УВ обработки, должны существенно повлиять на их

механические характеристики, представленные в табл. 2.

Действительно, измерения твердости показали практически десятикратное ее увеличение (по отношению к алюминию технической чистоты), причем максимальное для образцов, содержащих оксид алюминия. Утверждение о том, что эти внутренние напряжения обусловлены УВ обработкой, свидетельствуют экспериментальные данные по твердости и прочностным характеристикам после отжига полученных материалов, приведённые в таблице 2 в скобках. Видно, что происходит существенная релаксация напряжений, однако она меньше в образцах с детонационными алмазами.

Таблица 2. Механические характеристики полученных материалов.

Материал	Твёрдость, HV, МПа	Предел текучести, МПа	Предельные упругие деформации, ε_v
Al технически чистый	190	30	0.0036
Al после УВ обработки	870 (35 после отжига)	-	-
Al+C после УВ обработки	1025 (190 после отжига)	400 (240 после отжига)	0.023 (0.014 после отжига)
Al+Al ₂ O ₃ , после УВ обработки	1360 (140 после отжига)	500 (225 после отжига)	0.0205 (0.0105 после отжига)

Выводы

Было показано, что ударно – волновая обработка порошковых смесей Al+10% мас.С и Al+10 мас.% Al₂O₃ в медных капсулах, позволяет получать материалы с плотностью, близкой к теоретической, а так же улучшенными механическими характеристиками, такие как твёрдость, предел текучести. Так же установлено что часть материала, переходит в наноструктурное состояние с размером структурных элементов 10 нм и формируются сжимающие напряжения с величиной 350 МПа.

Список литературы:

1. S. N. Kulkov, S. A. Vorozhtsov, V. F. Komarov, V. V. Promakhov. Structure, phase composition and mechanical properties of aluminum alloys produced by shock-wave compaction. Russian Physics Journal, Vol. 56, No. 1, 2013. pp. 85-89.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Изд-во: металлургия, Москва, 1982.
3. A.A. Gromov, S.A. Vorozhtsov, V.F. Komarov, G.V. Sakovich, Yu. I. Pautova, M. Offermann. Ageing of nanodiamond powder: Physical characterization of the material. Materials Letters, 2013, Vol. 91, pp. 198-201.
4. Faulkner E.A. Calculation of stored energy from broadening of X-ray diffraction lines. Phil. Mag. 5, 1960, pp.519-521.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ И СМАЧИВАЕМОСТЬ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

^{1,2}Ю. П. Шаркеев, профессор, д.ф.-м.н.

²В.В Чебодаева, студент гр. ОДМ31, Е.Г. Комарова¹, аспирант

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический 2/4,

²Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, тел.(3822)-444-555

E-mail: vtina5@mail.ru

Актуальным и эффективным при лечении заболеваний и дефектов опорно-двигательной системы в настоящее время оказалось использование биокomпозитов на основе кальцийфосфатных покрытий и технически чистого титана ВТ1–0, т.к. титан в полной мере соответствует требованиям биологической совместимости, а нанесение кальцийфосфатных покрытий придает имплантату биоактивные свойства. Известно, что при нанесении кальцийфосфатных покрытий методом микродугового оксидирования к основным свойствам, определяющим их поведение в живом организме, можно отнести: морфологию (пористость), топографию (шероховатость), фазовый состав, смачиваемость (гидрофильность/гидрофобность) и т.д. В свою очередь эти свойства зависят от физико-химических параметров нанесения, таких как напряжение, длительность импульсов, время нанесения, состав электролита и т. д. Поэтому при разработке микродуговых кальцийфосфатных покрытий, чтобы обеспечить их высокие биологические и эксплуатационные свойства необходимо контролировать перечисленные физико-химические параметры. Целью данной

работы было исследование влияния напряжения микродугового оксидирования на шероховатость и смачиваемость кальцийфосфатных покрытий.

Объекты и методы исследования

Покрытия наносились на материалы, используемые в медицинской практике, а именно технически чистый титан ВТ1-0. Образцы нарезались в виде пластин размером $10 \times 10 \times 1$ мм³. Микродуговое оксидирование проводилось на установке MicroArc-3.0 в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты и карбоната кальция с добавлением биологического гидроксиапатита [1]. Параметры нанесения CaP покрытий: длительность импульса – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, время нанесения – 5-10 мин, напряжение варьировались в следующих пределах – $150 \div 400$ В [2-3]. Морфологию поверхности CaP 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 CaP покрытий проводили исследование с помощью ПО DSA1 на установке Easy Drop (KRUSS). Вначале измеряли краевые углы с водой и глицерином методом лежащей капли согласно уравнению Юнга:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos\theta \quad (1)$$

где θ – краевой угол, $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$, $\sigma_{ЖГ}$ – коэффициенты поверхностного натяжения на границах твердое тело-газ, твердое тело-жидкость, жидкость-газ, соответственно.

Затем рассчитывали поверхностную энергию согласно уравнению Оуэнса-Вендта:

$$\frac{\sigma_{Ж}(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{Ж}^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_{Т}^D} \sqrt{\sigma_{Ж}^D}}{\sqrt{\sigma_{Ж}^D}} + \sqrt{\sigma_{Т}^D}, \quad (2)$$

где θ – краевой угол, $\sigma_{Ж}^D$, $\sigma_{Т}^D$, $\sigma_{Ж}^D$, $\sigma_{Т}^D$ – дисперсионная и полярная составляющие для жидкости и твердого тела, $\sigma_{Ж}$ – полная поверхностная энергия (ПЭ) для тестовой жидкости.

Результаты и обсуждение

Исследование морфологии показало, что структура CaP представляет собой сфероидальные образования со сквозными порами. Было выявлено, что покрытие начинает формироваться при начальном напряжении микродугового оксидирования 150 В в течение 5 мин, после этого ток падает до нуля. При таком напряжении формируется пористая структура – это соответствует начальной стадии формирования сферолитов (рис. 1а). Шероховатость поверхности покрытия при 150 В Ra = 1-1,5 мкм (рис. 2а, табл. 1). Повышение напряжения от 200 до 300 В приводит к увеличению плотности тока, а следовательно и времени нанесения до 10 мин. Структура таких покрытий представлена сформировавшимися сферолитами со сквозными порами, которые увеличиваются в размерах («набухают») с ростом напряжения от 15 до 40 мкм, а размер пор увеличивается от 5 до 15 мкм (рис. 1б,в). Шероховатость CaP покрытий с ростом напряжения от 200 до 300 В увеличивается от 2,5 до 5,5 мкм (рис. 2а, табл. 1). Дальнейшее повышение напряжения от 350 до 400 В сопровождается переходом микродугового разряда в дуговой, что приводит к разрушению «набухших» сферолитов и появлению осколочных элементов (рис. 1г). При этом шероховатость CaP покрытий увеличивается от 6 до 8 мкм (рис. 2а, табл. 1). Из рис. 2а видно, что с ростом напряжения процесса микродугового оксидирования 150÷400 В параметр шероховатости Ra увеличивается линейно.

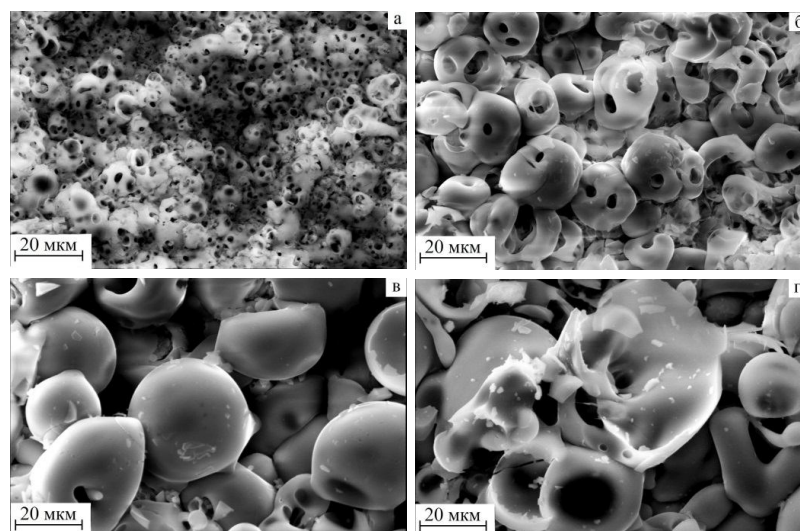


Рис. 1. РЭМ- изображения СаР покрытий при различных напряжениях микродугового оксидирования, В: а) 150 б) 200, в) 300, г) 400

Таблица 1. Шероховатость, краевой угол и поверхностная энергия СаР покрытий при различных напряжениях микродугового оксидирования

U, В	Ra, мкм	Краевой угол θ , град		Поверхностная энергия, мН/м		
		Вода	Глицерин	Полная	Дисперс. составл.	Полярная составл.
150	1,16±0,20	30,80±1,08	68,40±4,50	119,50±3,23	3,82±0,69	115,68±2,54
200	2,99±0,16	23,90±0,42	46,10±1,43	80,99±0,82	1,70±0,15	79,29±0,67
250	4,25±0,17	17,70±1,45	36,40±2,93	73,81±3,04	7,86±1,03	66,95±2,01
300	5,28±0,10	12,50±1,63	25,70±2,29	74,28±1,75	9,73±0,60	64,55±1,15
350	5,91±0,18	7,40±1,65	15,30±1,21	73,44±1,24	13,81±0,44	59,63±0,81
400	7,38±0,26	-	-	-	-	-

Исследование смачиваемости СаР покрытий показало, что повышение напряжения от 150 до 350 В приводит к уменьшению краевого угла θ от 35 до 5° с водой и от 70 до 15° с глицерином, что указывает на их гидрофильные свойства $\theta < 90^\circ$. Однако при напряжении 400 В не удастся померить краевой угол, в связи с мгновенным впитыванием капли в поверхность СаР покрытия. При этом с ростом напряжения поверхностная энергия убывает по гиперболе от 120 до 70 мН/м (рис.2б, табл.1). Это связано с увеличением шероховатости поверхности, которая прямо пропорционально растет от 1 до 8 мкм с повышением напряжения от 150 до 400 В (рис.2а). Из рис. 2б-в видно, что поверхностная энергия СаР покрытия убывает по гиперболе с повышением напряжения, и как следствие, с увеличением шероховатости поверхности.

Выводы

1. Получено, что с повышением напряжения МДО 150 ÷ 400 В шероховатость СаР покрытия увеличивается прямо пропорционально от 1 до 8 мкм.

2. Выявлено, что с увеличением напряжения 150 ÷ 350 В краевые углы с водой и глицерином уменьшаются от 35 до 5° и от 70 до 15°, соответственно. При этом поверхностная энергия убывает по гиперболе от 120 до 70 мН/м.

3. Установлено, что поверхностная энергия СаР покрытия уменьшается с увеличением параметра шероховатости Ra по гиперболе, также, как и от напряжения.

4. Кальцийфосфатные покрытия, полученные методом микродугового оксидирования, показали высокую гидрофильность, следовательно, являются биосовместимыми и способствуют остеоинтеграции костной ткани.

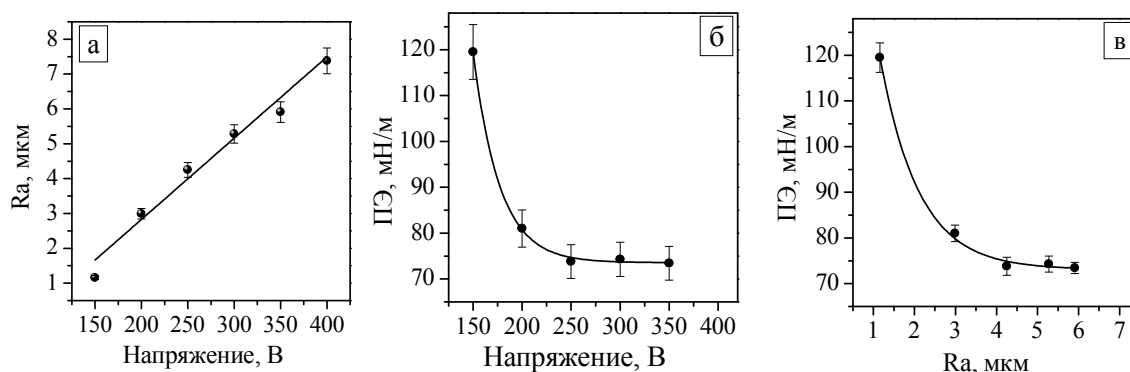


Рис. 2. Графики зависимостей шероховатости Ra (а) и поверхностной энергии (б) от напряжения и поверхностной энергии от шероховатости (в)

Список литературы:

1. Патент 2385740 РФ. Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения / Е.В. Легостаева, Ю.П. Шаркеев, Т.В. Толкачева, А.И. Толмачев, П.В. Уваркин. Заявлено 17.09.2008. Опубл. 10.04.2010 г. Бюл. № 10. – 12 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., Егоркин В.С., Синябрюхов С.Л., Лямина Г.В., Хлусов И.А. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана: морфология, физико-механические и электрохимические свойства // Материаловедение. – 2013. – №4. – С.48-56.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

В.С. Шадрин, магистрант гр. 10309

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,

Е.С. Дедова, аспирант, С.Н. Кульков, д.ф.-м.н., проф.,

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск, пр.

Академический, 2/4, тел. (3822) 286-829

E-mail: vshadrin91@gmail.com

Введение

Вольфрамат циркония, ZrW_2O_8 , обладает аномальным тепловым свойством – отрицательным коэффициентом теплового расширения от -273 до 770 °С, который равен $\alpha = -9,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$. Традиционно вольфрамат циркония получают твердофазной реакцией между оксидами циркония и вольфрама при температурах выше 1110 °С. Несмотря на кажущуюся простоту, данный метод имеет ряд существенных недостатков, среди которых испарение оксида вольфрама при высоких

температурах, что нарушает стехиометрию соединения и не позволяет получать монофазный кубический вольфрамат циркония. В связи с этим перспективными являются методы получения вольфрамата циркония при более низких температурах (до 700°C), где ZrW_2O_8 кинетически стабилен. В работе [1] представлены результаты синтеза вольфрамата циркония методом обратного химического осаждения. В настоящей работе предложен гидротермальный метод получения ZrW_2O_8 посредством относительно низкотемпературного разложения прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ [2].

Целью данной работы является изучение фазовых превращений при синтезе ZrW_2O_8 из ди(гидрохлоро)диаквовольфрамата циркония.

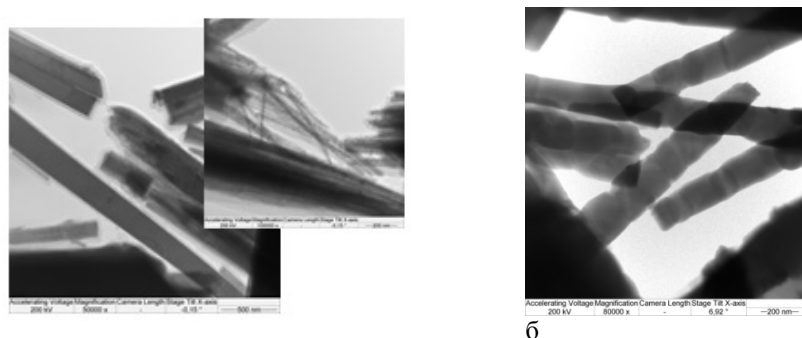
Материалы и методика

В качестве исходных компонентов для получения прекурсора выступали водные растворы $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0,5 моль/л), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0,25 моль/л) и HCl (8 моль/л). Для приготовления растворов использовали: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (х.ч.) и HCl (х.ч.). Водные растворы $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (25 мл, 0,5 моль/л) и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (25 мл, 0,25 моль/л) тщательно перемешивали, затем добавляли раствор соляной кислоты различной концентрации (8 моль/л) и снова перемешивали. Полученную суспензию помещали в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и выдерживали при температуре 160 °С в течение 36 часов для осуществления гидротермальной реакции. Полученный продукт многократно промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и сушили при температуре 110 °С. Выход составил около 90% от теоретического.

Высокотемпературные рентгенограммы получены на приборе Bruker D8 с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Сканирование проводилось по точкам в диапазоне углов $2\theta=10-70^\circ$, шаг $0,02^\circ$, время накопления в точке 3 с. Для съёмки при высоких температурах использовалась камера Anton Paar НТК16. Данные получены на воздухе при атмосферном давлении. Образец помещался в камеру и нагревался до нужной температуры в течение 15 минут, затем проводилась запись рентгенограмм. Уточнение параметров решётки и уточнение структуры методом Ритвельда проведено с использованием программного обеспечения TOPAS v4.2 (Bruker). Термический анализ проводили на STA 449 F1 Jupiter в платиновом тигле в кислород-аргоновой смеси (20% O_2). Исследование формы и размеров частиц осуществлялись на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM – 2100 в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН). Средний размер частиц рассчитывался с помощью метода случайных секущих.

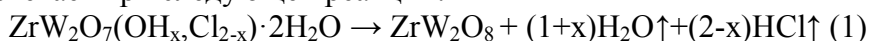
Результаты и обсуждение

Изображения с просвечивающего электронного микроскопа порошка $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ показаны на рисунке 1. Исходный порошок состоит из частиц двух видов: агломераты, состоящие из сросшихся нитевидных частиц, средний поперечный размер которых варьировался от 5 до 60 нм, и вытянутых единичных частиц, $\langle d_{tr} \rangle = 0.2$ мкм (рис. 1а). Порошок, синтезированный при 600°C, представлен в виде вытянутых частиц, которые имеют, в свою очередь, собственную структуру. Средний размер таких блоков изменялся от 20 до 50 нм. Средний продольный размер вытянутых частиц увеличивался от 0.5 до 5 мкм, средний поперечный размер - от 30 нм до 700 нм (рис. 1б). Согласно проведенному элементному анализу, соотношение атомов в синтезируемом порошке ($O=59,85$, $W=27,09$, $Zr=13,06$ ат.%) хорошо соответствует стехиометрии соединения кубического ZrW_2O_8 , $Zr:W=1:2$. Кристаллы, синтезированные при 600 °С, наследуют форму, размер и габитус кристаллов прекурсора.



а
 б
 Рис. 1. ПЭМ изображения $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ при а) комнатной температуре, б) отожженный при $600\text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 2 представлены результаты термического анализа синтезированного $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$. Видно, что нагрев порошка сопровождается потерей массы в температурном диапазоне $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, которая составляет $9,25 \pm 0,25\%$. Установление химической формулы по значению потери массы возможно в случае, если при разложении под действием температуры улетучивается часть вещества, соответствующая переменной компоненте x . Потеря массы при термораспаде протекает при следующей реакции:



Потеря массы рассчитывается по формуле 2.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta m = \frac{Mr(H_2O)(1+x) + Mr(HCl)(2-x)}{Mr(ZrW_2O_7(H_2O)_2) + Mr(OH)x + Mr(Cl)(2-x)} \\ \Delta m = 9.5 \end{array} \right. \quad (2)$$

Вычисленное значение x позволило установить содержание воды, хлора и гидроксид-иона и определить истинную формулу прекурсора – $ZrW_2O_7(OH_{1,5}Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$.

Для изучения фазовых превращений, протекающих при синтезе ZrW_2O_8 , проведены высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования прекурсора $ZrW_2O_7(OH_{1,5}Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$ при различных температурах с шагом $100\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.3). Видно, что до $200\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограммах присутствуют только пики, соответствующие фазе $ZrW_2O_7(OH_{1,5}Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$, но с повышением температуры до $500\text{ }^\circ\text{C}$ все вещество переходит в рентгеноаморфное состояние. Дальнейший рост температуры до $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию кристаллической структуры, соответствующей кубическому вольфрамату циркония. Параметр решетки получившейся кубической модификации при $600\text{ }^\circ\text{C}$ составил $a = 9,1211\text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными для кубической фазы ZrW_2O_8 [3]. Дальнейшее увеличение температуры приводит к появлению пиков WO_3 и ZrO_2 и росту их интенсивностей. Рефлексы, принадлежащие ZrW_2O_8 , полностью исчезают при $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Мощный эндотермический пик при $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается потерей массы, и, следовательно, выходом молекул воды, хлора и гидроксильной группы и перестроением атомов из структуры прекурсора в вольфрамат циркония. Вероятно, это обуславливает переход из кристаллического состояния в рентгеноаморфное в температурном интервале от 200 до $500\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3). Экзотермический пик при $554\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается выделением тепла, что может быть связано с формированием кристаллической кубической модификации вольфрамата циркония [3, 4]. Данное предположение подтверждается

наличием при 600 °С рефлексов, принадлежащих кубическому ZrW_2O_8 . Пик при 794 °С, по нашему мнению, связан с процессом разложения вольфрама циркония на оксиды, что согласуется с литературными данными [5]. Наконец, начало эндотермического пика при 1140 °С связано с повторным синтезом вольфрамата циркония, который становится термодинамически стабильным выше указанной температуры (1140 °С), что находит подтверждение в литературе [3-5].

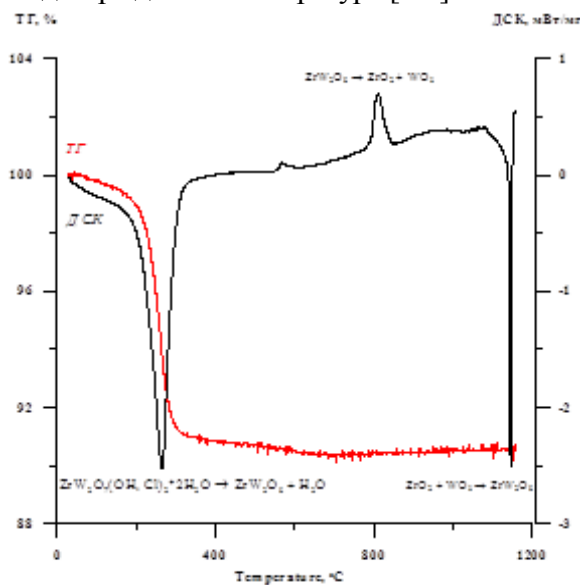


Рис. 2. Термический анализ прекурсора $ZrW_2O_7(OH_{1,5}Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$

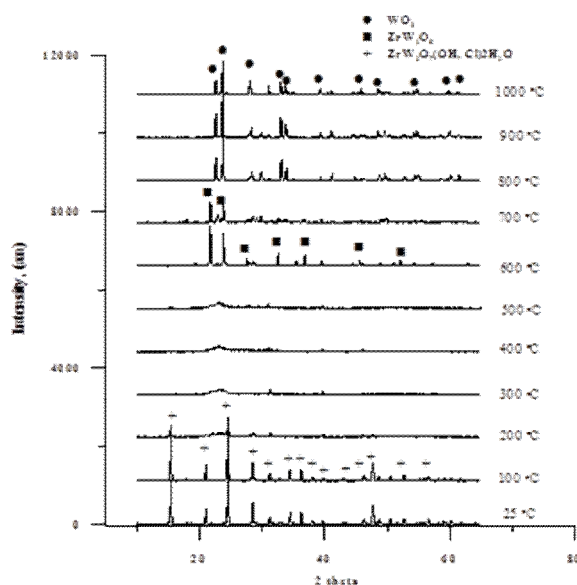


Рис. 3. Высокотемпературные рентгенограммы $ZrW_2O_7(OH_{1,5}Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$ при различных температурах

Выводы

Прекурсор синтеза вольфрамата циркония имеет химическую формулу $ZrW_2O_7(OH_{1,5}Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$ и состоит из частиц двух видов: агломераты, состоящие из сросшихся нитевидных частиц, и вытянутых частиц. Порошок вольфрамата циркония представлен вытянутыми частицами, имеющими собственную блочную структуру. Установлено, что разложение прекурсора начинается при 200 °С с образованием аморфного полупродукта, который кристаллизуется с экзоэффектом в монофазный кубический ZrW_2O_8 при температурах свыше 550 °С.

Список литературы:

1. Dedova E. S. Zirconia – based nanopowders synthesized by the chemical precipitation method / Dedova E.S., Klevtsova E.V., Kulkov S.N. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – № 47. – 2013.
2. Li J., Hu L. Novel Photocatalyst $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ for Photocatalytic H_2 and O_2 Evolution from Water Splitting // Journal of Inorganic Materials. –2010. –vol. 25. – p. 18 – 25.
3. Single crystal growth of ZrW_2O_8 by hydrothermal route / Q. Xing [et al] // Journal of Crystal Growth. –2005. –vol. 283. – p. 208 – 214.
4. Hashimoto T., Waki T., Morito Y. Synthesis a Large Amount of Pure Negative – Thermal – Expansion Materials, ZrW_2O_8 . // Proceedings of the Institute of Natural Sciences, Nihon University. –2001. – vol. 36. –p. 121 – 126.
5. Evans J. S. O. Negative Thermal Expansion Materials // The Royal Society of Chemistry. –1999. – p. 3317 – 3326.

ПОРОШКОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Д.П. Шорников, к.т.н., с.н.с.

Б.А. Тарасов, аспирант

М.Е. Матвенов, студент

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ",

115409, г. Москва, Каширское ш., 31,

тел.(495)-788-56-99, доб. 9804

E-mail: d.p.shornikov@mail.ru

В настоящее время во всем мире наблюдается бурное развитие ядерной энергетики, при этом проявляется повышенный интерес к развитию ядерных реакторов на быстрых нейтронах. При этом для реакторов на быстрых нейтронах (БН) характерны такие положительные особенности как большое энерговыделение активной зоны (температура на поверхности твэл может достигать 600–700 °С), что приводит к увеличению КПД; а также возможность расширенного воспроизводства, за счет чего удается вовлечь в топливный цикл плутоний и широко распространенный уран-238, а также замкнуть ядерно-топливный цикл.

Эксплуатация реакторов БН предъявляет крайне жесткие требования к ядерному топливу, которое должно обладать повышенной теплопроводностью и теплоемкостью, высокой плотностью и стабильностью под облучением, т.е. обеспечивать возможность достижения сверхглубоких выгораний, не иметь радиационного роста и контролируемое газовое распухание. В тоже время, для замыкания ядерно-топливного цикла важна простота переработки топлива и его технологичность.

Известно большое количество топливных композиций на основе оксидных, нитридных и карбидных соединений урана и плутония, однако наиболее совершенным является металлическое ядерное топливо на основе сплавов урана и плутония. К бесспорным достоинствам металлической топливной композиции относятся высокая плотность 15–18 г/см³; высокая теплопроводность $\lambda=30\text{--}40$ Вт/м·К; возможность достижения сверхглубоких выгораний 200 ГВт·сут/т; простота переработки ОЯТ, основанная на традиционных металлургических методах. Снижение стоимости топливного цикла от 5 до 10 раз. Хорошая совместимость с жидким натрием, что позволяет использовать натриевый подслои в твэл.

При этом, существенными недостатками являются: 1) Низкая температура плавления, возможность образования низкоплавких эвтектик с элементами, входящими в состав оболочки твэла (например, с Fe). 2) Значительное газовое распухание и возможность радиационного роста (так называемый аксиальный рост) в случае применения литых изделий с выраженной текстурой.

Для решения указанных проблем применяют легирование урановых сплавов элементами, повышающими температуру солидуса, например молибденом или цирконием, а для компенсации газового распухания и роста ~ в 1,5 раза уменьшают диаметр топливного столба по сравнению с внутренним диаметром оболочки, а появившийся зазор заполняют теплопроводной натриевой прослойкой. При этом топливные сердечники получают инъекционным литьем.

На основании изложенного выше виден важный недостаток топлива, полученного литьем – отливки не имеют пористости. Изготовление сердечника малого диаметра приводит к искривлению и неравномерному контакту с оболочкой, появлению «горячих» пятен и пережогов. В качестве пути решения можно предложить изготовление топливных сердечников с управляемой пористостью (15–25 %) методами порошковой металлургии, что в свою очередь позволит существенно снизить распухание.

В этой связи, нами проведены предварительные исследования получения топливных сердечников из сплавов урана с помощью методов порошковой металлургии.

На первом этапе в дуговой печи МИФИ 9.3 получены сплавы урана с молибденом и цирконием (содержание молибдена и циркония составляло от 6 до 12 мас. %). После плавки получены образцы в виде круглых слитков. Для получения мелкой стружки (0,5–1,5 мм) все слитки обработаны на фрезерном станке. Всю полученную стружку очищали от масла и окисла, а затем проводили прессование порошка в пресс-форме при различных давлениях 10, 15 и 20 кН. Внешний вид спрессованных таблеток приведен на рис. 1. Также на рисунке приведена зависимость относительной плотности от давления прессования. Как можно видеть увеличение давления прессования приводит к увеличению плотности компактов, повышение давления прессования выгодно с точки зрения уменьшения общего времени и температуры спекания.

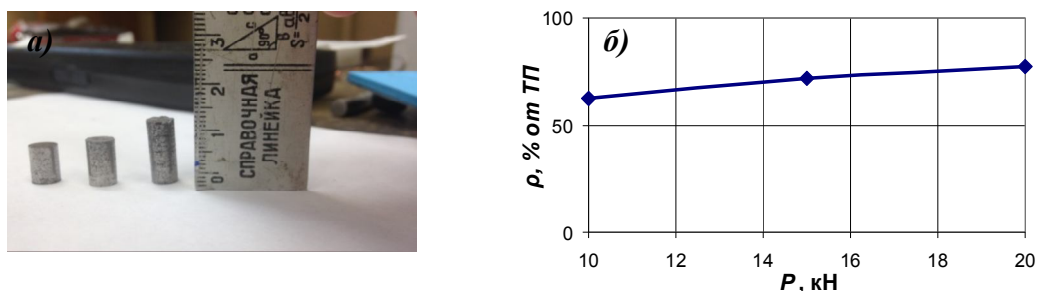


Рис. 1. Внешний вид спрессованных таблеток и зависимость относительной плотности от давления прессования.

После прессования порошков производится спекание в печи сопротивления типа СШВЛ или СНВЭ в вакууме или инертном газе. Нами отмечено, что плотность в 75–85 % от ТП ($\rho \sim 12,5 \text{ г/см}^3$) удается получить при температуре спекания 750–800 °С. Таблетки имеют качественную поверхность и высокую геометрическую точность (за счет низкой усадки), в качестве примера на рис. 2, а приведена микроструктура исходного порошка урановых сплавов, а на рис. 2, б приведена микроструктура спекленного компакта. Повышение плотности компактов достигается повышением давления прессования и температуры спекания. Также по результатам микрорентгеноспектрального и рентгеновского фазового анализов отмечается отсутствие оксидной фазы. За счет использования специальных прессформ для безраслоного прессования или холодного изостатического прессования удается получать сердечники любой длины (100–200 мм).

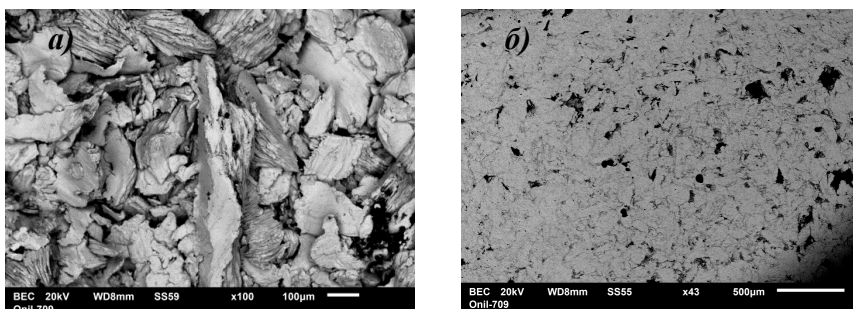


Рис. 2. Микроструктура порошка уран-молибденового сплава и спеченной таблетки

Помимо термических методов спекания нами рассмотрены перспективные методы компактирования, основанные на использовании электро-импульсного прессования. В основе метода лежит пропускание электрического тока через порошковую прессовку, с одновременным приложением давления. К достоинствам метода можно отнести короткое время компактирования (миллисекунды), высокая плотность изделий, обусловленная эффектами локального расплавления между частицами порошка и спеканием в жидкой фазе. Короткое время спекания, т.е. уплотнение происходит при минимальных изменениях микроструктуры (рост зерна, рекристаллизация). Объединение технологических стадий спекания и прессования в одну, что положительно сказывается на производительности. Время загрузки в пресс-форму порошка и выгрузку готового компакта может достигать 20–30 с. Конечная плотность изделия достигается подбором таких параметров как давление прессования, напряжение, плотность тока.

Электроимпульсное прессование (компактирование) урановых сплавов проводят в матрицах из нитридной непроводящей керамики, пуансоны изготавливают из молибдена или вольфрама. После приложения давления и пропускания высоковольтного разряда из матрицы извлекают спеченные компакты. Особенностью процесса является тот факт, что снижение давления прессования приводит к сильному разогреву прессовки за счет падения сопротивления порошкового столба, что может приводить к окислению. Внешний вид и микроструктура спрессованных образцов приведена на рис. 3.

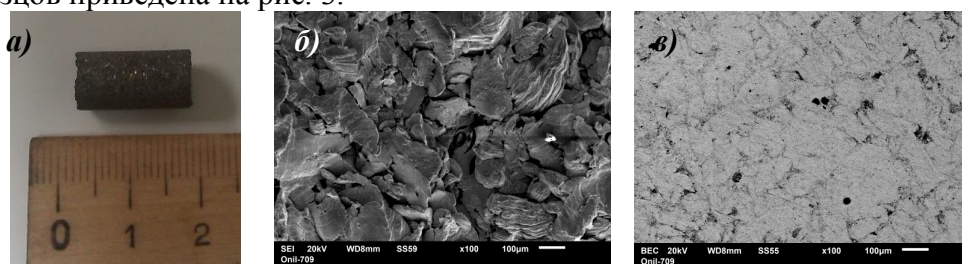


Рис. 3. Общий вид топливной таблетки (а); микроструктура спеченной таблетки: давление прессования 130 МПа. 2,5 кВ (б); давление прессования 130 МПа. 3 кВ (в)

Отмечается увеличение плотности изделий с повышением плотности тока (прикладываемого напряжения) (рис. 5).

По данным РФА в спеченных компактах отмечается наличие оксидной фазы. Наличие фазы UO_2 также подтверждено методом МРСА (содержание кислорода 0,5–1,0 мас. %). Также нами отмечен существенный недостаток высоковольтного

компактирования, который заключается в трудности подбора оптимального режима, при повышении давления и напряжения образцы имеют высокую плотность, снижение давления, в свою очередь, приводит к снижению сопротивления прессовки и ее сильному разогреву, что, в случае прессования урана, ведет к окислению порошка.

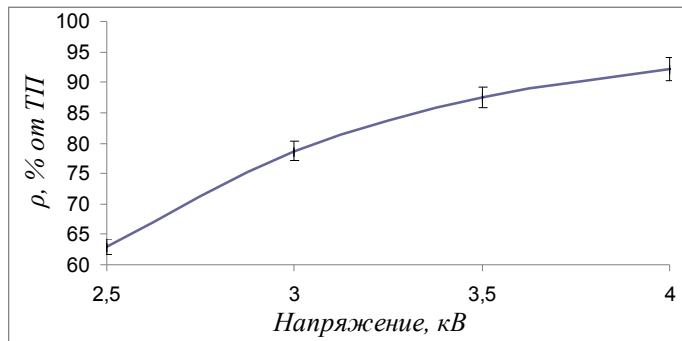


Рис. 4. Зависимость относительной плотности спрессованных компактов от прикладываемого напряжения

Делая предварительные выводы, можно заключить, что применение порошковой технологии изготовления топливных стержней или таблеток из порошков U–Zr или U–Mo позволяет получать компакты заданной плотности с соблюдением точных геометрических размеров. Предложенная технология может стать весьма перспективной для изготовления тепловыделяющих элементов для реакторов на быстрых нейтронах.

АНТИСТАТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

С.В. Панин, д.т.н. проф.

С.Ю. Языков, аспирант

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

тел.(3822)-444-555

E-mail: ivanov@tpu.ru

Эффективность защиты изделий с помощью лакокрасочных материалов традиционно оценивается сроком эксплуатации, в течение которого такое покрытие сохраняет заданный комплекс своих характеристик. Окрашивание порошковыми лакокрасочными материалами представляет собой одну из наиболее продвинутых технологий получения покрытий, отвечающих современным требованиям. В последнее время практически нет отрасли промышленности, где бы ни нашла применения эта технология.

Для работы в сложных внешних условиях (открытый космос, трубопроводы, работающие при значительных перепадах температур, и пр.), помимо выполнения защитной функции, покрытия, зачастую, должны обеспечивать выполнение функциональных свойств, одним из которых может быть электропроводность. Решение такой проблемы может быть достигнуто за счет введения в покрытие

порошков-наполнителей, придающих порошковым краскам такое свойство. Это позволит использовать их для снятия статического электричества с корпусов аппаратуры космических аппаратов. Таким образом, разработка составов и методов формирования защитных функциональных покрытий подобного класса с использованием модифицированных (наполненных) порошковых красок и порошковых технологий весьма актуально.

Методы исследования. В качестве полимерного связующего выбрана порошковая краска ОХТЭК-1 (глянцевая, для наружного применения, пр-во ООО «Технос-Охтэк», Россия), имеющая высокие антикоррозионные и физико-механические свойства. Наполнителем, обеспечивающим необходимую электропроводность, являлся технический углерод марок П-267Э, П-268Э. Объектом исследования служила антистатическая порошковая композиция, нанесенная на подложки, изготовленные из магниевых сплавов МА20, МЛ12, МА2-1, МЛ15.

Обработку порошковых смесей проводили с помощью планетарной мельницы МП 4/0,5 (ООО Техноцентр, г. Рыбинск) при суммарной частоте вращения стаканов 800 об/мин. Технический углерод и порошковая краска в необходимых количествах загружались в планетарную мельницу, где происходила их совместная механическая обработка (МО) в течение 20...80 мин с шагом по времени 10 мин. Влияние времени механической обработки на свойства порошковой смеси оценивали по данным измерения насыпной плотности. Для просева готовой порошковой композиции с целью удаления образовавшихся в процессе обработки крупных агломератов частиц использовалось вибросито с ячейей 160 мкм.

Далее проводили ситовый анализ смесей. Для напыления использовали фракцию дисперсностью менее 50 мкм.

Изготовленные композиции наносили электростатическим способом с помощью установки «Старт-50» на образцы из магниевых сплавов с оксихроматным подслоем (покрытием). Также в качестве подложек для получения сколов и последующего фрактографического анализа покрытий использовали образцы высокоуглеродистой стали. В процессе последующего запекания при температуре 180 °С в течение 15 мин были сформированы покрытия толщиной 50...80 мкм.

Структуру и свойства покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии на приборе Quanta 200 3D. Для анализа морфологии делали поперечный скол покрытий, нанесенных на стальную подложку.

Коррозионные испытания проводили в климатических камерах по режиму УХЛ2 (метод 13 ГОСТ 9.401-91). Климатические испытания проводили следующим образом. Образцы с покрытиями помещали в камеру влажности «Фаэtron» и выдерживали при температуре 40 ± 2 °С и относительной влажности 98 ± 2 % в течение 10 суток. Испытания на воздействие росы или инея с последующим его оттаиванием проводили во влагокамерах «Фаэtron» при относительной влажности 95 ± 3 % по следующим режимам: 2 ч при температуре минус 15 °С, затем 2 ч при температуре +15 °С, что составляло один цикл. Всего образцы были подвергнуты 5 циклам испытаний. Термовакuumные испытания проводили при давлении в камере $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па по таким же режимам.

Результаты. Структура и свойства порошковых смесей. Целью совместной обработки порошковой краски и технического углерода в планетарной шаровой мельнице является решение проблемы введения максимального количества частиц

токопроводящего наполнителя (технического углерода П-267Э, П-268Э) при сохранении удовлетворительных механических свойств покрытия (прежде всего, адгезии). Содержание частиц наполнителя в смеси составляло 10, 12,5, 15 и 20 мас.%. При этом время обработки в планетарной мельнице варьировали, вследствие чего изменялась насыпная плотность исследуемых порошковых смесей (рис. 1, а).

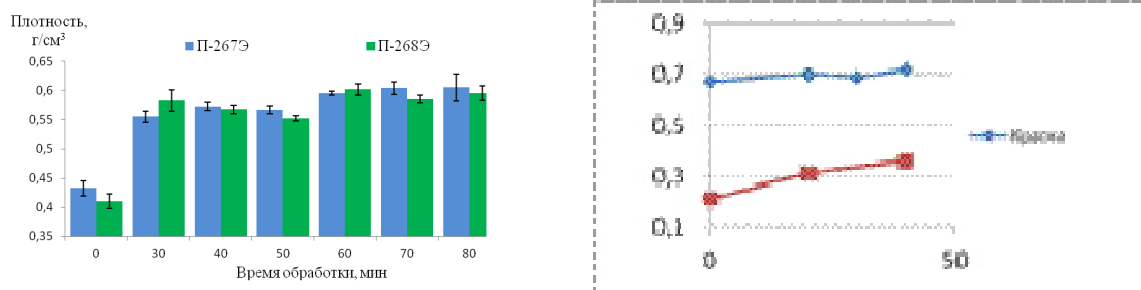


Рис. 1. Зависимость насыпной плотности смеси ПК+ТУ (а) и отдельно краски и ТУ (б) от времени обработки

Заметных отличий между порошковыми смесями, полученными с использованием двух различных марок технического углерода П-267Э от П-268Э, учитывая погрешность измерений, в этом и последующих экспериментах выявлено не было. По этой причине все дальнейшие исследования проводили с использованием в качестве наполнителя только технического углерода марки П-267.

На рис. 1, б приведены зависимости насыпной плотности порошковой краски и ТУ при обработке в планетарной мельнице в диапазоне времени 0...40 минут. Видно, что порошковая краска изначально имеет достаточно высокую насыпную плотность ($>0,65$ г/см³), поэтому логичным представляется результат, что этот показатель не очень заметно возрастает по мере увеличения времени последующей механической обработки, достигая $0,72$ г/см³ при 40 минутах воздействия. С другой стороны, технический углерод имеет очень низкую насыпную плотность ($0,2$ г/см³), поэтому при времени обработки в планетарной мельнице 40 минут данная величина возрастает почти в 2 раза ($0,37$ г/см³).

Для характеристики порошковой смеси перед ее последующим электростатическим напылением проведены ее исследования на растровом электронном микроскопе (рис. 2).

Структура и свойства покрытий. Из приготовленных и обработанных в ПШМ порошковых смесей были отсеяны три фракции (71...100 мкм, 50...71 мкм и менее 50 мкм), которые напыляли на подложки из магния и высокоуглеродистой стали. Степень придания покрытиям функциональных свойств оценивали путем измерения удельного объемного электрического сопротивления (УОЭС - рис. 3).

Покрытие на основе смеси ПК и ТУ (не подвергнутое механообработке в ПШМ) обладает минимальным сопротивлением, казалось бы, следует использовать именно его для формирования антистатических покрытий. Однако измерение адгезии такого покрытия к подложке из высокоуглеродистой стали показало, что необработанная в планетарной мельнице порошковая смесь имеет неудовлетворительный уровень адгезии (см. рис. 4, а). Таким образом, порошковая

смесь для нанесения защитного антистатического покрытия должна подвергаться МО, а содержание ТУ следует подбирать не только исходя из уровня электропроводности, но и характера формирующейся структуры. С этой целью были проведены исследования покрытий с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 4, б, в).

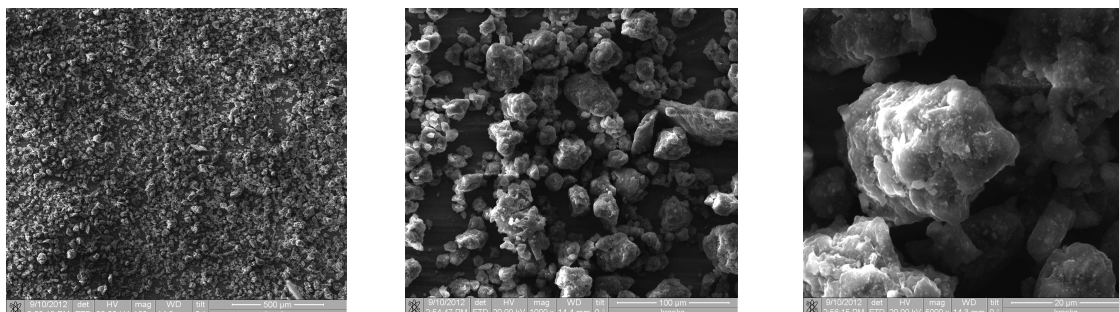


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения, полученные при различных увеличениях, смеси порошковой краски и 15 мас.% ТУ, подвергнутой механообработке в течение 40 минут

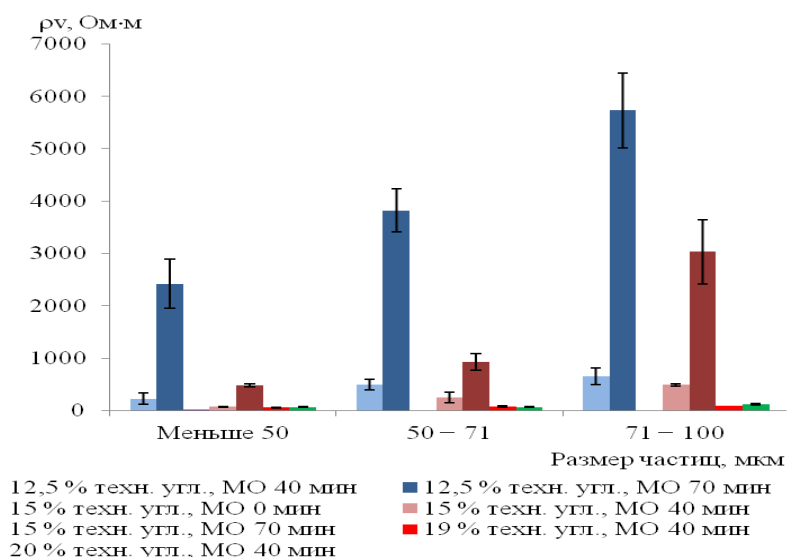


Рис. 3. Удельное объемное электрическое сопротивление покрытий

Несмотря на то, что увеличение содержания технического углерода в порошковой смеси (рис. 3) положительно влияет на электропроводность покрытий, повышение содержания ТУ снижает однородность покрытия и сопровождается повышением его пористости. Это может быть связано с тем, что наличие ТУ препятствует равномерному пленкообразованию. Таким образом, более однородной структурой, минимальной пористостью при приемлемом уровне электропроводности обладает покрытие на основе порошковой смеси, содержащей 12,5 мас. % технического углерода.

Далее были проведены климатические испытания покрытий, нанесенных из смеси, содержащей 12,5 % ТУ и обработанной в ПШМ в течение 40 минут.

Показано, что при соблюдении регламентированного режима напыления и толщине покрытия не менее 68 мкм признаков развития коррозии не наблюдалось. С другой стороны, дополнительно проведенные испытания магниевых образцов с покрытием, содержащим 20 мас.% ТУ по той же программе, показали наличие в них признаков коррозии.

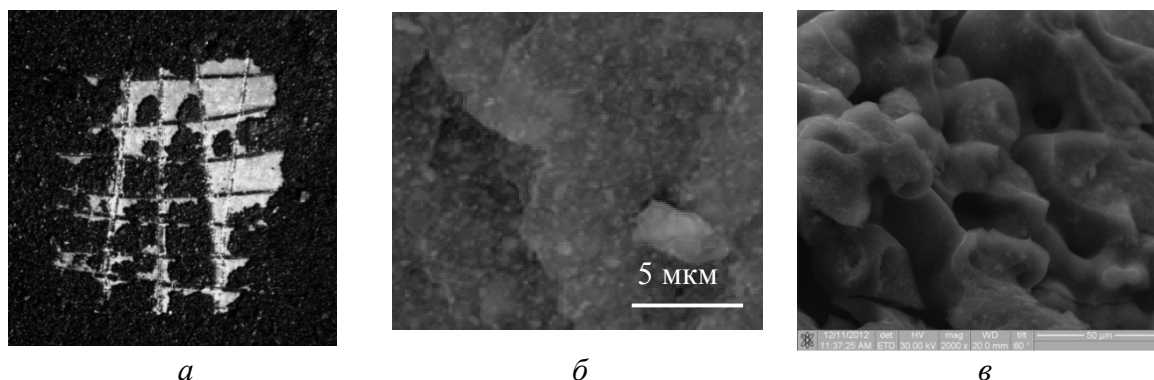


Рис. 4. Изображение фрагмента покрытия (содержание ТУ – 15 мас.%), подвергавшегося измерению адгезии методом решетчатого надреза (а) и микроизображение скола покрытия с содержанием технического углерода: б) 12,5 %, в) 20%.

Выводы

1. В результате комплекса испытаний, имитирующих различные атмосферные и механические воздействия, установлено, что разработанное покрытие с содержанием технического углерода 12,5 % и времени механообработки порошковой смеси в планетарной мельнице 40 минут обеспечивает формирование пленки покрытия толщиной 70 мкм, обладающего удовлетворительными функциональными и защитными свойствами.

2. Предложенный способ формирования покрытий на деталях из магниевых сплавов, сочетающий введение электропроводящего наполнителя, обработку порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице и электростатическое напыление, может использоваться для снятия статического электричества с корпусов аппаратуры космических аппаратов, работающих в условиях открытого космоса.

Список литературы:

1. Порошковые краски. Технология покрытий: пер. с англ. под ред. проф. А.Д. Яковлева. СПб : ЗАО «Промкомплект», Химиздат, 2001.
2. Толмачева Д. Порошковые краски с металлическим эффектом. Особенности производства // Промышленная окраска. 2011. № 2. С. 33, 34.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЧ- МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЯ

^{1,2} А.Б. Саинова, студент гр.10309, ФТФ, ¹ К.С. Куляшова, к.т.н.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

634021, г. Томск, пр. Академический, 2/1

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: kseniya@ispms.tsc.ru; aizhan_sainova@mail.ru

Введение

Металлические материалы зарекомендовали себя в качестве надёжной основы для различных типов имплантатов. Наиболее распространенными из них являются титан и его сплавы (ВТ 1-0, ВТ 6) [1, 2]. Находит применение в медицине и цирконий, легированный ниобием, высокие механические свойства которого обусловлены прежде всего твёрдорастворным упрочнением [3]. Циркониевые сплавы (Э110, Э125) обладают комплексом свойств (биосовместимостью, малой теплопроводностью, высокой усталостной прочностью и циклической долговечностью), что и определяет возможность их использования в медицине.

Для успешной работы металлического имплантата и улучшения биосовместимости существует необходимость создания между костью и имплантатом промежуточного слоя, имеющую оптимальную структуру, физико-механические и биологические свойства. Именно для этой цели на поверхность имплантатов наносят кальцийфосфатное покрытие, близкое по своим свойствам к составу костной ткани. Наиболее подходящим кальцийфосфатным материалом для формирования покрытий считается гидроксиапатит – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Являясь основной составляющей минеральной компоненты костной ткани, этот фосфат кальция имеет довольно низкую растворимость, а, следовательно, и биорезорбируемость, что приводит к постепенной деградации покрытия при введении имплантата в организм человека [4]. Часто определяющим фактором в «успехе» имплантата является подготовка его поверхности, а также морфология сформированных поверхностных слоев. В связи с этим, целью работы было исследование морфологии и структуры поверхности ВЧ-магнетронного кальцийфосфатного покрытия (СаР) на циркониевой подложке в зависимости от режима напыления.

Материалы и методы исследования

В качестве подложки для нанесения СаР покрытия использовали образцы сплав циркония Э 110 (1 масс. % Nb) размером $10 \times 10 \times 1$ мм³. Перед нанесением покрытия проводили механическую шлифовку поверхности образцов на шлифовальной бумаге различной зернистости – последовательно 120, 600, 1200, 2000. В дальнейшем, шлифованные образцы подвергались ультразвуковой чистке в дистиллированной воде.

СаР покрытия были сформированы методом ВЧ-магнетронного распыления на установке «Яхонт-2М» с частотой источника 13,56 МГц. Для напыления использовали следующие параметры процесса: рабочий газ – аргон, давление рабочего газа – 1 Па, время напыления – 3 часа, мощность ВЧ-разряда 150, 200 и 250 Вт.

Методом растровой электронной микроскопии изучена морфология и структура поверхности циркониевых образцов до и после нанесения СаР. Изображения с различным увеличением (1000, 10000, 50000 и 100000 раз) были получены на растровом электронном микроскопе ESEM Quanta 400 FEG при ускоряющем напряжении 20 кВ. По полученным изображениям методом случайных секущих [5] определяли размеры структурных элементов покрытия.

Методом атомно-силовой микроскопии (JPK Instruments, NanoWizard) выполнено исследование топографии поверхности образцов с покрытием и без на различных участках поверхности (площадь сканируемых участков 4, 25 и 100 мкм²).

Результаты и обсуждение

Результаты исследования поверхностей циркониевых образцов без покрытий и с покрытиями показывают заметное сглаживание поверхности металла после нанесения кальцийфосфатного покрытия. На рис. 1 изображена поверхность Zr до нанесения покрытия (а) и с СаР покрытием, сформированным при мощности ВЧ-разряда – 200 Вт (б).

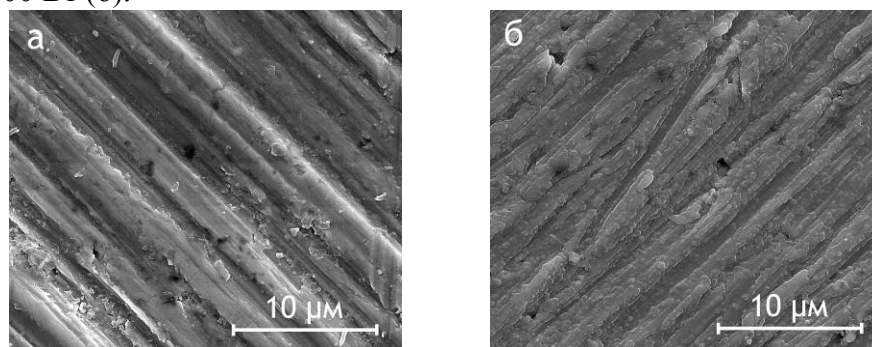


Рис.1 РЭМ изображения поверхности Zr (а) и поверхности Zr с СаР покрытием (б)

Покрытие полностью повторяют рельеф подложки, при 150 Вт начинают формироваться отдельные островки, образованные зернами покрытия, но в основном объеме оно гладкое и беспористое (рис. 2а). Увеличение мощности ВЧ-разряда до 200 Вт приводит к росту количества зерен покрытия, весь объем поверхности образца заполнен элементами рельефа покрытия (рис. 2б). При дальнейшем росте мощности разряда происходит частичная агломерация зерен покрытия (рис. 2в), за счет этого агломераты образуют отдельные островки на покрытии.

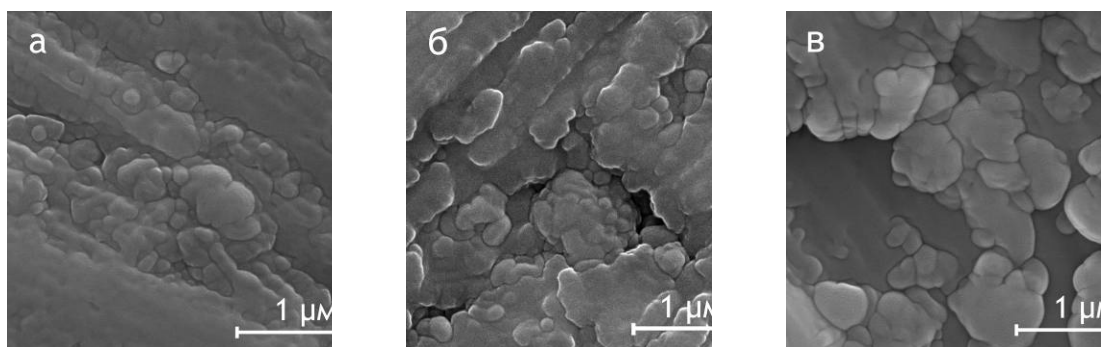


Рис.2 Поверхность Zr с СаР покрытием 150 Вт (а), 200 Вт (б), 250 Вт (в)

На рис.3 представлены гистограммы распределения размеров зерен покрытия, полученные по РЭМ изображениям, приведенным на рис. 2. В случае покрытий, осажденных при 150 Вт, средний размер зерен составляет 0,12 мкм (120 нм). Увеличение мощности ВЧ-разряда на 50 Вт приводит к росту размера структурных элементов в 2 раза, причем большее количество зерен находятся в диапазоне 0,15 – 0,3 мкм. Покрытия, сформированные при 250 Вт, имеют средний размер зерна 0,23 мкм, однако максимум распределения смещен в сторону 0,15 – 0,2 мкм, что связано с формированием более четко выделенных зерен покрытия меньшего размера. Для покрытий, сформированных при 150 и 200 Вт, такого четкого деления зерен не

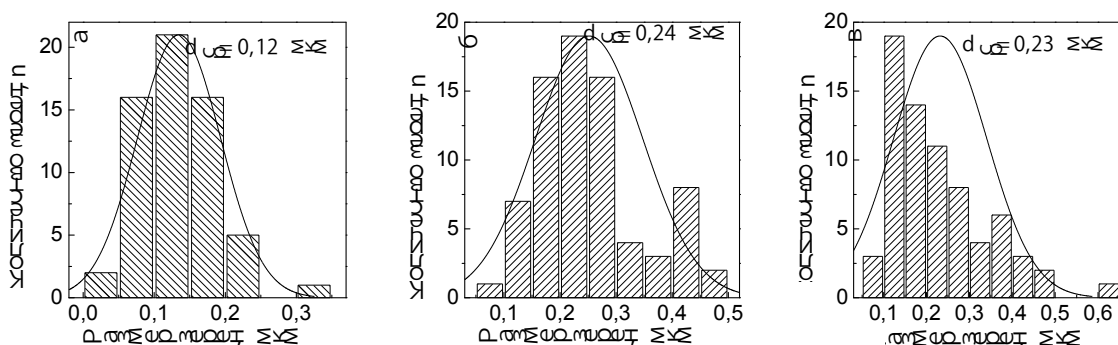


Рис.3 Распределение структурных элементов на поверхности CaP покрытия 150 Вт (а), 200 Вт (б), 250 Вт (в)

прослеживается.

Результаты, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 4), полностью согласуются с данными РЭМ, но могут дать более наглядное изображение топографии образцов и структурных особенностей поверхности Zr до и после нанесения CaP покрытия. Формирование покрытий на образцах уже при мощности 150 Вт приводит к частичному сглаживанию дефектов поверхности, образованных при шлифовке металла. Одновременно с этим происходит рост отдельных сферических зёрен CaP покрытия.

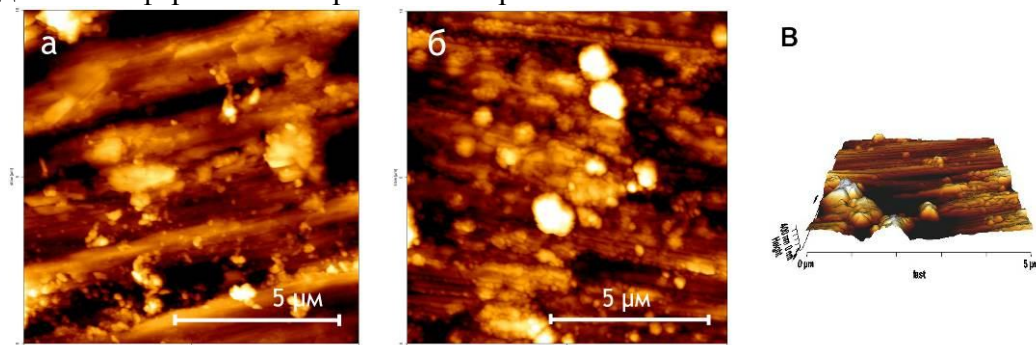


Рис.4 Поверхность Zr без CaP покрытия(а); поверхность Zr с CaP покрытием 200 В (б) и с CaP покрытием 150 Вт (в)

Заключение

Проведённые исследования позволили сделать вывод, что увеличение мощности ВЧ-магнетронного разряда приводит к формированию более крупной зеренной структуры покрытия. Так, при мощности 150 Вт средний размер зерна составляет 120 нм, при 200 Вт – 240 нм. Дальнейший подъем мощности не приводит

к значительным изменениям размера зерен, но способствует образованию более четко очерченных структурных элементов малого размера. Кроме того, формирование покрытий на образцах позволяет частично сгладить дефекты поверхности, образованные при шлифовке металла.

Список литературы:

1. Шаркеев Ю. П., Поленичкин В. К. Перспективы применения ультрамелкозернистого титана в стоматологии: научное издание // Перспективные материалы. — 2009. — Спец. вып. (7) . — С. 372-377.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига». – 2007. – 398 с.
3. Меерсон А. Металлургия циркония. – М.: Изд.-во иностр. лит., 1959. – 415 с.
4. Burney F., Muster D.// Aspects of Reconstructive Biomaterials// MRS Bulletin. - № 25. – 2000.
5. Тушинский Л.И. Методы исследований материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. – М.: Мир, 2004. – 384с.

СЕКЦИЯ 3

**ОПТИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ**

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИИ СВЕТОДИОДНОГО ОСВЕЩЕНИЯ АРХИТЕКТУРНЫХ ОБЪЕКТОВ НА БАЗЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

*А.Н. Яковлев, к.ф.-м.н., доц., А.С. Амирова, студент гр. 4ВМ2А
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: akerke_7777@mail.ru*

Основная функция архитектурного освещения декоративно-эстетическая: создать оригинальный облик здания в темное время суток, выгодно подчеркнуть его основные элементы, архитектурные формы и пропорции, а также создать респектабельный вид.

Органичное использование традиционных принципов освещения при добавлении световых оттенков и цвета может обогатить художественный язык архитектуры в вечернее и ночное время, придать ей композиционно-образную индивидуальность в богатом спектре стилей и направлений светового оформления города. Важно создать единую световую среду с учетом всех особенностей градостроения и в строгом соответствии с утвержденными допустимыми нормами освещенности.

Современный проект архитектурного освещения должен содержать в своей основе концептуальную идею освещения. Сами светоформы должны подчиняться единой цели всего проекта, а не идти порознь, каждая неся в себе свою собственную «оригинальную» идею. Эта задача является одной из самых сложных задач с точки зрения проектирования освещения, иначе проект освещения будет недостаточно проработан и у наблюдателей сложится впечатление разрозненности идей.

Вторичной задачей архитектурного освещения является его функциональность и экологичность. Архитектурное освещение должно предусматривать освещение прилегающей к зданию территории, основных входов, подъездов, парковок, пешеходных дорожек, а также предусматривать отсутствие паразитной засветки в окна, «бьющего» в глаза водителям и пешеходам света.

Еще одной целью проекта, сформированной условиями глобального энергодефицита, - является применение энергосберегающих осветительных установок. Для обеспечения архитектурно-художественной выразительности городских ансамблей и объектов наиболее эффективным и универсальным является применение современных светодиодных источников света, благодаря которым проект освещения может быть в десятки раз менее энергоемким.

В данной работе представляется архитектурное освещение фасада и прилегающей территории здания энергетического института ТПУ – памятника культурного наследия РФ. Так же проводится изучение технологии применения светодиодов, не только как декоративного компонента в освещении, но и основного источника света при проектировании осветительной установки.

Если объединить основные задачи, стоящие перед нами в ходе разработки проекта, то получится следующее:

- поддержание архитектуры;
- создание эстетически привлекательного светового образа в вечернее время;
- грамотное применение приемов освещения;

- умелое использование современных светотехнических приборов и дополнительных источников энергии, в т.ч. с точки зрения их дневного вида;
- создание комфортной атмосферы для водителей, пешеходов, жильцов и людей находящихся в здании, при отсутствии паразитной засветки;
- вписание здания или сооружения в городскую среду, соподчинение;
- знание и правильное применение норм освещения, правил освещения и т.п.

По предварительным измерениям было выявлено, несоответствие освещенности на территории №8 корпуса ТПУ рекомендуемым нормам наружного архитектурного освещения городских объектов. Это создает дискомфортную среду и плохую видимость для пешеходов. Измерения проводились с помощью люксметра ТКА-ЛЮКС, который имеет предел допускаемой основной относительной погрешности измерения освещённости не более $\pm 6,0\%$.

По СНиПу 23-05-95 и месту расположения освещаемого объекта данный корпус относится к категории А и должен иметь нормы по яркости согласно данным табл. 1.

Таблица 1. Нормы по яркости для корпуса №8 ТПУ [1]

Заливающее освещение, средняя яркость фасада L_{Φ} , кд/м ²	Заливающее и акцентирующее освещение, средняя яркость акцентируемого светом элемента L_{Σ} , кд/м ²	Локальное освещение, средняя яркость L , кд/м ²
8	25	8

Для построения 3D модели здания использовались несколько программных комплексов: SketchUp, для проектирования модели и *Lumion*, для придания реалистичного вида проекту (рис.1.). Выбор данных программ обусловлен эстетичным видом в плане визуализации здания.



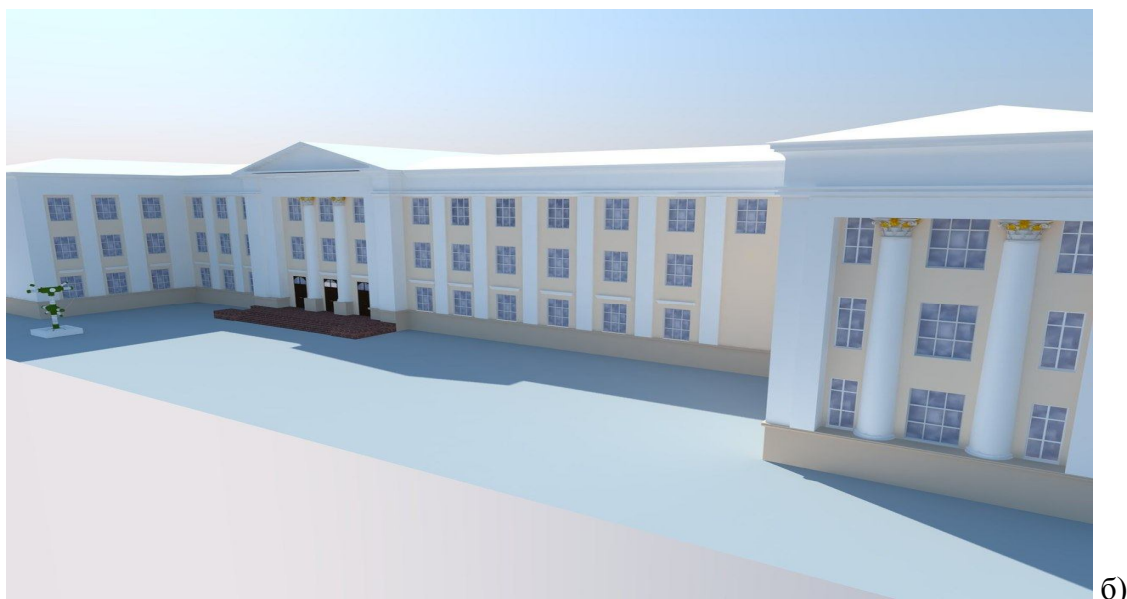


Рис.1. 3D модель Энергетического института ТПУ.

Имеется возможность сохранить окончательный вид 3D модели в формате *.3ds и импортировать в программу DIALux, где можно спроектировать сцены освещения и рассчитать осветительную установку. Возможности компьютерных средств проектирования позволяют моделировать сцены освещения с учетом цветных компонентов участвующих в освещении, таких как цветной светофильтр или производить коррекцию цветного освещения на базе цветовой температуры источника света [2].

Для освещения здания предполагается использовать светодиодные светильники компании IntiLED, производящей системы освещения на основе светодиодов Nichia и Cree, которая специализируется на выпуске продукции для архитектурной подсветки. Основными аргументами в пользу использования светодиодных светильников IntiLED в системе освещения на объекте являются:

- высокое качество и длительный срок эксплуатации (не менее 50 000 часов);
- универсальность;
- низкое энергопотребление;
- экологичность и отсутствие необходимости утилизации;
- широкая функциональность.

Главная задача при проектировании архитектурного освещения зданий и сооружений - подчеркнуть саму архитектуру здания и не навредить ей. Это достигается при помощи умелого применения комплекса художественных приемов, а также знания современной светотехники. Здесь важно также и грамотно «вписать» здание в существующую или проектируемую световую среду города.

В предлагаемом световом решении будет сделан акцент на освещении полуколонн и карнизов здания. Архитектурное освещение ключевых элементов фасада – полуколонн и пилястр, будет выполнено светодиодными прожекторами IntiRAY. Контурное освещение карниза осуществится с помощью метровых светильников серии IntiTUBE, создающими непрерывные световые линии по периметру. Для заливающего освещения фронтона здания будут использованы линейные светодиодные прожекторы серии IntiLINE.

Прилегающая территория будет освещена светодиодными светильниками Макс-90, разработанными на кафедре ЛиСТ ТПУ и не имеющими вторичную оптику, что способствует высокому КПД осветительного прибора. Для данного ОП проводились светотехнические измерения и был построен файл с фотометрическими данными источника света в формате *.ies, который позволяет импортировать технические характеристики и формы кривой силы света светильника в моделирующие программы для расчета освещения.

Перспективным развитием технологий в архитектурном освещении, на сегодняшний день, предполагается привлечение дополнительных источников энергии. Для этой цели используются оптимальные технологии, соответствующие конкретным географическим условиям. В зависимости от солнечной активности в определенной местности используются фотогальванические панели, концентраторы солнечной энергии или промышленные фокусные зеркала с парогенераторами. Индивидуальный подбор решений в режимах освещения, сочетание возможностей и перераспределения ресурсов энергозависимых коммуникаций здания, как энергопотребляемой единицы, незаменимые инструменты в комплексном решении вопросов энергосбережения и аспектах экологии.

По проделанной работе можно прийти к следующим выводам:

- проведен энергоаудит, который показал несоответствие освещенности нормам наружного архитектурного освещения городских объектов;
- спроектирована 3D модель объекта в нескольких программных комплексах для эстетичного вида в плане визуализации;
- выбрано оптимальное решение освещения в плане комфортности пешеходов и были подобраны светодиодные светильники, обусловленные подходящими техническими характеристиками;
- проведены светотехнические испытания, освоена методика построения ies файла.
- сформирован файл с фотометрическими данными для светодиодного светильника "Макс-90", которая дает возможность в дальнейшем интегрировать ies файла в светотехнические программные комплексы для расчета освещения.

Список литературы:

1. СП 52.13330-2011 «Естественное и искусственное освещение».
2. Сулейменова Б.А., Амирова А.С., Жумабаева А.С., Гречкина Т.В., Компьютерное проектирование цветных сцен освещения на базе светодиодных светильников. ТПУ, г. Томск. Сборник тезисов докладов на научно-технической конференции молодые светотехники России, Москва 2012, – с.37–39.

ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ЛАЗЕРНОГО СКАНИРОВАНИЯ В АРХИТЕКТУРНО-ДЕКОРАТИВНОМ ОСВЕЩЕНИИ

*К.П. Толкачева, к.т.н., асс., М.Н. Асабаева, А.К. Кошанова студенты гр. 4ВМ2А
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: asabaeva123@gmail.com*

Лазерное сканирование, позволяющее создать 3D модель, прекрасно зарекомендовала себя во многих видах съемки (в топографии, мониторинге исполнительной съемке технологических объектов). Целесообразность использования лазерного сканирования в различных областях деятельности (архитектуре, археологии, промышленном, гражданском и транспортном строительстве, машиностроении, нефтегазовой отрасли) основывается на ее уникальных возможностях [1].

Томск – город исторический, с сохранившейся ценной застройкой и многочисленными памятниками деревянной архитектуры и культуры.

Применение технологии лазерного сканирования для деревянного зодчества позволяет до миллиметра вычертить резьбу, которая является главным убранством объектов. На рис.1 представлен анализ архитектурных элементов историко-культурного центра «Дом искусств», г.Томск.



Рис.1. Архитектоника историко-культурного центра «Дом искусств»

Построение 3D модели объекта с многообразным и сложным убранством трудоемкая задача для светотехнических программ. В результате была проведена лазерная съемка с высоким разрешением для анализа видимого состояния мелкой детализации, элементов деревянного декора, с наложением на облака точек фотофиксации. На рис.2 даны результаты после сканирования (рис.2 а,б,в представлены лабораторией лазерного сканирования ТПУ, ИФВТ) и дизайн-проект.

Созданная трехмерная CAD модель используется во многих целях (выходные форматы: AutoDesk, LandDestop, Lang XML, PTZ). Одна из главных задач применения для светотехнического проектирования. В 3D модели объекта рассчитываются освещенности фасада (в программе DIALux), что дает возможность рассмотрения нескольких вариантов освещения и выбор наиболее оптимального из них. Архитектурное освещение объектов деревянного зодчества предполагает высокую степень различимости мелких деталей резьбы в условиях ночной среды

города. Для выделения светом наличников окон и привлечения к ним внимания используются светильники направленного света (акцентное освещение), при этом, исключая проникновение света в окна по соответствующим нормам освещения.

Расчеты архитектурно-декоративного освещения – довольно сложная область светотехнического проектирования. Важным аспектом является правильный выбор источника света и конструктивного исполнения светового прибора (влияет на светотехнические и эксплуатационные параметры).

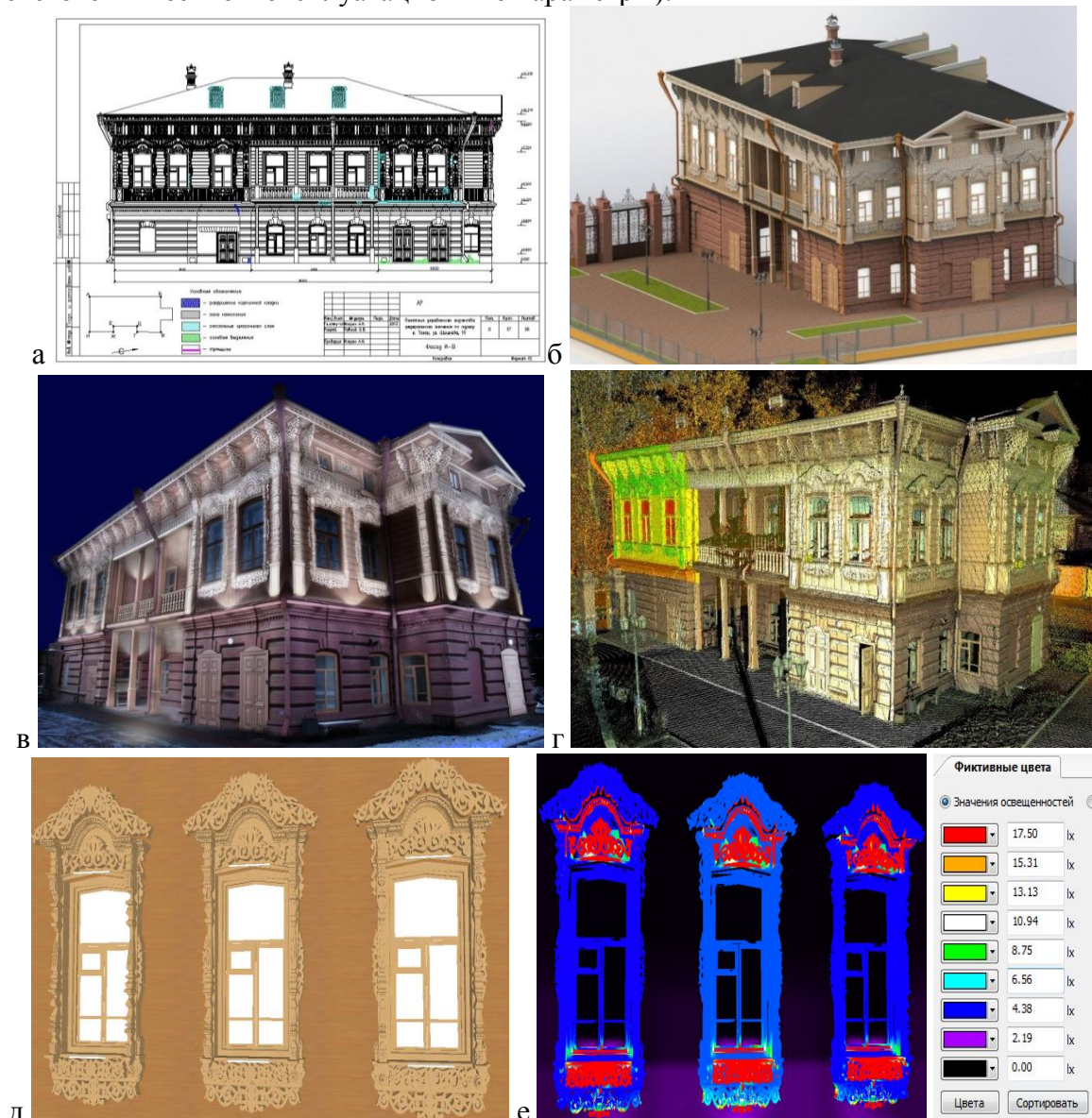



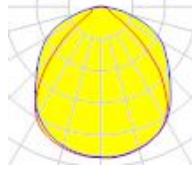
Рис.2. Историко-культурного центра «Дом искусств», г.Томск:
а) облако точек, б) чертеж в масштабе; в) 3D модель; г) дизайн-проект; д) 3D модель в программе DIALux; е) отображение фиктивных цветов

Для выделения сложной резьбы наличников, можно использовать прожекторы или светодиодные линейки. Сегодня СД широко применяются в уличном и акцентирующем (декоративном) освещении. При проектировании освещения со светодиодными модулями (лентами) проектировщики нередко сталкиваются с

проблемой отсутствия надежных данных о КСС и иных светотехнических параметрах.

Светодиоды имеют различные цветовые температуры, низкий нагрев самого прибора, что является оптимальным решением для освещения деревянного зодчества (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики использованного СД СП

НАЗВАНИЕ	ИЗОБРАЖЕНИЕ СП	Р, Вт/ Ф, ЛМ	КСС	ОПИСАНИЕ
ALTO 31013 110 840 ECO LINE INDOOR3		6.5/306		КОРПУС: АЛЮМИНИЙЕВЫЙ ЛИТЫЙ ДИФФУЗОР: ПРОЗРАЧНАЯ КРЫШКА РС ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПЫЛИ.

Заключение

Для эффективного моделирования необходимо строить 3D модель, максимально приближенную к реальности; проведение таких работ традиционными методами чрезвычайно трудоемко. Стремительное развитие геодезической техники и технологий позволяет выполнять такие работы с высочайшей производительностью и точностью: наземные лазерные сканеры могут обеспечить съемку объектов с размерами до сотен метров при соблюдении в ряде случаев миллиметровой точности. Однако работа требует сопряжения светотехнических программ и выходных данных от наземных лазерных сканеров, что позволяет в дальнейшем уменьшить трудоемкость проектирования ОУ.

Список литературы:

1. Толкачева К.П., Шендель К.В. Применение лазерных технологий для проектирования архитектурного освещения // Современная техника и технологии. Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, ТПУ, 18–22 апреля 2011. – Томск: Изд. ТПУ. – Т. 3. – С. 281-282.

ДИНАМИКА СВЕЧЕНИЯ ИОНОВ Gd^{3+} В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ЛИТИЙ-ФОСФАТ-БОРАТНЫХ СТЕКЛАХ

*Д.Т. Валиев, к.ф.-м. н., асс., А.В. Окунская, магистрант гр. 4ВМ2Б
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-420-567*

E-mail: dtdamirka@gmail.com

Неорганические сцинтилляторы широко используются во многих областях фундаментальных и прикладных исследований - в физике высоких энергий, ядерной физике, диагностической медицинской аппаратуре, использующей рентгеновское и гамма-излучения, во многих промышленных измерительных системах [1]. Традиционно к сцинтилляторам предъявляются основные общие требования: высокий световой выход, высокая плотность и высокий атомный номер Z , достаточное быстродействие [2]. Среди свойств, необходимых для большинства приложений, например, для применения в компьютерной томографии, плотность сцинтилляторов является важной характеристикой, поскольку может привести к увеличению поглощения рентгеновских лучей сцинтилляторами, тем самым значительно повысить соотношение сигнал-шум.

На сегодняшний день существует достаточно много коммерческих сцинтилляторов, которые обладают этими свойствами, однако их высокая стоимость и достаточно трудоемкий процесс получения, вводит некоторые ограничения на их доступность. Аналогом таких сцинтилляторов могут быть стекла, активированные редкоземельными ионами (РЗИ). Относительно недорогой синтез, возможность изготавливать волокна различной формы и размеров делают их перспективными материалами. Тем не менее, плотность существующих «стеклянных» сцинтилляторов низка ниже 4 г/см^3 [3]. Хотя плотность стекол может быть легко повышена более чем на $6,0 \text{ г/см}^3$, что является желательным для большинства приложений, путем введения некоторых тяжелых компонентов, таких как PbO , Bi_2O_3 , это часто сопровождается резким снижением светового выхода люминесценции редкоземельных ионов.

Введение тяжелых оксидов металлов, таких как Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 может повысить плотность стекол, не влияя при этом на световой выход. Кроме того активированное РЗИ стекло, обогащенное литием и бором, является перспективным материалом для создания дозиметров, сцинтилляторов для регистрации потоков нейтронов, т.к. литий и бор обладают большим сечением захвата тепловых нейтронов. Литий-фосфат-боратные стекла удовлетворяют всем этим требованиям.

Ион гадолиния Gd^{3+} отличается наибольшим энергетическим зазором, между первым возбужденным уровнем ${}^6P_{7/2}$ и его основным состоянием ${}^8S_{7/2}$ среди ионов лантаноидной группы. Большой энергетический зазор (32000 см^{-1}) позволяет рассматривать этот ион в качестве предполагаемого посредника («сенситизатора») между матрицей и другими РЗИ [4].

Целью данной работы является комплексное исследование зависимости динамики свечения ионов Gd^{3+} в литий-фосфат-боратном стекле от различных факторов: концентрации активатора, плотности возбуждения и температуры.

В работе исследовались стекла состава $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5-CaF_2$ (LBPC), активированные: Gd 7,5 масс % (LBPC:Gd7,5); Gd 5 масс %: (LBPC:Gd5); Gd 2,5 масс %: (LBPC:Gd2,5). Образцы были синтезированы в Институте

монокристаллов Национальной Академии наук Украины (г. Харьков). Полученные стекла характеризуются гомогенностью, хорошей прозрачностью и влагостойкостью, так же высокой растворимостью редкоземельных компонентов.

Спектральные и кинетические характеристики затухания люминесценции были измерены на импульсном оптическом спектрометре при возбуждении образцов потоком электронов, генерируемых сильноточным ускорителем электронов. Технические возможности спектрометра: спектральная область измерений 200-1100 нм, временной диапазон 10^{-8} до 10^{-2} с, временное разрешение ~ 10 нс, средняя энергия электронов 250 кэВ, длительность потока электронов на полувысоте 10 нс. Исследуемые образцы находились в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ Па. Поверхность образца располагалась под углом 45° к траектории распространения потока электронов, кинетика затухания люминесценции образца регистрировалась с облучаемой поверхности образца, световой поток фокусировался на входную щель монохроматора МДР-3 с помощью системы линз и регистрировался с помощью ФЭУ-106 и цифрового осциллографа GWInstek GDS-2204 (200 МГц). Для изучения плотностных зависимостей проводились измерения с набором калиброванных диафрагм сетчатого типа, располагающихся между катодом ускорителя и образцом и служащих в качестве анода. Плотность возбуждения менялась в диапазоне от 6 мДж/см² до 300 мДж/см². Температурные измерения проводились при комнатной и азотной температурах.

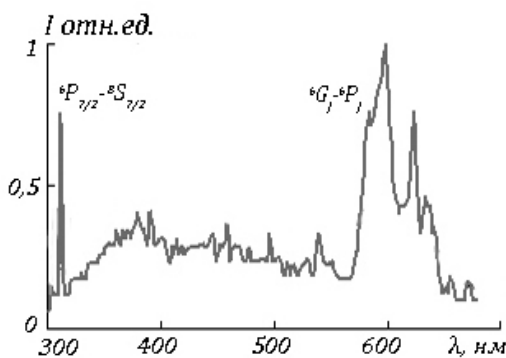


Рис. 1. Спектры люминесценции образца стекла *LBPC:Gd7.5* измеренные через 10 мкс после окончания импульса возбуждения

В спектре люминесценции при возбуждении потоком электронов, образца *LBPC:Gd 7.5* регистрируется узкая линия в УФ-области с максимумом 312 нм, соответствующая оптическому переходу ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе гадолиния и серия полос в спектральной области 550-600 нм (рис.1). Подобное свечение иона гадолиния проявляется при фото- [4] и рентгеновском возбуждении [5] в разных аморфных системах. Однако природа этого свечения интерпретируется авторами по-разному. По мнению авторов [4] широкополосное свечение в области 450-650 нм в алюмо-боросиликатной матрице связано с

люминесценцией оптически- активных кислород-дефицитных дефектов в матрице стекла. По мнению авторов [6] в системе энергетических уровней гадолиния происходит процесс многофотонной релаксации при прямом возбуждении 6G_7

Детально нами были исследованы кинетики затухания люминесценции при различных концентрациях иона-активатора. На рис. 2. представлены кинетики затухания в полосе 312 нм при импульсном электронном возбуждении с различной концентрацией ионов гадолиния в стекле. Кинетика затухания свечения может быть описана двумя экспоненциальными составляющими: коротковременная компонента с $\tau_1 \sim 1,5$ мс, 0,6 мс, 0,6 мс и длинновременная с $\tau_2 \sim 4,7$ мс, 4,3 мс, 4,2 мс при концентрации ионов Gd^{3+} 2,5, 5 и 7,5 масс%, соответственно. При изменении концентрации активатора в литий-фосфат-боратном стекле наблюдается динамика

изменения характеристического времени затухания.

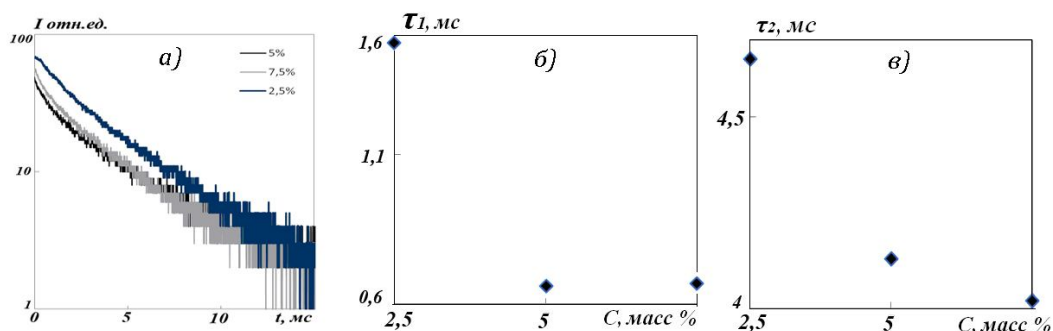


Рис. 2. Кинетика затухания свечения LBPC стекол, активированных Gd^{3+} разной концентрации в полосе 312 нм при возбуждении электронным пучком (а); зависимость характеристического времени затухания τ_{fast} (б) и τ_{slow} (в) от концентрации активатора

При увеличении концентрации Gd^{3+} наблюдается уменьшение характеристического времени жизни. Это может быть связано с процессом кроссрелаксации.

На рисунке 3 показана зависимость коротковременной и длинновременной составляющих от плотности возбуждения. Изменение плотности возбуждения в широком диапазоне не приводит к значительным изменениям характера затухания люминесценции. (рис. 3). Характеристическое время длинновременной компоненты в пределах 3,5-4,2 мс.

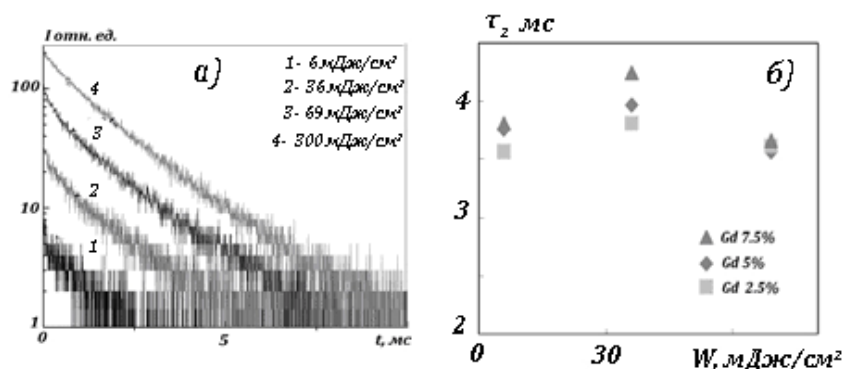


Рис.3 Кинетики затухания люминесценции (а) и время затухания длинновременной компоненты при разной плотности возбуждения (б) при концентрации Gd 5 масс% на длине волны 312нм.

Исследовано влияние температуры на временные характеристики свечения. В области $\lambda = 578$ нм в кинетике люминесценции присутствует две компоненты коротковременная $\tau_1 \approx 3 \pm 2$ мкс и длинновременная составляющая $\tau_2 \approx 40 \pm 2$ мкс. В исследованном диапазоне температур кинетика в полосе 578 нм практически не меняется.

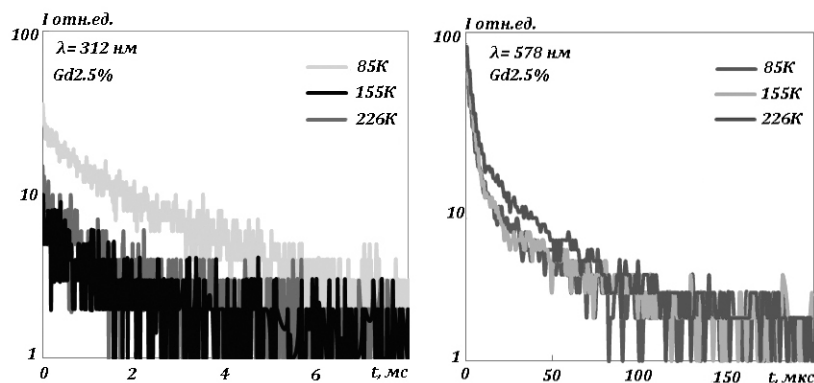


Рис.4 Кинетика затухания свечения образца $LBPC:Gd\ 2.5$ в полосе 312 нм. измеренная при различных температурах 85К, 155К, 226К.

В спектральной области $\lambda = 312$ нм, можно отметить незначительное изменение характеристического времени жизни с $\tau_2 \approx 2,9$ мс при $T = 226$ К до 3,5 мс при понижении температуры до 85 К для образца с концентрацией гадолия 2,5 масс%(рис. 4).

В работе изучены влияние концентрации, плотности возбуждения и температуры на кинетические характеристики люминесценции фосфат-борат-флюоридных стекол, активированных ионами Gd^{3+} при возбуждении импульсным электронным пучком наносекундной длительности. Показано, что изменение концентрации ионов гадолия влияет на характеристическое время затухания свечения. Обнаружено, что плотность возбуждения не оказывает значительного влияния на характеристическое время затухания люминесценции гадолия. Влияние температуры образца на кинетику люминесценции в полосе 312 нм демонстрирует существование температурно-активируемых стадий в процессе переноса энергии на уровень ${}^6P_{7/2}$ с которого осуществляется излучательный переход. Независимость кинетических характеристик затухания от температуры в полосе 578 нм, соответствует переходам ${}^6G_j \rightarrow {}^6P_j$, что свидетельствует об отсутствии метастабильных уровней в системе переходов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-02-31297 мол_a и поддержке Минобрнауки РФ (госзадание «Наука», проект 3.1329.2014)

Список литературы:

1. Глобус М., Гринев Б. Неорганические новые и традиционные Сцинтилляторы, Второе издание, Акта, Харьков, 2001. – 408 с.
2. Lecoq P., Annenkov A., Gektin A., Korzik M., Pedrini C. Inorganic scintillators for detector systems Physical Principles and Crystal Engineering Springer.- 2006.- p.251
3. Placious R.C., Polansky D., Berger H., Bueno C. et al // Materials Evaluation. – 1991. – P.1419.
4. Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Voizot V., Шамирзаев Т., Petit G. Люминесценция алюмоборосиликатных стекол, легированных ионами Gd^{3+} // ФТТ.– 2010. в.52 – С. 1789-1794.

5. Mares J.A., Nikl M., Nitsch K., Solovieva N. et al A role of Gd³⁺ in scintillating processes in Tb-doped Na–Gd phosphate glasses // Journal of Luminescence. 2001.–v. 94.– pp. 321–324.

6. Z. Tian, H. Liang, B. Han, Q. Su, Y. Tao, G. Zhang, Y. Fu. Photon Cascade Emission of Gd³⁺ in Na(Y,Gd)FPO₄ // J. Phys. Chem. C 112, 12 524 (2008).

ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В СТРУКТУРАХ КРТ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ: АНАЛИЗ НАУЧНОГО-ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ.

*Д.И. Горн, к.ф.м.н., с.н.с., А.В. Войцеховский, д.ф.м.н., профессор
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г.Томск, пр. Ленина,36, тел.(3822)-413-517
E-mail: gorn_dim@sibmail.com*

Одним из перспективных направлений в области создания эффективных излучателей среднего и дальнего инфракрасного (ИК) диапазона является применение в качестве активной области излучателя наноструктур с квантовыми ямами (КЯ) на основе узкозонного твёрдого раствора Cd_xHg_{1-x}Te (КРТ).

Применение квантовых ям в излучательных структурах при определённых условиях позволяет существенно снизить скорость Оже-рекомбинации за счёт изменения функции плотности электронных состояний в КЯ и появления запретов на некоторые типы оптических переходов. Например ещё в [0] было теоретически показано, что применение квантовых ям на основе КРТ может позволить снизить скорость безызлучательной Оже-рекомбинации в несколько десятков раз.

В данной работе мы рассмотрим имеющиеся на настоящий момент наработки по вопросу получения стимулированного излучения в ИК-диапазоне в структурах на основе КРТ с квантовыми ямами. Также нами будет проведён анализ представленных в рассмотренных работах экспериментальных данных и по возможности будет дана интерпретация наблюдаемого излучения. Теоретический анализ будем проводить на основании модели самосогласованного потенциала полупроводниковой гетероструктуры, основанной на совместном численном решении уравнений Пуассона и Шрёдингера для структуры с КЯ [0].

спонтанного и стимулированного излучения с максимумом спектральной характеристики на длине волны 2,85 мкм и 2,75 мкм соответственно. Авторами рассматривалась структура с множественными квантовыми ямами Cd_{0,37}Hg_{0,63}Te (16,6 нм) / Cd_{0,85}Hg_{0,15}Te (6 нм), состоящая из 30 периодов, выращенная методом МЛЭ. Накачка в эксперименте осуществлялась Nd:YAG лазером в непрерывном режиме. Полученные в работе спектры представлены на рисунке 1. Оценочный расчёт даёт следующие результаты. Наиболее близким по энергии к наблюдаемым линиям люминесценции является излучательный переход $c_2 \rightarrow hh_2$ между вторым уровнем размерного квантования электронов и вторым уровнем квантования тяжёлых дырок. Этот переход осуществляется на длине волны 2,77 мкм при температуре 5 К и 2,73 мкм при температуре 60 К. Расчетное значение в хорошей степени согласуется с наблюдением при высокой температуре.

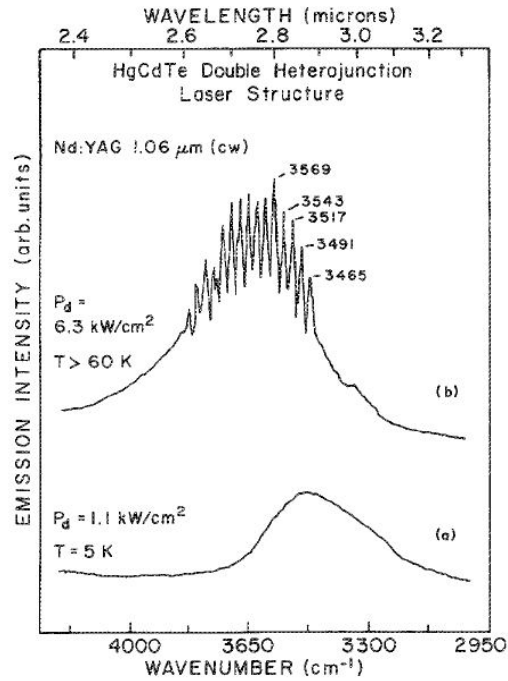


Рис. 1. Спектр излучения структуры с множественными квантовыми ямами $\text{Cd}_{0,37}\text{Hg}_{0,63}\text{Te}$ (16,6 нм) / $\text{Cd}_{0,85}\text{Hg}_{0,15}\text{Te}$ (6 нм), состоящей из 30 периодов, при температуре 5 К [0].

В работе [0] представлены экспериментальные спектры наблюдения

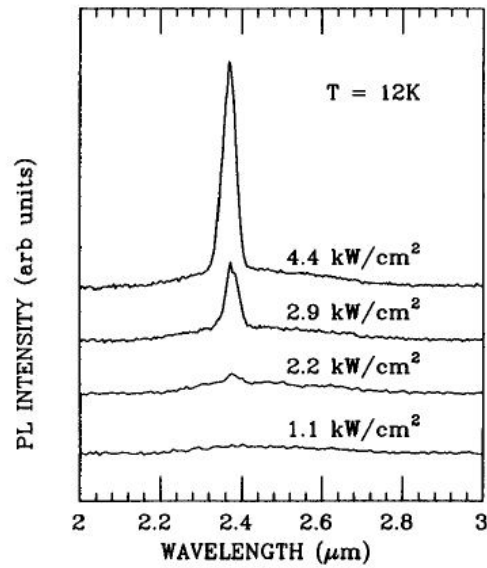


Рис. 2. Спектры импульсного стимулированного излучения из МКЯ-структуры $\text{Cd}_{0,33}\text{Hg}_{0,67}\text{Te}$ (10 нм) / $\text{Cd}_{0,55}\text{Hg}_{0,45}\text{Te}$ при 12 К при различных плотностях мощности лазера накачки [0].

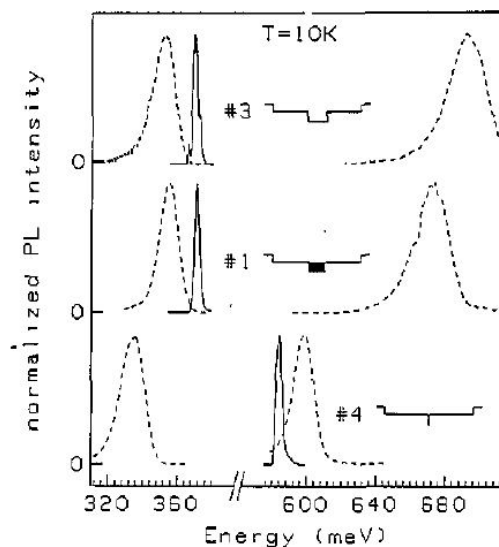


Рис. 3. Спектры спонтанного и стимулированного излучения для образцов # 3, # 1 и # 4 при температуре 10 К [0].

Авторами [0] рассматривалась структура с МКЯ $\text{Cd}_{0,33}\text{Hg}_{0,67}\text{Te} / \text{Cd}_{0,55}\text{Hg}_{0,45}\text{Te}$ с толщиной ямы и барьера, соответственно, 10 и 7 нм. Структура, состоящая из 5 периодов находится в центре волноводного слоя КРТ с составом $x = 0,33$ мол. дол., образующего резонатор в структуре. Чтобы избежать чрезмерного нагрева образца, возбуждение люминесценции в структуре осуществлялось импульсным Nd:YAG лазером с модулированной добротностью. На рисунке 2 представлены спектры излучения данной структуры при температуре 12 К. Расчёт в данном случае предсказывает переход $c_2 \rightarrow hl_2$ на длине волны 2,24 мкм между вторыми уровнями размерного квантования электронов и лёгких дырок.

В работе [0] описан порог лазерной генерации в структуре с МКЯ (образец # 1 на рисунке 3), состоящей из 5 периодов $\text{Cd}_{0,35}\text{Hg}_{0,65}\text{Te}$ (яма) / $\text{Cd}_{0,55}\text{Hg}_{0,45}\text{Te}$ (барьер) с толщиной ям и барьеров 15 и 10 нм, соответственно. Для всех рассмотренных в работе образцов авторы наблюдали две полосы спонтанного излучения, соответствующие излучению в ямах и барьерах, изображённые на рисунке пунктирными линиями.

Для образца # 1 энергия E_g материала ямы при температуре 10 К составляет величину 312 мэВ. При этом энергия линии излучения, составляющая величину порядка 360 мэВ, близка к энергии переходов в яме $c_1 \rightarrow hl_1$ (363 мэВ) и $c_1 \rightarrow hh_1$ (343 мэВ), что подтверждает природу наблюдаемого пика, как обусловленного переходами в КЯ.

В работе [0] рассматривались структуры с градиентными слоями. МКЯ в данной структуре состояла из 5 периодов $\text{Cd}_{0,44}\text{Hg}_{0,56}\text{Te}$ (15 нм) / $\text{Cd}_{0,59}\text{Hg}_{0,41}\text{Te}$ (6,5 нм). Данная структура сравнивалась с гетероструктурой, включающей потенциальную яму с составом КРТ $x = 0,44$ и окружённой волноводным слоем с составом 0,7 мол. дол. Авторами было показано, что наличие в активной области структуры с МКЯ, а также градиентных слоёв существенно снижает порог лазерной генерации.

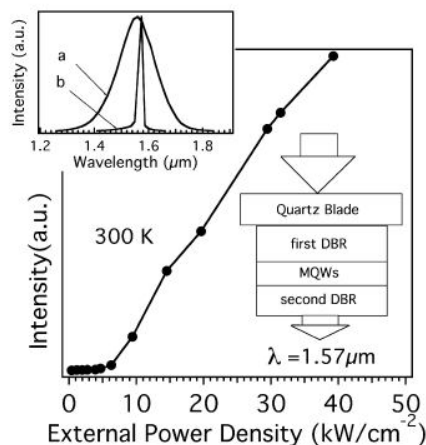


Рис. 4. Интенсивность излучения в зависимости от мощности лазера накачки для структуры с активным слоем из 5 КЯ $\text{Cd}_{0,32}\text{Hg}_{0,68}\text{Te}$ (14 нм) при комнатной температуре [0].

В работе [0] была изготовлена структура в виде резонатора Фабри-Перо, образованная постростовым нанесением диэлектрических зеркал на структуру с активной областью, состоящей из 5 квантовых ям $\text{Cd}_{0,32}\text{Hg}_{0,68}\text{Te}$ толщиной 14 нм, разделённых барьерами из $\text{Cd}_{0,6}\text{Hg}_{0,4}\text{Te}$ толщиной 10 нм. Авторам удалось получить лазерную генерацию в подобной структуре при комнатной температуре. На рисунке 4 представлена зависимость интенсивности излучения от мощности накачки. На вставке – спектр излучения структуры: а – до достижения порога лазерной генерации (6 кВт/см^2), б – при превышении порога; DBR – распределённые брэгговские отражатели.

В работе [0] также сообщается о наблюдении стимулированного излучения в структуре с 5-периодной МКЯ $\text{Cd}_{0,59}\text{Hg}_{0,41}\text{Te}$ (14 нм) / $\text{Cd}_{0,75}\text{Hg}_{0,25}\text{Te}$ (10 нм) при комнатной температуре.

Все рассмотренные в данной статье публикации, посвящённые получению лазерного излучения в структурах с квантовыми ямами на основе КРТ, относятся к периоду 1989-1999 гг. Насколько известно авторам данной статьи, после этого работ в рассматриваемом направлении, описывающих результаты, отличные от приведённых выше, опубликовано не было. При этом также известно, что в настоящее время не существует промышленно производимых приборов оптоэлектроники, основанных на использовании квантовых ям и сверхрешёток КРТ. Исследования так и не дошли до получения приборно-ориентированной электролюминесценции и создания инжекционных лазеров, использующих все преимущества квантовых ям на основе КРТ.

Ослабление интереса к данной научной проблеме в 2000-х годах, вероятно, было сопряжено с технологической сложностью и дороговизной изготовления многослойных наноструктур на основе материала КРТ. В настоящее время эта ситуация существенно выправилась благодаря прорывному развитию метода МЛЭ, и приблизительно с 2008 года начали появляться новые работы в данном направлении – посвящённые исследованию фотолуминесценции в структурах КРТ с КЯ.

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы:

1. Jiang Y. Carrier Lifetimes and Threshold Currents in HgCdTe Double Heterostructure and Multi-quantum-Well Lasers / Y. Jiang, M.C. Teich, W.I. Wang // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 69 (10). – P. 6869–6875.
2. Войцеховский А.В. Анализ спектров фотолюминесценции гетероэпитаксиальных структур на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ 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.
3. Stimulated emission at 2.8 μm from Hg-based quantum well structures grown by photoassisted molecular beam epitaxy / N.C. Giles, J.W. Han, J.W. Cook Jr., J.F. Schetzina // Applied Physics Letters. – 1989. – V. 55. – P. 2026–2028.
4. Stimulated emission from $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayer and $\text{CdTe}/\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ heterostructures grown by molecular-beam epitaxy / K.K. Mahavadi, S. Sivanathan, M.D. Lange, X. Chu, J. Bleuse, J.P. Faurie // J. Vac. Sci. Technol. – 1990. – V. 8 (2). – P. 1210–1214.
5. Cavity structure effects on CdHgTe photopumped heterostructure lasers / J. Bleuse, N. Magnea, J.-L. Pautrat, H. Mariette // Semicond. Sci. Technol. – 1993. – V. 8. – P. 5286–5288.
6. Optical gain and laser emission in HgCdTe heterostructures / J. Bonnet-Gamard, J. Bleuse, N. Magnea, J. L. Pautrat // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78 (12). – P. 6908–6915.
7. II-VI infrared microcavity emitters with 2 postgrowth dielectric mirrors / C. Roux, P. Filloux, G. Mula, J.-L. Pautrat // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 201/202. – P. 1036–1039.
8. Room-temperature optically pumped CdHgTe vertical-cavity surface-emitting laser for the 1.5 μm range / C. Roux, E. Hadji, and J.-L. Pautrat // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 75 (12). – P. 1661–1663.

**ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{CsI}(\text{CO}_3)$**

Даулет З., студент гр. АНМ21

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30

E-mail: zein888@mail.ru

Введение

Возрастающая потребность в высокоэффективных сцинтилляторах обусловлена расширением использования радиационного излучения во многих сферах человеческой деятельности: медицинская диагностика, радиотерапия, неразрушающий контроль, атомная энергетика, геологическая разведка, дозиметрия и контроль ионизирующего излучения и пр. Согласно [1,2], кристаллы $\text{CsI}(\text{CO}_3)$ являются перспективным сцинтилляционным материалом, пригодным для детектирования ионизирующих излучений в широком интервале энергий. Однако, закономерности сцинтилляционного процесса и природа излучающих состояний в этих кристаллах изучены явно недостаточно. В настоящей работе приводятся

результаты изучения закономерностей формирования сцинтилляционного импульса кристаллов CsI(CO₃) с использованием время-разрешающей техники оптической спектроскопии.

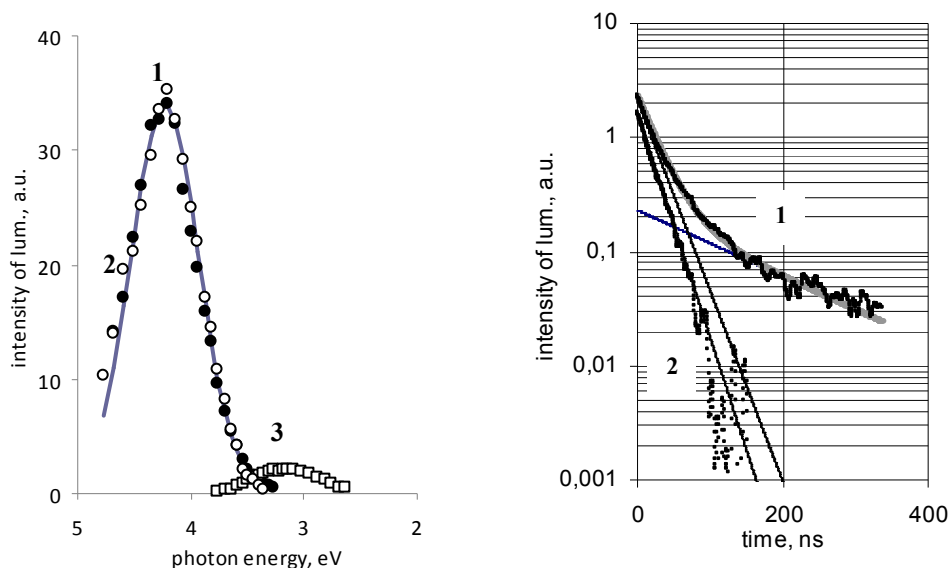
Эксперимент

Для исследований использовались образцы монокристаллов CsI: $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol% CO₃, выращенных в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины. Характеристики создаваемых электронным пучком центров окраски и люминесценции изучались на оптическом спектрометре [3] с помощью монохроматора МДР-3, фотоумножителей ФЭУ-83, ФЭУ-106 и осциллографа LeCroy в интервале температур 80...300 К, длин волн 250 – 1100 нм с временным разрешением 7 нс. Источником возбуждения служил наносекундный ускоритель электронов с параметрами: средняя энергия электронов 250 кэВ, длительность импульса 15 нс, плотность энергии 0,003...0,16 Дж/см². В качестве источника зондирующего света использовалась импульсная лампа ИПП-5×75.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показан вид спектров люминесценции «чистых» и активированных карбонат – ионами кристаллов CsI, измеренных с различной задержкой относительно окончания импульса облучения пучком электронов при 295 К. Непосредственно после окончания импульса облучения спектры представлены полосой правильной формы с максимумом при 4,15 эВ и полушириной около 0,7 эВ (1, 2 на рис.1), по параметрам соответствующей люминесценции автолокализованных двухгалоидных экситонов (STE) в собственной подрешетке кристаллов CsI [4]. Можно отметить, что введение примеси карбонат-ионов не влияет на форму спектра STE. Со временем после облучения интенсивность люминесценции STE быстро убывала – так как это показано в полулогарифмическом масштабе на рис.2. Можно видеть, что кривые хорошо описываются экспоненциальной зависимостью интенсивности от времени; при этом затухание свечения неактивированного кристалла содержит две экспоненциальные стадии, показанные на рисунке сплошными линиями; в кристалле с карбонатом кинетика затухания является моноэкспоненциальной с постоянной времени около 20 нс. Этот результат, демонстрирующий резкое влияние примеси на кинетические параметры собственной люминесценции кристаллов CsI, представляется нетривиальным и имеющим к тому же важное прикладное значение ввиду перспективности использования неактивированных кристаллов CsI в качестве быстродействующих сцинтилляторов. В спектре, измеренном через 250 нс после облучения, наблюдается полоса в более длинноволновой области с максимумом при 3.0 эВ и FWHM = $0,7 \pm 0,02$ эВ (3 на рис.1), обусловленная, согласно [1,2], наличием примеси CO₃²⁻. Затухание люминесценции в этой области происходило не в нано- а в микросекундном временном диапазоне так, что общее число высвеченных в полосах 4.15 и 3.0 эВ фотонов было примерно одинаковым. Вид спектров люминесценции и наводимого импульсным электронным пучком короткоживущего оптического поглощения показан на рис. 3. Спектр люминесценции является неэлементарным, обусловленным наложением двух полос гауссовой формы с максимумами при 3,2 и

2.8 эВ и одинаковой полушириной около 0,5 эВ, что хорошо согласуется с данными



из [2].

Рис.1. Спектры люминесценции неактивированного (1) и содержащего $6,3 \cdot 10^{-3}$ мол % CO_3 (2,3) кристаллов CsI, измеренные с различной задержкой t_d относительно окончания импульса электронного облучения при 297 К. 1,2 - $t_d = 0$ нс; 3 - $t_d = 250$ нс. Рис.2. Осциллограммы затухания люминесценции в полосе 4.15 эВ кристаллов CsI (1) и CsI:CO₃ (2) после облучения при 297 К.

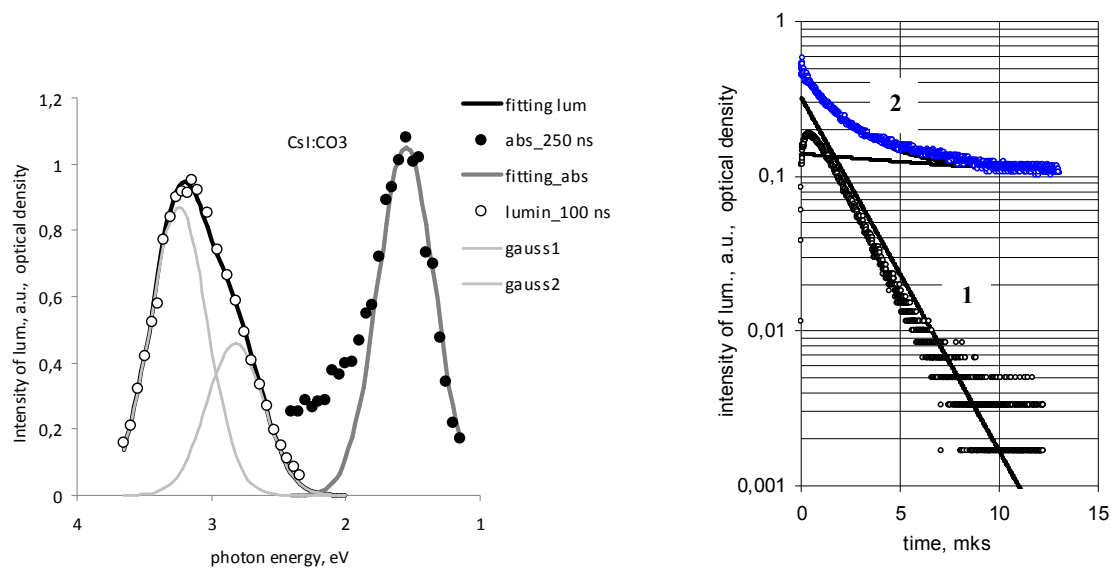


Рис. 3. Спектры люминесценции и короткоживущего оптического поглощения, измеренные через 250 нс после окончания импульса облучения при 297 К.

Рис.4. Кинетические кривые изменения интенсивности люминесценции при 3.1 эВ (1) и оптической плотности при 1.5 эВ (2) после импульсного облучения при 297 К.

Вид осциллограммы импульса люминесценции в полосе 3,0 эВ при 295 К показан в полулогарифмическом масштабе на рис.4 кривой 1. Форма импульса характеризуется наличием выраженной стадии нарастания интенсивности после

окончания облучения; максимум свечения достигается ко времени около 250 нс. С дальнейшим увеличением времени наблюдается спад интенсивности по экспоненциальному временному закону. В целом экспериментальные кривые наилучшим образом могут быть описаны выражением вида

$$I(t) = I_{\max} \cdot (1 - e^{-t/\tau_{rise}}) \cdot e^{-t/\tau_{lum}}; \quad (1)$$

Здесь I_{\max} – интенсивность; τ_{rise} – константа времени нарастания интенсивности, τ_{lum} – постоянная времени затухания люминесценции.

Было обнаружено, что при импульсном облучении в кристалле с высокой эффективностью наводится окраска, спектральный состав которой охватывает широкую область 2,5 – 1 эВ; длинноволновый край спектра хорошо описывается гауссианом с $E_{\max} = 1.45$ эВ и $FWHM = 0,5$ эВ (рис.3). По спектральным параметрам эта полоса близко соответствует полосе поглощения F – центров в кристалле иодида цезия [3]. Спад оптической плотности после облучения (восстановление прозрачности образца) наилучшим образом описывался совокупностью экспоненциального и гиперболического составляющих вида

$$D(t) = D_1 \cdot \exp(-t/\tau_{abs}) + D_2 \cdot (1 + \alpha \cdot t)^{-1}, \quad (2)$$

где τ_{abs} и α – временные константы.

Результаты аппроксимации экспериментальной кривой выражением (2) показаны на рис. 4 сплошными линиями. Из данных рис.4 можно видеть, что значения постоянных времени экспоненциального затухания активаторной люминесценции при 3.0 эВ и спада оптической плотности в полосе 1.45 эВ совпадают между собой $\tau_{abs} = \tau_{lum}$. Такое совпадение представляется не случайным и предполагает возможность образования в решетке активированных карбонат-ионами кристаллов CsI окологризмесных двухгалоидных экситонов (см., например, [5]), электронный компонент которых локализован на анионной вакансии, компенсирующей избыточный заряд ионов CO_3^{2-} .

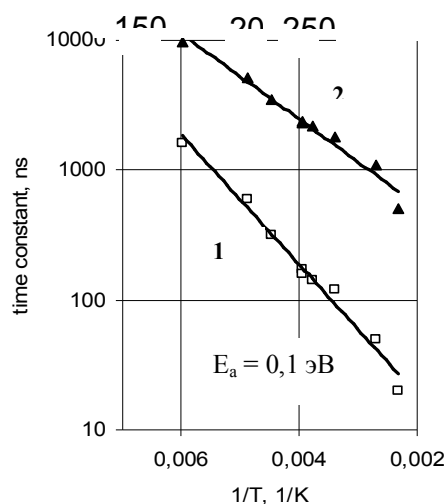
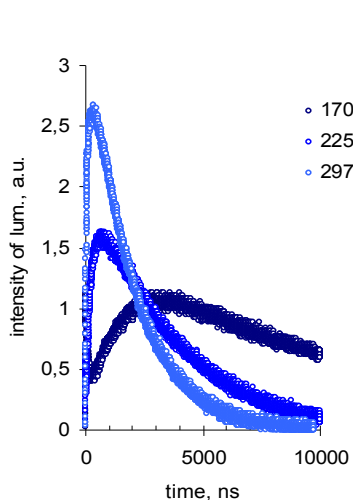


Рис.5. Осциллограммы люминесценции в полосе 3.1 эВ при различных значениях температуры. Рис.6. Зависимости от T постоянных времени нарастания (1) и затухания (2) люминесценции в полосе 3.1 эВ

Как показали исследования, значения входящих в (1) временных констант существенным образом зависели от температуры образца при облучении. Уменьшение температуры ниже комнатной приводило к увеличению длительности обеих стадий, - и нарастания, и спада интенсивности люминесценции, что

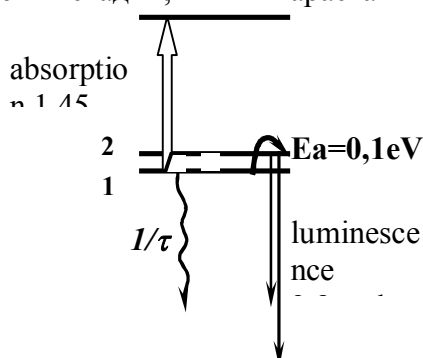


Рис.7. Диаграмма уровней околопримесного экситона в

(ОПЭ), схематически изображенной на рис. 7. Структурная формула ОПЭ может быть записана в виде $[I_2^- v_a^+ e^- CO_3^{2-}]$. При низких температурах спонтанная аннигиляция таких экситонов происходит безызлучательно аналогично тому, как это происходит в парах расположенных в соседних анионных узлах F- и H – центров окраски в кристаллах типа KCl [6]. Вероятность спонтанной аннигиляции определяет время жизни ОПЭ и, соответственно, длительность затухания активаторной люминесценции. Стадия разгорания люминесценции обусловлена термически активированными переходами электронов с нижнего метастабильного уровня (1 на рис.7) на верхний излучательный уровень (2 на рис.7), связанными с необходимостью преодоления активационного барьера $E_a = 0,1$ эВ.

Список литературы:

1. Виноград Э.Л., Горилецкий В.И., Панова А.Н. и др. Оптические и сцинтилляционные свойства кристаллов CsI с добавкой Cs₂CO₃//О.и С. – 1990. – т.69, в.5. – с.1185 – 1186.
2. Виноград Э.Л., Горилецкий В.И., Корсунова С.П. и др. Спектрально-кинетические свойства кристаллов CsI(CO₃) // О.и С. – 1993. – т.75, в.5. – с.996 – 1000.
3. Гафиатулина Е.С., Чернов С.А., Яковлев В.Ю. Создание экситонов и дефектов в кристалле CsI при импульсном электронном облучении // ФТТ. - 1998.- Т. 40, №4. -С. 640–644.
4. Nishimura H., Sakata M., Tsujimoto T., and Nakayama. Origin of the 4.1 eV luminescence in pure CsI scintillator // Phys.Rev. В 1995. V. 51, N4. P. 2167–2172.
5. Малышев А.А., Яковлев В.Ю. Релаксированные гетероядерные экситоны в кристалле KCl:I// ФТТ. - 1982. – т. 24, в.8. - с.2296-2299.
6. Денисов И.П., Яковлев В.Ю. Создание центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах при импульсном радиационном возбуждении// ФТТ. – 1990. – т. 32, №2. - с.56-62.

СВЕТОДИОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В РЕШЕНИИ ВОПРОСОВ ОСВЕЩЕНИЯ УЛИЦ И ПРИЛЕГАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ

*А.Н. Яковлев, к.ф.-м.н., доц., А.С.Жумабаева, студент гр. 4ВМ2А
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: Aigerim_0000@mail.ru*

Цель научно-исследовательской работы – подобрать оптимальное техническое и эстетическое решение, определить характеристики, которые необходимы для правильного функционирования системы наружного освещения, в соответствии со всеми требованиями нормативной документации относительно схем уличного освещения.

Все более широкое внедрение светодиодных технологий в уличное освещение связано, в первую очередь, с важнейшей мировой проблемой – ростом энергопотребления. В современных условиях вопросы энергосбережения выходят на первый план, поэтому светодиодным технологиям отводится одно из первых мест в оптимизации затрат на энергоресурсы. Светодиодные технологии стремительно развиваются и находят всё большее применение в различных областях освещения, будь то внутреннее или наружное освещение. При этом особое внимание заслуживает уличное освещение, так как в современном мире оно играет важную роль. Уличное освещение всегда было одной из самых серьёзных проблем в коммунальной сфере, актуальность вопроса остается и по сей день. С возможностью внедрения и распространения светодиодных технологий на улицы городов, уличное освещение приобретает наиболее выгодные условия эксплуатации, что напрямую связано с обеспечением безопасности движения пешеходов и транспортных средств. Необходимость качественного уличного освещения - ежедневная потребность населения в вечерние и ночные часы жизни города. Основная задача уличного освещения – обеспечить безопасность всех участников уличного движения. Для любого населенного пункта вопрос наружного освещения является одним из приоритетных, поскольку в условиях непрерывно растущего транспортного парка населения обеспечивает безопасное перемещение граждан в темное время суток.

Основные задачи уличного освещения:

- безопасность;
- эффективность и энерго-экономичность установок;
- повышение надежности работы осветительных установок, увеличение срока службы.

Применение светодиодных светильников в освещении улиц позволяет, помимо очевидной экономии электроэнергии, поднять качество уличного освещения на новый уровень. Вот основные преимущества светодиодного освещения перед традиционным:

- Низкое энергопотребление;
- Долгий срок службы;
- Высокий индекс цветопередачи;
- Низкий коэффициент пульсации;
- Устойчивость к скачкам напряжения;
- Моментальный пуск и перезапуск;
- Отсутствие пусковых токов;

- Возможность работы в различных климатических условиях.

Объектом исследования является улица Белинского от улицы Учебной до Кирова г.Томска, которые на данный момент освещены источниками света ДНаТ-250.

Проведены измерения освещенности действующей осветительной установки по ул. Белинского, измерительным прибором, люксмер “ТКА-Люкс”, предел допускаемой относительной погрешности измерения освещённости до $\pm 6\%$. Полученные данные измерения показывают что осветительная установка, которая используется в настоящее время, не соответствует нормам СНиП, создавая освещенность ниже требуемой, и нуждается в замене и модернизации. [1]

Уличные светодиодные светильники являются будущим уличного освещения, позволяя снижать энергопотребление в 2,5-3 раза и увеличивая комфортность пребывания в зоне их использования в темное время суток как водителям, так и пешеходам.

Светодиодные фонари уличного освещения широко известны благодаря своей экономичности. Такие светильники употребляют до 70% меньше электрической энергии, чем существующие на данный момент аналоги. Таким образом, фонарям на улице можно самостоятельно задать необходимый уровень, достаточный, чтобы осветить территорию в пределах 6-30 метров.

Для замены источников света, был произведен анализ имеющихся на рынке более эффективных светодиодных уличных светильников. Основываясь на такие характеристики, как высокая цветопередача, малое потребление электроэнергии, соответствие СНиП, был выбран светодиодный уличный светильник «Макс-90», разработанный на кафедре ЛиСТ ТПУ. Основная конструкция основана на применении отражателей, а не линзовой оптики, получившую широкое применение. Проведенные фотометрические измерения показали высокую светоотдачу данного светильника. Результаты измерений и расчетов параметров светильника «Макс-90» приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерений и расчетов параметров светильника «Макс-90»

Параметры светильника	Измеренные значения параметра
Напряжение	220,0 В
Ток	0,359 А
Эл.мощность	76,0 Вт
Коэффициент мощности ($\cos\phi$)	0,964
Световой поток	8105 \pm 400 лм
Световая отдача светильника	106,6 \pm 5 лм/Вт
Максимальная (осевая) сила света	3900 \pm 200 кд

На базе фотометрических измерений светильника был сформирован ies-файл. По этим данным измерения и расчетов построена КСС, которая показана на рис.1. Освоена методика создания ies-файлов для использования в компьютерных программах как DIALux, ReLux, Lightscape, 3D StudioMax, 3D StudioViz и др.

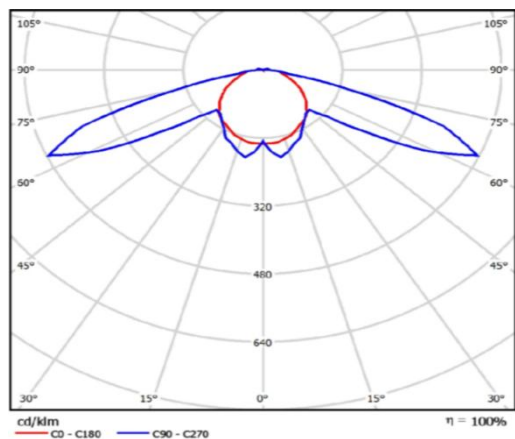


Рис.1 КСС используемого светильника «Макс-90»

Построенный ies-файл был интегрирован в программный комплекс DIALux, который представлен на рис. 2. Спроектированная 3D модель уличного освещения и полученные результаты освещенности показаны на рис.2,3. На рис.3 показаны значения яркости в фиктивных цветах от белого—5 кд/м² до черного – 0 кд/м². Средняя яркость дорожного покрытия $L_{cp}=0,63$ кд/м² (на рис.3 показана в фиолетовом цвете), что соответствует нормам СНиП. [1]

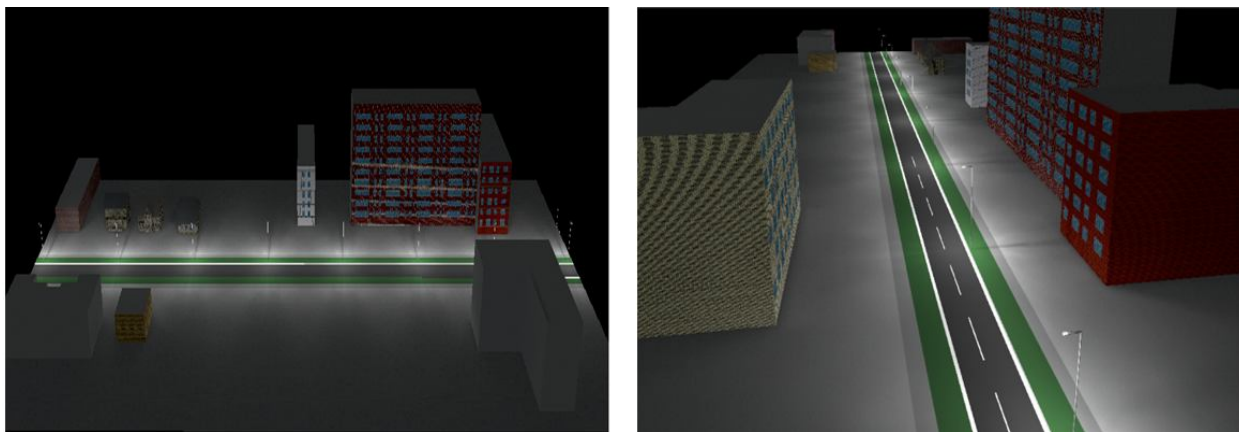


Рис.2 3D модель участка улицы

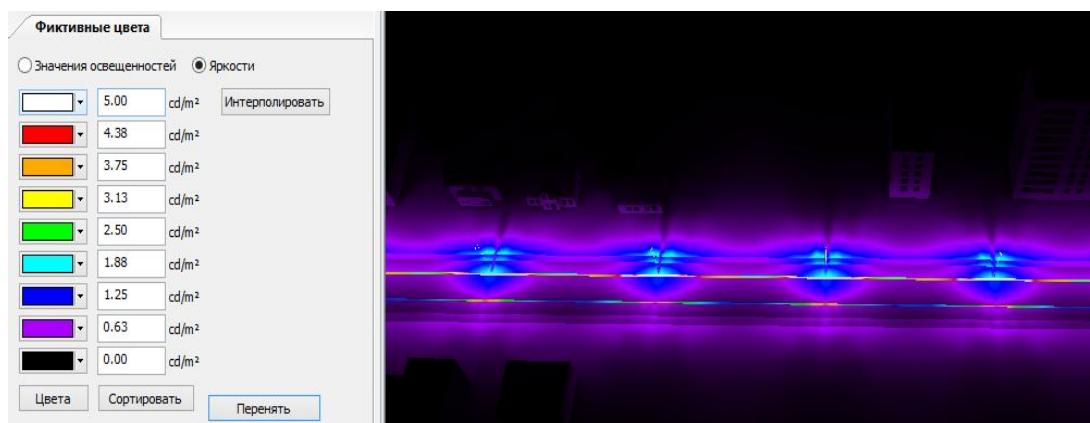


Рис.3 Визуализация фиктивных цветов

В проекте были получены желаемые результаты при помощи светодиодных технологий. Светодиоды позволяют создавать удивительные эффекты, невозможные при использовании других источников света. Традиционные светильники значительно уступают возможностям светодиодных приборов и по количеству цветов, и в том, что касается диммирования и смешения оттенков. Включая в проект освещения возможности выбора цвета, позволяют моделировать сцены освещения и формировать конечный результат будущей осветительной установки максимально реалистично и качественно для зрителя. [2]

В ходе разработки проекта:

Проведен энергетический аудит имеющей осветительной установки на исследуемом объекте.

Проведены испытания светильника, выбраны более эффективные светильники на базе светодиодов, которая соответствует требованиям и может быть использована для этой категории дорог.

В процессе работы сформирован ies-файл для светильника «Маск-90» и интегрирован в программу DIALux.

Выполнено моделирование в программном комплексе DIALux, для уличного освещения категорий дорог В2, освоены методики построения.

Список литературы:

1. СП 52.13330-2011 «Естественное и искусственное освещение»
2. Компьютерное проектирование цветных сцен освещения на базе светодиодных светильников. Сулейменова Б.А., Амирова А.С., Жумабаева А.С., Гречкина Т.В., ТПУ, г. Томск. Сборник тезисов докладов на научно-технической конференции молодые светотехники России, Москва 2012, 37-39 стр.

АДАПТИВНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ КОРРЕКЦИЯ ТУРБУЛЕНТНЫХ ИСКАЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОПОРНОГО ИСТОЧНИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ ВЫСОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

*Л.А. Больбасова, к.ф.-м.н., Е.Е.Клинова, магистрант гр. 780
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г.Томск, пр.Ленина,36
Институт оптики атмосферы имени В. Е. Зуева СО РАН, 634021, пл. Зуева 1
E-mail: klinaeva_ee@sibmail.com*

Данная работа направлена на развитие метода адаптивной оптики на основе опорного источника для коррекции оптических изображений, формируемых астрономическим телескопом.

Для работы адаптивных систем необходима информация об искажениях вносимых турбулентной средой в структуру оптического излучения. Получить эту информацию можно путем анализа волнового фронта от опорного источника [1]. В настоящее время системы адаптивной оптики (АО) с дополнительной системой формирования искусственного источника опорной волны – лазерной опорной звезды (ЛОЗ) становятся неотъемлемым инструментом наземных астрономических телескопов. При этом тенденцией их развития является использование одновременно нескольких опорных источников, это такие как подходы как томография турбулентности, много-сопряженная АО (МСАО), АО приземного слоя (GLAO) и другие [2].

Целью работы является исследование эффективности адаптивной оптической коррекции турбулентных искажений оптических изображений на основе опорного источника. Проведение численного эксперимента моделирования, с использованием высотных профилей атмосферной турбулентности для различных обсерваторий, а также анализ полученных результатов.

Для исследования эффективности адаптивной оптической коррекции турбулентных искажений оптических изображений на основе опорного источника и проведения численного эксперимента моделирования, использовалась модель высотной зависимости структурной характеристики показателя преломления турбулентной атмосферы Хафнагеля-Валли [3]:

$$C_n^2(h) = 8,16 \cdot 10^{-64} h^{10} \exp\left(-\frac{h}{1000}\right) + 3,02 \cdot 10^{-17} \exp\left(-\frac{h}{1500}\right) + 1,90 \cdot 10^{-15} \exp\left(-\frac{h}{100}\right)$$

В работе рассматривались лазерные опорные источники, сформированные на высоте 30км и 100 км (Рэлеевские и Натриевые), и на длине волны $\lambda=0,5$ мкм.

Был выполнен расчет величины радиуса при коррекции \tilde{r}_0^{M1} по следующей формуле:

$$\tilde{r}_0^{M1} = r_0^{M1} \left[\int_0^\infty dh C_n^2(h) \left(\frac{h}{r_0^{M1}}\right)^2 / \int_0^\infty dh C_n^2(h) \right]^{-1/2} \quad (1)$$

где \tilde{r}_0^{M1} - радиус при коррекции, r_0^{M1} - радиус Фрида, C_n^2 - высотная зависимость структурной характеристики показателя преломления турбулентной атмосферы.

Таблица 1. Результаты для различных размеров апертуры телескопа для лазерных опорных звезд Рэлеевского типа.

Модифицированная HV модель (Modified Hufnagel-Valley)	D(м)	N
	8	33
	6	18
	3	4

Выполнив расчет радиуса для данной модели, можно сделать оценки необходимого числа ЛОЗ. Полученные результаты $r_0^{\text{нат}} = 1,384$ и $r_0^{\text{рел}} = 4,612$ для высот натриевой и рэлеевской ЛОЗ, соответственно. Затем были сделаны оценки необходимого количества лазерных опорных звезд для достижения заданного уровня адаптивной коррекции (параметр Штреля = 0.8). Результаты для звезд Рэлеевского типа показаны в таблице 1, а для Натриевого в таблице 2.

Таблица 2. Результаты для различных размеров апертуры телескопа для лазерных опорных звезд Натриевого типа.

Модифицированная HV модель (Modified Hufnagel-Valley)	D(м)	N
	8	3
	6	2
	3	1

Для наглядного объяснения настолько различных результатов количества ЛОЗ был построен график зависимости структурной характеристики показателя преломления турбулентной атмосферы от высоты (рис. 1) для используемой модели. На графике видно, что существуют слои сильной турбулентности на высотах рэлеевского рассеяния. Вследствие чего и получены большие значения необходимого числа ЛОЗ.

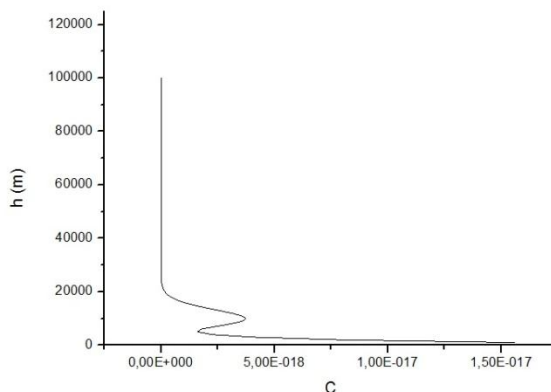


Рис.1. Зависимость высотной зависимости структурной характеристики показателя преломления турбулентной атмосферы от высоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31111 мол_а и поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8703.

Список литературы:

1. Кабанов М. В. Атмосферные оптические помехи: учебное пособие. - Томск.: Изд – во Том. ун – та 1991. – 206 с.
2. Канев Ф.Ю., Лукин В.П. Адаптивная оптика. Численные методы и экспериментальные исследования. - Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2005. – 250 с.
3. Beland R.R. Propagation through Atmospheric Optical Turbulence // The Infrared and Electro-Optical Systems Handbook - 1993. - №2. – p.125-127.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НИТРИДА ГАЛЛИЯ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ПРОФИЛОМЕТРА

*Р.В. Ромашко, д.ф.-м.н, В.А. Колчинский, А.В. Баранов, студент гр. С-8524
Дальневосточный Федеральный Университет, 690950, г. Владивосток,
ул. Суханова, д. 8
E-mail: vladko.88@mail.ru*

Данная работа посвящена измерению показателя преломления нитрида галлия. Цель работы показать возможность измерения данного параметра с помощью лазерного профилометра. Исследовался имеющийся в наличии образец нитрида галлия (GaN) толщиной 150 мкм, с параллельными гранями и размерами 7x5 мм². В связи с тем, что в оптическом диапазоне кристалл нитрида галлия имеет хорошие оптические характеристики [1], определение показателя преломления проводилось на длинах волн оптического диапазона из перечня доступных источников излучения (470, 561 и 632 нм). Измерение осуществлялось с помощью лазерного профилометра с разрешением между соседними пикселями 8 мкм. Образец помещался в вертикальном положении на прецизионную подвижку, с помощью которой осуществлялся точный поворот образца относительно лазерного излучения (вертикальной поляризации). Для стабильности работы лазера использовался оптический изолятор на выходе лазерного излучения, обеспечивающий пропускание света в одном направлении почти без потерь, а в другом (обратном) направлении с большим затуханием.

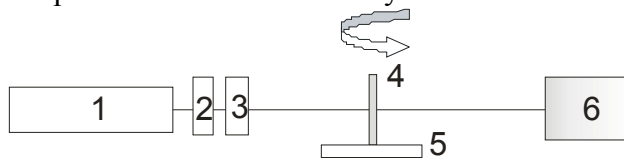


Рис. 1. Схема установки: 1- лазер, 2 – поляризатор, 3 – $\lambda/4$ пластинка, 4 – образец, 5 – прецизионная подвижка, 6 – лазерный профилометр.

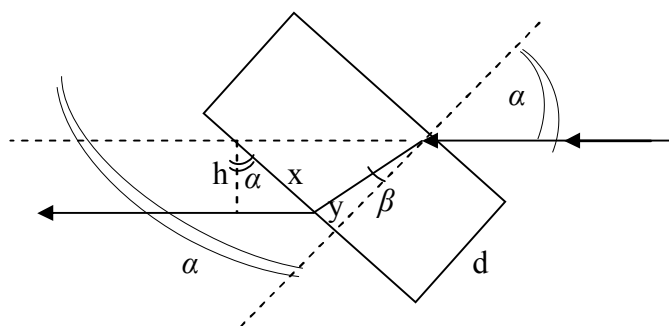


Рис. 2. Направление лучей в плоскопараллельной пластинке (α – угол поворота, β – угол преломления, h – отклонение луча, определяемое с помощью лазерного профилометра, d – толщина образца, x и y – вспомогательные отрезки для вывода формулы)

С помощью геометрических преобразований и используя закон Снеллиуса, была получена формула нахождения показателя преломления:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \left(\arctg \left(\operatorname{tg} \alpha - \frac{h}{d \cdot \cos \alpha} \right) \right)}$$

На рисунке 3 приведен график расчета показателя преломления GaN при различных длинах волн в диапазоне поворота образца от 1 до 45 градусов относительно лазерного излучения. Показатель преломления на каждой длине волне на рисунке показан в сравнении со справочными данными [2].

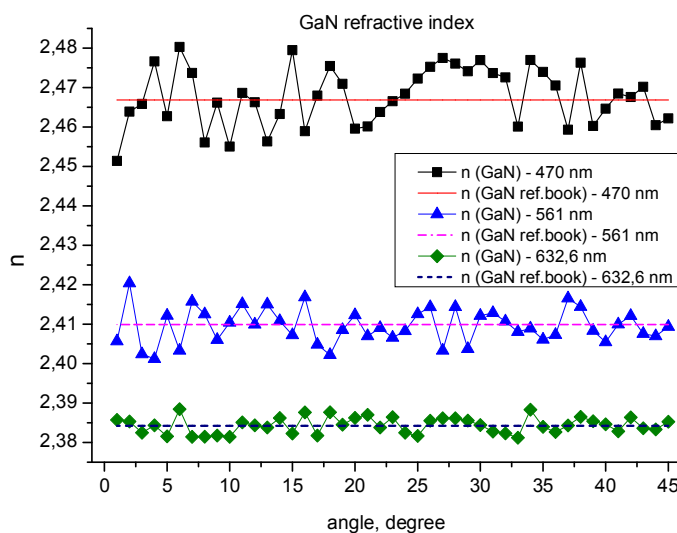


Рис.3. Показатель преломления GaN при различных длинах волн в сравнении со справочными данными.

Полученные значения показателя преломления нитрида галлия рассчитаны при доверительной вероятности 0,95:

$$n_{470} = 2,4677 \pm 0,0026$$

$$n_{562} = 2,4095 \pm 0,0013$$

$$n_{632} = 2,3844 \pm 0,0043$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного фонда ДВФУ.

Список литературы:

1. Edgar J. H. Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors. – Iet, 1999.
2. Bass M. et al. Handbook of Optics, Volume IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics (set). – McGraw Hill Professional, 2009. – Т. 4.

ОПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР МИКРОСТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД, УЧИТЫВАЮЩИЙ МНОГОКРАТНО РАССЕЯННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

*Е.В. Ни, магистрант гр. 790, И.Д. Брюханов, магистрант гр. 790
Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,36,
тел.(3822)-413-984
E-mail: sam@elefot.tsu.ru*

Рассеяние света малыми частицами – важный физический процесс, часто рассматриваемый в различных приложениях [1]. Для контроля ряда технологических процессов в промышленности, а также для экологического мониторинга атмосферы необходима информация о размерах, форме и концентрации твёрдых и жидких аэрозольных частиц. Среди существующих методов определения размеров и концентрации частиц наибольшее распространение получил метод лазерной гранулометрии. Согласно ему информация о микроструктуре исследуемой дисперсной среды находится посредством анализа дифракционной картины, получаемой в результате взаимодействия оптического излучения с исследуемой средой.

Однако, точность результатов, получаемых с помощью упомянутого метода, вызывает нарекания вследствие нескольких допущений, положенных в его основу [2]. Так, согласно методу, все частицы исследуемой среды должны иметь сферическую форму, что не всегда отвечает реальной ситуации. Кроме того, предполагается, что функция распределения частиц по размерам определена однозначно, что не всегда корректно. Ещё один недостаток связан с учётом явления многократного рассеяния излучения в исследуемой среде, что также влечёт за собой появление дополнительных погрешностей в оценках параметров микроструктуры дисперсной среды. Это обстоятельство оправдывается сложностью, как в описании процесса многократного рассеяния, так и в технической реализации его учёта, однако такой подход оправдан только при исследовании сред с малой оптической плотностью. На самом же деле, сигнал многократного рассеяния более чувствителен к микроструктуре среды и,

следовательно, более предпочтителен при определении свойств рассеивающего вещества, нежели сигнал однократного рассеяния.

Распространение света в среде сопровождается явлением многократного рассеяния, то есть при определении характеристик исследуемой среды с помощью оптических методов приёмной системой прибора воспринимается излучение, провзаимодействовавшее с несколькими частицами среды. Это приводит к необходимости учитывать в регистрируемом оптическом сигнале потоки энергии всех кратностей рассеяния, воспринимаемые приёмной системой прибора. При решении большинства практических задач многократно рассеянное средой излучение считается помехой [3], однако в этом случае отсутствие учёта многократного рассеяния при решении уравнения лазерного зондирования [4] является причиной дополнительных ошибок.

Для обоснования предпочтительности использования сигнала многократного рассеяния при исследовании микроструктуры дисперсной среды приведём уравнение лазерного зондирования в приближениях одно- (1) и двукратного рассеяния (2) для случая зондирования облачных слоёв [3]:

$$P(r) = kP_0G(r)\frac{A}{r^2}\frac{c\tau_u}{2}\sigma_\pi(r)e^{-\tau(r)}, \quad (1)$$

где $P(r)$ – мощность лидарного сигнала, принимаемого от рассеивающего объёма с расстояния r ; k – коэффициент пропускания оптических элементов приёмопередающей системы лидара; P_0 – мощность посылаемого в среду излучения; $G(r)$ – геометрическая функция лидара; A – площадь апертуры приёмной системы; c – скорость света; τ_u – длительность импульса излучения; $\sigma_\pi(r)$ – коэффициент обратного рассеяния; τ – оптическая толщина исследуемого объёма.

$$P^{(2)}(r) = \frac{P_0Ac\tau_u\sigma_0^2}{4\pi r^2}e^{-2\tau(r)}\left[\sigma_0(r-H)G_1 + \frac{\sigma_0r\theta_0}{2}G_2\right], \quad (2)$$

$$\text{где } G_1 = \int_0^{\gamma_1} X(\gamma)X(\pi-\gamma)\text{tg}\frac{\gamma}{2}d\gamma, \quad G_2 = \int_{\gamma_1}^{\pi/2} X(\gamma)X(\pi-\gamma)d\gamma, \quad \gamma_1 = 2\text{arctg}\frac{r\text{tg}\theta_0/2}{r-H},$$

σ_0 – коэффициент рассеяния; H – расстояние до облака; θ_0 – угол поля зрения приёмной системы лидара; $X(\gamma)$ – индикатриса рассеяния в направлении γ ; $X(\pi-\gamma)$ – индикатриса рассеяния в направлении $(\pi-\gamma)$. В выражении (2) для двукратно рассеянного излучения присутствуют параметры G_1 и G_2 , зависящие от произведения индикатрис рассеяния в направлении «вперёд» и «назад». Поскольку индикатриса рассеяния определяется, в том числе, формой рассеивающих частиц, сигнал двукратного рассеяния более чувствителен к микроструктуре среды, нежели сигнал однократного рассеяния.

Исследования структуры лидарного сигнала от плотных аэрозольных образований путём численного решения уравнения переноса излучения методом Монте–Карло [5] показали, что вклад многократно рассеянного излучения в лидарный сигнал определяются тремя факторами: расстоянием до зондируемого объекта H , угловой апертурой приёмника θ_0 и величиной объёмного коэффициента ослабления σ_0 , которые связаны между собой параметром $\eta = \sigma_0 H \text{tg}(\theta_0/2)$. Варьируя величиной угла поля зрения приёмной системы, можно добиться того, чтобы интенсивность сигнала двукратного рассеяния составляла не менее 90% от

общей интенсивности сигнала многократного рассеяния (рис. 1), по крайней мере, при зондировании облаков на глубину, соответствующую оптической толщине не менее 3. В этом случае вклад многократного рассеяния с достаточной точностью можно описать приближением двукратного рассеяния.

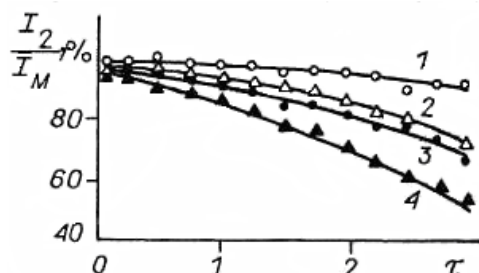


Рис. 1. Вклад двукратного рассеяния в сигнал многократного рассеяния 1 – $\eta=0.035$; 2 – $\eta=0.11$; 3 – $\eta=0.20$; 4 – $\eta=0.55$ [5].

Для исследования дисперсного состава аэрозольных частиц в Томском государственном университете разрабатывается метод оценки размеров частиц дисперсных сред с учётом сигнала многократного рассеяния [2]. Этот метод применим в условиях, когда исследуемая среда является оптически плотной (до значений $\tau = 3$). Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. Она содержит в себе источник оптического излучения и фотоприёмник, воспринимающий распространяющееся в прямом направлении и рассеянное «вперёд» излучение. Кроме того, принципиальная схема установки включает приёмную оптическую систему, выделяющую многократно рассеянное назад излучение и фокусирующую его на ПЗС-матрицу, установленную в фокальной плоскости объектива L_1 .

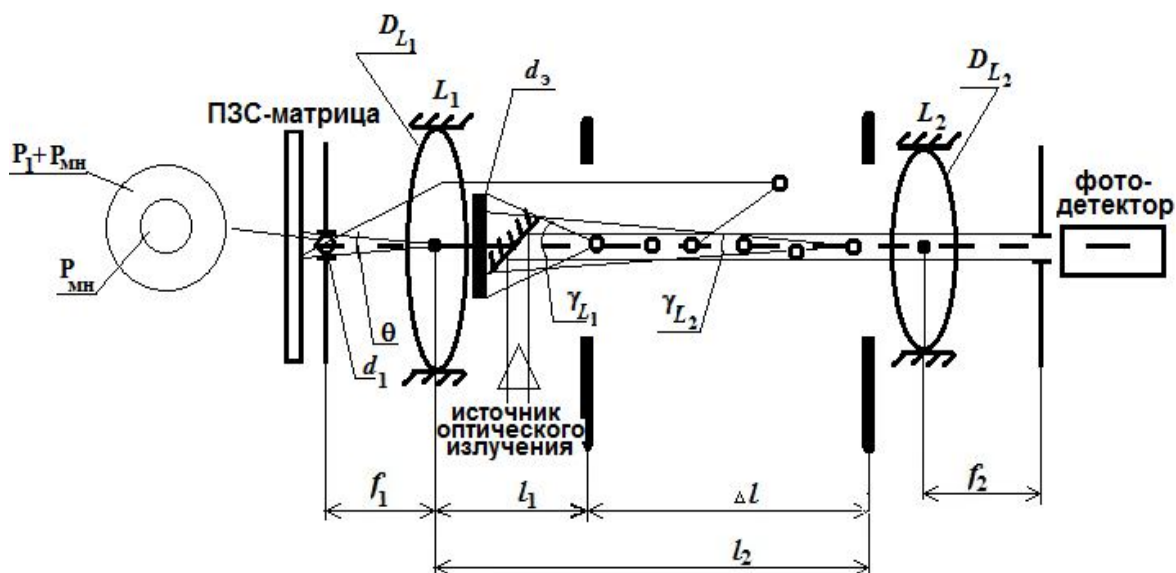


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

Установка реализует коаксиальную схему: узконаправленный параллельный пучок монохроматического излучения направляется в исследуемую дисперсную среду с помощью поворотного зеркала вдоль оси объектива L_1 , фотодетектор

регистрирует интенсивность прямого излучения после его взаимодействия со средой (l_1 и l_2 – ближняя и дальняя границы среды). Затухание прямого излучения в среде описывается законом Бугера:

$$I = I_0 e^{-\tau}, \quad \tau = \int_{l_1}^{l_2} \alpha(x) dx, \quad (3)$$

где I – измеренная интенсивность излучения после его взаимодействия со средой; I_0 – интенсивность излучения на выходе из источника; $\Delta l = l_2 - l_1$ – геометрический путь излучения в среде; $\alpha(x)$ – коэффициент ослабления среды. Закон Бугера предполагает, что вся рассеянная частицами энергия изымается из пучка, включая и направление вперёд. На самом деле, приёмником наряду с прямым излучением всегда регистрируется и доля рассеянного вперёд излучения. Измерения интенсивности однократно рассеянного в направлении «вперёд» излучения I и знание I_0 позволяют определить оптическую толщину из (3). Знание этой величины делает возможным определение коэффициента ослабления среды, который несёт в себе информацию о концентрации частиц. Кроме того, регистрация распределения интенсивности излучения в плоскости регистрации позволяет оценить среднеквадратичный размер частиц [6], для чего анализируются параметры этого распределения. Характеристики рассеянного «вперёд» излучения анализируются при условии, что все частицы имеют сферическую форму, а оптическая толщина исследуемого слоя дисперсной среды не превышает единицы.

Для определения микроструктуры сред со значениями оптической толщины, превышающими единицу, анализируются характеристики многократно рассеянного «назад» излучения, которое регистрируется ПЗС-матрицей с использованием принципа пространственной фильтрации. При построении устройства по коаксиальной схеме интенсивность сигнала многократного рассеяния распределена симметрично относительно оптической оси объектива L_1 по всей площади ПЗС-матрицы, в то время как сигнал однократного рассеяния сосредоточен в центральной её области (в кружке диаметром $d_1 = \theta_n f_1$, где θ_n – линейный угол расходимости излучения передатчика (рис. 2), а f_1 – фокусное расстояние объектива L_1) [7]. Этот факт позволяет выделить многократно рассеянное излучение из общего потока рассеянного «назад» излучения путём пространственной фильтрации. Для этого на пути распространения излучения устанавливается непрозрачный экран диаметром d_3 , блокирующий распространение излучения, однократно рассеянного в направлении «назад» под малыми углами $\gamma < \gamma_{L2} = d_3/l_2$. В результате применения экрана центральная область ПЗС-матрицы приёмника регистрирует только сигнал многократного рассеяния в области малых углов $0 < \gamma < \gamma_{L2}$, а периферийная её часть – суммарный сигнал одно- и многократного рассеяния. Введение в оптическую схему апертурной диафрагмы (на схеме она стоит отдельно, чтобы показать её значение; на самом же деле диафрагма расположена вплотную к ПЗС-матрице) позволяет «отсечь» рассеянное «назад» излучение, распространяющееся в периферийную область ПЗС-матрицы. Определение полуширины распределения интенсивности многократно рассеянного излучения в фокальной плоскости приёмной системы позволяет оценить параметры микроструктуры исследуемой среды.

Использование поляризационных элементов в приёмной и передающей системах прибора позволяет оценить форму частиц, что необходимо для уточнения оценки их

размеров. Одновременное определение размеров и концентрации аэрозольных частиц даёт возможность оценить массовую концентрацию вещества. К настоящему моменту прибор, реализующий описанный метод, находится на стадии разработки лабораторного стенда, выполняется моделирование и производятся необходимые оценки и расчёты. Разрабатываемый прибор может найти применение, например, в производстве сыпучих строительных материалов, в горнодобывающей промышленности, в производстве керамики, в фармацевтике и в косметическом производстве: поставляемая прибором информация о параметрах микроструктуры дисперсных веществ может быть востребована для контроля качества продукции. Кроме того, эта информация может быть востребована научно-исследовательскими институтами, органами контроля безопасности труда и органами экологического контроля для контроля атмосферных загрязнений. Помимо перечисленных, возможными потребителями прибора являются органы МЧС и Минприроды РФ.

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, РФФИ, Фонда «Династия» и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н., проф. И.В. Самохвалову, к.ф.-м.н., ст. преп. В.В. Брюхановой за постановку задачи, консультации и внимание к работе, а также инженеру А.П. Стыкону за помощь в разработке лабораторного стенда.

Список литературы:

1. Фарафонов В.Г., Ильин В.Б. О рассеянии света малыми осесимметричными частицами // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 111, № 5. – с. 863-870.
2. Брюханов И.Д., Кириллов Н.С., Ни Е.В. Разработка экспериментального оборудования и программного обеспечения оптического анализатора размеров и концентрации частиц // Труды Томского государственного университета. – Серия физико-математическая: труды Десятой региональной конференции Студенческого научно-исследовательского инкубатора / под общ. ред. В.В. Дёмина. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – Т. 289. – с. 22-23.
3. URL: http://edu2.tsu.ru/html/2857_new/index.html (дата обращения: 1.05.2013 г.).
4. Зуев В.Е., Кауль Б.В., Самохвалов И.В. и др. Лазерное зондирование промышленных аэрозолей. – Новосибирск: Наука, 1986. – 192 с.
5. Креков Г.М., Кавкянов С.И., Крекова М.М. Интерпретация сигналов оптического зондирования атмосферы. – Новосибирск: Наука, 1986. – 185 с.
6. Зуев В.Е., Кабанов М.В. Современные проблемы атмосферной оптики, т.4: Оптика атмосферного аэрозоля. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 253 с.
7. Современные проблемы радиоэлектроники: сб. науч. тр. / науч. ред. Г.Я. Шайдуров ; отв. за вып. А.А. Левицкий. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011. – 563 с.

О ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В ТЕТРАНИТРАТЕ ПЕНТАЭРИТРИТА В ОБЛАСТИ ПРОЗРАЧНОСТИ МАТРИЦЫ

*В.А. Овчинников, аспирант, М.А. Лучшев, аспирант, А.Н. Яковлев, к.ф.-м.н.,
В.П. Ципилев, д.ф.-м.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30
vladislav_ovchin@mail.ru*

Нагрев поглощающих неоднородностей в прозрачном ВВ частично исследовался ранее при решении задачи зажигания азид свинца лазерными импульсами различной длительности [1,2,3,4] в предположении того, что в матрице ВВ присутствуют частички свинца, в объеме которых локализуется энергия лазерного импульса (ЛИ). При этом в рамках тепловой микроочаговой модели инициирования, численными методами рассчитывался критический запас тепла в очаге и температура в его окрестности в широком диапазоне длительностей воздействующего лазерного импульса (ЛИ) от адиабатического до квазистационарного режимов.

В [3] дополнительно рассмотрен вопрос нагрева частиц свинца в азидной матрице и создания тепловых очагов («горячих точек») в допущении инертной среды, получены профили температурных полей микровключений при различных длительностях воздействия лазерным излучением (ЛИ).

В настоящее время большой интерес представляют экспериментальные работы по лазерному инициированию тэна, как не содержащего, так и содержащего включения нанразмерных частиц сажи и частиц различных металлов. Как правило, размеры примесных частиц различных металлов в различных экспериментах различались значительно (от 100 нм до 1000 нм), исключая возможность сопоставления порогов инициирования для различных материалов. Для выбора оптимальных условий инициирования смесевых составов на основе тэна, необходимо исследование процесса создания тепловых очагов на этапе их создания в условиях инертного окружения. Этому вопросу и посвящена данная работа.

Численное моделирование задачи лазерного нагрева поглощающей частицы проводилось по методике, изложенной в [1, 2, 3]. В общем случае для температуры инертного нагрева нагрева ΔT имеем:

$$\Delta T \sim k \cdot F \cdot H_{\Pi} \quad (1)$$

где $k = \frac{\sigma}{\pi \cdot R_0^2}$; $\sigma(R_0, \lambda_0, n_0, n_K)$ – сечение поглощения частицы радиусом R_0 , зависящее от длины волны ЛИ λ_0 , показателя преломления среды n_0 ; комплексного показателя преломления поглощающей частички n_K ;

$F = \frac{H_0}{H_{\Pi}}$; H_{Π} – плотность энергии ЛИ на поверхности ВВ; $H_0(d_{\Pi}, \mu, \beta, \chi)$ – плотность энергии в окрестности частички, зависящая от размера лазерного пучка d_{Π} на поверхности ВВ, показателей поглощения μ и рассеяния β , индикатрисы рассеяния элементарного объема χ [11].

Здесь же получим что $H_{\Pi} = q_{\Pi} \cdot \tau$:

$$\frac{\Delta T}{k \cdot F} \sim H_{\Pi} = \sigma \cdot \tau, \quad (2)$$

где q_{Π} – плотность потока ЛИ (Дж/см²).

Модель нагрева имеет вид [2]

$$\begin{cases} \frac{\delta T_1}{\delta t} = \frac{3 \cdot \alpha_2 \cdot c_2 \cdot \rho_2}{R_0 \cdot c_1 \cdot \rho_1} \cdot \frac{\delta T_2}{\delta r} + \frac{3 \cdot q_{\text{п}}}{4 \cdot R_0 \cdot c_1 \cdot \rho_1}, \\ \frac{\delta T_2}{\delta t} = \alpha_2 \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta T_2}{\delta r} \right) \end{cases} \quad (3)$$

где T_1 – температура частички; T_2 – температура ВВ; c_1 – удельная теплоемкость частички;

ρ_1 – плотность частички; c_2 – удельная теплоемкость ВВ; ρ_2 – плотность ВВ; r – координата точки нагрева в сферической системе координат; R_0 – радиус частички; α_2 – температуропроводность ВВ; $q_{\text{п}}$ – плотность потока ЛИ.

Решение (3) выполнялось для различных длительностей нагревающего импульса при постоянном значении $H_{\text{п}} = \text{const}$ и равным 50 мДж/см^2 , что соответствует экспериментально измеренной [2] пороговой плотности энергии инициирования чистого (не содержащего примесей) тэна при длительности лазерного импульса 10 нс (профиль импульса ЛИ принимался прямоугольным).

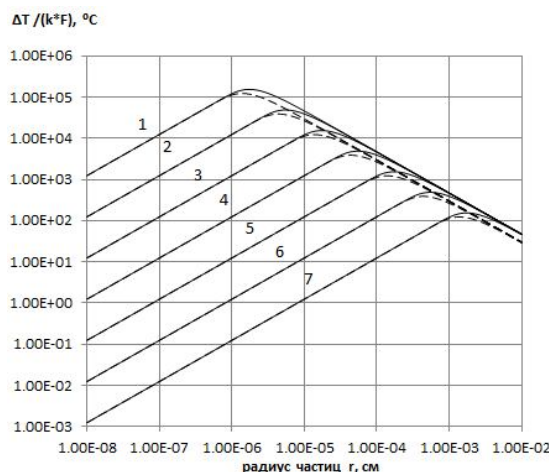


Рис. 1. Зависимость нормированной температуры нагрева сферической сажной (сплошные кривые) и алюминиевой (пунктир) частичек от радиуса R_0 . Плотность энергии на поверхности прессованного порошка тетранитрата пентаэритрита $H_{\text{п}} = 100 \text{ мДж/см}^2$, $k(R_0, \lambda_0, n_0, n_k) = 1$, $F(d_{\text{п}}, n_0, \beta, \mu) = 1$. Длительность лазерного импульса $\tau = 10^{-9} \text{ с}$ (1); 10^{-8} с (2); 10^{-7} с (3); 10^{-6} с (4); 10^{-5} с (5); 10^{-4} с (6); 10^{-3} с (7).

Результаты численных расчетов нагрева частиц ΔT приведены на рис. 1. Обращают на себя внимание общие закономерности нагрева частиц вне зависимости от их материала. Прежде всего, это то, что каждой длительности воздействующего импульса соответствует размер частиц, при котором она максимально разогревается. Так при длительности ЛИ $\tau = 1 \text{ нс}$ максимально разогреваются сажные частички с $R_0 \approx 100 \text{ нм}$, при $\tau = 1 \text{ мкс}$ – $R_0 \approx 500 \text{ нм}$ и при $\tau = 1 \text{ мс}$ – $R_0 \approx 20 \text{ мкм}$. Для алюминиевых частиц закономерность остается прежней, однако радиус частиц, где реализуется максимальный разогрев, несколько меньше, чем для сажных частичек.

В области частиц малых размеров их температура линейно растет с увеличением размера R_0 и уменьшается с увеличением τ . Такое поведение соответствует режиму квазистационарного нагрева ($\frac{\Delta T}{k \cdot F} = \frac{\sigma_{\text{п}} \cdot R_0}{4 \cdot \lambda_T}$, где λ_T – теплопроводность матрицы) область которого, тем шире, чем больше τ . В области больших значений R_0 с ростом R_0 , реализуется адиабатический режим: $\frac{\Delta T}{k \cdot F} = \frac{H \cdot \beta}{R_0 \cdot c \cdot \rho \cdot 4}$, где соответствует адиабатическому режиму нагрева, ΔT увеличивается с уменьшением длительности ЛИ.

Представляет теоретический и практический интерес поведение кривых нагрева при учете коэффициентов k и F . Так как, очевидно, что сечение поглощения частиц может оказывать значительное влияние на их нагрев особенно в области малых размеров. С целью определения влияния коэффициента k , проведен расчет его значений по выражениям из теории Ми для сажных и алюминиевых частиц в выбранном диапазоне размеров R_0 на длинах волн лазерного излучения 1064 нм, 532 нм и 354,7 нм, соответствующих 1, 2 и 3-й гармоникам излучения неодимового лазера и находящихся в области прозрачности матрицы тэна.

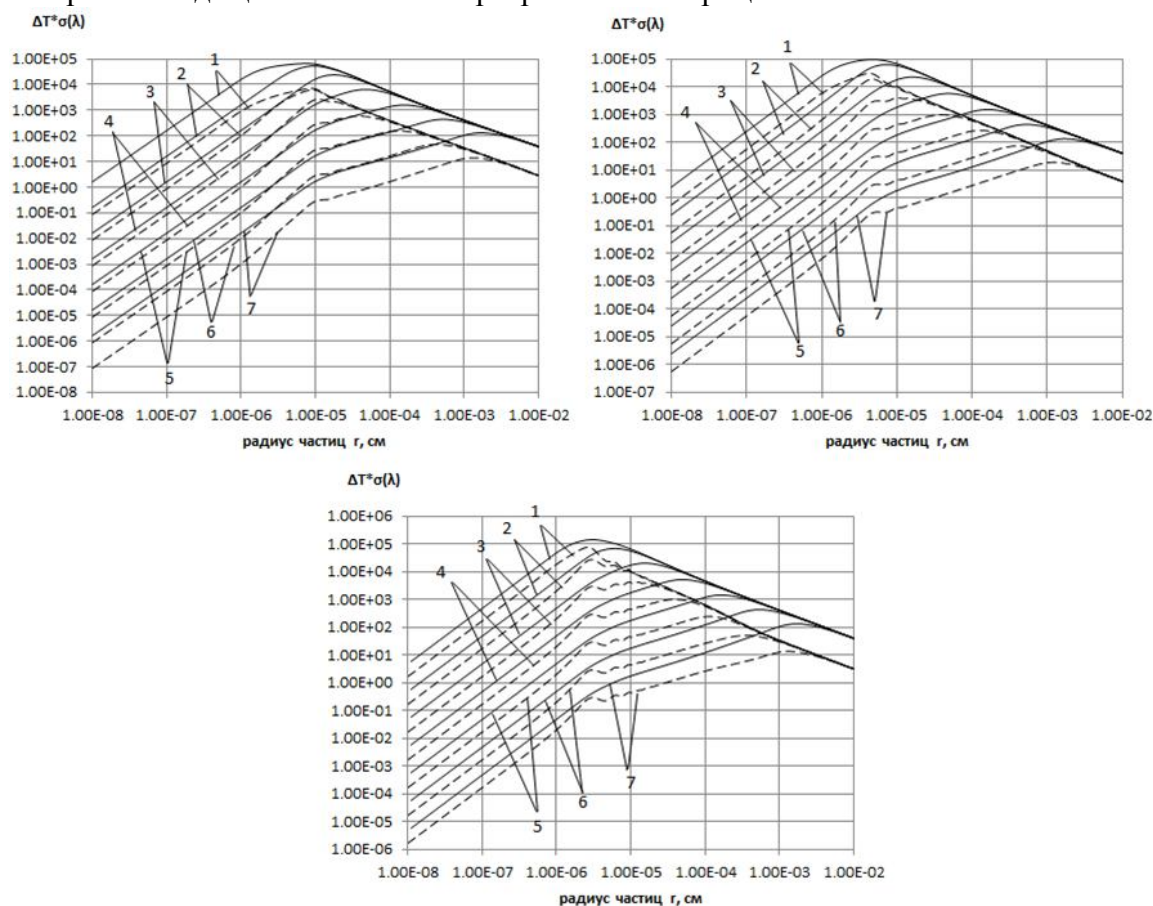


Рис. 2. Зависимость температуры нагрева от R_0 при $F = 10$ с учетом $k(R_0)$ при $\lambda_0 = 1064$ нм для сажных (сплошные кривые) и алюминиевых (пунктир) частиц в матрице тэна. б – то же для $\lambda_0 = 532$ нм; в – то же для $\lambda_0 = 354,7$ нм. Длительность лазерного импульса $\tau_{\text{лс}}$: 10^{-9} (1); 10^{-8} (2); 10^{-7} (3); 10^{-6} (4); 10^{-5} (5); 10^{-4} (6); 10^{-3} (7).

На рис. 2 а, б, в приведены результаты расчетов температуры нагрева поверхности частиц с учетом значений $K(R_0, \lambda_0, n_0, n_K)$ и $F(d_n, \lambda_0, n_0, P_{\text{лп}}, \chi, \mu, \beta)$. При этом значение F рассчитывалось при $d_n \rightarrow \infty$ (условие широкого лазерного пучка [1988]) и составило, по данным [моя] $F=12, 11, 10$ на длинах волн 1064 нм, 532 нм, 354,7 нм соответственно. Анализ рис. 2 показывает, что основные закономерности, связанные с формированием максимума нагрева для определения размера при заданной длительности импульса сохранились. Так для сажных (углеродных) частиц для $\tau_n = 10$ нс максимально разогреваются частицы при $R_0 = 100$ нм, $R_0 = 80$ нм и $R_0 = 50$ нм при облучении 1, 2 и 3 гармониками соответственно. Для алюминиевых частичек максимальный разогрев испытывают частицы размером $R_0 = 80$, $R_0 = 50$ и $R_0 = 25$ нм соответственно. По-прежнему, в области больших значений R_0 преобладает адиабатический режим нагрева ($\Delta T \sim 1/R_0$), однако в области малых значений R_0 ($R_0 < 100$ нм) учет сечения поглощения резко изменяет ход кривых, так что в этой области $\Delta T \sim R_0^2$. Таким образом, при постоянной энергии лазерного импульса различной длительности наблюдается сложная зависимость температуры нагрева поглощающих центров различной природы и, соответственно, запаса тепла в очагах разогрева от размера этих центров. Указанные закономерности и особенности необходимо учитывать при формировании и исследовании чувствительности смесевых составов к лазерному импульсному излучению.

Поскольку учет фазовых переходов, выгорания и температурных зависимостей теплофизических констант, чрезвычайно сложен и скорее всего неосуществим, решение задачи инертного нагрева представляет особый интерес как качественная картина, описывающая наиболее благоприятных условия нагрева для частиц особого радиуса.

В общем случае приведенный анализ наиболее благоприятных условий нагрева показывает, что температура сажных частиц в конце воздействия ЛИ может превосходить нагрев алюминиевых на порядок величины, и достигать высоких температур (до 1000 градусов). Для примесных частиц различной природы (углерод, алюминий) для каждой длительности воздействующего импульса существует свой определенный размер, при котором они максимально разогреваются. Так для часто используемой в экспериментах длительности ЛИ около 10 нс максимально разогреваются частички углерода размером $R_0 = 100$, $R_0 = 80$ и $R_0 = 50$ нм при облучении смеси излучением длиной волны 1064, 532 и 354,7 нм соответственно. Для алюминиевых частиц максимум нагрева наблюдается при $R_0 = 80$, $R_0 = 50$ и $R_0 = 25$ нм соответственно.

Список литературы:

1. Е.И. Александров, В.П. Ципилев. Размерный эффект при инициировании прессованного азид свинца лазерным излучением // ФГВ. — 1981. — Т. 17, № 5. — с. 77–81.
2. Е.И. Александров. Инициирование азид свинца лазерным излучением // ФГВ. — 1978. — Т. 7, № 4. — с. 86–90.
3. Е.И. Александров, В.П. Ципилев. Исследование влияния длительности возбуждающего импульса на чувствительность азид свинца к действию лазерного излучения // ФГВ. — 1984. — Т. 20, № 6. — с. 104–109.

4. Е.И. Александров, А.Г. Вознюк. Влияние статистики поглощающих неоднородностей на лазерное инициирование взрывчатого разложения // ФГВ. — 1988. — Т. 24, № 6. — с. 98–100.

ВЛИЯНИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСТОЧНИКА ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫРАЩИВАНИЯ МИКРОВОДОРОСЛИ CHLORELLA

*А. Н. Яковлев, к. ф-м. н., Д. М. Савинова, ассистент, Л. Л. Кругликова, студент
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*
E-mail: DinaSavinova@gmail.com

Зеленые микроводоросли рода *Chlorella* недавно привлекли внимание мирового научного сообщества как многообещающие организмы.

Очень распространенной из хлорелл является *Chlorella vulgaris*. Она постоянно встречается массами в воде и в грязи луж, канав и прудов.

Огромный исследовательский интерес ученых всего мира к этой водоросли определяется, прежде всего, богатейшим составом всего спектра биологически активных веществ, высокой их концентрацией и сравнительно простой технологией получения больших количеств ее биомассы.

По своей питательности водоросль не уступает мясу и значительно превосходит пшеницу. Если в пшенице содержится 12 % белка, то в хлорелле его более 50 %. При аминокислотном анализе клеточного содержимого обнаружено 40 аминокислот, в том числе все незаменимые. В макро- и микроэлементный состав суспензии хлореллы входят кальций, фосфор, магний, калий, медь, железо, сера, цинк, кобальт, марганец, цирконий, рубидий, йод и др. микроэлементы [1].

Применение хлореллы в различных областях деятельности человека очень широкое:

- в сельском хозяйстве для подкормки растений, птиц и животных, в пчеловодстве и рыбном хозяйстве;
- в пищевой промышленности;
- в медицине, косметологии и парфюмерии;
- для очистки сточных вод и реабилитации водоёмов;
- для производства кислорода;
- для производства биотоплива.

Клетки делятся каждые двенадцать часов. Это и позволяет собирать фантастические урожаи. За год с каждого гектара водной поверхности бассейнов можно снять до 600 центнеров сухой биомассы [2].

Для производства биомассы хлореллы требуется соблюдать несколько условий. Это в первую очередь определенная питательная среда, наличие углекислого газа, температура и свет.

Питательная среда представляет собой смесь минералов и органики, насыщенную углекислым газом. Рост биомассы микроводоросли происходит только при определенной температуре, а именно 30-36°C.

Световое воздействие заключается в облучении либо солнечным светом, либо искусственными источниками света в зависимости от климата. Облученность E суспензии для эффективного прироста биомассы должна составлять 5-10 клм.

Выращивают микроводоросли *Chlorella* в открытых (бассейнах) и в закрытых культиваторах.

Технология бассейнового производства не требует высоких капиталовложений и адаптирована к расширению производственных мощностей. В оптимальных случаях может давать довольно большие выходы биомассы [3].

Закрытые фотореакторы - это системы прозрачных емкостей (труб, аквариумов), внутри которых циркулирует питательная среда с микроводорослями.

В качестве облучателя в закрытых фотореакторах используются в основном лампы накаливания, в том числе кварцевые галогенные с отражателями, зеркальные лампы, и люминесцентные лампы. Используют также дуговые ртутные люминесцентные, ксеноновые, натриевые лампы. По сравнению с естественными источниками света искусственные источники могут создавать большую облученность, нежели солнечный свет [4].

Культивирование микроорганизмов в закрытых биореакторах связано с большими энергетическими затратами на освещение.

Одним из возможных решений снижения затрат на электроэнергию и получения спектра излучения с необходимыми характеристиками для культуры является применение светодиодной облучательной установки.

Выбрав наиболее оптимальные параметры для роста и развития микроводорослей, можно создать благоприятные условия для быстрого их роста и снизить время, затрачиваемое на их выращивание.

Цель экспериментальных исследований – выявить влияние фотометрических характеристик источника излучения на эффективность выращивания.

Облучение производилось разными типами источников света: лампой накаливания (ЛН), светодиодной (СД) и люминесцентной (КЛЛ) лампами.

В ходе проведения исследований были получены данные увеличения оптической плотности D суспензии хлореллы.

В первом случае использовались лампы одинаковой цветовой температуры 4200 К. Результаты прироста получились практически идентичными. Таким образом, было установлено, что при данной цветовой температуре степень влияния характера спектра излучения источника света на рост культуры незначительна.

Таблица 1. Результаты измерений при облучении разными лампами.

Наименование	D_0	D	$D - D_0$
ЛН	0,009	0,203	0,194
КЛЛ, $T=4200K$	0,010	0,122	0,112
СД, $T=6500K$	0,010	0,084	0,074
СД, $T=4200K$	0,003	0,115	0,112

Во втором случае для облучения биомассы использовались светодиодные лампы с цветовой температурой 4200 и 6500 К. Характер спектров излучения ламп схож и условия, при которых происходило культивирование суспензии хлореллы, идентичны.

Результаты эксперимента значительно отличаются друг от друга, что позволяет предположить, что на процесс роста микроводоросли влияет цвет свечения ламп (см. таб. 1).

Как и все растения, хлорелла поглощает не все длины волн света.

Для получения кривой светопоглощения хлореллы был измерен спектр оптической плотности. Оптическую плотность измеряли в диапазоне длин волн от 300 до 800 нм, при толщине слоя 1 см.

Пользуясь полученными значениями D , рассчитали коэффициенты поглощения хлореллы.

Спектр поглощения имеет непрерывный характер, но обнаруживается два максимума на той длине волны света, где имеется максимальное поглощение квантов света, первый - в красной области (от 660 до 680 нм) и второй максимум расположен в синем спектральном диапазоне от 420 до 450 нм. Таким образом, именно в этих областях эффективность фотосинтеза наибольшая. Значительный провал наблюдается в интервале длин волн от 500 до 580 нм. Таким образом, свет в зеленой области имеет наименьшее поглощение (рис. 1).

Следующие эксперименты были нацелены на выявление конкретных длин волн, при которых будет наблюдаться максимальный прирост биомассы. В ходе проведения эксперимента, культуру облучали светодиодными источниками света с красным (от 620 до 630 нм), синим (от 450 до 465 нм) и зеленым (от 520 до 535 нм) светом.

Результат получили следующий: наибольшее значение D наблюдается под действием облучения суспензии хлореллы красным и синим светом, т.е. при длине волны от 450 до 465 нм и от 620-630 нм. При облучении зеленым светом прироста биомассы не наблюдалось (см. таб. 2).

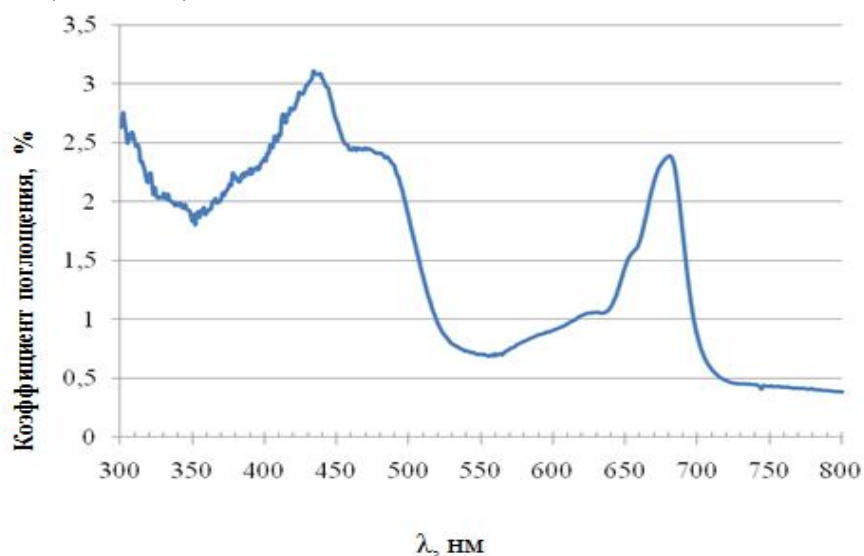


Рис. 1. Спектр поглощения суспензии хлореллы в диапазоне длин волн от 300 до 800 нм.

На основании полученных результатов был проведен эксперимент, в котором, культуру облучали светом, полученным путем комбинирования красных и синих

светодиодов. Диапазон излучения красного светодиодного облучателя от 620 до 630 нм, синего - 450 - 465.

Как видно из спектра поглощения хлореллы коэффициент поглощения культуры при этих длинах волн составляет 35 % и 15 % соответственно. Таким образом, было взято отношение энергии по спектру красного и синего света, в пропорции 1:2,3.

Интенсивность фотосинтеза при освещении комбинированным светом КС (красный и синий) оказалась выше интенсивностей фотосинтеза, наблюдаемой при облучении каждой длиной волны в отдельности (см. таб.3).

Таблица 2. Результаты экспериментов по влиянию светодиодных излучателей.

Наименование	D ₀	D	D- D ₀	T [°C]	E [кЛк]
СД, синий (450 - 465 нм)	0,0 25	0,6 56	0,6 21	34, 8	5,3
СД, красный (620 - 630 нм)	0,0 26	0,4 82	0.4 56	33, 4	5,9
СД, зеленый (520 - 535 нм)	0,0 26	0,0 54	0.0 28	34	6,5

Таблица 3. Результаты экспериментов по влиянию комбинированного спектра.

Наименование	D ₀	D	D- D ₀	T [°C]	E [кЛк]
СД, КС	0,0 20	0,7 10	0,6 90	34	5,1

Более того, результат прироста биомассы при облучении водоросли комбинацией красных и синих светодиодов на порядки выше, чем при облучении традиционно используемыми источниками света.

Список литературы:

1. Хлорелла - жизнь ради жизни. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.proflink.ru/007-produkt/chlorella.html>.
2. Хлорелла. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://armoniainterna.ru/?portfolio=project-3_4.
3. Производство биомассы микроводорослей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://abalgae.com/ru/products/xlorella/production>.
4. Щеголькова Н.М., Шашкина П.С. Фотобиореактор для доочистки сточной воды от биогенных элементов и обеззараживания [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mosvodokanal.ru/index.php?newsid=5786>.

ЭЛЕКТРОХРОМНОЕ УСТРОЙСТВО С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

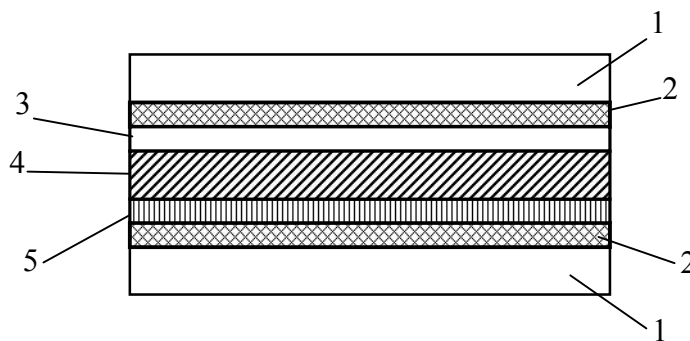
Сагатбек Д., студент гр. 4НМ21

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30

E-mail: dam_kz@mail.ru

Перспективным видом покрытий, обладающим высокими энергосберегающими характеристиками, являются электрохромные покрытия с электрически изменяемой прозрачностью. В отличие от низкоэмиссионных покрытий, снижающих потери тепла через оконное остекление в течение отопительного периода, электрохромные покрытия позволяют снизить расходы энергии на кондиционирование помещений в жаркий период. Электрохромные тонкие пленки, нанесенные на стекло с прозрачным проводящим покрытием могут служить основой создания электрохромных окон, которые могут автоматически изменять свою светопропускаемость при изменении условий внешней среды, т.е. обладать регулируемым затемнением. Другие названия таких окон это «интеллектуальное окно» (intelligent window) или «умное окно» (smart window) [1].

Структура электрохромного устройства показана на рисунке 1.

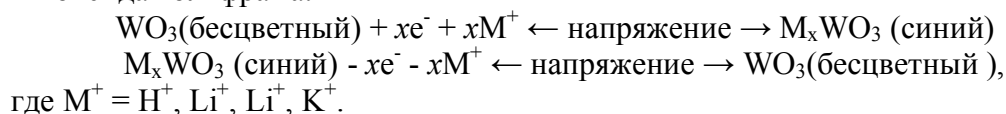


1-стекло, 2- $\text{SnO}_2\text{:F}$, 3-феррицианид железа, 4-полимерный гель-электролит, 5- WO_3

Рис. 1-Структура электрохромного устройства.

Электрохромное устройство состоит из двух проводящих стеклянных подложек 1,2, катодокрашиваемого электрохромного рабочего электрода 5, анодокрашиваемого электрохромного противоиэлектрода 3 и электролита 4. С целью упрощения технологии изготовления устройства, в качестве прозрачных электродов использовалось стекло толщиной 4 мм с нанесенным на его поверхность пиролитическим методом оксида олова, легированного фтором (К-стекло). Пленки оксида вольфрама наносились на К-стекло методом магнетронного реактивного распыления. Толщина пленок оксида вольфрама составляла 400-600 нм. Напыление пленок оксида вольфрама производилось при мощности магнетронного разряда $P=2,7$ кВт, напряжение разряда $U=400$ В. Давление разряда составляло $1 \cdot 10^{-2}$ торр. Расход аргона – $75 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход кислорода $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Пленки оксида вольфрама обладали высокой прозрачностью в видимом диапазоне. На длине волны 555 нм (максимальная чувствительность человеческого глаза) их прозрачность пленки достигала 96 %.

Ниже приведены электрохимические реакции окрашивания и обесцвечивания пленки оксида вольфрама:

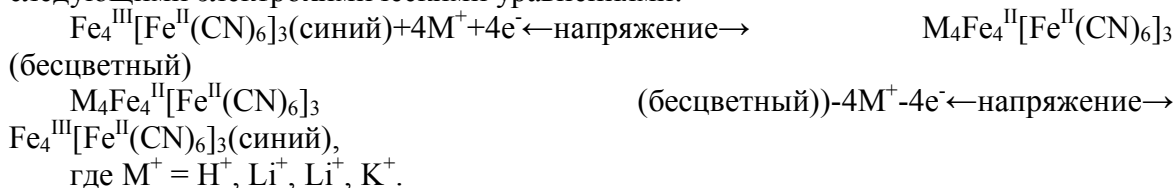


Пленки феррицианид железа (берлинской лазури) осаждались на подложки из К-стекла электролитическим способом при плотности тока $5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Второй электрод был изготовлен из нержавеющей стали. Напряжение, подаваемое к электродам, составляло $\sim 0,5$ В. Расстояние между электродами составляло 5 см. Процесс осаждения берлинской лазури проводился при комнатной температуре при вертикальном расположении электродов. Осажденная пленка феррицианида железа имеет сине-голубой цвет.

Состав электролита:

1. Красная кровяная соль (феррицианид калия) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) - 3,4 г/л
2. Железо (III) азотнокислое 9-водное 98% ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) - 5,2 г/л
3. Нитрат лития 3-водный ($\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) - 15 г/л
4. Соляная кислота HCl - 10 мл/л

Процесс окрашивания и обесцвечивания пленок берлинской лазури описывается следующими электрохимическими уравнениями:



Необходимая для создания электрохромного устройства толщина пленки берлинской лазури составляет 300-400 нм. На рисунке 2 представлены спектры пропускания пленки толщиной 350 нм в окрашенном и обесцвеченном состояниях. Спектры получены с помощью спектрофотометра AvaSpec-2048.

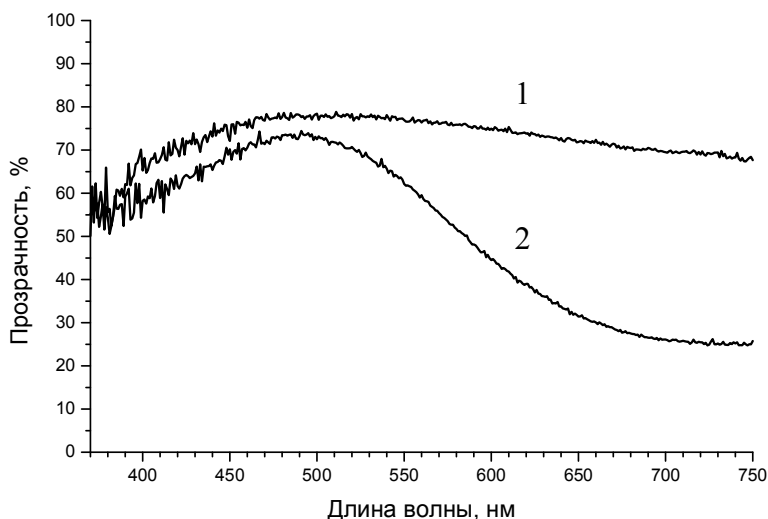
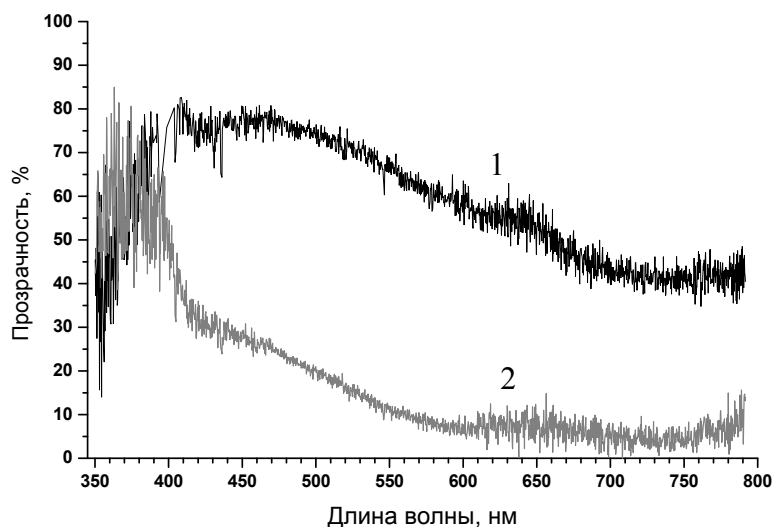


Рис. 2-Спектры пропускания пленки берлинской лазури в обесцвеченном (1) и окрашенном (2) состояниях.

Важным элементом электрохромного устройства является литиевый полимерный электролит. В качестве литиевой соли использовался перхлорат лития, растворенный в смеси пропиленкарбоната и этиленкарбоната. Полиметилметакрилатный полимер использовался в качестве загустителя. Загущение раствора порошкообразным полимером проводилось при непрерывном перемешивании до образования вязкой массы. Для предотвращения образования в процессе перемешивания воздушных пузырьков, проводилась откачка рабочего объема форвакуумным насосом. После загущения раствора проводилась его термообработка при температуре 80°C в течение 4 часов до образования бесцветного прозрачного литиевого электролита в виде геля.

Прозрачность электрохромного устройства размером 10x10 см² в видимом диапазоне в окрашенном и неокрашенном состояниях приведена на рис.3.



1-окрашенное состояние, 2-обесцвеченное состояние

Рис.3- Прозрачность электрохромного устройства в видимом диапазоне

При подаче напряжения 1,5 В на устройство (плюс на противоэлектроде из берлинской лазури, минус на рабочем электроде из оксида вольфрама), оно приобретает за 2 – 3 минуты тёмно-синюю окраску. При подаче напряжения 1,5 В обратной полярности окраска светлеет и доходит до бледно-голубой за время 3 – 4 минуты. При подаче напряжения 3 В обратной полярности (минус на противоэлектроде из берлинской лазури, плюс на рабочем электроде из оксида вольфрама) устройство полностью обесцвечивается за 4 – 6 минут.

Список литературы:

1. Residential windows: a guide to new technologies and energy performance / Carmody J., Selkowitz S., Heschong L. // New York, 2000.

ВОЗДЕЛЫВАНИЕ СВЕТОЛЮБИВЫХ КУЛЬТУР В УСЛОВИЯХ ИСКУССТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ СВЕТА

И.Н. Козырева, секретарь научно-технического совета ИФВТ, В.О. Садченко, студент гр. 4В10

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30

E-mail: sadchenko.v.o@gmail.ru

Свет – основной из пяти жизненно необходимых факторов, обеспечивающих рост и развитие растений. Он служит источником энергии для фотосинтеза, в результате которого зеленые растения вырабатывают углеводы, необходимые им для роста. Свет влияет на направление роста, форму, цвет листьев, развитие цветка. С уменьшением интенсивности света замедляются жизненные процессы [1].

В светокультуре растений важно учитывать не только общее количество света, но и его спектральный состав.

Данная работа преследует цель понять с помощью эксперимента, какой спектральный состав освещения является наилучшим для тепличных растений.

Объектом для исследования был выбран салат «Московский парниковый» - ранний сорт листового салата, рекомендованный для выращивания в закрытом грунте. Листовой салат – это распространенная для тепличных хозяйств светолюбивая культура, имеющая короткий срок созревания (35–40 дней от всходов). Появление всходов происходит на 3–5 день [2].

Экспериментальные образцы салата выращивались в шести макетах облучательных установок – фитотронах. Каждый макет фитотрона (рис. 1) имеет габаритные размеры 0,55×0,5×0,67 м. Конструкция включает: картонный корпус (1), окрашенный изнутри глубокоматовой водно-дисперсионной краской, источник света (2), соединенный с карболитовым патроном (5), зафиксированным на крышке из фанеры толщиной 3 мм (4) с помощью двух резьбовых прижимных колец (4) с помощью двух резьбовых прижимных колец (4).

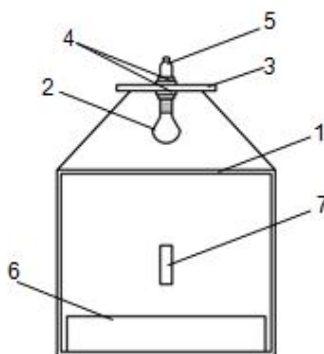


Рис. 1. Конструкция макета фитотрона: 1 - корпус, 2 - источник света, 3 - крышка, 4 - резьбовое прижимное кольцо, 5 - карболитовый патрон, 6 - контейнеры с почвогрунтом, 7 – термометр

Семена салата высевались в контейнеры (6) с универсальным питательным почвогрунтом, имеющим следующий состав:

- Азот (NH_4+NO_3) – 20–250 мг/л;
- Фосфор (P_2O_5) – 270 мг/л;

- Калий (K₂O) – 300 мг/л;
- Кальций (CaO) – 1000–6000 мг/л;
- Магний (MgO) – 500–3000 мг/л;
- Железо (Fe₂O₃) – 50–250 мг/л;
- рН солевой суспензии – 6,0–6,5 мг/л.

Универсальный грунт подходит для выращивания любой рассады, в том числе, листового салата [2].

Фотопериод составлял 12 часов, облучение растений в каждом из фитотронов производилось различными источниками света.

Характеристики источников излучения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики источников излучения.

№	ИИ	Ток, А	λ_d , нм	Мощность, Вт
1	СДМ (красный)	0,35	620-630	8,8
2	СДМ (зеленый)	0,35	520-535	14,3
3	СДМ (синий)	0,35	450-465	13,4
4	Лампа светодиодная СТ 220-10,5 RUSLED	-	-	10,5
5	Navigator SF10	-	-	11
6	Лампа накаливания Navigator	-	-	60

В ходе эксперимента выращиваемый салат оценивался по трем признакам: среднее число листьев, высота растений и ширина листа. Графики зависимости оцениваемых параметров от возраста растений приведены ниже: рис. 2 – число листьев, рис. 3 – высота побега, рис. 4 – ширина листа.

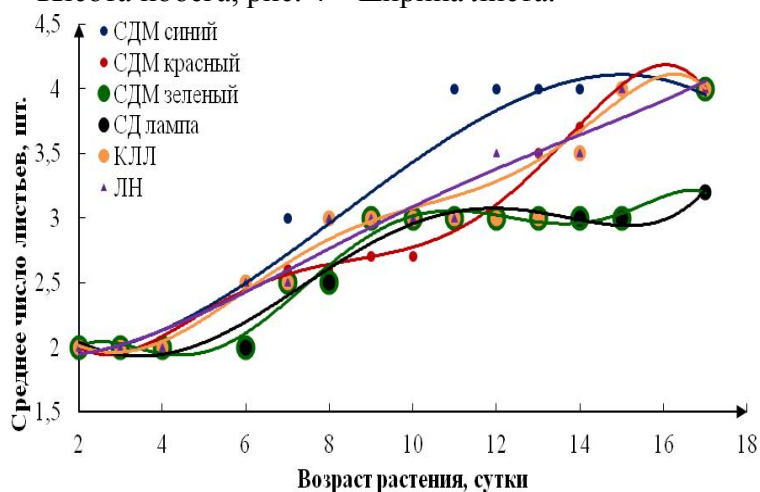


Рис. 2. Зависимость среднего числа листьев от возраста растений при освещении различными источниками излучения.

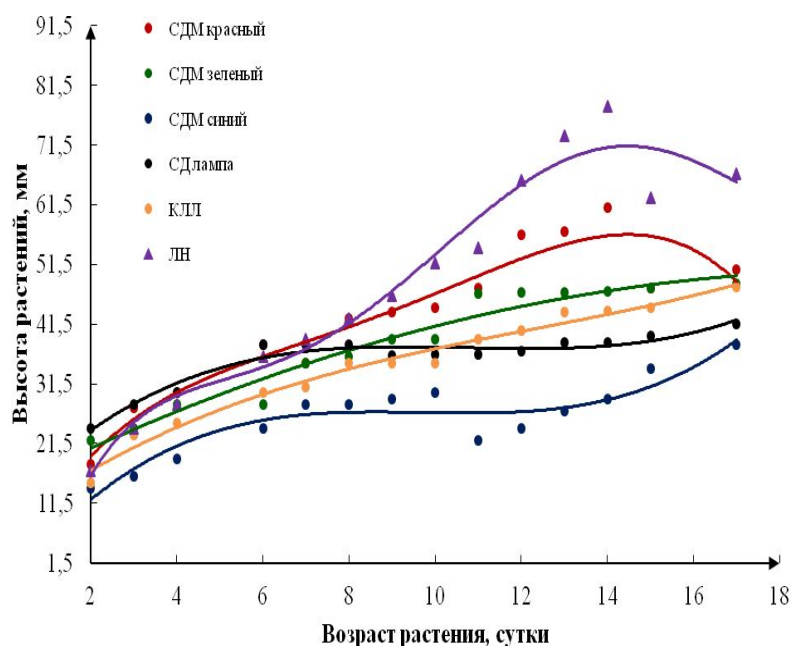


Рис. 3. Зависимость высоты от возраста растений при освещении различными источниками излучения.

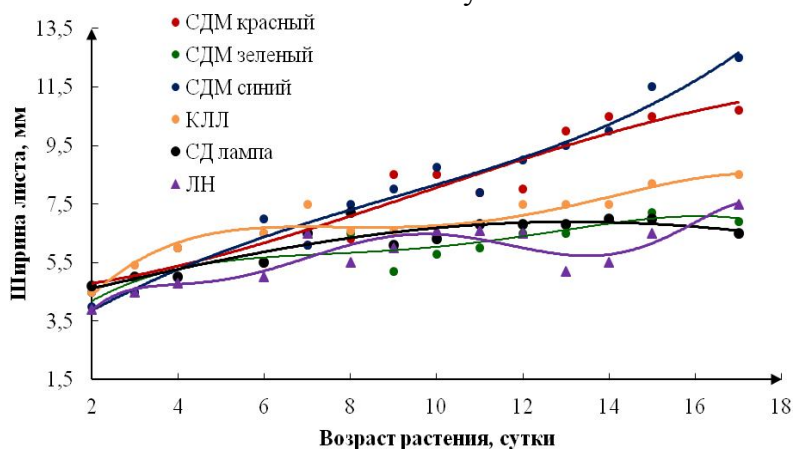


Рис. 4. Зависимость ширины листа от возраста растений при освещении различными источниками излучения.

Результаты на момент возраста растений, равного 17 суткам, приведены в фотографиях и сопоставлены с лампами, которыми были освещены растения на рис. 5. Для сравнения так же приведен изначальный размер растений, помещенных в фитотроны.



Рис 5. Результат (возраст растений 17 дней)



Рис 6. Исходный размер (возраст 2 суток)

Выводы из эксперимента:

- Спектральный состав сильно влияет на рост и развитие растений, необходимо регулирование спектрального состава.
- Каждая из трех основных областей фотосинтетически активной радиации (синяя, зеленая, красная) по отдельности мало эффективна [3]. Для разработки энергоэффективного источника света с заданным спектральным составом в области фотосинтетически активной радиации важно учитывать соотношение энергии полос по спектру.
- Образцы салата со сбалансированным соотношением длины побега и ширины листа были получены в макетах фитотронов со светодиодными источниками света. Полученные результаты свидетельствуют о том, что линейчатый спектр излучения исследуемых светодиодных ламп с двумя широкими линиями с максимумами на 610 нм и 570 нм наиболее близок к относительной спектральной фотосинтетической эффективности излучения.

Так же следует отметить, что для достижения лучшего эффекта от освещения светодиодами следует улучшить их характеристики – усилить излучение в красной и сине-зеленой областях спектра.

Список литературы:

1. Dachnikam.ru. <http://dachnikam.ru/rastdom/uhod/5f.php> (дата обращения 10.03.14).
2. Яковлев А.Н., Козырева И.Н. Влияние спектральных характеристик источников излучения на растения // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013 – Т. 56 №. 7/2. – С. 112-116.
3. Протасова Н.Н., Уеллс Дж.М., Добровольский М.В., Цоглин Л.Н. Спектральные характеристики источников света и особенности роста растений в условиях искусственного освещения // Физиология растений. – 1990. Том 37, вып. 2. – С. 386–396.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УФ СВЕТОДИОДОВ В ТРАССОВЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРАХ

С.С. Смирнов, аспирант, РФФ

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,

тел. +7 952-895-17-30

E-mail: SSSmirnov@sibmail.com

В настоящее время для измерения малых концентраций загрязняющих газов в атмосфере широко применяется метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС). Первые измерения с использованием принципов ДОАС были проведены в конце 1970-х годов.

На рис. 1. приведена принципиальная схема, иллюстрирующая реализацию метода ДОАС.

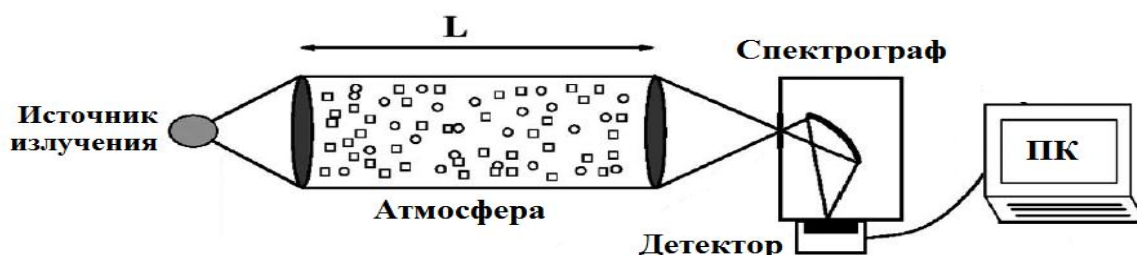


Рис.1 – Интерпретация метода ДОАС.

Математически интенсивность принятого излучения на заданной длине волны описывается уравнением (1).

$$(1) \quad I(\lambda) = A(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot \exp\left\{-L\left(\sum_{j=1}^J \sigma_j(\lambda)C_j + \sigma_{Mie}(\lambda)C_{Mie} + \sigma_{Ray}(\lambda)C_{Ray}\right)\right\}$$

где $A(\lambda)$ - спектральная чувствительность, $I_0(\lambda)$ - исходная интенсивность, $\sigma_j(\lambda)$ - сечение селективного поглощения газами $\sigma_{Mie}(\lambda)$, $\sigma_{Ray}(\lambda)$ - сечения рассеяния Ми и Рэлея, соответственно, C_j - концентрация j-го газа, C_{Mie} , C_{Ray} - концентрации аэрозольных и молекулярных рассеивателей [1].

На основе данного метода сконструированы измерительные приборы (системы) Sapoa (Франция), ДОАС-М1 (Россия), Orpisis (Швейцария), позволяющие в режиме реального времени измерять концентрации загрязняющих газов в открытой атмосфере на уровне миллионных (ppm) и миллиардных (ppb) долей.

В качестве УФ источника излучения таких систем традиционно используются дуговые ксеноновые лампы высокого давления. Они обладают несомненными достоинствами:

- широкий диапазон спектра (200 – 400 нм);
- плавное изменение интенсивности по спектру излучения (дифференциальная составляющая на уровне нескольких процентов);
- большая мощность светового потока (3000 люмен);

Однако, такого рода источники излучения имеют ряд существенных недостатков:

- ограниченность возможностью работы в открытой атмосфере (не более 1500 часов);
- ”плохая” стабильность дугового разряда (мерцание);
- трудоемкость эксплуатации;
- хрупкость;
- нет стабильности поджига;
- высокое энергопотребление (приводит к сложности создания портативных газоанализаторов);

Поэтому логичным является поиск и использование других источников излучения этого спектрального диапазона.

Применение светодиодов в качестве источника ультрафиолетового излучения трассовых газоанализаторов, позволит добиться ряда преимуществ по сравнению с традиционными лампами:

- повышение точности измерений;
- уменьшение трудоемкости эксплуатации;
- снижение себестоимости газоанализаторов;
- большое время работы в открытой атмосфере (от 40 000 до 60 000 часов);
- повышение конструктивной надежности (прочности);
- снижение энергопотребления;

При этом, разумеется, в настоящее время светодиоды не лишены недостатков, таких как:

- небольшая мощность светового потока;
- относительно малая ширина спектра (15 – 20 нм);

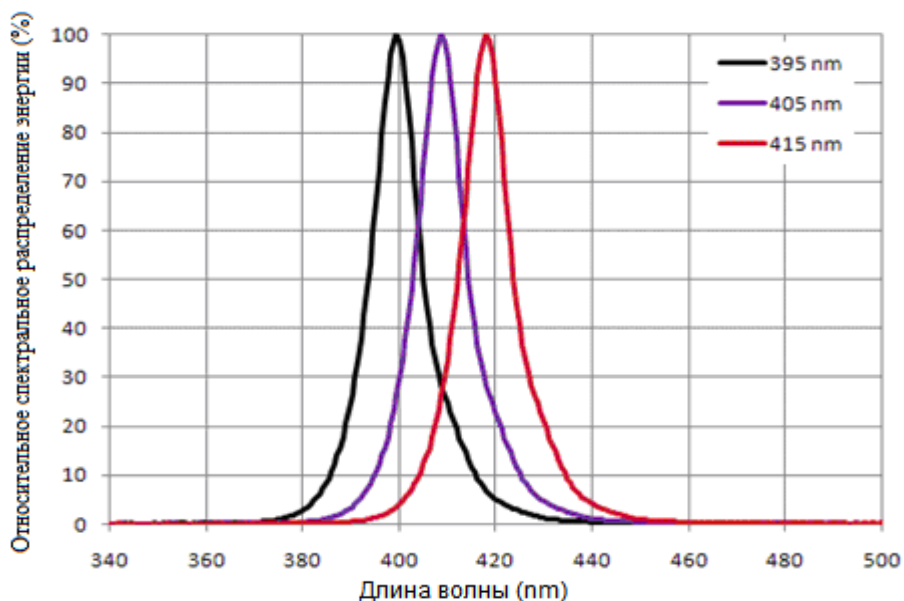


Рис.2 – Относительное спектральное распределение энергии по спектру.

Для увеличения мощности, при сохранении дальности зондирования придется использовать матрицу светодиодов.

В отличие от ксеноновой лампы, матрица светодиодов не является квазиточечным источником, а это значит, что не обходимо использование дополнительной системы коллимации. Система коллимации реализована в патенте

на полезную модель, светодиодный источник узконаправленного светового пучка [2].

Модернизация и совершенствование трассовых газоанализаторов, на основе метода ДООС, открывает ряд перспективных направлений:

- Возможность измерения концентраций ранее не измерявшихся газов и исследования процессов их трансформации (ранее не измеряемые газы (полициклические ароматические углеводороды, акролеин, кетоны и др., димеры O₂-O₂, O₂-N₂)).
- Томографические возможности (2D и 3D карты, пересекающиеся пучки, несколько приборов).
- Измерения с пространственным разрешением (DOAS LIDAR) [3].

Список литературы:

1. Ulrich Platt, Jochen Stutz. Differential optical absorption spectroscopy. Springer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 593 с.
2. Лукаш В.С., Симонова Г. В., Самохвалов И. В., Сорокин В. Т., Фомин Г. Г.. Патент на полезную модель №123110. Светодиодный источник узконаправленного светового пучка. Дата публикации 20 Декабря 2012г.
3. П.П. Гейко, В.Е. Привалов, О.А. Романовский, О.В. Харченко // Письма в ЖТФ, 2009, том 35, вып. 15, с.97-104.

ТЕА СО₂ ЛАЗЕР С МАЛОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ГЕНЕРАЦИИ

*Ю.Н. Панченко, к.т.н., доц., О.П. Усик, студент гр. 4НМ21
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.89138661968
E-mail:Usloading@mail.ru*

Введение

В настоящее время СО₂ лазеры с малой длительностью импульса излучения находят широкое применение в различных научных и практических приложениях: зондирование атмосферы, накачка активных сред генерирующих в дальнем ИК-диапазоне, нелинейное преобразование излучения в терагерцовый волновой диапазон, лазерное разделение изотопов, нелинейная спектроскопия.

Известно, что ТЕА СО₂ лазеры имеют высокую эффективность и генерирует излучение с длительностью импульса десятки микросекунд. На данный момент, разработаны и используются ряд физических методов позволяющих формировать импульсы наносекундной длительности. Среди которых, можно выделить активную и пассивную синхронизацию мод в резонаторе, электрооптические или плазменные затворы [1], повышение давление рабочего газа и уменьшение обратной связи в резонаторе[2], подбор оптимального состава газовой среды в лазере [3], использование накачки с высокой удельной мощностью и малой длительностью [4].

В данной работе нами приводятся результаты исследований формирования короткого лазерного импульса в ТЕА CO_2 лазере при изменении состава газовой смеси.

Экспериментальная установка и методики измерений

Исследования формирования коротких импульсов излучения проводились на электроразрядном CO_2 -лазере серии ИЛ-1-10, разработанном в ИСЭ СО РАН г. Томска. Данный лазер обеспечивал энергию излучения в импульсе до 1 Дж и работал с частотой повторения импульсов до 10 Гц. Принципиальная электрическая схема накачки CO_2 -лазера приведена на рис.2. Выбор двухконтурной схемы накачки определялся простотой и надежностью ее работы. Автоматическая предыонизация разрядного промежутка осуществлялась УФ – излучением, которое возникало при срабатывании искровых промежутков установленных в электрической цепи при зарядке конденсаторов $C_2 = 2.16$ нФ. Конденсатор $C_3 = 46$ нФ (состоял из конденсаторов TDK UHV-6A, 2700 pF & 30 kV) заряжался от источника постоянного напряжения до $U_0 = 24$ кВ. В качестве коммутатора использовался тиратрон ТПИЗ-10к/25. Конденсатор во втором контуре $C_1 = 4,6$ нФ обеспечивал эффективное формирование разрядной плазмы, за счет малой индуктивности разрядного контура $L_2 = 4$ нГн. Электроды имели длину 55 см с

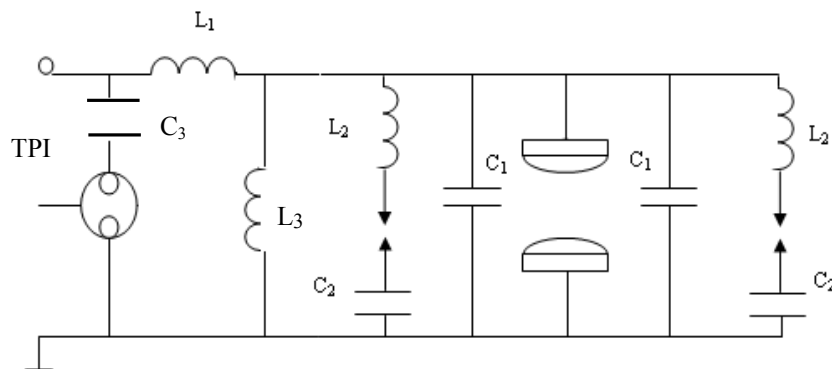


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема накачки лазера. $C_1 = 2.3$ нФ; $C_2 = 1.08$ нФ; $C_3 = 46$ нФ; $L_1 = 150$ нГн; $L_2 = 4$ нГн; $L_3 = 100$ мкГн.

расстоянием между ними 1,4 см. Использовалась газовая смесь $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{H}_2$, где концентрации N_2 и H_2 изменялись в ходе экспериментов, при полном давлении 0,6 атм. Лазерный пучок на выходе имел размеры 10×14 мм².

Резонатор лазера, длиной 80 см состоял из двух плоскопараллельных

зеркал – глухого медного зеркала с $R = 95\%$ и полупрозрачного – ZnSe с $R = 32\%$, установленных непосредственно на лазерной кювете. Для управления поперечной модовой структурой лазерного пучка, внутрь резонатора вводились две диафрагмы диаметром от 6 до 10 мм.

В качестве высоковольтного источника питания использовался последовательный резонансный инвертор с транзисторами в качестве ключей. Упрощенная схема силовой части инвертора приведена на рис. 2. Резонансный контур включает в себя емкость C , индуктивность L и повышающий трансформатор T , через который энергия передается в нагрузку. Вторичная обмотка трансформатора нагружена на высоковольтный выпрямитель (на схеме не показан).

Выбранная электрическая схема позволяла эффективно использовать открытие и закрытие транзисторов при прохождении и прекращении тока контура. Устранение динамических потерь в транзисторах, а также обеспечение компактной изоляции вторичной обмотки высоковольтного трансформатора позволило минимизировать вес и габариты источника, при сохранении выдаваемых параметров зарядного напряжения. После окончания заряда лазерной емкости C_3 источник поддерживает заданное напряжение с точностью менее 0.5 %. Данное время заряда соответствует средней выходной мощности источника 500 Вт.

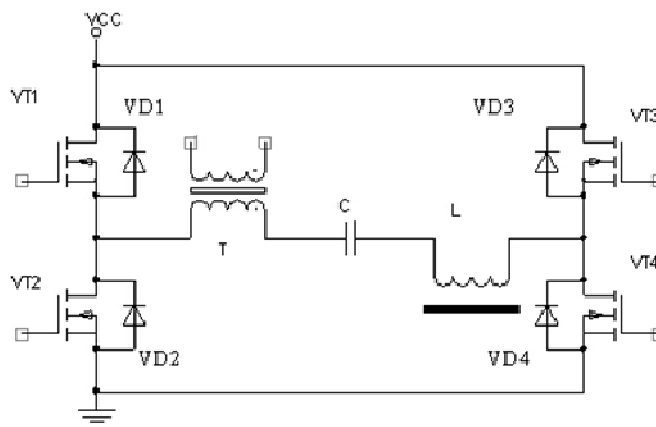


Рис.2. Мостовой резонансный преобразователь напряжения с последовательным резонансным контуром.

Измерение временной формы лазерного пучка проводилось высокочастотным полупроводниковым Ge- детектором с помощью осциллографа TDS-3032. Энергия импульсов определялась измерителем мощности и энергии лазерного излучения Gentec-E. Расходимость излучения, измерялась с помощью длиннофокусной линзы, в фокусе которой устанавливались калиброванные диафрагмы.

Экспериментальные результаты

В ходе предварительных экспериментов было выявлено, что при использовании в рабочей смеси: гелия, гелия с малыми добавками водорода или двух компонентной смеси без присутствия азота, приводит к существенному снижению эффективности работы лазера в режиме получения генерации с малой длительностью. Данный эффект объясняется тем, что скорость дезактивации нижнего лазерного уровня CO_2 молекулы существенно выше при наличии в смеси водорода, чем гелия [5]. Поэтому дальнейшие исследования по формированию короткого импульса проводились для трехкомпонентной смеси включающей в себя H_2 .

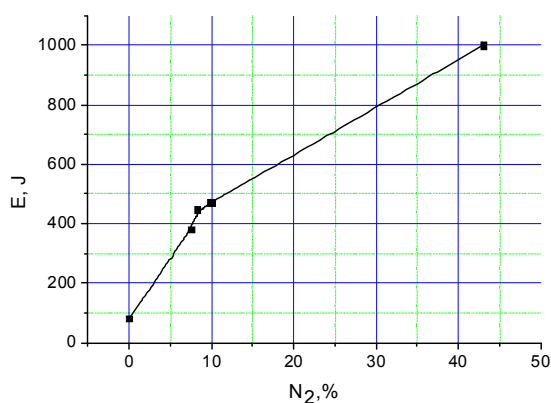


Рис.3. Зависимость энергии излучения от процентного содержания N_2 в газовой смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{H}_2$, для $\text{CO}_2:\text{H}_2$ - 6:1, при $P = 0.6$ атм.

На рис.3. показана зависимость выходной энергии излучения от процентного содержания N_2 в газовой смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{H}_2$, при постоянном соотношении $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ – 6 : 1 и общем давлении $P = 0.6$ атм.

Диапазон содержания N_2 в смеси изменялся от 0 до 43%. С увеличением относительного содержания азота в смеси от 0 до 8%, пиковая мощность импульсов излучения лазера возрастала. За счет роста энергии в импульсе при сохранении его длительности. При дальнейшем повышении концентрации N_2 наблюдалось появление малоинтенсивной составляющей на заднем фронте импульса. Регистрировался рост энергии излучения, но без существенного повышения пиковой мощности импульса. В данном случае концентрация водорода в смеси составляла 8 – 16% от общего давления.

• На рис.4. представлены осциллограммы напряжения на емкости C_1 и форма лазерного импульса, для различных условий формирования лазерного пучка.

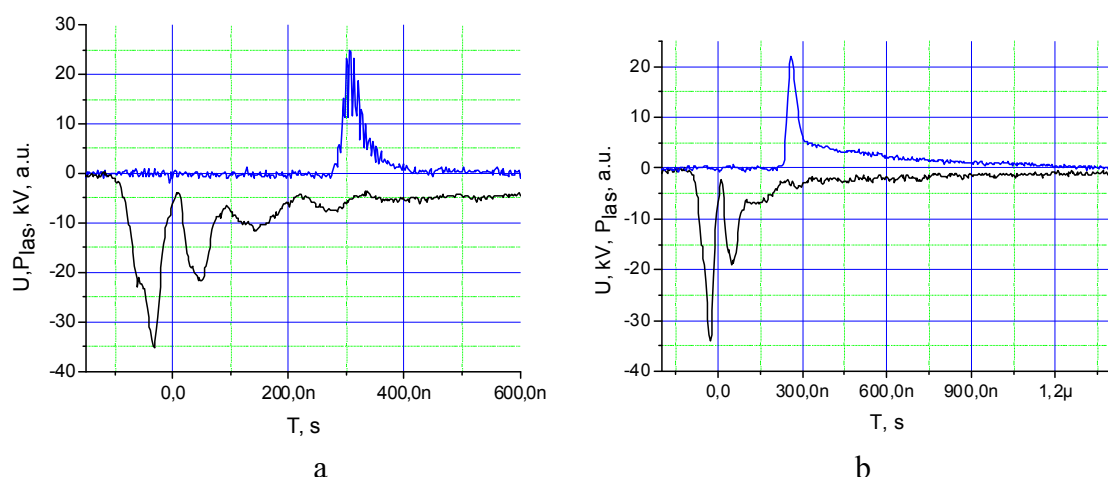


Рис. 4. Временные формы импульса напряжения на емкости C_1 и лазерного импульса, при $P = 0.66$ bar, $U_0 = 24$ kV, для смеси:

a – $CO_2: N_2:H_2 - 515:40:105$ mbar, $E = 0.37$ J; b - $CO_2: N_2:H_2 - 280:280:100$ mbar, $E =$

В условиях работы лазера в смеси $CO_2: N_2:H_2 - 515:40:105$ mbar, при $P = 0.66$ bar и $U_0 = 24$ kV, энергия в выходном пучке составила 0.37 Дж, с КПД лазера 2.8%. Длительность импульса на полувысоте интенсивности составила 30 нс (FWHM). Наблюдаются биения интенсивности в профиле импульса, обусловленные

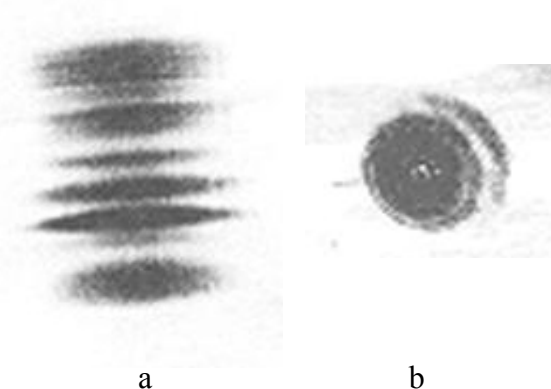


Рис. 5. Автограф выходного излучения из резонатора с длительностью 30 нс; а) без диафрагм, б) с диафрагмами 8 мм

частичной самосинхронизацией мод в резонаторе. Временной интервал между пиками в цуге, составлял ~ 6 нс. Повышение концентрации азота в смеси до соотношения $CO_2: N_2:H_2 - 280:280:100$ mbar позволило увеличить энергию в импульсе более чем в 2.5 раза. Однако при этом, основная доля энергии пучка содержалась в длинном азотном «хвосте». В этом случае, КПД лазера достигал 8%.

Для формирования пространственной структурой лазерного пучка внутри резонатора устанавливались диафрагмы диаметром от 6 до 10 мм. На рис. 5. представлены автографы выходного излучения для плоскопараллельного

резонатора в свободном режиме и с ограничивающими диафрагмами диаметром 8 мм. Без пространственной фильтрации выходное излучение из резонатора имеет многомодовую структуру. В случае установки диафрагм 8 мм, число Френеля составляет 1.3, в резонаторе Фабри-Перо формируется излучение с нулевой пространственной модой и расходимостью близкой к дифракционной. Выходной пучок имеет гауссовый профиль распределения интенсивности с энергией в импульсе 0.2 Дж. С повышением числа Френеля, в выходном пучке, наблюдается рост доли излучения с более высокими порядками пространственных мод.

Заключение

В настоящей работе рассмотрена возможность формирования коротких импульсов излучения электроразрядного ТЕА СО₂-лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме с частотой до 10 Гц. Исследовано влияние добавок азота в смесь молекулярных газов СО₂:Н₂ = 500:50, при общем давлении Р = 0,6 атм и показано, что добавление азота в газовую смесь до 8 % способствует повышению пиковой мощности излучения без азотного «хвоста». Получена, максимальная энергия излучения 0,38Дж для импульса длительностью 30 нс на полувысоте интенсивности. Показано, что дальнейшее повышение концентрации азота от 10 до 45% приводит к росту энергии в низкоинтенсивном хвосте на заднем фронте импульса излучения. При этом максимальная энергия выходного пучка может достигать величины 1 Дж, при КПД лазера 8 %.

Список литературы:

1. Заярный Д. А., Ишханов Б. С., Каманин А. Н., Пахомов Н. И., Шведунов В. И. СО₂ лазер для исследования дифракционной ускоряющей структуры. Препринт НИИЯФ МГУ – 2006 – 16/815.
2. Бычков Ю.И., Орловский В.М., Осипов В.В. Особенности работы электроионизационного СО₂-лазера в диапазоне давлений 1-10 атм. // Квантовая электроника.-1977.- Т.4. №11.- с. 2435-2441.
3. Иващенко М. В., Карапузиков А. И., Шерстов И. В. Формирование коротких импульсов излучения ТЕА СО₂ лазера при использовании газовой смеси СО₂-N₂-Н₂. Квантовая электроника, 31, №11 (2001).
4. Yanzhao Lu, Xinbing Wang, Xueling Zhang, Ju Dong. Pulse behavior of a short pulse discharged TEA CO₂ laser. Proc. Of SPIE vol. 7276, 72760T-1
5. Moore C.B., Wood R.E., Hu B., Yardley J.T. J. Chem. Phys., V. 46.- 4222, 1967.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА

*Е.Ф.Полисадова, к.ф.-м.н., доц., Ян Юй, студент гр.154В00
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-420-567
E-mail: jeffrey5815@163.com*

Введение

Кристаллы вольфрамата цинка – сцинтилляционные материалы для детектирующих и спектрометрических систем, используемых в ядерной физике и атомной энергетике для радиационного мониторинга и цифровой радиографии, а

также для регистрации редких событий [1]. $ZnWO_4$ рассматривается в числе наиболее перспективных, поскольку обладает сцинтилляционными параметрами, близкими к характеристикам вольфрамата кадмия, но при этом имеет низкий уровень собственной радиоактивности и токсичности [2].

Современные требования к сцинтилляторам стимулируют поиск новых материалов для создания детекторов нового поколения. Использование нанокристаллических материалов позволяет получить качественно новые устройства, в том числе и сцинтилляционные, обладающие необходимыми функциональными характеристиками (чувствительность, пространственное, спектрометрическое и временное разрешение, радиационная прочность) [3]. На свойства наноматериалов оказывают существенное влияние размеры и форма частиц [4]. Целью нашей работы является исследование спектрально-кинетических закономерностей люминесценции сцинтилляционных материалов, синтезированных на основе кристаллитов $ZnWO_4$ различной морфологии и размерности.

Исследуемые образцы

В работе исследовались образцы композитных материалов в виде полимерной пленки СКТН-мед с введенными нано- и микрокристаллами вольфрамата цинка. Образцы были синтезированы в Институте сцинтилляционных материалов (ИСМА) (г. Харьков, Украина). Нанокристаллы (образцы ZWO-2, ZWO-3, ZWO-6, таблица 1) были получены гидротермально-микроволновым методом синтеза при разных рН

Таблица 1 – Морфология образцов сцинтилляционных материалов

Образец	свойства
ZWO-1	макрокристалл $ZnWO_4$
ZWO-2	рН 6, зерна размером 25 нм
ZWO-3	рН 8, стержни длиной 50-100 нм, диаметр 5-7 нм
ZWO-6	рН 10, стержни длиной 150-200 нм, диаметр 10 нм
ZWO-7	раздробленные кристаллы размером ≤ 250 мкм
ZWO-8	раздробленные кристаллы размером ≤ 250 нм

раствора. Для приготовления растворов использовались $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ «хч», $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ «осч», NH_4OH «ч.д.а.» и $HNO_3(99,99\%)$ производства фирмы Merck. Все растворы готовились на дистиллированной воде без дополнительной очистки исходных веществ. Величина рН определяет морфологию синтезируемых частиц. При рН=6 формируются зерна кристаллов с размерами 25 нм. Увеличение рН способствует формированию кристаллов в виде стержней: при рН=8 длиной 50-100 нм с диаметром 5-7 нм; при рН=10 длиной 100-200 нм с диаметром 10 нм. Контроль размерности и морфологии частиц проводился методом электронной микроскопии в ИСМА. Объемный кристалл $ZnWO_4$ (ZWO-1, таблица 1) был выращен методом Чохральского из шихты, изготовленной методом твердофазного синтеза из ZnO (HP 99,995% Umicore Zinc Chemicals) и WO_3 (99,995% НЕОХИМ, Москва) в платиновом тигле с использованием индукционного нагрева. Кристаллы для образцов ZWO-7, ZWO-8 были получены методом механического измельчения объемных кристаллов с дальнейшим отделением нужной фракции с помощью вибросита.

В качестве полимерной основы для композитных материалов использовался синтетический кремнийорганический термостойкий низкомолекулярный каучук, обладающий прозрачностью, достаточной химической стойкостью.

Методика эксперимента

В работе использовалась методика импульсной катодолюминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Исследование характеристик свечения исследуемых образцов проводилось на импульсном оптическом спектрометре, на базе ускорителя электронов ГИН-600. Импульсный спектрометр позволяет проводить измерения спектрально-кинетических параметров люминесценции оптических материалов после возбуждения сильноточным электронным пучком с длительностью импульса на полувывоте 10 нс, средней энергией электронов 250 кэВ, плотность энергии возбуждения составляла ~ 15 мДж/см². Амплитуда вспышки в заданный момент времени определялась из кинетики люминесценции, регистрируемой на определенной длине волны излучения с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-97 и осциллографа Lecroy350 (350 МГц), выделение нужной длины волны производилось с помощью монохроматора МДР-3. Исследования проводились в спектральном диапазоне 400-600 нм, при комнатной температуре. Спектры приведены с учетом спектральной чувствительности фотоприемника.

Результаты и обсуждение

Исследовалась эволюция спектров люминесценции образцов после окончания импульса возбуждения. Спектр свечения представлен широкой полосой в видимом диапазоне. В начальный момент времени после воздействия импульса электронов максимум спектра приходится на 290 нм для большинства образцов (рис.1). Для объемного кристалла и образцов, полученных из измельченных частиц со средним размером 250 нм – 250 мкм спектры практически совпадают (рис.1, образцы ZWO-1, 7, 8). Особенности проявляются в спектрах образцов, полученных на основе наночастиц. Так, для образца ZWO-2 максимум спектра лежит в области 420 нм (рис.1), при этом наблюдается дополнительный слабый пик в области 500 нм. В спектрах образцов ZWO-3, ZWO-6 в области 420-430 нм также наблюдается пик люминесценции.

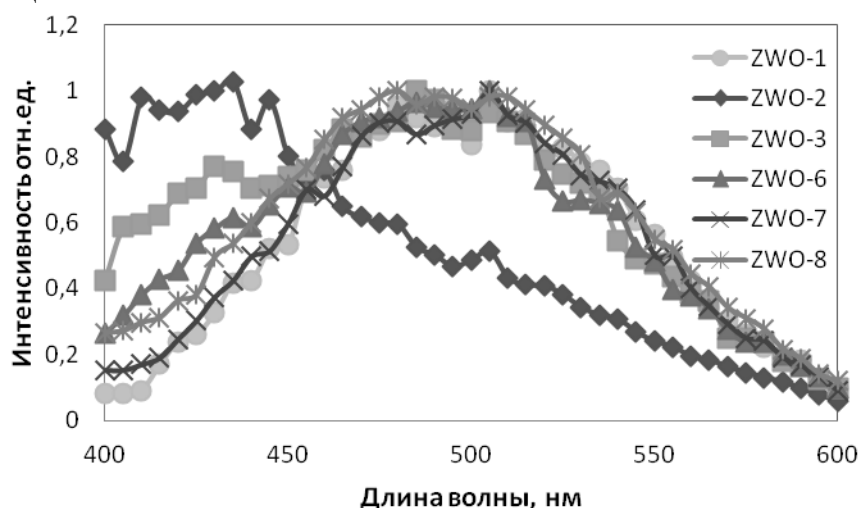


Рис. 1. Амплитудные спектры импульсной катодолюминесценции образцов композитных материалов на основе вольфрамата цинка и объемного кристалла ZnWO₄, измеренный в начальный момент времени после возбуждения электронным пучком

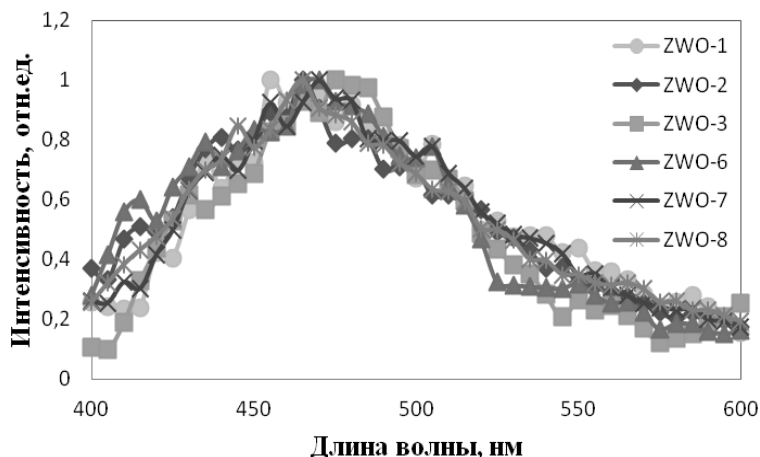


Рис. 2. Спектры импульсной катодолуминесценции образцов композитных материалов на основе вольфрамата цинка и объемного кристалла $ZnWO_4$, измеренные через 2 мкс после окончания импульса возбуждения

В спектрах свечения, измеренных через 2 мкс после воздействия возбуждающего импульса наблюдается совпадение положения максимума, $\lambda_{\max} \approx 480$ нм. Форма спектра практически одинакова для всех образцов (рис.2). Полоса свечения на 490 нм, как считает большинство исследователей связана с собственными дефектами кристалла вольфрамата цинка [2,5]. Природу излучения связывают со свечением молекулярного комплекса $[WO_6]^6$ в структуре кристалла. Были исследованы кинетики затухания люминесценции в диапазоне до 2,5 мкс в нескольких спектральных областях: 435, 480 и 580 нм. Обнаружено, что для образцов ZWO-2, ZWO-3, ZWO-6 характерно наличие коротковременной стадии затухания (рис.3), время затухания этой стадии менее 500 нс. Можно отметить, что для образца вклад коротковременной составляющей в кинетику для образца ZWO-2 достаточно велик, по сравнению с другими образцами. Затухание интенсивности в диапазоне 0,5-2,5 мкс для образцов ZWO-2, ZWO-3, ZWO-4, содержащих наноразмерные частицы, происходит быстрее, чем для образцов с крупными частицами (ZWO-7, ZWO-8) монокристалла. Кинетики для образцов ZWO-7 и ZWO-8, в которых используются измельченные частицы кристалла, и монокристалла вольфрамата цинка, как показывают результаты, практически идентичны (рис.3).

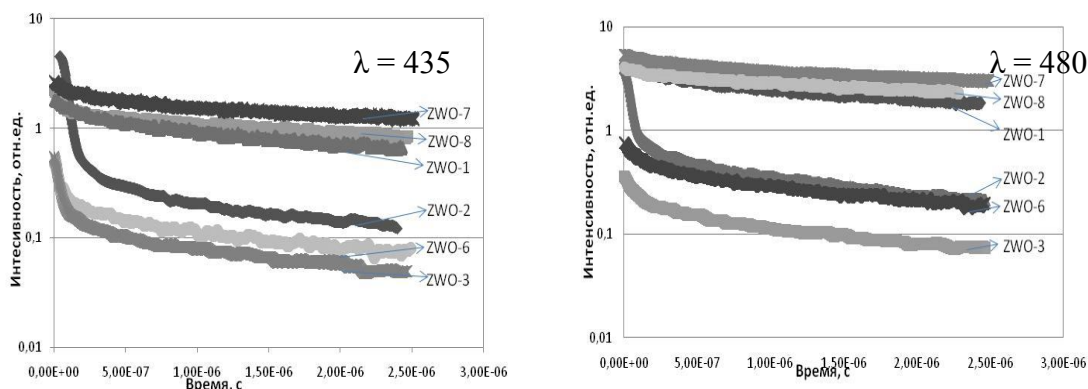


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции композитных образцов на основе нано- и микрокристаллов вольфрамата цинка и монокристалла при возбуждении электронами

Анализ кинетики затухания в полосе 480 нм также показывает наличие коротковременной стадии затухания для образца с нанокристаллами в виде зерен ZWO-2. Для образцов ZWO-3 и ZWO-6 эта стадия менее выражена (рис.3). Кинетики затухания в микросекундном диапазоне для всех исследованных образцов в спектральных областях 435 нм и 480 нм подобны. Характерным является большая скорость затухания для образцов с нанокристаллами.

Влияние размера частиц, введенных в полимерную матрицу на спектральные и временные характеристики может быть связано с изменением энергетической структуры кристаллов вольфрамата цинка в наноструктурном состоянии [6]. Изменение ширины запрещенной зоны наночастиц может приводить к изменению вероятности излучательных переходов между уровнями.

Как было показано, спектральный состав люминесценции одинаков для образцов, полученных путем дробления кристаллов и для монокристалла. Для образцов с наноразмерными кристаллами, полученными методом гидротермального синтеза характерно наличие полосы люминесценции в области 420 нм, не свойственной для монокристалла вольфрамата цинка. Это свидетельствует о различном дефектном составе образцов, синтезированных по различным технологиям. Кроме того, на спектрально-кинетические характеристики люминесценции может оказывать влияние собственное свечение полимерной матрицы. Однако, как показали исследования, люминесцентные свойства образцов на основе синтетического каучука ZWO-2, ZWO-3, ZWO-6, ZWO-7, ZWO-8 в основном определяются технологией получения частиц, их размером и морфологией.

Выводы

Установлено, что на спектральные и кинетические характеристики катодолюминесценции сцинтилляционных материалов на основе нано- и микрокристаллов вольфрамата цинка, внедренных в полимерную матрицу определяются технологией получения кристаллов, размером частиц. Таким образом, путем подбора гранулометрического состава порошков вольфрамата цинка, используемых для производства сцинтилляционных материалов, возможно получение сцинтилляторов с оптимальными временными параметрами затухания люминесценции и с заданным спектральным составом. Полученные результаты будут полезны для совершенствования технологий синтеза $ZnWO_4$, разработки новых сцинтилляционных кристаллов.

Список литературы:

1. M. Globus, B. Grinyov, Jong Kyung Kim. Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. – Institute for Single Crystals Ukraine. Kharkiv, 2005. – 584 p.
2. L. L. Nagornaya, B. V. Grinyov, A. M. Dubovik et al. Large volume $ZnWO_4$ crystal scintillators with excellent energy resolution and low background // IEEE Trans. Nucl. Sci., vol. 56, no. 3, pt. 2, pp.994–997, Jun. 2009.
3. N.V. Klassen, VN. Kurlov, SN Rossolenko etc. Scintillation fibers and nanoscintillators for improve of spatial, spectrometric and temporal resolution of radiation detectors. Izvestiya. A series of physical. - Т. 73, № 10. - 2009. - S.1451-1456.

4. П.Н.Жмурин, Ю.В.Малюкин «Спектроскопия редкоземельных ионов в объемных и наноразмерных кристаллах». – Харьков: «Ин-т монокристаллов», 2007. – 338 стр.
5. A. E. Ovechkin et al. Luminescence of ZnWO₄ and CdWO₄ // Crystals. phys. stat. sol. (a) 103, 285 (1987).
6. N. V. Minh, N. M. Hung. A Study of the Optical Properties in ZnWO₄ Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method // Materials Sciences and Application, 2011, 2, 988-992.

СЕКЦИЯ 4

**ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРЕНДИАЗОНИЙ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТОВ

М.Т. Естаева, магистрант гр. 4ГМ21, А.Ж. Касанова, аспирант гр. А3-17, А.Г.

Фефелова, аспирант кафедры БИОХ

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

тел.(8953)-9106001

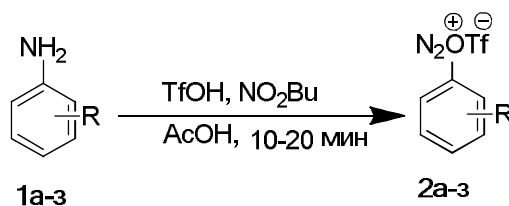
E-mail: mahagonya@mail.ru

Ароматические диазониевые соли являются незаменимыми строительными блоками органического синтеза, в том числе исходными продуктами для синтеза практически важных веществ (красители, биологически активные соединения). В то же время большинство известных ароматических солей диазония (арендиазоний хлориды, арендиазоний сульфаты, арендиазоний тетрафторбораты) обладают рядом недостатков - нестабильность в изолированных формах, взрывоопасность в сухом состоянии, они растворимы лишь в высоко полярных кислотных средах, либо нерастворимы вовсе.

На кафедре Биотехнологии и органического синтеза Томского политехнического университета ведутся интенсивные исследования в области создания и изучения свойств арендиазоний сульфонов. Так, впервые были получены и исследованы свойства арендиазоний тозилатов [1] и арендиазоний бензолдодецилсульфонатов [2] – устойчивых, невзрывоопасных и высоко растворимых в различных средах диазониевых солей.

Цель предлагаемой работы – разработка удобного метода синтеза арендиазоний трифторметансульфонатов и исследование их свойств. В настоящее время известны лишь несколько представителей этого класса солей диазония, полученных в результате азодесилилирования под действием $\text{NO}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ [3], либо обработкой триазенов трифторметансульфокислотой [4].

Мы впервые синтезировали широкий ряд арендиазоний трифторметансульфонатов (2 а - з) реакцией диазотирования соответствующих анилинов (1 а - з) (схема 1). Диазотирование протекает при температуре 10-14 °С, быстро, обеспечивая, как правило, высокий выход целевых продуктов (2 а - з) (таблица 1).



R= H (2а), 4-NO₂ (2б), 2-NO₂ (2в), 4-OCH₃ (2г), 4-CH₃ (2д), 4-COOH (2е), 4-But (2ж), 2-I (2з)

Схема 1

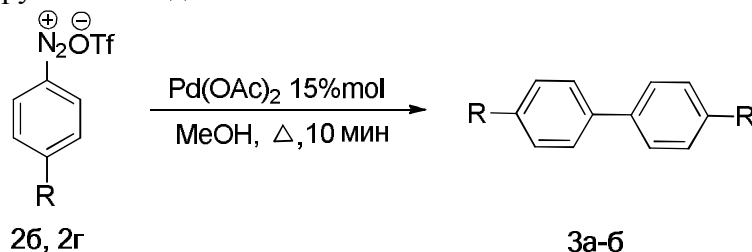
Структура синтезированных арилдиазоний трифлатов (2 а - з) доказывалась методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (таблица 1). Интегрированный ДТА/ТГА/ДСК анализ (температура и энергия разложения) подтвердил устойчивость и безопасность солей (2 а - з) (таблица 1).

Таблица 1. Синтез и свойства солей диазония (**2а-з**), полученных при использовании системы (**1а-з**)/TfOH/AcOH, 20°C, 20 мин

Продукт	Выход, %	$\nu_{\text{N}=\text{N}}$, см^{-1}	δ_{Cipso} , м.д. (DMSO- d_6)	$\Delta H_{\text{разл}}$, Дж/г
2 а	97	2297.9	115.52	
2 б	73	2304.5	121.91	932,1
2 в	74	2359,24	111.13	753,4
2 г	80	2298.08	103.29	328.9
2 д	75	2274.27	108.11	639.1
2 е	92	2361,56	119.70	445
2 ж	58	2275,96	112,05	458
2 з	83	2279.21	115,14	543.2

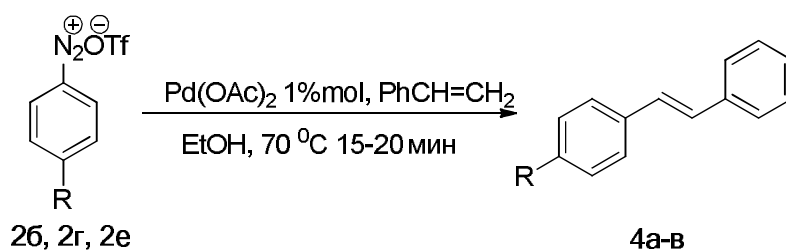
Важно отметить, что аренидазоний трифторметансульфонаты в отличие от традиционных солей диазония хорошо растворимы в воде и органических растворителях: EtOH, MeOH, AcOH, DMSO, в хлороформе и что особенно важно, в тетрагидрофуране. Последнее обстоятельство открывает новые возможности для использования солей диазония.

Нами было показано, что арилдиазоний трифторметансульфонаты (**2 а - з**) вступают в типичные для солей диазония реакции: азосочетание с β -нафтолом, замена диазо-группы на йод.



R = 4-NO₂ (**3а**), (80%), 4-OMe (**3б**) 100%

Схема 2



R = 4-NO₂(**4а**), (80%), 4-OMe (**4б**) 89%, 4-COOH (**4в**) 69.3%

Схема 3

На примере солей (**2б, 2г, 2е**) мы впервые показали, что данные соединения способны вступать в палладий-катализируемые реакции сочетания (схема 2,3) с образованием соответствующих симметричных диариллов (**3 а - б**) и стильбенов (**4 а -**

в) с высоким выходом. Важно отметить, что соответствующие арендиазоний тетрафторбораты в аналогичных процессах либо менее реакционноспособны [5], либо обеспечивают более низкие выходы целевых продуктов вследствие участия в побочных процессах [6].

Таким образом, мы предлагаем удобный метод синтеза широкого ряда устойчивых, пожаро- взрывобезопасных, хорошо растворимых в органических растворителях арендиазоний трифтометансульфонатов, способных с высокими выходами вступать в палладийкатализируемые реакции С-С-сочетания.

Работа выполнена при поддержке гранта Гос.задание «Наука» проект № 2387. Фефелова А. Г. благодарит фонд РФФИ грант № 14-03-00743а за финансовую поддержку при выполнении аналитической части работы.

Список литературы:

1. Filimonov V. D., Trusova M., Postnikov P., 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. – № 18. – С.3961–3964.

2. Гусельникова О. А., Кутонова К. В., Трусова М. Е., Постников П. С., Филимонов В. Д. Синтез и характеристика первых представителей додецилбензолсульфонатов арендиазония // *Известия РАН. – Серия химическая.* – 2014. – № 1. –С. 289–290.

3. Weiss R., Wagner K. – G., Hertel M. Azodesilylierung – eine neue aprotische Diazotierungstechnik // *Chem.Ber.* – 1984. – № 117. – С.1965–1972.

4. Picherit C., Wagner F., Uguen D. The sequel to a carbocyclic nucleoside synthesis: a divergent access to both arenediazonium ions and aryl triflates // *Tetr. Lett.*– 2004. – № 45. – С.2579–2583.

5. Kalkahambkar R. G., K. K. Laali. Arenediazonium salts immobilized in imidazolium ionic liquids as electrophilic partners in the Pd(OAc)₂ – catalyzed Matsuda-Heck arylation // *Tetr. Lett.* – 2011. – № 52. – С.1733-1737.

6. Robinson M. K., Kochurina V. S., Hanna J. M. Palladium-catalyzed homocoupling of arenediazonium salts: an operationally simple synthesis of symmetrical biaryls // *Tetr. Lett.* – 2007. – № 48. – С.7687-7690.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ САЛИЦИЛОВЫХ СПИРТОВ: АГЛИКОНОВ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛ ГЛИКОЗИДОВ

М. А. Ключенко, студент гр. 4ГМ31

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30, тел.(3822)-56-38-61

E-mail: klyuchenkomaksim@mail.ru

Кора осины - давно известное народное средство, хорошо зарекомендовавшее себя при целой гамме заболеваний различных органов и систем, как противопаразитарное средство [1], а также обладающее противовоспалительным

действием [2], противоопухолевой активностью, антиоксидантными свойствами, антивирусными свойствами [3]. Эти свойства обусловлены композицией биологически активных соединений, входящих в состав коры осины, большую часть из которых составляют фенолгликозиды, производные салицина (*рис. 1*) [5]. Можно предположить, что основной вклад в такую биологическую активность фенолгликозидов вносит природа агликона. Агликоны, являющиеся производными сложных эфиров салицилового спирта, содержат остатки разных органических кислот, которые проявляют разные фармакологические свойства.

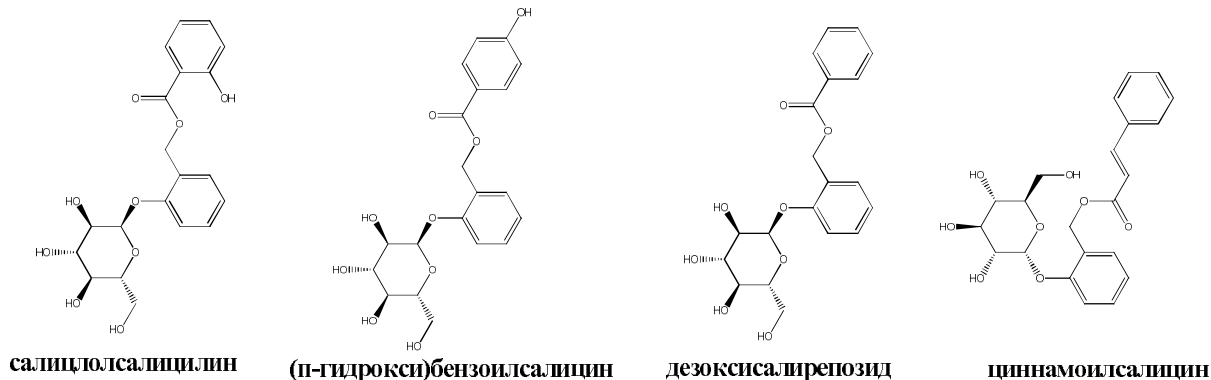


Рис. 1. Природные фенолгликозиды, содержащие в агликонах сложные эфиры салициловых спиртов

В данной работе нашей задачей являлось получение сложных салициловых спиртов-агликонов природных фенолгликозидов.

Нами была предложена схема (*рис. 2*) синтеза из 2-бромметилфенилацетата **2**. Для этого, *o*-крезол ацетилировали с получением 2-ацетокситолуола **1** и бромировали в боковую цепь с получением 2-бромометилфенилацетата **2** [4]. Из синтезированного соединения **2** провели синтезы некоторых ацетатов сложных эфиров салициловых спиртов путем конденсации с пара-гидроксibenзойной **3**, коричной **4** и салициловой **5** кислотами.

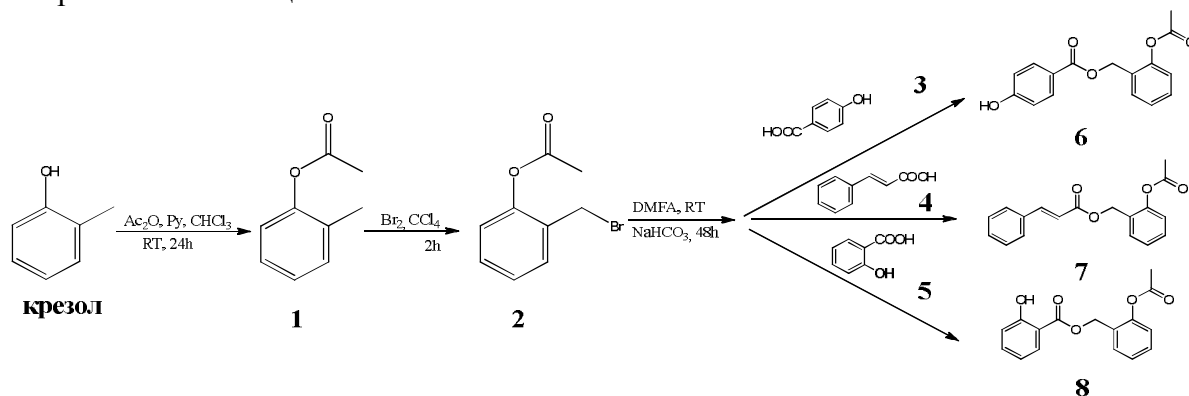


Рис. 2. Схема синтеза ацетатов сложных эфиров салициловых спиртов

В полученных сложных эфирах **6-8** селективно гидролизовали ацетильную группу с помощью селективной системы $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CHCl}_3$, с получением сложных эфиров салициловых спиртов **9-11** (*рис. 3*).

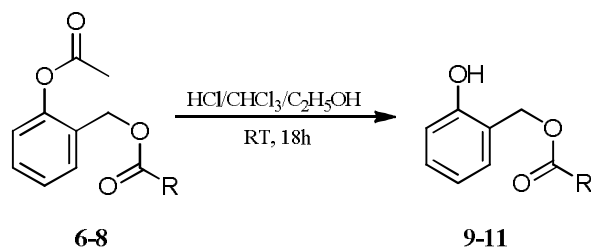


Рис.3. Схема деацетилирования

Таким образом, в данной работе впервые направленным химическим синтезом были получены сложные эфиры салициловых спиртов: 2-гидроксибензил циннамоат **7**, 2-гидроксибензил парагидроксибензоат **6** и 2-гидроксибензил салицилат **8**.

Список литературы:

1. Патент РФ № 2162701 Способ получения средства, обладающего противоописторхозным действием / Буркова В.Н., Боев С.Г., Мозжелина Т.К., Чекрыгин В.Н. Дата регистрации 14.03.2000 г.
2. Патент. РФ № 1695542 Способ получения средства, обладающего противоописторхозным действием / Краснов Е.А., Балашева И. И., Лепехин А.В., Бычкова Н.К., Дудко В.В., Саратиков А.С. Дата регистрации 04.01.94 г.
3. Pearl I.A, Darling S.F. Studies on the Barks of the Family Salicaceae. I. Tremuloidin, a New Glucoside from the Bark of Populus tremuloides. J. Org. Chem., 1959, 24 (6), pp 731–735.
4. Loukiala S., Ratilainen J., et.al, Syntheses and Crystal Structures of N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)piperazine, its Nitrate Salt and Copper(II) Acetate Complex, Acta Chemica Scand., 1997: 51: 1162-1168.
5. Stepanova, E.V., Belyanin, M.L., Filimonov, V.D. Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin and arbutin Carbohydr. Res., 2014 DOI: 10.1016/j.carres.2014.02.014

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ ТОКОМ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА ПРОПАНА

*Е.Б. Маркова аспирант, Ю.М. Серов д.х.н., профессор.
РУДН, 117198, Москва, Миклухо–Маклая д. 6.
E-mail: ebmarkova@gmail.com*

Важнейших задач современной технологии является создание и внедрение в производство технологических процессов. Особенно остро стоит проблема с попутным нефтяным газом (ПНГ). Решение этих задач требует использования новейших технологий нефте- и газопереработки.

Крекинг пропана, с применением специально созданных катализаторов, может рассматриваться как один из способов утилизации ПНГ.

В настоящее время применяются цеолитные катализаторы [1], либо катализатор, в котором активный металл нанесен на практически непористый оксид алюминия [2].

Особое внимание уделяется синтезу новых наноматериалов на основе оксидов алюминия с целью получения носителей катализатора нового поколения.

Золь-гель методом и темплатным методом [3-4] можно получить волокнистые оксиды алюминия с высокой удельной поверхностью, достигающей до $400 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для нестабильного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако для использования в качестве катализаторов требуются оксиды алюминия, имеющие стабильные формы при высоких температурах. Такими материалами являются нановолокнистые аэрогели [5-8].

В работе [9] было показано, что стабильная α -форм оксида алюминия совершенно неактивна в реакции кракинга пропана и применяется в качестве носителя. Установлено, что каталитическая активность таких каталитических систем появляется исключительно после процесса активации в потоке водорода при высоких температурах. В настоящее время исследования направлены преимущественно на изучения влияния этого воздействия на активную фазу. Поэтому данная работа направлена на подробное изучение структурного изменения носителя в ходе обработки водородом.

Окислением металлического алюминия был получен аморфный аэрогель оксида алюминия (переходная форма), образованный нитями толщиной 5 нм, и имеющий удельную поверхность около $300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а плотность 0.004 г/см^3 . Данный аэрогель стабилен в области температур 20-1200 °С.

Ранее нами было показано [10], что каталитическая активность свежеприготовленного образца в реакции крекинга пропана полностью отсутствует. Поэтому для получения каталитической активности была проведена предварительная активация исходного нановолокнистого оксида алюминия термообработкой в потоке водорода при температурах от 500 и до 900 °С в специальном реакторе. Действительно после высокотемпературной активации нановолокнистый оксид алюминия приобрел высокую каталитическую активность. Поэтому для выяснения причины появления каталитической активности необходимо рассмотреть изменения, произошедшие с исходным оксидом алюминия при водородной активации.

При прокаливании свежеприготовленного образца в токе водорода в процессе активации, происходит изменение окраски образца от белого до темно-серого цвета при шаговом поднятии температуры от 500 °С до 900 °С *рис. 1*

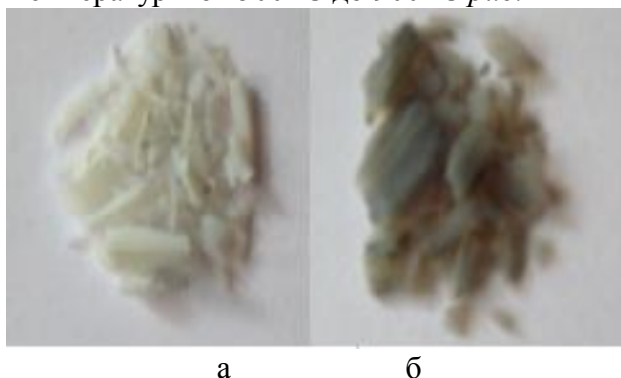


Рис. 1. Снимок образцов ПМОА обработанных в атмосфере H_2 при температуре: а – 100 °С; б – 850 °С.

Для изучения процесса структурного изменения данного материала были сделаны микроснимки образцов с использованием электронно-просвечивающего микроскопа JEM 2100, 200 kV, JEOL (Япония). Образец помещали на подложку, смоченную спиртом, без предварительной обработки. Исследованию подвергались, образцы обработанные водородом при температуре 100 °C и 850 °C *рис. 2*.

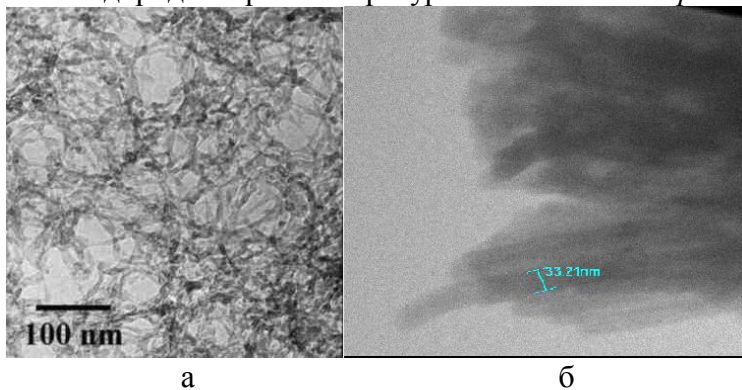


Рис. 2 Электронно-микроскопический снимок ПЭМ для образцов ПМОА обработанных H₂ при различной температуре:
а - 100 °C; б - 850 °C

По-видимому, происходит закручивание нановолокон в спиральки с дальнейшее уплотнение в биндли. По мере увеличения температуры диаметр скручивающейся спирали также увеличивается. При дальнейшем повышении температуры происходит самоупорядочивание трубок, диаметр которых составляет порядка 30 нм в связки-биндли (*рис. 2б*). Подобная модель структурных превращений ПМОА при обработке водородом согласуется с данными рентгенофазового анализа и объясняется фазовым переходом структуры нановолокон аэрогеля из аморфной в кристаллическую фазу.

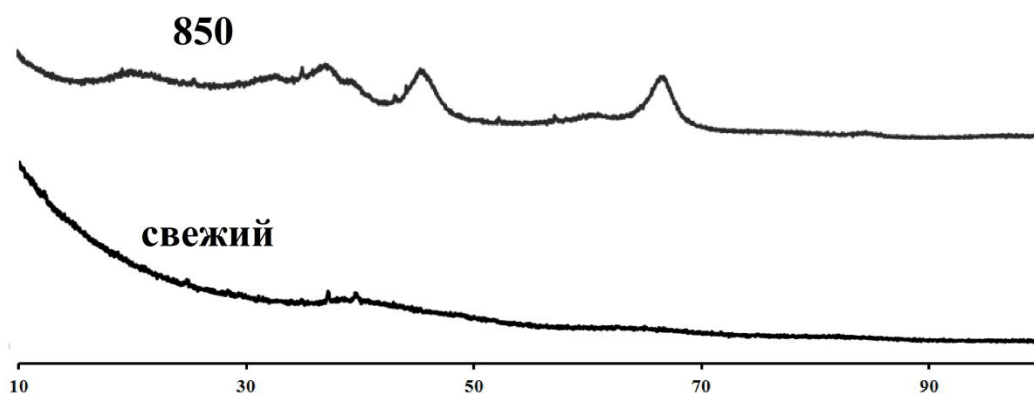


Рис.3 Спектр РФА

Из данных рентгенофазового анализа видно (*рис 3*), что абсолютно аморфный материал, под влиянием высокотемпературной обработки водородом, превращается в нанокристаллический. При нагревании до 850 °C образуется модификация η-Al₂O₃ оксида алюминия, представляющая собой накристаллическую структуру размером

6-7 нм. Данная область является стенками биндлий, сложенных из волокон диаметром 6-7 нм. Рентгенофазовый анализ структуры образцов проводили с помощью высокоточного современного рентгеновского дифрактометра PANalytical EMPYREAN (производство Nalkho Techno SA) с монохроматическом CuK α -излучении и геометрией на отражение.

Выводы

1. Совокупное физико-химическое исследование процесса высокотемпературной водородной активации нановолокнистого оксида алюминия показало, что при высокотемпературной обработке водородом происходит упорядочивание нановолокон в пучки – биндли.
2. В результате обработки нановолокнистого аэрогеля водородом происходит превращение аморфных волокон оксида алюминия в мелкокристаллические η -Al₂O₃

Список литературы:

1. Жарков Б.Б., Георгиевский В.Ю., Красий Б.В. Перспективные катализаторы процессов превращения углеводородов. // Химия и технология топлив и масел. 1991, № 1, С. 10-11.
2. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. // Новосибирск. Наука, 1987. С 502-507.
3. Yoldas B.E. Amer. // Ceram. Soc. Bull. 1975. V. 3. P. 289.
4. Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Окунев А.Г., Пармон В.Н. Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидов. // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 10. С. 107-111
5. Peri J.B., Hunnan R. // J.Phys.Chem., 1960, V.64, No 10,P.1526.
6. Vignes J.-L. Frappart C. Di Costanzo T. Rouchaud J.-C. Mazerolles L. Michel D. Ultraporous monoliths of alumina prepared at room temperature by aluminium oxidation // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 1234 – 1240.
7. Krasil'nikova O.K., Pogosyan A.S., Serebryakova N.V., Grankina T.Yu., and Khodan A.N. Synthesis of Carbon Nanomaterials with Porous Alumina as a Template. // Protection of Metals, 2008, V. 44, No. 4, P. 362–366 .
8. Асхадуллин Р.Ш., Симаков А.А., Сысоев Ю.М. Способ получения аэрогеля оксида алюминия. // Патент на изобретение RUS 2150429 05.11.1998
9. Маркова Е.Б., Красильникова О.К., Серов Ю.М. Каталитическая конверсия пропана в этилен на активированном нановолокнистом аэрогеле оксида алюминия. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 3. С. 8-12.
10. Маркова Е.Б., Красильникова О.К. , Серов Ю.М., Копылов В.В. Исследование нановолокнистых катализаторов на основе оксидов алюминия и титана в реакции крекинга пропана. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.34. №4. С.69-74.

ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ С ПОМОЩЬЮ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ (ЛИС) «ХИМИК- АНАЛИТИК».

*Е.С. Нестерова, аспирант, А.Г. Терещенко к.т.н., С.В. Романенко д.х.н., проф.
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30
E-mail: Lyona@sibmail.com*

В химико-аналитической практике часто встречаются методы, включающие процедуру определения концентрации химического вещества через градуировочную зависимость (график). Несмотря на то, что существуют приборы, которые автоматически рассчитывают градуировочные коэффициенты, сотрудники лаборатории довольно часто проводят процедуру построения градуировочной характеристики самостоятельно следующими способами:

- вручную (с помощью калькулятора);
- с помощью Excel;
- с использованием компьютерных программ с расчетами по методу наименьших квадратов (в т.ч. он-лайн программ);
- с использованием модулей ЛИС.

Каждый из первых трех методов имеет свои недостатки и не может комплексно оценивать исходные и конечные данные, а также не может охватить полностью все элементы построения и контроля градуировочной характеристики. Однако этих недостатков лишена ЛИС.

ЛИС – это класс информационных систем для ввода, хранения, обработки, анализа и представления информации, сопровождающей работы в лаборатории, а также для управления этими работами [1]. Использование ЛИС является обязательным критерием референтной (совершенной) лаборатории. ЛИС «Химик-аналитик», разработанная в ИФВТ ТПУ [2], является ярким примером ЛИС. Она состоит из множества блоков (лабораторные журналы, документы, внутрилабораторный контроль, менеджмент качества и т.д.), которые периодически обновляются для поддержания актуальности системы и нормативной базы, лежащей в основе принципов работы этих блоков. Не является исключением и блок построения градуировочных характеристик, который был переработан с учетом современных тенденций. ЛИС «Химик-аналитик» – это высокоорганизованный программный продукт, охватывающий все аспекты деятельности аналитической лаборатории, поэтому даже расчет градуировочных коэффициентов связан с различными блоками системы, что моделирует реальную ситуацию в аналитической лаборатории, так как построение графика основывается на широком взаимодействии с другими работами.

На рис. 1 изображена схема взаимодействия блоков в структуре ЛИС относительно журнала построения градуировочных характеристик. Вся информация о градуировочной характеристике (объект, показатель, методика) поступает в блок градуировочных графиков из справочника методик. Важным моментом является использование данных электронного журнала регистрации оборудования для указания прибора, для которого строится график. С точки зрения метрологической прослеживаемости результатов аналитического контроля важна процедура документирования приготовления градуировочных растворов в журнале приготовления растворов и использования в журнале построения градуировочных

характеристик. Если вместо градуировочного раствора используется коммерческий стандартный образец, то предусмотрен вариант использования электронного журнала учета ГСО.

Конечные данные (рассчитанные градуировочные коэффициенты) из журнала построения градуировочных характеристик поступают в справочник методик анализа, из которого в качестве констант переменных калькулятора методики используются в лабораторных журналах при регистрации результатов количественного химического анализа.



Рис. 1. Взаимосвязь блоков ЛИС с блоком построения градуировочных графиков

В ЛИС «Химик-аналитик» выполнена реализация основных методов построения градуировочных характеристик, а также адаптация действующих нормативных документов, таких как МУ 6/113-30-19-83, РМГ 54-2002, ГОСТ Р ИСО 11095. Данные нормативные документы включают в себя следующие методы: метод наименьших квадратов, метод наименьших квадратов с весами, метод усреднения оценок и метод одной точки. В соответствии с каждым методом был организован выбор вида уравнения градуировочной прямой, количество концентраций и определений, а также набор статистических проверок исходных и полученных данных.

После проведения анализа нормативных документов было выявлено, что процедура построения градуировочных характеристик в общем виде, независимо от метода расчета, включает следующие этапы:

- 1). Приготовление градуировочных растворов, набор исходных данных для построения градуировочной характеристики;
- 2). Оценка входных данных для каждой концентрации, проверка приемлемости единичных определений (включая вариант использования β -критерия);
- 3). Полная оценка входных данных, исключение грубых промахов (статистические методы с использованием критериев Фишера, Кохрена, Бартлетта);

- 4). Расчет градуировочных коэффициентов согласно выбранному методу;
- 5). Проверка значимости коэффициента А по критерию Стьюдента;
- 6). Проверка линейности полученного уравнения по критерию Фишера;
- 7). Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики согласно методике анализа в процессе использования градуировочных коэффициентов.

Таким образом, взаимосвязь различных элементов в ЛИС, а также комплексный подход к процедуре построения градуировочной характеристики и учет особенностей каждого метода построения отличает процесс построения градуировочной характеристики с помощью соответствующего блока ЛИС от других доступных способов. Также это обеспечивает документирование метрологической прослеживаемости результатов количественного анализа. В новой версии блока градуировочных характеристик ЛИС «Химик-аналитик» учтены особенности действующих нормативных документов, а также некоторые практические моменты, свойственные определенным методикам анализа. Это позволяет быстро и качественно произвести расчет градуировочных коэффициентов, исключив влияние человеческого фактора, что в свою очередь приведет к более точным расчетам искомой концентрации требуемого вещества при анализе рабочих проб.

Следовательно, ещё одна значимая сторона деятельности отечественных химико-аналитических лабораторий оказывается обеспеченной надёжным и компетентным решением на основе ЛИС «Химик-Аналитик». Это тем более важно, что сложившаяся практика всесторонних проверок аккредитованных лабораторий усилиями Ростехрегулирования выводится на новый уровень. С использованием в повседневной практике ЛИС лаборатория сможет демонстрировать всем заинтересованным сторонам свою высокую квалификацию, основанную на актуальной нормативной базе, удобных интерфейсах и компетентной технической поддержке разработчиков ЛИС.

Список литературы:

1. Терещенко А. Г., Пикула Н.П., Тостикина Т.В. Внутрелабораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 312 с.
2. Терещенко О.В., Терещенко А.Г., Терещенко В.А., Янин А.М., Толстихина Т.В. Разработка лабораторной информационно-управляющей системы // Известия ТПУ, 2006. - № 4. - Т.309. - С.169-172.

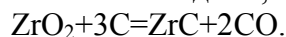
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

*Ю.Л. Крутский, к.т.н, доц., В.В. Кузнецова, студент гр. КХ-001
Новосибирский государственный технический университет, 630073, г.
Новосибирск, пр-т К.Маркса 20
E-mail: kuznecova_vv@inbox.ru*

В настоящее время более глубокое изучение тугоплавких соединений связано с созданием материалов для таких отраслей как ракетная, реактивная современная электроника, атомная энергетика, машиностроение, химическая промышленность, а также для целей механизации и автоматизации высокотемпературных процессов в металлургии [1].

Карбид циркония характеризуется такими свойствами как: высокая температура плавления, высокая теплопроводность, высокая твердость, стойкость к абразивному износу, стойкость в агрессивных средах, малая скорость испарения и высокая плотность эмиссии. Эти свойства позволяют применять карбид циркония в таких областях промышленности как термокатоды электронных устройств, работающих в разборных установках в условиях неглубокого вакуума, компонент катодов термоэлектронных преобразователей, полирующие материалы, а также в составе эвтектических жаропрочных сплавов и керамики [2,3,4].

Существует несколько методов получения карбида циркония: осаждение из газовой фазы, непосредственным насыщением циркония углеродом, а также метод восстановления оксида циркония углеродом (сажей) с последующим образованием карбида. Из всех существующих методов получения этого соединения наиболее эффективным и экономичным является последний, протекающий по реакции:



Данная работа посвящена исследованию процесса синтеза карбида циркония карботермическим методом при использовании в качестве восстановителя и карбидообразующего элемента нановолокнистого углерода (НВУ). НВУ является перспективным углеродным материалом для синтеза тугоплавких карбидов. Использование более дисперсного углеродного реагента (НВУ) позволит снизить параметры (температуру и время) этого процесса.

Шихта для синтеза карбида циркония готовилась из оксида циркония и НВУ в соответствии со стехиометрией для приведенной выше реакции.

В качестве углеродного материала применялся нановолокнистый углерод (НВУ), получаемый при каталитическом разложении метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 550 °С. Величина его удельной поверхности находится в пределах 140-160 м²/г, т.е. значительно выше, чем у ламповой сажи [5].

Для определения параметров синтеза выполнен расчет температуры начала восстановления вышеуказанной реакции, с использованием справочных данных, приведенных в [2,4]. Температура начала восстановления составляет примерно 1940 К (1670 °С). С учетом возможного образования низшего оксида ZrO реальная температура процесса должна быть значительно выше.

В экспериментах температура составила 2000, 2100 и 2200 °С, время выдержки при этой температуре во всех экспериментах было 4 часа. Эксперименты проводились в печи сопротивления с графитовым трубчатым нагревателем.

Экспериментальная убыль массы (33,9, 34,5 и 34,4 %) практически совпадает с расчетной (35,2 %), что свидетельствует о практически полном протекании реакции во всем рассматриваемом диапазоне температур.

Продукты синтеза исследовались рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения ($\lambda = 0,15406$ нм). Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный материал во всех экспериментах состоит из одной фазы – карбида циркония.

Анализ образцов на содержание циркония выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе VRA-30 с Cr - анодом рентгеновской трубки, а на содержание углерода – на анализаторе C-144 фирмы «LECO» по углекислому газу. Полученные результаты (например, для образца, синтезированного при 2100 °С, содержание циркония равно 87,8 % масс., а углерода 11,8 % масс.) близки к расчетным (88,35 % масс. и 11,35 % масс. соответственно) для чистого карбида циркония. Это свидетельствует о высоком содержании карбида циркония в образцах.

Пикнометрическая плотность образцов определена на гелиевом автоматическом пикнометре «Ultrapycnometer 1200e». Она близка к приведенной в справочной литературе (6,73г/см³) [1].

Морфология поверхности и элементный состав образцов изучались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки S-3400 фирмы «Hitachi».

На снимках РЭМ видно, что материал состоит из частиц размером 2-3 мкм, форма которых близка к сферической; частицы состоят из агрегатов (рисунок 3,4).

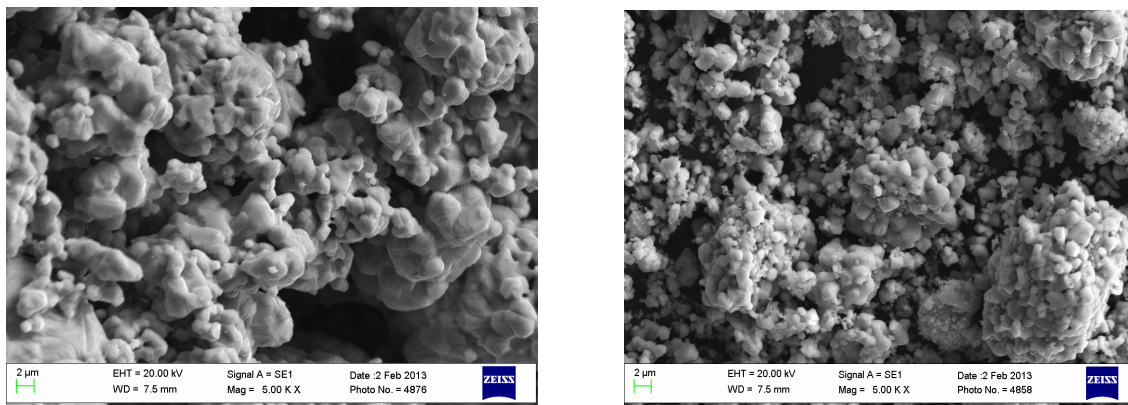


Рис. 3,4 – Снимок РЭМ образца карбида циркония

Удельная поверхность и пористость образцов определены методом БЭТ. Для образца, синтезированного при 2000 °С, она составила 2,8 м²/г. Для образцов, полученных при более высоких температурах, она ниже (составляет 1,5 м²/г и 1,3 м²/г соответственно).

Использование при синтезе карбида циркония НВУ позволило снизить температуру и время процесса по сравнению с промышленным [1,4]. Полученный материал имеет незначительное содержание примесей и состоит из частиц размером на уровне 2-3 мкм. Вследствие высокой чистоты и дисперсности карбид циркония может быть использован для изготовления керамики.

Список литературы:

1. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т.А. – М.: Металлургия, 1986, 928с.
3. Карбиды / Под ред. Косолаповой Т.А. – М.: Металлургия, 1968, 300с.
4. Физико – химические свойства окислов / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978, 472с.
5. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of Porous Filamentous Carbon Granule Formation on Catalytic Hydrocarbon Decomposition. Carbon. – 1999. - 37. - P.1239-1246.

ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ ПРИРОДНОГО ДИГЛИКОЗИДА VIRGAUREOSIDE A.

М.О. Нагорная, студент гр. 4ГМ21

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050,
г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)- 563-861*

E-mail: Nag13_07@mail.ru

Многие фенольные соединения, являясь наиболее распространенными вторичными метаболитами, играют важную роль в регуляции роста растений, развитии и взаимодействии с другими организмами. Фенолгликозиды, производные салициловой кислоты распространены в растительном мире и обладают различной биологической активностью. Фенолгликозиды растений позволяют защищать их от микробных, вирусных и бактериальных патогенов, а так же от поедания насекомых. Эти соединения обладают противопаразитарной, противоопухолевой и противовирусной активностью [1]. Поэтому, можно предполагать, что данные соединения являются перспективными в качестве ценных лекарственных препаратов. Дигликозид Virgaureoside A был впервые обнаружен в растении *Solidago*, которое использовалось в древнекитайской медицине. Оно известно как мочегонное, желчегонное, антисептическое и ранозаживляющее средство. Выявлено, что это растение обладает цитотоксической активностью на опухолевых клетках и дает возможность его применения в качестве противоопухолевого лекарства с минимальной долей токсичности [2]. Однако получение биологически активных компонентов из природного сырья - достаточно трудоемкий процесс, а содержание действующих веществ ничтожно мало. Поэтому целью нашей работы является разработка синтетических путей синтеза природных фенолгликозидов, содержащих два остатка моносахарида.

В данной работе мы получали дигликозиды, в которых в качестве агликона выступают производные салициловой кислоты. Предлагаемая методика синтеза позволяет селективно получать фенолгликозиды сложной структуры, содержащие остаток салициловой кислоты, направленным химическим синтезом.

Для синтеза природного дигликозида Virgaureoside A нами была разработана методика полного синтеза из простых и доступных субстратов [3]. Синтез заключается в получении двух относительно простых фенолгликозидов А и Б, а затем их конденсация с получением Virgaureoside A.

В синтезе гликозида А (Рис.1) в качестве исходного субстрата была использована салициловая кислота **1**. Из нее получали этилсалицилат **2**. Затем полученный эфир гликозилировали при помощи α -D-ацетобромглюкозы (АБГ) с получением гликозида **3**. Гликозилирование проводили с использованием хинолина и оксида серебра. Далее гликозид **3** дезацетилировали с целью освободить для дальнейшей реакции карбоксильную группу и получали гликозид **4**. Затем дезацетилированный гликозид **4** ацетилировали в среде пиридина с образованием гликозида А.

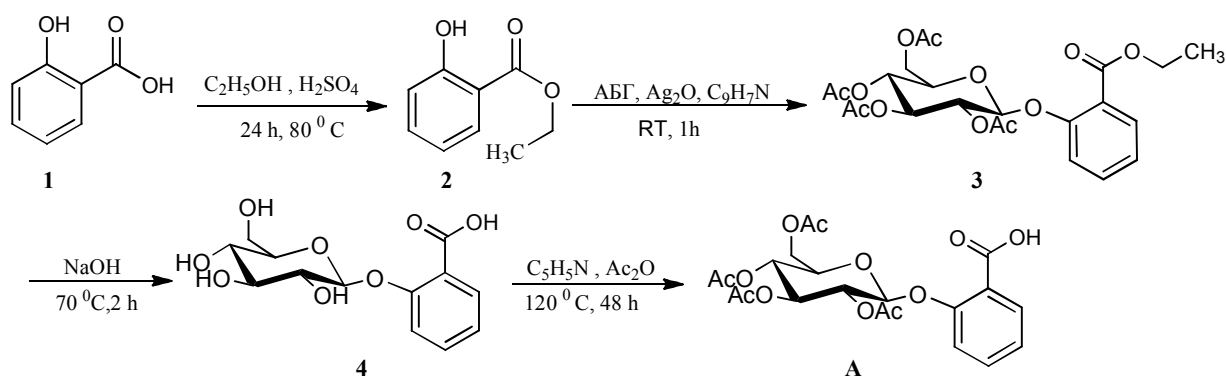


Рис 1. Синтез (2-(2, 3,4,6 тетра-О-ацетил- β -глюкопиранозилокси) бензойной кислоты (Гликозид А)

В синтезе гликозида Б (Рис.2) исходным субстратом являлся *o*-крезол **6**. Его гликозилировали при помощи АБГ с использованием катализатора фазового переноса цетилтриметиламмония бромистого в двухфазной системе хлороформ-вода и в щелочной среде. Далее полученный в ходе этой реакции гликозид **6** бромировали по метильной группе, в результате чего получали гликозид Б.

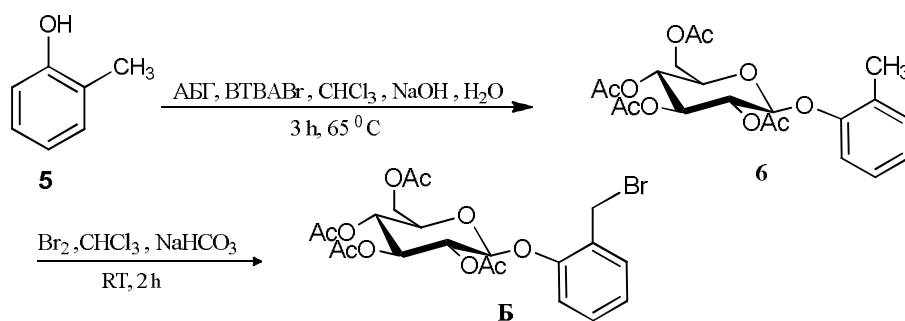


Рис 2. Синтез 2-(2, 3,4,6 тетра-О-ацетил- β -глюкопиранозилокси) бензилбромида (Гликозид Б)

Для получения дигликозида **7** конденсировали синтезированные соединения **A** и **B** по реакции ацилирования в среде ДМФА при нагревании. Ключевую реакцию селективного снятия ацетильных групп полученного соединения **8** проводили с применением системы HCl–EtOH–CHCl₃. Применение этой системы позволило успешно снять ацетильные защитные группы, без существенного гидролиза бензилсалицилатной сложноэфирной связи с получением целевого продукта Virgaureoside A (Рис.3).

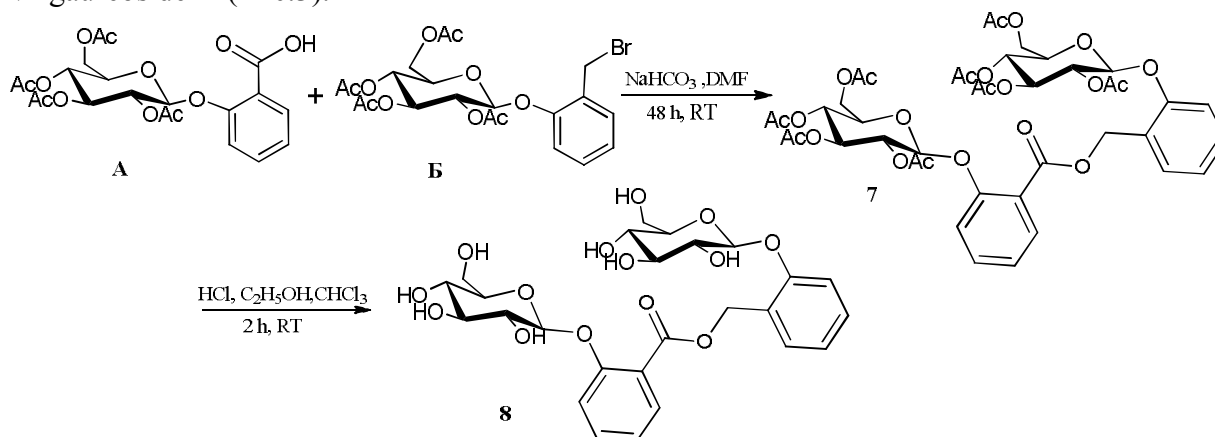


Рис 3. Синтез Virgaureoside A

В результате восьмистадийного синтеза нами был впервые получен природный дигликозид Virgaureoside A. Структура и чистота целевых и промежуточных продуктов была доказана методами УФ, ИК, ЯМР, ВЭЖХ.

Список литературы:

1. Raskin, I. Role of salicylic acid in plants Annu.Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.1992, 43, 439-463
2. Jiang, T., Huang, B.K., Qin, L.P. A survey of chemical and pharmacological studies on Solidago. Chin J Integr Med, 2006 , 4 (4)
3. Belyanin, M.L., Stepanova, E.V., Ogorodnikov, V.D.First total chemical synthesis of natural acyl derivatives of some phenolglycosides of the family SalicaceaeCarbohydr. Res., 2012, 363, 66

ПИРОЛИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ ТОО «САРЫ-АРКА СПЕЦКОКС» В СРЕДЕ ШАХТНОГО МЕТАНА

*М.Г. Мейрамов, к.х.н., А.Т. Ордабаева, к.х.н., В.А.Хрупов, к.х.н., Р.К.Бакирова,
инженер*

*ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Республика Казахстан,
100008, г. Караганда, ул.Алиханова,1, тел.(7212)-434-199*

E-mail: majit_m@mail.ru

Метан (болотный газ) применяется для получения многих химических соединений (синтез-газа, ацетилена, синильной кислоты, хлороформа, технического углерода, в составе природного газа – как топливо). Нами он использовался в качестве источника водорода в процессе пиролиза тяжелого углеводородного сырья (каменноугольной смолы) ТОО «Сары-Арка Спецкокс» [1]. Смола по составу отличается от смолы коксохимических производств и не может перерабатываться по технологии переработки каменноугольной смолы с получением соответствующих товарных продуктов [2,3] .

Содержание метана в шахтном газе колеблется от 1 до 98%. В связи с этим шахтный метан уже в настоящее время может рассматриваться как наиболее перспективный источник альтернативного моторного топлива для угольных регионов Казахстана.

Поскольку пиролиз смолы полукоксования в обычных условиях не дал положительных результатов, была проведена термическая обработка смолы в присутствии тех же катализаторов в атмосфере метана при повышенном давлении (таблица 1).

В стационарный автоклав объемом 50 мл помещали смолу с добавлением катализатора (Fe_2O_3 , FeOOH , FeS_2), заполняли метаном до 3,0 МПа и нагревали при температуре 425°C в течение 60 минут. После остывания автоклава жидкие продукты сливали, отделяли от образовавшейся пиролизной воды, сушили над безводным сульфатом натрия и отгоняли фракцию с температурой кипения до 250°C , которую анализировали методом ХМС. Хромато-масс-спектрометрический анализ – метод анализа смесей, главным образом органических соединений, в основе которого лежат жидкостная хроматография и масс-спектрометрия.

Пробоподготовка: 1 г образца растворили в 20 мл ацетона и высушили сульфата натрия. 1 мл раствора разбавили до 10 мл и добавили 10 мкл внутреннего стандарта *o*-пиколина и флурантена с концентрацией 40 г/л. Концентрация стандарта в смоле составила 8 г/кг. Анализ образца проводили методом газовой ХМС на приборе HP5890/5972MSD фирмы Аджилент (США). Идентификация веществ производилась по масс-спектральной базе данных NIST98.

Условия хроматографирования: Колонка: DB-5, 30 м X 0,25 мм X 0,5 мкм; Газ: гелий, 0,8 мл/мин; Термостат: 50°C – 4 мин, $50\text{-}150^\circ\text{C}$ – 10°C / мин, $150\text{-}300^\circ\text{C}$ – 20°C / мин, 300°C – 4 мин; Испаритель: 250°C . Идентификация веществ проводили на масс-спектральной базе данных NIST98.

Таблица 1 - Продукты пиролиза смолы Условия эксперимента: смола – 20 г; катализатор – 1.0 г (5 %); метан - 3,0 МПа; время – 60 мин.

№ п/п	Катализатор	Остаточное давление, МПа	Твердый остаток, %	Жидкие, %	Газообразные, %
1	Fe_2O_3	4,8	44,7	45,5	9,8
2	FeOOH	4,9	45,8	44,98	9,22
3	FeS_2	4,5	53,19	40,1	6,35

Далее приведены данные процесса пиролиза каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс» в атмосфере метана в присутствии различных железосодержащих катализаторов и результаты хромато-масс-спектрометрического анализа (катализатор Fe_2O_3 – таблица 2; катализатор FeOOH – таблица 3; катализатор FeS_2 – таблица 4).

Таблица 2 - Состав основных продуктов пиролиза каменноугольной смолы (фракция до 250⁰С) в атмосфере метана в присутствии Fe₂O₃

№ п/п	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	8,758	2,4-диметилгептан	3,68
2	9,755	1,3-диметилбензол	8,40
3	11,352	фенол	19,49
4	11,917	1-этил-4-метил-бензол	1,87
5	12,483	1,4-диэтилбензол	2,29
6	12,797	2-метилфенол	7,35
7	13,165	4-метилфенол	2,14
8	14,004	ундекан	8,13
9	14,336	1,2,3,5-тетраметил-бензол	1,57
10	14,593	2,4-диметилфенол	6,98
11	14,937	4-этилфенол	3,15
12	15,537	нафталин	5,38
13	15,846	додекан	6,52
14	16,067	2-этил-6-метилфенол	1,71
15	16,592	2,3,6-триметилфенол	0,23
16	16,912	9-метилнонадекан	0,77
17	17,041	1,2,3,4-тетрагидронафталин	0,57
18	17,589	тридекан	5,42
19	17,752	1-метилнафталин	0,88
20	19,285	тетрадекан	2,41
21	19,658	2,7-диметилнафталин	1,06
22	20,969	пентадекан	1,13
23	22,724	гексадекан	0,43
24	24,688	тетрадекан	0,42
25	26,081	фенатрен	1,05

При проведении процесса пиролиза каменноугольной смолы в атмосфере метана (фракция до 250⁰С) в присутствии катализатора оксида железа обнаружено присутствие фенола и его алкилпроизводные - 41,05%.

Проведены опыты по проведению процесса пиролиза каменноугольной смолы в атмосфере метана в присутствии катализатора – FeOОН. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов гидрирования каменноугольной смолы обнаружено присутствие фенола и его алкилпроизводных, а также других углеводородов (таблица 3).

При проведении процесса пиролиза каменноугольной смолы в атмосфере метана (фракция до 250⁰С) в присутствии катализатора FeOОН обнаружено присутствие фенола и его алкилпроизводных - 33,42%.

Таблица 3 - Состав основных продуктов пиролиза каменноугольной смолы в атмосфере метана (фракция до 250⁰С) в присутствии катализатора FeOОН

№ п/п	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	8,776	2,4-диметилгептан	4,63
2	9,755	п-ксилен	9,71
3	11,329	Фенол	15,43
4	11,929	1,2,4-триметилбензол	2,68
5	12,104	декан	8,40
6	12,465	1,2,3-триметилбензол	2,04
7	12,681	2-метилфенол-	3,77
8	13,089	4-метилфенол	8,39
9	13,724	2,6-диметилфенол	3,47
10	13,981	ундекан	5,32
11	14,284	1,2,3,5-тетраметилбензол	0,78
12	14,464	2,4-диметилфенол	2,36
13	14,634	2-бутенил-бензол	2,23
14	14,843	(2-метилциклопропил)-бензол	4,14
15	15,106	2-метил-ундекан	0,83
16	15,444	нафталин	3,88
17	15,788	додекан	4,56
18	16,027	2,6-диметил-ундекан	1,15
17	17,408	1-метил-нафталин	2,19
18	17,507	тридекан	2,42
19	17,694	2-метил-нафталин	0,70
20	19,174	тетрадекан	1,13

Исследован процесс пиролиза каменноугольной смолы в атмосфере метана в присутствии катализатора – FeS₂. На основании данных хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов гидрирования каменноугольной смолы обнаружено присутствие фенола и его алкилпроизводных, а также других углеводородов (таблица 4).

При проведении процесса пиролиза каменноугольной смолы в атмосфере метана (фракция до 250⁰С) в присутствии катализатора FeS₂ обнаружено присутствие фенола и его алкилпроизводных - 40,48%.

Таким образом, установлено, что при проведении процесса пиролиза каменноугольной смолы в среде метана количество фенола и его алкилпроизводных уменьшается (катализатор Fe₂O₃ – 41,05%; катализатор FeOОН – 33,42%; катализатор FeS₂ – 40,48%).

Таблица 4 - Состав основных продуктов пиролиза каменноугольной смолы в атмосфере метана (фракция до 250⁰С) в присутствии катализатора FeS₂

№ п/п	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	8,747	октан	4,45
2	9,755	1,3-диметил-бензол	4,93
3	11,340	фенол	14,01
4	11,912	1,2,3-триметил-бензол	0,91
5	12,069	Декан	4,35
6	12,465	1,2,4-триметил-бензол	0,83
7	12,786	2-метилфенол	6,57
8	13,981	ундекан	5,47
9	14,336	3-этил-фенол	1,70
10	14,674	2,4-диметил-фенол	7,21
11	15,001	2-этил-фенол	7,51
12	15,589	нафталин	4,22
13	15,834	Додекан	4,21
14	16,056	2-этил-6-метил-фенол	1,63
15	16,930	2,4,6-триметил-фенол	1,85
16	17,565	1-метил-нафталин	6,77
17	18,067	1,2,3,4-тетрагидро-нафталин	1,70
18	19,267	тетрадекан	3,95
19	19,675	2,6-диметил-нафталин	2,37
20	20,870	пентадекан	2,03
21	22,479	гексадекан	1,29

Список литературы:

1. Иманбаев С.Ш. Физико-химические основы каталитическо-кавитационного воздействия на органическую массу первичной каменноугольной смолы: диссертация ... канд. хим. наук.: 02.00.04. – Караганда: КарГУ, 2010. - 137 с.
2. Байкенов М.И., Омарбеков Т.Б., Амерханова Ш.К., Мусина Г.Н., Уали А.С. Применение кавитационно-волнового воздействия при переработке каменноугольной смолы // Вестник КарГУ. - 2006. – Т.44, № 4. - С. 54-56.
3. Мусина Г.Н., Байкенов М.И., Хрупов В.А. Переработка каменноугольной смолы, полученной из углей Шубаркольского разреза // Вестник КарГУ. - 2006. – Т.44, № 4. - С. 43-46.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ ГЛИОКСАЛЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И КЛЕЕВ

*Ю.Е. Похарукова, студент гр. 2ДМ32, Е.В. Вихарева, студент гр. 2ДМ22
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)- 563-584*

E-mail: poharukova@gmail.com

Многоассортиментная воднодисперсионная лакокрасочная продукция, к которой обычно относятся краски и лаки для внутренних и наружных работ, грунты и герметики, постепенно вытесняет органорастворимые материалы. В настоящее время в Европе водными являются более 70 % декоративных лакокрасочных материалов (ЛКМ). В некоторых странах, например, в Германии доля водных ЛКМ достигает 80 % [1, 2].

Основными пленкообразующим для водных лакокрасочных материалов являются латексы и дисперсии на основе водорастворимых полимеров. К этой группе полимеров относится поливинилацетат, а также продукты полимераналогичных превращений поливинилацетата, образующие термопластичные покрытия.

К достоинствам поливинилацетатных дисперсий относится безвредность, негорючесть, стойкость к нефтепродуктам, сопротивление к абразивному износу. Но наряду с перечисленными достоинствами существуют и недостатки, такие как осаждение при хранении, недостаточная адгезия и низкая водостойкость, как самой дисперсии, так и продукции на её основе.

Для устранения перечисленных недостатков проводят модификацию ПВАД с использованием мочевино-, карбамидо-формальдегидными смолами [3], формальдегидом и диальдегидами [4].

Большим недостатком при использовании формальдегида и поликонденсационных смол на его основе является эмиссия несвязанного формальдегида, что резко ограничивает возможность применения данного метода.

Ранее уже был известен способ обработки ПВАД диальдегидом – глиоксалем [5], но практического применения данный метод не нашел в связи с дефицитом и отсутствием производства глиоксаля на тот период в нашей стране.

Благодаря появлению производства отечественного глиоксаля в Томске [6, 7] появилась возможность для реализации масштабных разработок, связанных с внедрением новых коммерчески привлекательных проектов в области модификации поливинилацетатной дисперсии и покрытий и клеев на их основе.

В данной работе предложен способ эмульсионной полимеризации винилацетата в присутствии модификатора – глиоксаля. Данный способ позволяет получить стабильную поливинилацетатную дисперсию с высокими адгезионными характеристиками.

Экспериментальная часть

Эмульсионную полимеризацию винилацетата проводили в присутствии модификатора – кристаллического глиоксаля в количестве от 0 до 0,99 % масс. Синтез проводили в круглодонной четырехгорлой колбе, снабжённой обратным холодильником, механической мешалкой, термометром, двумя капельными воронками. Полимеризацию проводили при непрерывном перемешивании и

температуре 70 – 80 °С в течении 3 ч., в качестве инициатора применяли стеарат калия [8].

Свойства обработанных дисперсий и клеевых швов на ее основе исследовали при помощи стандартных методик: осаждение при разбавлении определяли в соответствии с ГОСТ 18992, условную вязкость вискозиметрическим способом с использованием вискозиметра ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм [9], клеящую способность швов определяли при помощи разрывной машины РТ-250 М, ГОСТ 14760.

В таблице 1 представлены свойства полученной поливинилацетатной дисперсии и клеевых швов на её основе с использованием кристаллического глиоксаля.

Таблица 1. Свойства ПВАД и клеевого шва на её основе.

№ образца	Содержание глиоксалья крист.	Свойства ПВАД			Свойства клеевого шва	
		Массовая доля сухого остатка, %	Осаждение при разбавлении, %, не более	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246, сек.	Прочность при равномерном отрыве, МПа	Время отверждения, мин
1	0,07	50,0	0,4	30	1,5	28
2	0,14	52,0	0,2	38	1,9	26
3	0,42	54,0	0	41	2,4	25
4	0,71	56,0	0	43	2,7	22
5	0,99	58,0	0	43	3,0	18
6	0	51,0	5,0	35	0,8	30

Из результатов, представленных в таблице 1, видно, что введение глиоксаля в процессе полимеризации винилацетата, позволяет получить стабильную при хранении ПВАД и увеличить адгезию клеевых швов на её основе. Результаты испытаний показали, что модифицированная поливинилацетатная дисперсия по качеству превышает стандартные образцы.

Использование в качестве модификатора глиоксаля в отличие от способов с использованием формальдегида и поликонденсационных смол на его основе позволяет избежать выделения токсичных паров формальдегида в атмосферу при формировании полимерной пленки и исключить нарушение санитарно-эпидемиологических норм при применении ПВАД и эксплуатации лакокрасочных и клеевых материалов на её основе.

Список литературы:

1. Чиркова М.В. Водные ЛКМ: большое будущее в надёжных руках разработчиков // Лакокрасочные материалы и их применение, 2010. – № 7. – С. 11-13.
2. Prieto J. Painting the future green //ECJ, 2010. – № 4. – Р. 20-25.
3. Фрейдин А. С. Полимерные водные клеи. – М.: Химия, 1985. – С. 82 – 83.
4. Патент РФ на изобретение № 2202585. Толмачев В.А., Буслаев Ю.Н. и др.
5. Войтович В.А. Материал тысячи возможностей. Волго-Вятское книжное издательство, 1969. 78 с.
6. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев Ал.С. Глиоксаль. – Москва, Academia, 2007. - 248 с.

7. Патент РФ на изобретение № 2455052. Непомнящих Д. В., Крейкер А. А., Князев Ан. С. и др.

8. Патент РФ на изобретение № 2494115. Новиков В. Т., Фитерер Е. П., Яркова А. В., Похарукова Ю. Е. и др.

9. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.

ИЗУЧЕНИЕ СУБЛЕМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

Е. И. Курченко, студент гр. 0491

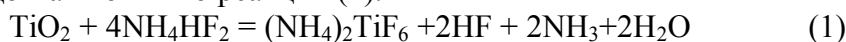
Научный руководитель: *доцент, к. х. н., Р. И. Крайденко*
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: evgenii@tpu.ru

Данная тема посвящена изучению сублимационных свойств $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ для его извлечения из фторированного титано – магнетитового концентрата.

Важнейшими видами титановой продукции являются пигментный диоксид титана, мировое производство которого оставляет около 3 млн. т TiO_2 в год. На данный момент в России добывается меньше 5 % мирового производства, когда как по запасам в России около 59 % титановых руд, однако в основном это неосвоенные месторождения. [1] Поэтому изучение свойств соединения титана, которые в дальнейшем можно использовать в разработки технологии переработки титановых руд, является актуальным.

При переработки титановых руд широко используются сернокислотный и хлорный способ, но в последнее время все больший интерес имеет гидрофторидный способ. Реакция кислородсодержащих соединений титана с $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ представляет особый интерес в силу технологической привлекательности способа извлечения титана из природного сырья посредством образования и последующего разложения фторотитанатов аммония с переходом титана в газовую фазу. [2]

По данной фторидной технологии титановый концентрат фторировался гидрофторидом аммония по реакции (1):



Также в соединение с фтором переходили Fe, Al, Ca, Mg, Si, V (таблица 1).

Таблица 1. Усредненный состав элементов во фторированном сырье

№	Элемент	Массовая доля, %
1	Ti	24,47
2	Si	0,17
3	Al	0,14
4	Ca	0,064
5	Fe	0,0061
6	Mg	0,0019
7	V	0,043

Затем проводились эксперименты по сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, выявлялась зависимость между температурой процесса и толщиной насыпного слоя профторированного концентрата. В результате экспериментов были получены зависимости степени сублимации от времени при различных температурах и толщинах насыпного слоя (рис. 1).

Как видно из полученных графиков наибольшая степень сублимации достигается при 650°C , тогда как при повышении температуры до 700°C выход продукта не изменялся, а даже наоборот процесс сублимации осуществлялся медленнее. Это явление объясняется гидролизом влагой воздуха титанового комплекса при его нагревании до 700°C , что приводило к образованию труднолетучего оксифторида титана по реакции (2), что приводит к снижению степени сублимации титана. [3]

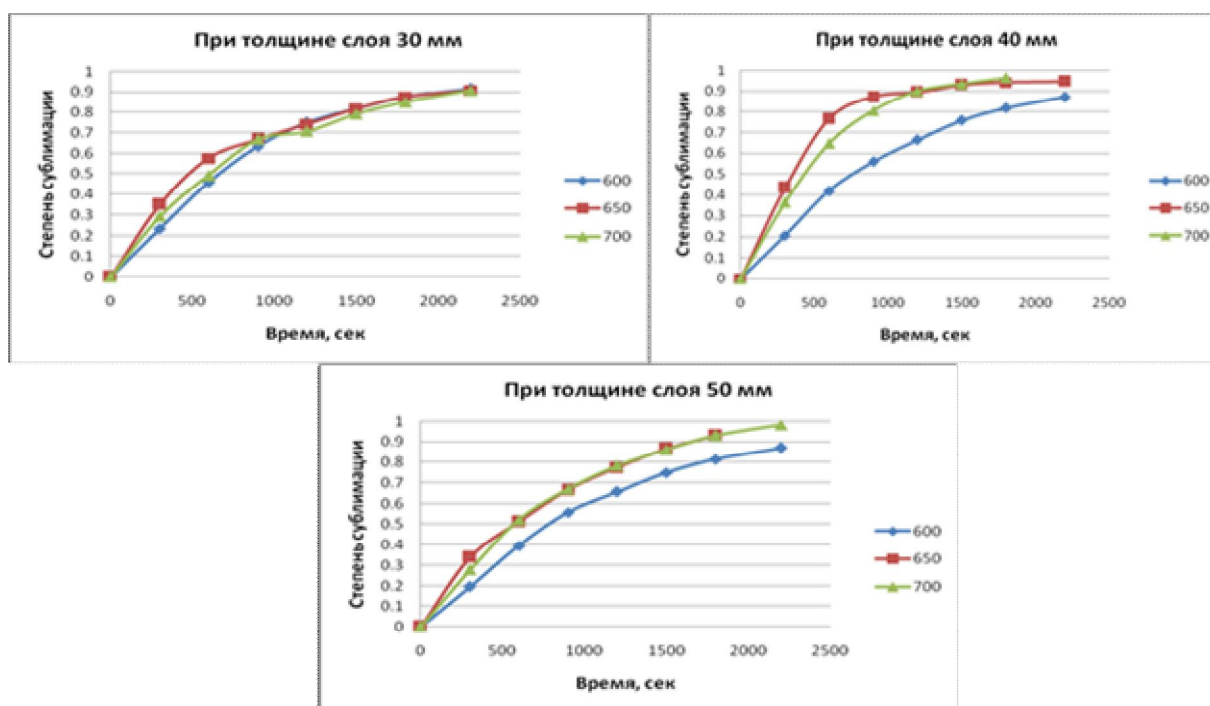


Рисунок 1. Зависимости степени сублимации от времени при различных температурах и толщинах насыпного слоя

По полученным графикам сложно определить при какой толщине сублимация идет быстрее, поэтому были подсчитаны скорости сублимации по экспериментальным данным (Таблица 2).

Таблица 2. Скорость сублимации титанового комплекса

$t^\circ\text{C}$	600	650	700
$h, \text{ мм}$	Скорость сублимации, $\text{кг/ч}\cdot\text{м}^2$		
30	23,5	27,1	26,3
40	33	35,4	31
50	45,4	48	45,9

Из результатов расчетов видно, что наибольшая скорость сублимации достигается при увеличении толщины насыпного слоя.

Также по данным графиков были сделаны кинетические расчеты, в результате которых было выяснено, что процесс протекает по уравнению сокращающейся сферы:

$$\alpha = 1 - (1 - 11,1 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{25096,2}{RT}} \cdot t)^3$$

Таким образом, экспериментально было установлено что процесс сублимации гексафторотитаната аммония наиболее эффективно протекает при температуре 650°C, скорость. Скорость сублимации возрастает при увеличении толщины насыпного слоя. Выведенное уравнение сокращающейся сферы позволяет вычислить степень сублимации при заданных условиях [4].

Список литературы:

1. <http://www.mining-media.ru/ru/article/ekonomic>.
2. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометального сырья Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002.
3. Мельниченко Е. И. Оксифториды переходных металлов. Владивосток: Дальнаука 2001. - 35 с.
4. Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: «Наука», 1980.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗОМЕРОВ 3-НИТРО-1,5-БИС-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ) ФОРМАЗАНА

*П.В. Петунин, магистрант гр. 4ГМ31, Р.Р. Валиев, к.ф.-м.н., ассистент каф. ОНХ,
П.С. Постников, к.х.н., ст. преп. каф. БИОХ
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: petuninpavel@yandex.ru*

Прогнозирование цветных характеристик веществ является важным аспектом органической химии, в частности, в химии красителей. В настоящее время активно развиваются квантово-механические методы расчета молекул, причем эти методы позволяют не только вычислять энергию молекулы, но и рассчитывать возбужденные состояния, что позволяет предсказывать УФ-спектры [1].

В настоящее время для изучения спектроскопических свойств активно используется как теория функционала плотности (DFT), так и *ab initio* методы. Результаты расчетов последних лет показывают, что точность вычислений энергий и вероятностей электронных переходов с помощью временно зависимой теории функционала плотности (TDDFT) не уступает, а часто и превосходит точность результатов вычислений с использованием *ab initio* методов.

Достаточно часто в качестве красителей используют формазаны [2]. Поэтому является актуальным использование TDDFT метода для теоретического изучения электронных спектров поглощения формазанов. 3-нитроформазаны очень

распространены в практике, кроме того они легко синтезируются, поэтому именно они были выбраны нами для исследования. В качестве модельного вещества для апробации данного метода расчета нами были выбраны два структурных изомера 3-нитро-1,5-бис-(4-метоксифенил) формазана. Данное вещество было синтезировано по разработанному нами методу [3]. Продукт существует в виде двух геометрических изомеров: «закрытой» и «открытой» формах. Наличие изомеров нехарактерно для 3-нитроформазанов [4], поэтому данное вещество стало предметом нашего исследования.

Предварительно методом колоночной хроматографии данные изомеры были разделены (элюент: гексан/АсОН=150/1). Каждый из изомеров был охарактеризован методами УФ-, ИК-, ЯМР ^1H спектроскопии, кроме того, для подтверждения совпадения брутто-формул веществ был проведен элементный анализ веществ. Идентичность в ИК-спектрах веществ, а также совпадение данных элементного анализа в сочетании с данными ЯМР ^1H спектроскопии указывают на то, что эти соединения являются геометрическими изомерами.

Не смотря на общее сходство этих двух соединений, они сильно отличаются по своим свето-адсорбционным свойствам. Сравнительные УФ спектры и соответствующая структура формазанов показаны на рисунках 1,2.

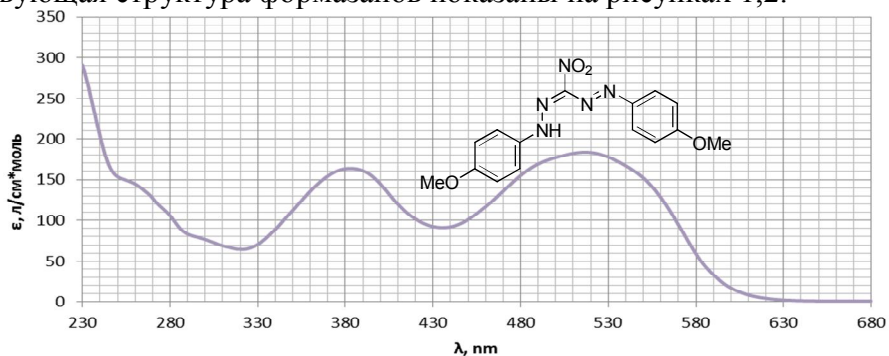


Рис. 1. УФ-спектр (в CH_2Cl_2) «открытого» изомера 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Как видно из приведенных спектров, длина волны полос поглощения обоих изомеров сходны, но интенсивность полос поглощения сильно отличаются. Молярные коэффициенты поглощения для «закрытого» изомера в 15-20 раз больше, чем у «открытого». Кроме того, соотношение поглощения между полосами в одном изомере отличаются от другого: так, например, для «закрытого» изомера отношение ϵ для первых трех полос приблизительно равно 2:1,8:1, а для «открытого» - 1:0,9:0,8. Данное явление должно объясняться пространственной изомерией.

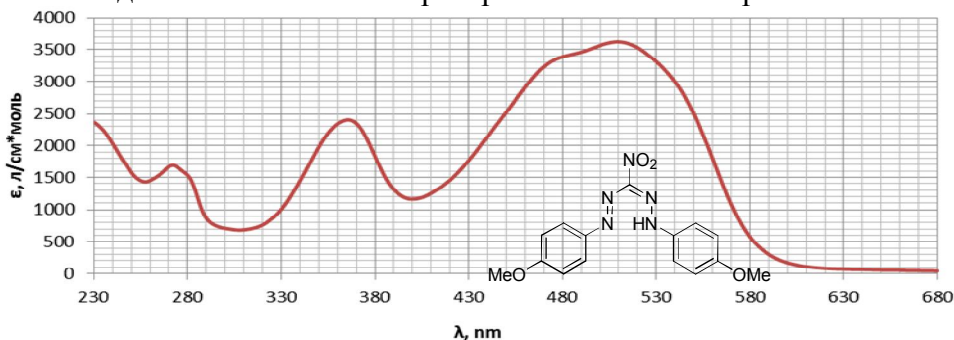


Рис. 2. УФ-спектр (в CH_2Cl_2) «закрытого» изомера 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Для объяснения обнаруженных различий были проведены квантово-химические расчеты структурных и спектроскопических свойств различных форм 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана с использованием метода TDDFT. На рисунках 3,4 приведены их равновесные геометрии. Оптимизированная молекулярная структура хорошо коррелирует с кристаллографическими данными, полученными ранее [4].

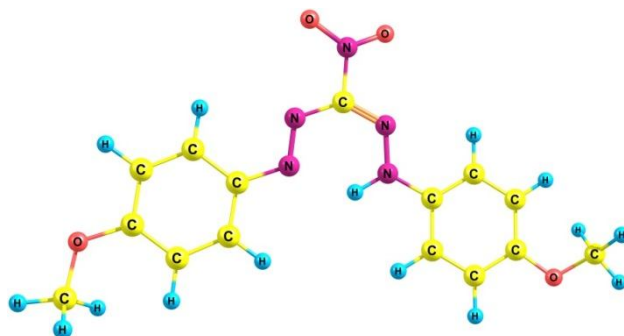


Рис. 3. Оптимизированная структура «закрытого» изомера 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

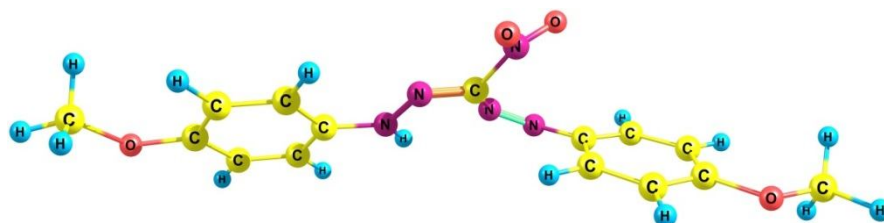


Рис. 4. Оптимизированная структура «открытого» изомера 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Отметим, что результаты расчетов полных энергий двух изомеров показывают, что «закрытый» изомер является наиболее стабильным. Полная энергия открытой формы на 16.48 ккал/моль больше энергии «закрытой» формы. Поэтому он является минорным изомером, что подтверждается данными ЯМР смеси двух изомеров.

В таблице 1 приведены теоретические и экспериментальные значения химических сдвигов для изомеров формазана. Цветом отмечены расчетные значения тех протонов, расчетное значение которых должно быть наиболее верным в данной модели.

Из таблицы 1 видно, что теоретическая модель достаточно хорошо описывает структуру реального вещества.

Также нами был проведен расчет возбужденных состояний для изомеров формазана. Расчетные и экспериментальные значения хорошо коррелируют, что подтверждает верность выбранной расчетной модели. Сравнение экспериментальных и расчетных данных приведено в таблице 2.

Таблица 1. Значения расчетных и экспериментальных химических сдвигов для двух изомеров 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Открытый			Закрытый		
NMR, ppm	Хим. сдвиг, ppm		NMR, ppm	Хим. сдвиг, ppm	
	Теоретич.	Эксперим.		Теоретич.	Эксперим.
25.10734	6.80266	8.23	23.17908	8.730916	7.68
23.59429	8.315709		23.92835	7.981653	
24.96917	6.940831	7.04	24.61267	7.297333	7.00
24.81674	7.093258		24.91404	6.99596	
22.19969	9.71031	15.66	16.47958	15.43042	15.45
24.81583	7.094169	8.33	24.82029	7.089709	7.68
23.75123	8.158766		23.3487	8.561297	
24.7495	7.160498	7.34	24.76679	7.143213	7.00
24.86069	7.049314		24.83875	7.07125	
28.19759	3.712413	3.92	28.14169	3.76831	3.89
28.23072	3.679277		28.13207	3.777933	
27.87133	4.038674		27.7744	4.135596	
28.15098	3.759018	3.94	28.15602	3.753977	3.89
28.13007	3.779926		28.19919	3.710806	
27.81907	4.090933		27.83474	4.075264	

Таблица 2. Значения расчетных и экспериментальных полос поглощения УФ для двух изомеров 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Открытый		Закрытый	
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
495	514	515	515
447	490	416	477
365	381	377	365
263	259	280	272

Таким образом, нами показано, что метод TDDFT может быть использован для квантово-химического моделирования структуры 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана и объяснения некоторых структурных характеристик данной молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания «Наука» проект №2387 и гранта РФФИ № 14-03-00743а.

Список литературы:

1. Tavakol H. DFT and MP2 Study of Isomery Scheme in Formazan and Intermolecular and Intramolecular Proton Transfer Between Its Tautomers// International Journal of Quantum Chemistry – 2012. – vol. 112 – pp 1215 – 1224;
2. Nineham A. W. The Chemistry of Formazans and Tetrazolium Salts// Chem. Rev. – 1955. – vol. 55 – pp 355 – 483;
3. П.В. Петунин. Арендиазоний тозилаты как N-электрофилы в синтезе 3-нитроформазанов// Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» – 2013. – с.106 – 109;
4. Gilroy J. B., Otieno P.O., Ferguson M.J., McDonald R., Hicks R.G. Synthesis and Characterization of 3-Cyano- and 3-Nitroformazans, Nitrogen-Rich Analogues of β -Diketimine Ligands// Inorg. Chem. – 2008. – vol. 47 – pp 1279 – 1286

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА
УЛЬТРАЗВУКОМ И ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ НА ЕГО
СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ РАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ
КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ.**

А.И. Черепанова, студент гр. 4Г12

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30

E-mail: ai_cherepanova@mail.ru

Вода может оказывать на здоровье людей не только положительное, но и отрицательное влияние. Прежде всего, это связано с качеством употребляемой воды: ее органолептическими свойствами, определяемыми цветом, вкусом и запахом, а также химическим и бактериальным составом [1].

К наиболее распространенным загрязнителям воды можно отнести железо, марганец, никель (тяжелые металлы) сульфиды, фториды, соли кальция и магния, различные органические соединения. На территории Российской Федерации для очистки питьевой воды преимущественно используется кварцевый песок, «горелая порода» и ряд минералов [2]. Но эти сорбенты чаще всего являются механическими фильтрами, которые не способны улавливать растворимые в воде примеси. Это обуславливает необходимость введения в комплексную технологическую схему дополнительной стадии – сорбционной доочистки, который позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы (в том числе и растворимые примеси тяжелых металлов) практически до любой остаточной концентрации [3,4].

Целью настоящей работы являлось применение диоксида титана, обработанного ультразвуком и постоянным электрическим полем, для извлечения из воды растворимых примесей ионов никеля и железа.

В качестве объекта исследования выбран диоксида титана, полученный гидролизом из тетрахлорида титана (S_0), который подвергали воздействию УЗ (22 кГц, 0,15 Вт/см²) и постоянного электрического поля ($l = 12$ см, $U = 200$ В) и образцов в дистиллированной воде (S_1 - S_3). Полученные образцы сорбента были апробированы на модельных растворах, содержащих 3,00 мг/л ионов железа и ионов никеля 1,00 мг/л.

Таблица 1. Образцы диоксида титана, подвергнутые обработке ультразвуком и постоянным электрическим полем в среде различных электролитов

№, п/п	Обозначение образца	Среда обработки
1	Образец S_0	не подвергался обработке
2	Образец S_1	дистиллированная вода (межэлектродное пространство)
3	Образец S_2	дистиллированная вода (у положительно заряженного электрода)
4	Образец S_3	дистиллированная вода (у отрицательно заряженного электрода)

Концентрацию примесей в исходных растворах и после сорбции контролировали с помощью стандартных методик фотоколориметрии: ионы железа в щелочной среде образуют окрашенное в желтый цвет комплексное соединение с

сульфосалициловой кислотой, ионы никеля находили при помощи диметилглиоксима, который окрашивает ион Ni^{2+} в розовый цвет [5,6].

Данные по сорбции показывают, что поверхности диоксида титана, обработанные ультразвуком и постоянным электрическим полем, улучшают сорбционные свойства до 1.35 раз для сорбции катионов железа и 1.72 раза для сорбции катионов никеля соответственно. Наиболее вероятно, что снижение концентрации примесей в течение длительного времени происходит в результате обменных реакций между растворенными в воде катионами металлов и функциональных групп, сформированных на поверхности диоксида титана в результате обработки ультразвуком и постоянным электрическим полем.

Таблица 2. Степень извлечения (α , %) примесей катионов железа после их сорбции на образцах диоксида титана, полученных обработкой ультразвуком и постоянным электрическим полем в дистиллированной воде

Образцы сорбента		TiO ₂ в H ₂ O			TiO ₂
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₀
α , %	24 ч	42,3	45,3	52,3	38,7

Таблица 3. Степень извлечения (α , %) примесей катионов никеля после их сорбции на образцах диоксида титана, полученных обработкой ультразвуком и постоянным электрическим полем в дистиллированной воде

Образцы сорбента		TiO ₂ в H ₂ O			TiO ₂
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₀
α , %	24 ч	81,2	76,0	78,6	47,3

Таким образом, показана эффективность обработки поверхности диоксида титана в водных растворах на скорость осаждения примесей катионов железа и никеля и сорбционную емкость сорбента.

Список литературы:

1. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
2. Благодарная Г.И. и Коваленко А.В. Экологическая безопасность систем водоподготовки. Коммунальное хозяйство городов, 2009г.-337-341 с.
3. Смирнова В.В., Назаренко О.Б. Получение нанопорошков гидроксидов и оксидов титана (IV) путем электролиза // Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья: Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. – 267 – 270 с.
4. Смирнова В.В., Назаренко О.Б. Применение оксидов и гидроксидов титана для очистки питьевой воды // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VIII международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2011. – 383-385 с.

5. ГОСТ 4011 – 72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.

6. РД 52.24.494-95 Методические указания. Фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом в поверхностных водах суши.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКА В ПОЛИСАХАРИДНОМ КОМПЛЕКСЕ ЛИСТЬЕВ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ

Воронина Ю.Ю.², Кривощев С.В.^{1,2}, Басова Е.В.², Гурьев А.М.²
¹Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555

E-mail: ksv_tsu@mail.ru

²Сибирский Государственный Медицинский Университет
634000, г.Томск, Московский тр. 2, тел. (3822)-41-78-33

E-mail: voronina_yu@mail.ru

Потребность медицинской практики в использовании лекарственных растений и препаратов на их основе была всегда. В последнее время существенно возрос интерес к растительным полисахаридам (ПС), что связано, прежде всего, с широким спектром их фармакологической активности (противовоспалительная, гипохолестеринемическая, антиангиогенная, противоопухолевая) [1].

Одним из этапов создания лекарственных средств является их стандартизация, которая является, основным гарантом их высокого качества при серийном производстве и обеспечивает эффективность и безопасность применения. Одним из параметров стандартизации является определение примесей в лекарственном средстве.

В лекарственных веществах, получаемых из растительного и животного сырья, основными примесями являются сопутствующие природные соединения (алкалоиды, ферменты, белки, гормоны и др.). Многие из них очень сходны по химическому строению и физико-химическим свойствам с основным продуктом экстракции. Определение содержания белка проводят в лекарственных средствах, выделенных из природных источников. Для количественного определения белковых веществ использовались методы рекомендованные ГФ 12.

Метод Лоури отличается высокой чувствительностью, но определению мешают многие вещества (нуклеиновые кислоты, нуклеотиды) [2]. В последнем случае применяют метод с предварительным осаждением белка. Зависимость поглощения белка от его концентрации нелинейная, однако, в области малых концентраций ее можно считать линейной [2]. Определение проводят по калибровочному графику, построенному по растворам стандартного образца белка, который воспроизводят при каждом анализе. Метод основан на биуретовой реакции белков с солями меди(II) в щелочном растворе и восстановлении фосфорномолибдено-вольфрамового реактива (или реактива Фолина) в гетеромолибденовый краситель с максимумом поглощения при длине волны 750 нм в результате окисления ароматических аминокислот белка. Развитие окраски достигает максимума через 20-30 мин. при комнатной температуре, в дальнейшем

идет уменьшение ее интенсивности. Для уменьшения влияния веществ, мешающих определению, проводят осаждение белков трихлоруксусной кислотой [3].

Для того чтобы уложиться в диапазон линейности (калибровочный график) были приготовлены серии растворов полисахаридов березы повислой с концентрациями 0,5 мг/мл, 1 мг/мл, 1,4 мг/мл, 2,0 мг/мл. После проведения испытания по стандартной методике оказалось, что в диапазон линейности входят только растворы ПС с концентрацией 1,4 мг/мл. Затем по уравнению прямой рассчитали концентрацию белка в комплексе.

Концентрация белка в ПСК определенная по методу А равна $3,9 \pm 0,7$.

Следующий метод определения белковых веществ является метод Бредфорда, который используется для белков и пептидов с молекулярной массой более 3000 Да. Метод имеет высокую чувствительность, но степень связывания красителя в значительной степени зависит от индивидуальных свойств белка [2].

Метод основан на измерении светопоглощения продукта взаимодействия красителя кислотного синего 90 с белком при длине волны 595 нм. Связывание красителя происходит в анионной форме преимущественно с остатками аргинина и в меньшей степени с остатками лизина, гистидина, триптофана и фенилаланина белка [2].

Для того чтобы уложиться в диапазон линейности (калибровочный график) были приготовлены серии растворов полисахаридов березы повислой с концентрациями 3,5 мг/мл, 4,1 мг/мл, 4,5 мг/мл, 5,0 мг/мл соответственно. После проведения испытания по стандартной методике оказалось, что в диапазон линейности входят только растворы ПС с концентрацией 4,1 мг/мл

После расчета концентрации белка в комплексе, получили следующие данные:

	М-д Бредфорда	М-д Лоури без осаждения
Концентрация белка в ПСК (%)	$4,9 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,7$

Вывод: установили содержание белка в полисахаридном комплексе двумя методами (метод Лоури и Бредфорда): $4,9 \pm 0,4$ % и $3,9 \pm 0,7$ %. Таким образом, при дальнейшей работе в области стандартизации препаратов на основе полисахаридов листьев березы повислой можно применять оба метода.

Список литературы:

1. Верещагин, В.И. Полезные растения Западной Сибири/ В. И. Верещагин, К. А. Соборевская, А. И. Якубова. – М.-Л. : АИ СССР, 1959.- 348с.
2. Государственная фармакопея РФ: Вып. 12. Определение белка/РФ. -12 изд.- М.- Медицина, 2008 г.- 336с.
3. Lowry O., Rosenbrogh N., Farr A., Randall R. Protein measurement with the Folin reagent // I. Biol. Chem. 1951. V. 1. Pp. 265–275.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ЛЮЦЕРНЫ ПОСЕВНОЙ (*MEDICAGO SATIVA L.*) НА DEAE-ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

К.И. Ровкина¹, С.В. Кривошеков^{1,2}, А.М. Гурьев¹

¹Сибирский Государственный Медицинский Университет Минздрава России, 634050г.Томск, ул. Московский тракт, 2, Тел. (3822)-529-832

²Национальный исследовательски Томский Политехнический Университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30

E-mail: chrom@tpu.ru

Известно, что полисахариды природного происхождения обладают рядом фармакологических активностей: антибактериальная, противовирусная, иммуномодулирующая, гиполипидемическая и другие. [1] Расширение знаний о структуре полисахаридов различных растений необходимо для выявления зависимости фармакологического эффекта, проявляемого полисахаридами, от их строения. Одним из начальных этапов в установлении структуры полисахаридов является разделение полисахаридных комплексов с помощью ионообменной хроматографии.

В данной работе проводилось разделение полисахаридного комплекса, полученного из травы люцерны посевной (*Medicago Sativa L.*) методом водной экстракции подщелоченной водой (до рН=9) и последующим осаждением 95% спиртом этиловым. Для фракционного разделения полисахаридного комплекса использовали метод ионообменной хроматографии на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой (СГ-форма, емкость сорбента 0,9-1,0 мэкв/г, размер частиц 100-200 мкм), предварительно сорбент суспендировали 12 часов в воде очищенной, после чего отмучивали раствором соляной кислоты (0,1 М, 500 мл), далее последовательно промывали 0,1 М NaOH (500 мл), вода очищенная (до нейтрального рН), 0,1 М HCl (500 мл), вода очищенная (до нейтрального рН) и уравнивали в 0,01 М NaCl. Навеску полисахарида (588 мг) растворяли в 5 мл воды очищенной, наносили на колонку объемом 103 см³. Элюирование проводили в градиентном режиме водными растворами натрия хлорида с возрастающей концентрацией (0,01; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 М) равными объемами (500 мл). Разделение выполняли при объемной скорости элюента 3 мл/мин, отбирая фракции по 15 мл. Содержание полисахаридов во фракциях контролировали карбазол-серным методом [2] с последующим измерением оптической плотности полученных растворов на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS (США).

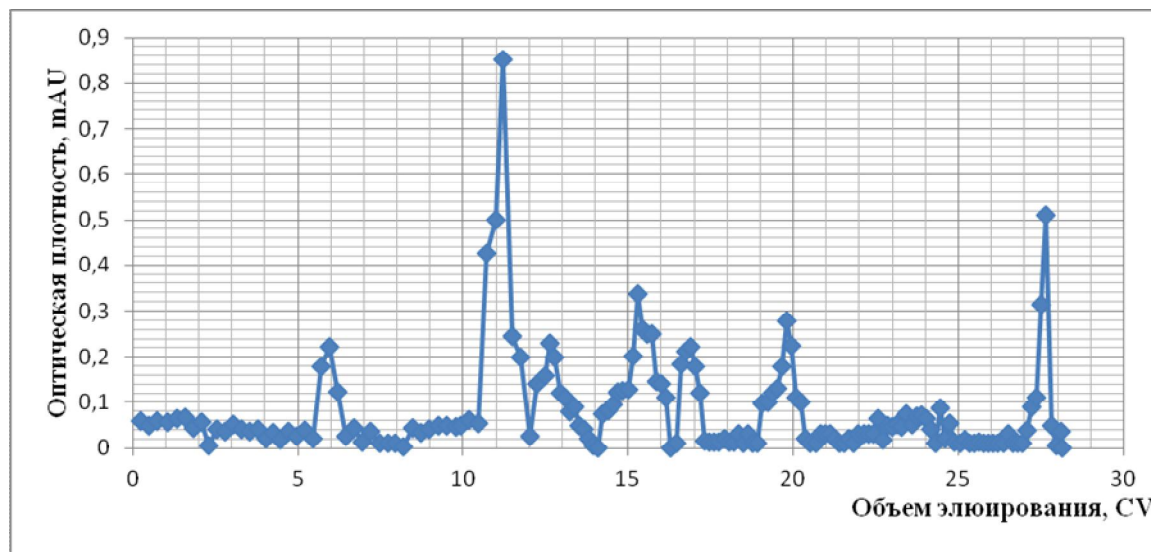


График 1. Хроматограмма полисахаридного комплекса на ДЭАЭ-целлюлозе.

Фракции объединяли и концентрировали на ультрафильтрационной кассете Vivaflow 200 (Sartorius Stedium Biotech) 5000 MWCO. Сконцентрированные фракции лиофильно высушили на SP Scientific Advantage EL-85. Таким образом получили 7 полисахаридных фракций.

Таблица 1. Фракции полисахаридного комплекса люцерны посевной.

Фракция	Объем элюирования	Масса фракции
PSMS3-1	589-639	0,0124
PSMS3-2	1049-1209	0,0096
PSMS3-3	1262-1347	0,0200
PSMS3-4	1512-1694	0,0432
PSMS3-5	1709-1769	0,0708
PSMS3-6	1979-2084	0,0118
PSMS3-7	2804-2849	0,0183

Список литературы:

1. Хотимченко Ю.С., Ермак И.М., Бедняк А.Е., Хасина Э.И., Кропотов А.В., Коленченко Е.А., Сергущенко И.С., Хотимченко М.Ю., Ковалев В.В. Фармакология некрахмальных полисахаридов. - Вестник ДВО РАН. 2005. No1
2. Galambos, J. T. The reaction of carbazole with carbohydrates: I. Effect of borate and sulfamate on the carbazole color of sugars / J. T. Galambos // Anal. Biochem. 1967. - Vol. 19. - P. 119-132.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОКСАЗОЛА И БЕНЗИМИДАЗОЛА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Л.И. Саитбатталова, магистрант гр. 4ГМ21, Ю.И. Задорожная, магистрант гр.4ГМ21, Нгуен Тхи Тху Хонг, магистрант гр 4ГМ31
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.8(913)-8843925
E-mail: lilija5506146@mail.ru

Органические люминесцентные материалы широко используются в различных сферах науки и техники. Вследствие этого, непрерывно ведется поиск новых люминесцентных соединений. Коричная кислота известна как субстрат для получения люминофоров. Производные коричной кислоты повсеместно встречаются в природе и содержатся во фруктах, овощах и цветах, характеризуются широким спектром биологической активности и являются перспективным материалом для создания новых лекарственных препаратов[1].

Конкретно, получение производных бензимидазола и бензоксазола на основе производных коричной кислоты с функциональными группами в молекулах в настоящее время изучено мало. Поэтому нами была поставлена задача: синтезировать производные бензимидазола и бензоксазола на основе производных коричной кислоты с функциональными группами в молекулах с использованием меньших избытков реагентов и более низкой температуры.

Существуют различные методы получения бензоксазолов и бензимидазолов. Известен метод синтеза производных бензимидазола из *o*-фенилендиамина и карбоновой кислоты с использованием хлор окиси фосфора в качестве катализатора конденсации[2], но при этом необходим избыток токсичной хлор окиси фосфора от 10-кратного до более чем 60-кратного. Также известен метод синтеза фенилбензоксазола из *o*-аминофенола и бензойной кислоты с использованием полифосфорной кислоты[3]. Необходимо длительное время синтеза – от 4 до X часов, требуется высокая температура – от 200°C.

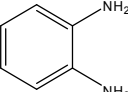

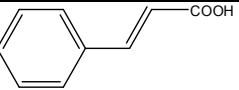
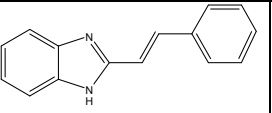
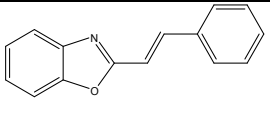
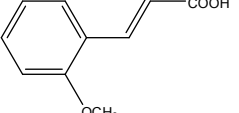
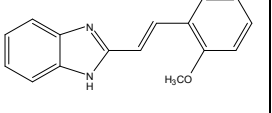
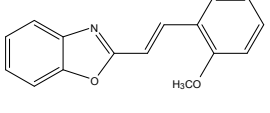
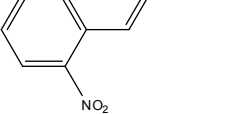
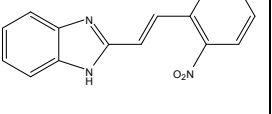
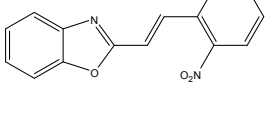
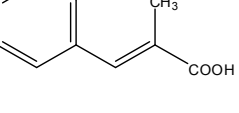
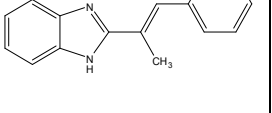
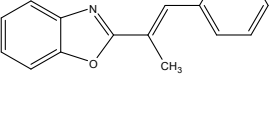
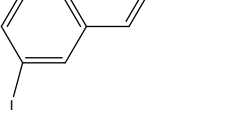
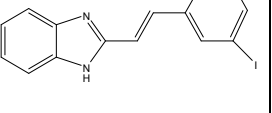
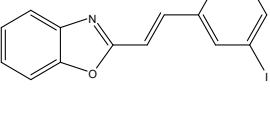
А в подобной работе [4] была необходима инертная атмосфера. Недостатком метода является сложная установка для получения продукта.

На кафедре Биотехнологии и органического синтеза Томского политехнического университета был разработан метод синтеза гетероциклических соединений азолов-бензимидазола и бензоксазола – метод конденсации с использованием меньшего количества реагентов при более низкой температуре[5].

Метод конденсации заключается в следующем: 0,01 моль *o*-фенилендиамина (или *o*-аминофенола), 0,01 моль кислоты, 2г полифосфорной кислоты и 2г оксида фосфора нагревали при 80-90°C в течение 30 мин., постепенно добавляли 1 мл хлорокиси фосфора в течение 5 мин при 100°C. Смесь реагентов полифосфорной кислоты и оксида фосфора играет роль катализатора, который реагирует с кислотой образуя промежуточный продукт по механизму приведенному в работе [6]. В присутствии хлорокиси фосфора процесс значительно ускоряется и проходит с полной конверсией. Далее поддерживали температуру реакционной массы 100-105°C в течение 1,5 часа. После охлаждения реакционной смеси добавляли 100 мл холодной воды при тщательном перемешивании. Выделившийся осадок отделяли, промывали насыщенным раствором Na₂CO₃ до нейтральной реакции и кристаллизовали из спирта.

Данным методом синтезирован ряд бензоксазолов и бензимидазолов на основе производных коричной кислоты, представленных в таблице 1. Конденсация протекает при сравнительно невысоких температурах, быстро, обеспечивая, как правило, высокий выход целевых продуктов.

Таблица 1. Продукты полученные конденсаций между субстратами и кислотами, значения температуры плавления и выхода продукта

		Т пл, °С	Выхо д, %		Т пл, °С	Выхо д, %
		109- 111	76		118- 119	68
		122- 123	80		126- 127	84
		118- 119	66		122- 124	57
		131- 132	72		147- 148	62
		108- 109	84		117- 118	77

Структура и чистота синтезированных производных бензоксазола и бензимидазола доказывалась методами ГХ-МС и ЯМР-спектроскопии

Таким образом, можно сказать что предлагаемый метод позволяет получать производные бензоксазола и бензимидазола на основе производных коричной кислоты, при этом существенно возрастают выходы целевых продуктов, значительно сокращается продолжительность технологического процесса и снижаются энергетические затраты.

Список литературы:

1. Красовицкий Б.М. Органические люминофоры. – 2-е изд. перераб. / Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин, под ред. Б.М. Красовицкого – М.: Химия, 1984. – 336 с/
2. Производные бензимидазола в качестве модуляторов IGE, № RU 2226221 С2. СЕРКАР Джагадиш (US),РИЧАРДЗ Марк Л. (US),КЭМПБЕЛЛ Майкл Дж.

(US), МЭДЖОР Майкл В. (US), Способ получения гидрохлоридов 2-бензилбензимидазола или 2-стирилбензимидазола, № RU2054421 C07D235/18 авторы Симонян Ашот Вагаршакович, Опубликовано: 20.02.1996

3. Synthesis and biological evaluation of benzimidazole derivatives as potent AMP-activated protein kinase activators. Julie Charton et. al. Bioorganic & Medicinal Chemistry 14 (2006) 4490–4518.

4. The synthesis and properties of benzoxazole fluorescent brighteners for application to polyesterfibers, Seong-II Um*, Dyes and Pigments 2007 (75) 185-188

5. Синтез производных бензоксазола с использованием полифосфорной кислоты. Нгуен Хай Минь. Научный руководитель: д.х.н, проф. Чайковский В. К. Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: Сборник докладов V Всероссийской научно-практической конференции. В 2 т. Т. 1 / Томский политехнический университет. – Томск, 25 - 27 апреля 2012 года. Томск: Издательство ТПУ, 2012. – 419 с. 367-369 с

6. Study of the Mechanism for Poly(p-phenylene)benzoxazole Polymerizations A Remarkable Reaction Pathway To Make Rigid-Rod Polymers, Ying-Hung So, Jerry P. Heeschen, Bruce Bell, Peter Bonk, Melanie Briggs, and Richard DeCaire, Macromolecules 1998, (31) p. 5229-5239

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОВРЕМЕННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА.

*Смирнова Т.В., магистр гр. 2ДМ31, Терещенко А.Г., к.т.н., Францина Е.В., к.т.н.,
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел.
(3822)-417-013*

E-mail: git@hvd.tpu.ru

Дизельное топливо – одно из массовых топлив в мире. Одним из требований к арктическому дизельному топливу является низкая температура замерзания до – 55 °С. Снижение температуры замерзания возможно за счет извлечения парафиновых углеводородов из исходного нефтяного сырья. Одним из решений данной проблемы является процесс адсорбционной депарафинизации с использованием цеолитов.

Однако существующие технологические процессы далеки от совершенства, и вступление российской нефтяной промышленности на путь глобализации привело к необходимости улучшать эффективность их проведения. Поэтому развитие нефтеперерабатывающей отрасли тесно связано с автоматизацией управления технологическими процессами.

Один из вариантов повышения эффективности технологических процессов заключается во внедрении на предприятия компьютерных моделирующих систем. Примером является разработка кафедры ХТТ и ХК ТПУ «DEPAR» - программа по расчету процесса депарафинизации с целью повышения ресурсоэффективности производства низкозастывающих дизельных топлив. С использованием программы появляется возможность оценивать влияние таких параметров, как температура, давление, расход сырья на протекание процесса [1].

Реализация автоматизации управления производством возможна на основе лабораторных информационно-управляющих систем (ЛИУС), которые уже внедрены на этих производствах. С их помощью осуществляется документирование работы лаборатории, аналитический контроль производства и комплексная оценка показателей качества выпускаемой продукции. В предлагаемом варианте ЛИУС будет являться базой данных MES-системы (Manufacturing Execution Systems). MES-системы - один из уровней структуры информационной системы автоматизации промышленного предприятия; они отслеживают параметры производственных процессов, документируют и оптимизируют их.

Примером лабораторной информационной системы является ЛИУС «Химик-аналитик», разработанная в ТПУ, которая успешно работает в более чем 300 лабораториях России [2]. ЛИУС позволяет управлять персоналом и ресурсами лаборатории, планировать работы в аналитической лаборатории, вести электронные лабораторные журналы с метрологической обработкой результатов анализа, представлять результаты измерения в виде выходных документов лаборатории.

Особенностью ЛИУС «Химик-аналитик» является наличие технологических журналов, которые ведут сотрудники цехов, а не лабораторий. Технологические журналы – формы ввода сведений, относящихся к производству, они настраиваются индивидуально под конкретное производство, рабочее место. За основу адаптации ЛИУС был взят бумажный «режимный лист» установки депарафинизации дизельного топлива, входящей в состав установки гидроочистки дизельных фракций ЛГ-24/7 нефтеперерабатывающего производства ОАО «Кинеша» г.Кириши. Была выполнена настройка электронного технологического журнала ЛИУС, адекватная «режимному листу» и обеспечивающая исходными данными программу «DEPAR». Это позволяет контролировать процесс и предвидеть качество конечного продукта как на рабочем месте, так и в диспетчерской службе, в отделах главного инженера предприятия.

Таким образом, впервые выполнена адаптация ЛИУС "Химик-аналитик" для целей технологического контроля работы производственной установки. Т.к. ЛИУС «Химик-аналитик» приобретена такими нефтеперерабатывающими предприятиями как ОАО «Кинеша», ОАО «Антипинский НПЗ», ОАО "Славнефть-ЯНПЗ", то становится реальностью использование программы «DEPAR» на этих предприятиях. Это позволяет расширить функциональность ЛИУС, установленных на НПЗ и увеличить ресурсоэффективность производства и качество дизельного топлива.

Список литературы:

1. Белинская Н.С., Францина Е.В. Кинетическая модель процесса депарафинизации дизельных топлив и ее компьютерная реализация // Молодежь и современные информационные технологии: Сборник трудов X Междунар. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 13–16 ноября 2012. – Томск: Изд-во ТПУ. – С. 69–71.
2. Всероссийская школа-семинар. «Лабораторные информационные системы: их роль в обеспечении требований стандартов и контроля качества измерений»: сборник трудов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. - 167с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО БЕЛКА В ПОЛИСАХАРИДАХ ДЕВЯСИЛА ВЫСОКОГО

*Гурьев А.М., д.ф.н., Соснина Л.Г., аспирант каф. Фармакологии
Сибирский государственный медицинский университет, 634050, г.Томск,
Московский тракт, 2 ст.20, тел.(3822)-533-464
E-mail: sosninaliliya@gmail.com*

Из корней с корневищами девясила высокого водной экстракцией с последующим осаждением этанолом и диализом через полупроницаемую мембрану выделены водорастворимые полисахариды. Необходимой частью любого исследования, связанного с выделением, очисткой, характеристикой и анализом веществ является определение содержания белка.

Девясил высокий (*Inula helenium* L.), вид многолетних растений рода Девясил (*Inula*) семейства Астровые (*Asteraceae*).

Девясил высокий во всем мире широко распространен. На территории СНГ имеет дизъюнктивный евро-азиатский ареал. Произрастает в степной, лесостепной и лесной зонах, в Западной Сибири преимущественно в степной зоне. Культивируется на Алтае и юге Томской области [1].

Препараты из корней и корневищ девясила высокого применяются официальной медициной в качестве отхаркивающего, дезинфицирующего средства при острых и хронических заболеваниях дыхательных путей, гриппе. Из корней и корневищ девясила высокого получен препарат «Алантон», применяемый для лечения язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Препарат обладает противоязвенной, желчегонной, противовоспалительной, капиляроукрепляющей, антимицробной и противолучевой активностью. Фармакологическое действие на организм человека девясила высокого гораздо шире и в настоящее время активно исследуется [1].

Целью данной работы является определение содержания общего белка в полисахаридах девясила высокого.

ПСК из корневищ с корнями *I.helenium* получали экстракцией горячей водой с последующим осаждением полисахаридов 96% этанолом и диализом через полупроницаемую мембрану. В зависимости от исследуемого сырья, метода выделения полисахаридов (ПС) и полноты очистки в составе полисахаридного комплекса могут присутствовать различные примеси (белки, нуклеиновые кислоты, низкомолекулярные соединения), которые обладают собственной биологической активностью, имеют схожие с ПС физико-химическими свойствами, а также мешают определению последних. Поэтому количественное содержание примеси белка является важной характеристикой ПСК.

Для анализа приготовили растворы ПС девясила высокого с концентрациями 1,2 мг/мл, 3,3 мг/мл, 5,2 мг/мл, 25,2 мг/мл. После проведения предварительных испытаний для каждого метода определения белка были выбраны растворы ПС с соответствующей концентрацией.

Определение белка по методу Лоури без предварительного осаждения

К 1 мл испытуемого раствора, содержащего 0,02- 0,100 мг белка; к 1мл каждого раствора стандартного образца белка и к 1 мл испытуемого раствора, прибавляли по 5 мл реактива В, перемешивали и оставляли на 10 минут при

комнатной температуре. Затем в каждую пробирку добавляли 0,5 мл фосфорномолибденово-вольфрамового реактива, разбавленного перед употреблением в 2 раза, быстро и тщательно перемешивали и оставляли на 30 минут при комнатной температуре. Далее измеряли оптическую плотность растворов при длине волны 750 нм. В кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют смесь этих же реактивов без препарата.

Количества белка в растворах образцов рассчитывали по градуировочному графику, построенному для БСА (бычий сывороточный альбумин, фракция V). Приготовили раствор белка с концентрацией 0,13 мг/мл [2].

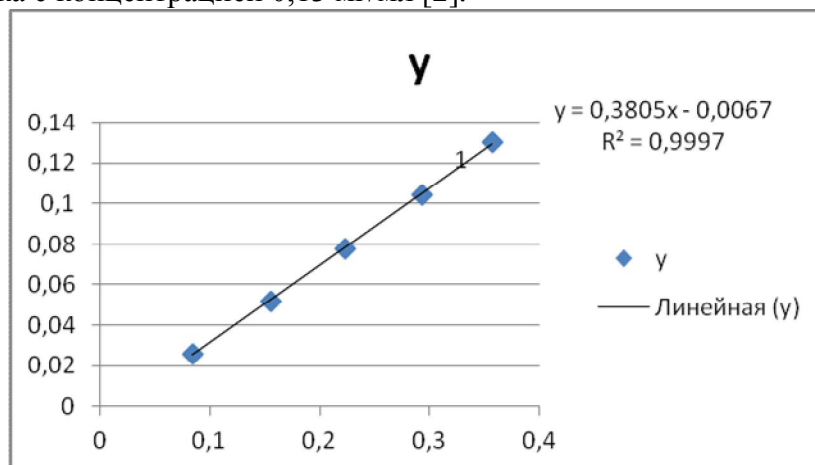


Рис.1 Количественное определение белка Методом Лоури (по оси абсцисс- оптическая плотность, по оси ординат- C белка, мг/мл).

По уравнению прямой рассчитали концентрацию белка в комплексе. Концентрация белка равна $2,51 \pm 0,5\%$.

Определение белка по методу Лоури с предварительным осаждением

В центрифужную пробирку поместили 1 мл испытуемого раствора, содержащего 0,1-0,3 мг белка, прибавили 1 мл 20% раствора трихлоруксусной кислоты и перемешали. Пробу оставили на 18 часов при температуре 4-8°C. Далее центрифугировали (2000 об/мин, в течении 30 минут при температуре 5°C), осадок промывали 1 мл 10% трихлоруксусной кислотой и центрифугировали в тех же условиях. Оставшийся осадок растворили в 0,2 мл 0,1 М раствора натрия гидроксида и довели объем раствора водой очищенной до 1 мл. Далее поступили как описано выше (метод Лоури без предварительного осаждения). В качестве раствора сравнения используют смесь этих же реактивов без препарата [2].

По уравнению прямой рассчитали концентрацию белка в комплексе. Концентрация белка равна $0,13 \pm 0,7\%$.

Определение белка по методу Бредфорда

0,1 мл раствора препарата, содержащего 0,01-0,10 мг испытуемого белка, помещают в пробирку, прибавляют 5 мл реактива Бредфорд, перемешивают и оставляют при комнатной температуре в течении одинакового времени в интервале от 2 до 60 мин. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре при длине волны 595 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют смесь этих же реактивов без препарата.

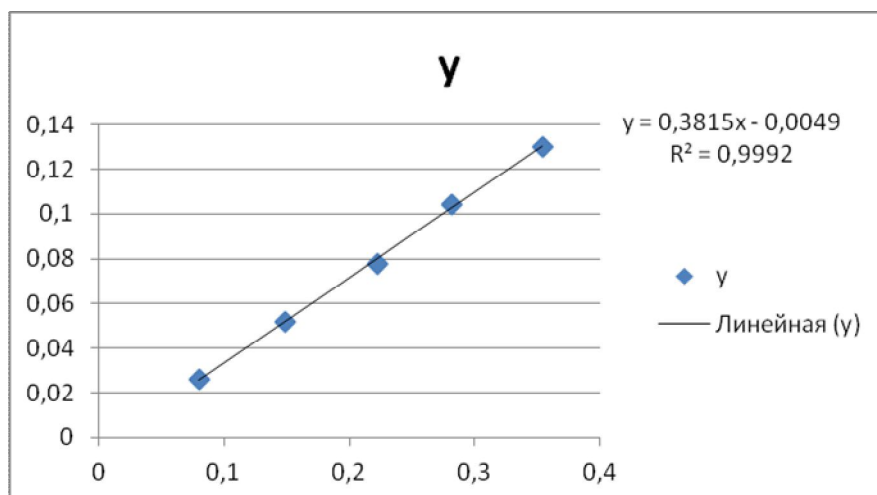


Рис.2 Количественное определение белка Методом Лоури с осаждением (по оси абсцисс- оптическая плотность, по оси ординат- С белка, мг/мл).

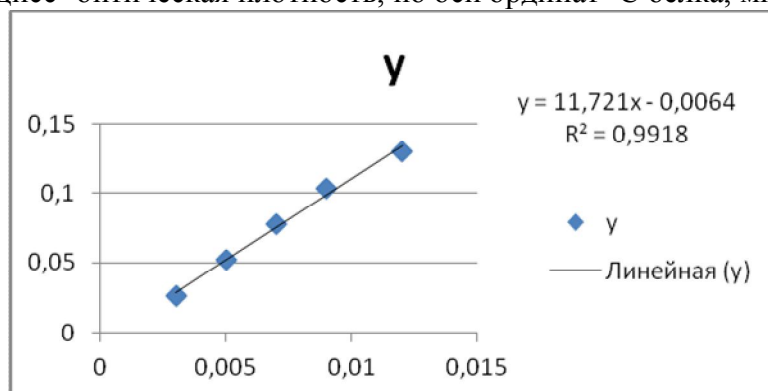


Рис.3 Количественное определение белка Методом Бредфорда (по оси абсцисс- оптическая плотность, по оси ординат- С белка, мг/мл).

Из уравнения определяем содержание белка в комплексе: $0,87 \pm 0,4\%$

Выводы

Содержание белка в ПСК при определении методом Лоури составляет $2,51 \pm 0,5\%$; методом Лоури с осаждением- $0,13 \pm 0,7\%$; методом Бредфорда- $0,87 \pm 0,4\%$. Итак, для определения содержания белка в полисахаридах девясила высокого можно применять все три метода. Необходимо отметить, наиболее простым, дешевым, распространенным методом определения общего белка является определение общего белка по биуретовой реакции. Метод обладает хорошей воспроизводимостью и специфичностью.

Список литературы:

1. Горшкова, С. Г. Девясил – *Inula L.* / С. Г. Горшкова // Флора СССР. – Т. 25. – Л.: АН СССР, 1959. – С. 433-473.
2. Lowry, O. H. Protein measurement with the folin phenol reagent / O. H. Lowry, N. J. Rosbrough, A. L. Farr et al. // J. Biol. Chem. – 1951. – Vol. 193. – P. 265-270.

ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ ИМИТАЦИОННОГО РАСТВОРА ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

А.М. Стрельникова

*ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,
115409, Россия, г. Москва, Каширское шоссе, 33;*

E-mail: aleksandra171288@mail.ru

На сегодняшний день особо остро стоит проблема утилизации и захоронения радиоактивных отходов (РАО) предприятий ядерного топливного цикла, ядерных энергетических установок и атомных электростанций [1]. Для переработки и захоронения РАО большое значение имеет не только их удельная активность и агрегатное состояние, но и элементный состав в отработанном ядерном топливе (ОЯТ). Основной вклад в радиоактивность компонентов ОЯТ вносят долгоживущие радионуклиды, например, цезий и стронций, заключенные в жидкие высокоактивные отходы.

Одной из основных операций обращения с ЖРО является селективная очистка от радионуклидов цезия и стронция методом жидкостной экстракции [2, 3]. Актуальным является поиск новых экстракционных систем на основе макроциклических полиэфиров (краун-эфиров) в различных органических растворителях для извлечения и разделения цезия и стронция из имитационного раствора от переработки ОЯТ.

Ранее нами было установлено, что для цезия наиболее высокие коэффициенты распределения (D_{Cs}) получены при применении в качестве экстрагента дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) и 4,4'(5')-ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6), а для стронция при использовании дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) [4].

Эффективность и селективность процессов экстракционного извлечения Cs и Sr из азотнокислых растворов сложного солевого состава зависит от свойств растворителя, принимающего активное участие в образовании комплекса, который экстрагируется в органическую фазу. В качестве полярных растворителей для исследований были выбраны 1,1,7-тригидрододекафторгептанол (ФГ), хлорированные углеводороды: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), хлороформ (ХЛ), а также их смеси.

Целью данной работы является изучение процессов экстракции по совместному выделению цезия и стронция из азотнокислых растворов смесью краун-эфиров в выбранных растворителях.

Опыты проводили с применением модельных растворов, содержащих по 100 мг/л Cs и Sr и 1 – 3 моль/л HNO_3 , и растворов, имитирующих отходы от переработки ОЯТ с концентрацией азотной кислоты 2 моль/л, цезия 900 мг/л, стронция 180 мг/л, в растворы 0,1 моль/л краун-эфиров в органических растворителях. Экстракцию проводили при соотношении фаз 1:1, времени контакта 5 мин., времени расслаивания 30 мин., при температуре $20 \pm 1^\circ C$. Исходные и равновесные концентрации металлов в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе АА – 240FS («Varian») Центра коллективного пользования Испытательного аналитического центра ОАО «ВНИИХТ».

В результате проведенных исследований установлено, что возможно совместное извлечение цезия и стронция смесью краун-эфиров с достаточно высокими коэффициентами распределения металлов (D_M).

В таблицах 1, 2 представлены результаты исследований по экстракционному извлечению цезия и стронция из азотнокислых растворов смесью краун-эфиров в органических растворителях.

Таблица 1. Зависимость D_{Cs} и D_{Sr} от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 М ДЦГ18К6 + 0,1 М ДБ21К7 в полярных растворителях

С _{ННОЗ} , моль/л	Исходный раствор	Растворитель					
		ФГ		ДХЭ		ХЛ	
		D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
1	Модельный раствор	8,3	3,2	0,3	9,9	0,1	15,1
2		10,0	3,3	0,4	12,2	0,2	30,9
3		9,0	3,0	0,7	7,3	0,12	35,3
2	Имитационный раствор	8,3	2,1	0,2	10,2	0,01	24,4

Таблица 2. Зависимость D_{Cs} и D_{Sr} от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 М ДЦГ18К6 + 0,1 М ДТБДБ18К6 в полярных растворителях

С _{ННОЗ} , моль/л	Исходный раствор	Растворитель					
		ФГ		ХЛ		ДХЭ	
		D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
1	Модельный раствор	12,1	3,8	0,02	12,4	-	-
2		14,0	3,7	0,2	28,2	1,0	10,2
3		11,0	3,7	0,2	31,6	-	-
2	Имитационный раствор	9,8	2,3	3,5	21,8	0,5	8,4

Как видно из полученных данных, при совместном извлечении цезия и стронция наибольшие D_{Cs} и D_{Sr} наблюдаются при применении смеси краун-эфиров 0,1 М ДЦГ18К6 + 0,1 М ДТБДБ18К6 в ФГ. При увеличении концентрации ДЦГ18К6 в данной экстракционной системе при использовании модельного раствора D_{Sr} повышается до 26,7 для 0,4 М ДЦГ18К6 в ФГ, а D_{Cs} резко снижается. Аналогичная картина наблюдается при экстракции из имитационного раствора.

При применении в экстракционной системе в качестве растворителя хлорированные углеводороды наблюдается значительное снижение D_{Cs} и заметное увеличение D_{Sr} в зависимости от строения хлоруглеводорода.

На основании полученных результатов была проведена трехступенчатая экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью краун-эфиров в ФГ.

В таблицах 3,4 приведены равновесные концентрации цезия и стронция после каждой ступени экстракции, коэффициенты распределения и процент извлечения металлов.

Таблица 3. Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью 0,1 М ДЦГ18К6 и 0,1 М ДБ21К7 в ФГ

Ступени экстракции	C _{равн}		D _м		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	101,9	40,75	8,3	2,1	88,9	76,8
II ступень	9,7	9,4	9,5	3,4	98,9	94,6
III ступень	1,37	2,29	6,1	3,1	99,85	98,7

Таблица 4. Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью 0,1 М ДЦГ18К6 и 0,1 М ДТБДБ18К6 в ФГ

Ступени экстракции	C _{равн}		D _м		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	79,48	34,55	9,8	2,3	91,3	80,3
II ступень	5,75	7,15	12,8	3,8	99,4	95,9
III ступень	1,46	1,71	2,9	3,2	99,84	99,0

Таким образом, наибольшие коэффициенты распределения и процент извлечения по цезию и стронцию наблюдаются при применении смеси 0,1 М ДЦГ18К6 и 0,1 М ДТБДБ18К6 в ФГ, так за три ступени экстракции цезия извлекается свыше 99,8 %, а стронция – 99 %. Следует отметить, что при использовании вышеуказанной смеси экстрагентов после первой ступени процент извлечения цезия составляет 91,3%.

Полученные результаты позволяют рекомендовать экстракционную систему, состоящую из смеси ДЦГ18К8 и ДТБДБ18К6 в ФГ для совместного извлечения цезия и стронция из отходов от переработки ОЯТ. Также эти данные могут стать основой для разработки экстракционной технологии переработки ОЯТ, в которой извлечение и последующее разделение долгоживущих радионуклидов цезия и стронция возможно при меньшем числе ступеней экстракции, с применением более компактных установок с меньшими объемами реагентов и уменьшенным временем контакта экстрагента с радиоактивным материалом.

Список литературы:

1. Якшин В.В., Тананаев И.Г., Цивадзе А.Ю., Логунов М.В., Смирнов И.В. // Вопросы радиационной безопасности. 2010. № 2. С. 15-22.
2. Нестеров С.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 9. С. 840-855.
3. Якшин В.В., Вилкова О.М., Тананаев И.Г., Смирнов И.В., Цивадзе А.Ю., Мясоедов Б.Ф. Селективная экстракция щелочных металлов растворами дибензокраун -эфиров во фторорганических разбавителях из азотнокислых сред // Доклады АН. 2008. Т.422, № 5. С. 641-644.
4. Якшин В.В., Царенко Н.А., Стрельникова А.М. и др. // Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2012». 2012. С. 461.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ СВ-СИНТЕЗА ДИБОРИДА ТИТАНА

С.С. Чурсин, студент гр. 0191

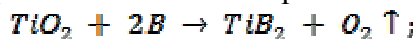
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

E-mail: chursinss@tpu.ru

Диборид титана TiB_2 относятся к перспективным материалам, обладающим высокой твердостью (~25-35 ГПа при комнатной температуре), высокой температурой плавления (3225°C), износостойкостью, жаропрочностью, стойкостью к действию расплавленных металлов, высокой электропроводностью и температуропроводностью в сочетании с низкой плотностью материала. Сплавы диборида титана с интерметаллидами Ni-Al являются очень стойкими к окислению и жаропрочными, что в свою очередь определило их использование в авиации и автомобилестроении в качестве конструкционных материалов. Биосовместимость титана делает его превосходным материалом для пищевой промышленности и медицины [1].

Способы получения сплавов диборида титана с интерметаллидами Ni-Al различны. Один из перспективных методов порошковой металлургии является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). СВС – это процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием конечных продуктов, проводимый с целью синтеза вещества материалов. Сама волна горения представляет собой самоорганизованный комплекс, в котором локализованная в слое химическая реакция, перемещаясь в пространстве реагентов, переводит их в продукты горения [2].

В настоящее время ведутся разработки технологии получения диборида титана методом СВС. Целью данной работы является изучение влияния плотности исходной шихты на температуру иницирования СВС в смеси TiO_2 -В с добавлением 10% мас. смеси Ni-Al. Исходные реагенты берутся в виде тонкодисперсных порошков из стехиометрического расчета протекания следующих реакций:



Для осуществления эксперимента исходные реагенты смешиваются в кубическом смесителе, далее возможна механическая активация исходной шихты в планетарной мельнице шарового типа с ускорением до 100g, после этого осуществляется прессование исходной шихты в цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 10-15 мм на гидравлическом прессе с варьированием давления прессования от 0,5 МПа до 6 МПа. После подготовки образца осуществляется реакция СВС в специальном реакторе в вакууме. При осуществлении реакции синтеза ведется запись температур с помощью микротермопар и универсального контроллера температур, который ведет запись температуры на ПК.

Как было сказано ранее, прессование исходной шихты осуществляется на гидравлическом прессе с варьированием давления прессования от 0,5 МПа до 6 Мпа. Установлена зависимость плотности исходной шихты от давления прессования. График зависимости приведен на рисунке 1. Видно, что при увеличении давления прессования образца его плотность увеличивается, но до определенного предела. Как видно из графика, приложение давления прессования

более 4,5 МПа не играет значительной роли. Поэтому можно ограничиться давлением до 4,5 МПа при изучении влияния плотности исходной шихты на термодинамические характеристики СВС.

При увеличении плотности прессования исходной шихты происходит разрушение структуры исходных реагентов, пластическая деформация и диффундирование одних частиц в другие.

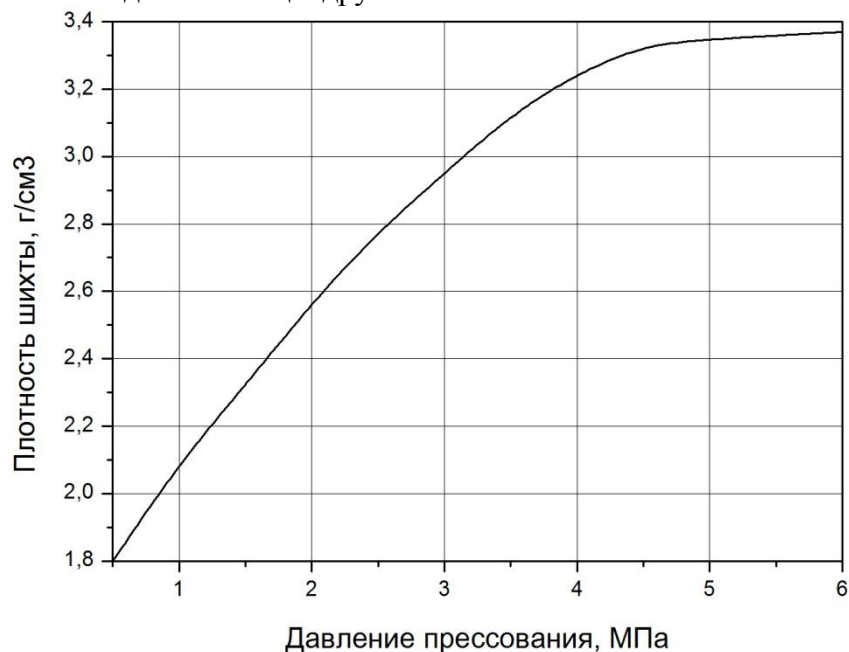


Рис. 1. Зависимость плотности шихты от приложенного давления прессования.

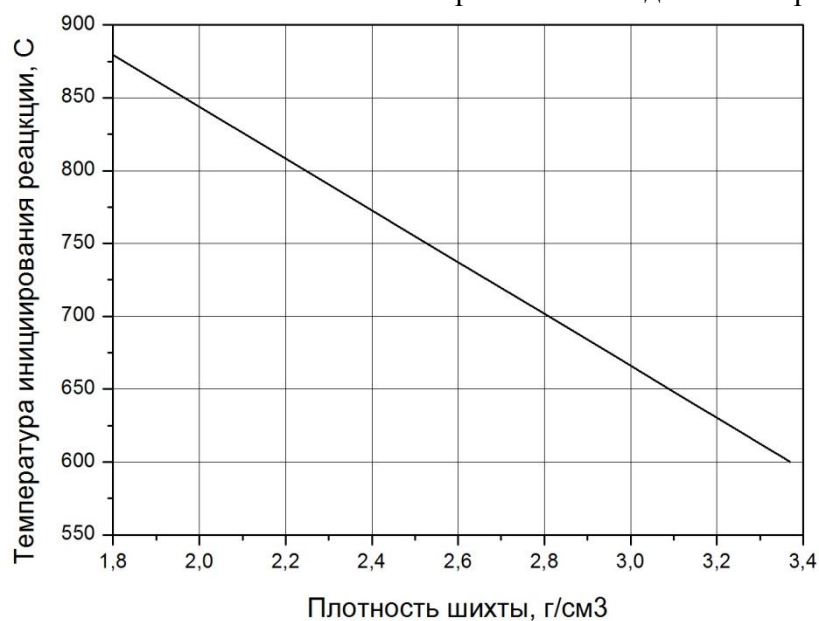


Рис. 2. Зависимость температуры иницирования от плотности исходной шихты.

Так же установлена зависимость температуры иницирования реакции СВС в зависимости от плотности исходной шихты. Видно, что зависимости носит линейный характер. Достижение минимальной температуры иницирования реакции – одно из важных направлений исследования, так как снижение

температуры инициирования позволяет снижать энергетические затраты синтеза. Однако установлено, что при плотностях больше 3 г/см^3 происходит термодинамическое разрушение образца, что связано с излишним энергетическим выходом тепла и невозможностью его рассеивания. Обратная ситуация наблюдается при минимальной плотности исходной шихты. Наблюдается, что при плотностях менее 2 г/см^3 волна горения проходит не равномерно и не стабильно по всему объему образца. Следовательно имеется нижняя граница допустимой плотности образца.

Очевидно, что при увеличении давления прессования, а следовательно и плотности, площадь контакта исходных реагентов увеличивается, что снижает энергетические затраты на инициирование реакции, этим и объясняется снижение температуры инициирования, а так же термодинамическое разрушение образцов в процессе синтеза при значении плотности больше критического. А в случае с малой плотностью площади контакта между реагентами не достаточно для равномерного протекания волны горения по всему образцу.

Таким образом, в настоящей работе исследованы возможности получения сплава диборида титана с интерметаллидами Ni-Al. Установлены допустимые границы прессования исходной шихты для данной системы: от 1 МПа до 4,5 МПа, эти границы обеспечивают получение цельного образца с равномерной структурой. Доказано, что определение таких границ допустимого прессования технологически оправдано, так как позволяет не допускать термодинамического разрушения и неравномерности прохождения волны горения.

Список литературы:

1. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
2. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРОУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТРИС(2-ЭТИЛГЕКСАНОАТ)ХРОМА(III) В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ТИПА $\text{Cr}(\text{Et})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH-CCL}_4$

*И.А. Бабенко, студент гр. 3411, К.А. Алферов¹, канд.хим.наук, А.И. Вильмс,
канд.хим.наук, Г.П. Белов¹, проф., д-р.хим.наук.*

*Иркутский государственный университет, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса 1,
химический факультет*

*¹ Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., Ногинский
р-н., г. Черноголовка, пр. академика Семенова 1*

E-mail: legatt112@yandex.ru

Олефины занимают ведущее место в промышленности нефтехимического и химического синтеза. В последние 15-20 лет селективная олигомеризация этилена в высшие α -олефины (бутен-1, гексен-1, октен-1) привлекает все больше внимания

крупнейших нефтехимических и химических фирм, производящих олефины и полимеры на их основе.

Среди высших α -олефинов наибольший промышленный интерес в настоящее время представляют бутен-1, гексен-1 и октен-1. Рост спроса на эти целевые продукты связан с использованием их в крупнотоннажных промышленных процессах сополимеризации этилена и пропилена (получение полиэтилена средней, низкой и сверхнизкой плотности, а также модифицированных марок полипропилена), а также линейные α -олефины используются как сырье для синтеза на их основе низкомолекулярных продуктов: высших спиртов, кислот, детергентов, основ синтетических масел для авиа- и автопромышленности.

Спрос на бутен-1 в настоящее время покрывается за счет промышленного процесса селективной димеризации этилена в бутен-1 [1,2], однако масштаб производства гексена-1 и октена-1 недостаточен. Из этих двух продуктов большее внимание уделяется производству гексена-1, так как он является основой для получения полигексена, полиэтиленов средней и низкой плотности и других продуктов химического производства.

Впервые образование гексена-1 в небольших количествах наблюдали при получении ПЭ в присутствии хромовых катализаторов [3]. Позднее были найдены поликомпонентные гомо- и гетерогенные каталитические системы (КС) на основе соединений хрома(III)–производных пиррола и алюминийорганических соединений для селективной олигомеризации этилена в гексен-1 [4-6]. Данные КС также могут содержать различные модификаторы, которые способствуют повышению селективности образования высших линейных α -олефинов [7-9].

Селективность и каталитическая активность различных хромовых катализаторов олигомеризации этилена в высшие α -олефины изучены подробно, но данных о кинетических особенностях этих реакций мало. В литературе приводятся единичные кинетические кривые, описывающие олигомеризацию этилена в присутствии КС $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF} - \text{MAO}$ при 20 °С и 0.1 МПа [10], $\text{Cr}(\text{acac})_3 - \text{PNP} - \text{MAO}$ (PNP – бис-(дифенилфосфино)изопропиламин) при 30-45 °С и 3-4.5 МПа [11], $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF} - \text{PNP} - \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 45 °С и 4.0 МПа [12], бис(2-додецилсульфанилэтил)амин– $\text{CrCl}_3 - \text{MAO}$ при 70 °С и 0.1 МПа [13]. Также в литературе предложена кинетическая модель реакции селективной олигомеризации этилена преимущественно в гексен-1 в присутствии системы $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF} - \text{PNP} - \text{AlEt}_3$ [14].

Целью исследований явилось изучение каталитических свойств комплексного соединения трис(2-этилгексаноат)хрома(III) в КС типа $\text{Cr}(\text{EH})_3 - \text{AlEt}_3 - \text{L} - \text{M}$, где L – пиррол (РуН), M – тетрачлорметан (CCl_4) в различных интервалах температур от 60 до 80 °С, давлений от 2 до 3 МПа и различных мольных соотношений Al : Cr в присутствии и отсутствии модификатора.

Операции с растворителями и компонентами КС проводили в стандартных Шленк-колбах в атмосфере аргона. Гептан очищали и высушивали стандартными методиками [15]. $\text{Cr}(\text{EH})_3$ был синтезирован по известной методике [16]. РуН, AlEt_3 импортного производства применяли без предварительной очистки.

Для приготовления катализатора в одной Шленк-колбе готовили раствор $\text{Cr}(\text{EH})_3$ в 10 мл гептана, затем добавляли РуН и модификатор (по необходимости) и доводили до суммарного объема в 20 мл гептаном. Цвет раствора не изменялся. В другой Шленк-колбе готовили раствор сокатализатора AlEt_3 и добавляли гептана столько, чтобы суммарный объем был 20 мл.

Реакцию олигомеризации этилена осуществляли на термостатируемой установке объемом 0,1 л, изготовленной из нержавеющей стали. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температура реакции поддерживалась термостатом, подающим теплоноситель в рубашку реактора. Перед проведением эксперимента реактор вакуумизировали в течение 30 минут при температуре реакции, затем заполняли этиленом до 0,6 МПа, после чего при помощи специального шприца вводили компоненты последовательно по одному из двух способов ввода: I) 20 мл растворителя (гептан), 20 мл раствора, содержащего PyH , CCl_4 и $\text{Cr}(\text{EH})_3$ в заданных мольных соотношениях и 20 мл раствора сокатализатора (АОС) или II) 20 мл растворителя (гептан), 20 мл раствора, содержащего PyH , CCl_4 и АОС в заданных мольных соотношениях и 20 мл раствора $\text{Cr}(\text{EH})_3$. Давление доводилось до рабочего и поддерживалось в течение всего опыта. Время проведения эксперимента 60 минут. После реактор охлаждали, избыточное давление сбрасывали в атмосферу. После вскрытия реактора, полученные продукты, состоящие из жидкой и твердой фазы, отбирали на анализ.

Количественный анализ жидкой фазы на наличие α -олефинов проводили на газовом хроматографе «ХРОМАТЭК-КРИСТАЛЛ 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке для анализа нефтехимических продуктов CP-Sil PONA CB CP7531 фирмы AGILENT, длина колонки 50 м, внешний диаметр 0,21 мм, толщина слоя фазы 0,5 мкм, скорость газа-носителя гелия – 20 мл·мин⁻¹, воздуха – 200 мл·мин⁻¹, водорода – 20 мл·мин⁻¹. Осуществляли программируемый нагрев капиллярной колонки от 40 до 65 °С со скоростью 5 град·мин⁻¹, от 65 до 180 °С со скоростью 15 град·мин⁻¹ и от 180 до 200 °С со скоростью 35 град·мин⁻¹. Температура в испарителе и детекторе 220 °С. Жидкую пробу объемом 0,1 мкл вводили с помощью микрошприца.

ПЭ промывали, сушили в вакуум-сушильном шкафу и взвешивали.

Результаты экспериментов приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные для КС $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH-M}$

№	Мольное соотношение Cr : Al : L : M	T, °C	P, МПа	ПЭ		Бутены (Бутен-1)	Гексены (Гексен-1)	Активнос- ть КС, $\Gamma_{\text{Гексен-1}} \cdot (\Gamma_{\text{Cr}} \cdot \text{ч})^{-1}$
				г	масс.%			
КС1 $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH}$								
1	1 : 20 : 3	60	2	0.044	3	1 (21)	89 (98)	2470
2	1 : 20 : 3	60	3	0.153	7	4 (91)	77 (95)	2901
3	1 : 20 : 3	80	2	0.083	6	10 (92)	61 (94)	1561
4	1 : 40 : 3	60	2	0.027	1	7 (99)	78 (95)	3119
5*	1 : 20 : 3	60	2	0.080	4	6 (88)	77 (95)	2652
КС2 $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH-CCl}_4$								
6	1 : 20 : 3 : 2	60	2	0.184	14	1 (63)	75 (96)	1523
7	1 : 20 : 3 : 2	60	3	0.275	10	<1 (64)	82 (96)	3974
8	1 : 20 : 3 : 2	80	2	0.132	8	1 (79)	75 (95)	2059
9	1 : 40 : 3 : 2	60	2	0.097	4	2 (76)	81 (96)	3152

Условия эксперимента: растворитель – гептан; $[\text{Cr}(\text{EH})_3] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль; суммарный объем в реакторе 60 мл; время проведения эксперимента 60 минут;

масс.% от количества прореагировавшего этилена. * порядок ввода: растворитель; раствор сокатализатора и лиганда; раствор катализатора.

Основываясь на экспериментальных данных, приведенных в литературе для КС $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-2,5-DMP}$ [17], а также учитывая возможность влияния основности и геометрических размеров лигандов на селективность КС, решено использовать менее основной и имеющий меньшие геометрические размеры лиганд – PyH .

Как видно из таблицы 1, КС1 (опыт 1) является самой оптимальной из изученных, так как продуктами реакции преимущественно являются гексены (89 масс.%, из которых 98% - гексен-1), при этом также наблюдается практически самое низкое образование ПЭ (3 масс.%). Дальнейшие изменения условий реакции (опыт 2 и 3) приводят к возрастанию доли ПЭ (до 7 масс.%) и бутенов (до 10 масс.%), снижению выхода до 61 масс.% по гексенам в целом, и понижению селективности по гексену-1 на 4 масс.%.

Варьирование мольным соотношением Al:Cr (опыт 4) способствует понижению доли ПЭ на 2 масс.%, гексенов на 11 масс.% с понижением селективности по гексену-1 на 3% и повышению доли бутенов до 7 масс.% (селективность по бутену-1 возрастает до 99 масс.%).

Изменение порядка ввода компонентов КС1 (опыт 5*) увеличивает долю образовавшегося ПЭ с 3 до 4 масс.% и бутенов с 1 до 6 масс.% (селективность по бутену-1 возрастает до 88 масс.%), однако доля гексенов понижается на 12 масс.%, при этом селективность по гексену-1 снижается на 3 масс.%.

Согласно литературным данным [18] для снижения полимерообразования в реакциях селективной димеризации этилена в бутен-1 применяют различные электронодонорные соединения (например, эфиры, амины и др.), которые блокируют активные центры, отвечающие за образование полимера. Такой же эффект можно было ожидать и для КС, содержащих комплексы $\text{Cr}(\text{III})$. Учитывая литературные данные [7-9] предпринята попытка модифицировать КС1, используя для этого в качестве модификатора CCl_4 .

Из экспериментальных данных (опыты 6-9) видно, что применение модификатора привело к повышению доли образующегося ПЭ (до 14 масс.%) и понижению доли гексенов (до 75 масс.%). Однако, следует отметить, что селективность по гексену-1 в КС2 практически не изменилась и составляет 96 масс.% от всех образующихся гексенов. Суммарный выход бутенов в КС2 практически одинаков, однако селективность по бутену-1 с изменением условий экспериментов (опыты 6-8) и мольного соотношения Al:Cr (опыт 9) изменяется от 75 до 82 масс.%.

Сравнивая эксперименты, проведенные для КС1 и КС2 при идентичных условиях проведения реакции и одинаковых мольных соотношениях можно отметить, что введение модификатора ни в одном из экспериментов не привело к ожидаемому результату (понижению процесса полимерообразования). Напротив, в опыте 1, где для КС1 мы имеем наилучшие результаты по образованию гексенов и максимальную селективность по гексену-1 (89 масс.% гексенов с селективностью 98 масс.% по гексену-1) и наименьший выход по ПЭ (всего 3 масс.%), введение модификатора заметно изменяет картину. В опыте 6 имеем наивысший выход по ПЭ (14 масс.%) и наименьший для КС2 выход по гексенам с понижением селективности по гексену-1 (75 масс.%, селективность по гексену-1 равна 96 масс.%).

Исходя из полученных результатов, можно высказать предположение, что в данных КС использование в качестве модификатора CCl_4 приводит к быстрой гибели активных центров, отвечающих за реакцию олигомеризации этилена.

Однако в работе [17] для КС типа $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-2,5-DMP}$ применение аналогичного модификатора в идентичных условиях и мольных соотношениях $\text{Al}:\text{Cr}$ приводит к повышению доли гексенов с 75 масс.% (без модификатора) до 93 масс.%.

Подобную разницу в поведении исследованных КС можно объяснить геометрическими и основными различиями в применяемых N-донорных стабилизирующих лигандах. Скорее всего PyH , как менее основной и более компактный N-донорный стабилизирующий лиганд легче вытесняется модификатором из координационной сферы комплексообразователя, что приводит к образованию нового комплексного соединения, которое, в свою очередь, будет способствовать протеканию реакции полимеризации этилена.

Таким образом нами впервые были изучены каталитические особенности реакции олигомеризации этилена на основе КС типа $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH}$ и $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH-CCl}_4$. Установлено, что КС $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH}$ (мольные соотношения $\text{Cr} : \text{Al} : \text{PyH} = 1 : 20 : 3$) проявила наиболее высокую селективность по гексену-1 при температуре 60 °С и давлении этилена 2 МПа. Выход гексена-1 составил 87 масс.% при активности КС равной $2470 \text{ Г}_{\text{гексен-1}} \cdot (\text{Г}_{\text{Cr}} \cdot \text{ч})^{-1}$. Выявлено, что использование в качестве модификатора CCl_4 для КС данного типа приводит к смещению направления протекания реакции олиго- и полимеризации в сторону образования полимеров.

Список литературы:

1. Белов Г.П., Матковский П.Е.// Нефтехимия. 2010. Т. 50. №4. С. 296 / Petroleum Chemistry. 2010. V. 50. №4. P. 283.
2. Forestiere A., Olivier-Bourbigou H., Sanssine L.// Oil Gas Sci. Technol. 2009.V. 64. P. 649.
3. Manyik R.M., Walker W. E., Wilson T.// J. Catal. 1977. V. 47. P. 197.
4. Conroy B. K., Reagen W. K. CA Pat. 2020509; Chem. Abstr., 1991, 116, 60189s.
5. Pettijohn T. M., Reagen W. K., Martin S. J. US Pat. 5331070; Chem. Abstr., 1994, 122, 56808s.
6. Reagen W. K., McDaniel M. P. US Pat. 5382738; Chem. Abstr., 1995, 122, 315359r.
7. Yang Y., Kim H., Lee J., Paik H., Jang H. G.// Appl. Catal. A. 2000. V. 193. P. 9.
8. Chen H., Liu X., Hu W., Ning Y., Jiang T.// J. Mol. Catal. A: Chem.. 2007. V. 270. P. 273.
9. Mahomed H., Bollmann A., Dixon J. T., Gokul V., Griesel L., Grove C., Hess F., Maumela H., Pepler L.// Appl. Catal. A/ 2003. V. 255. P. 355.
10. Schofer S. J., Day M. W., Henling L. M., Labinger J. A., Bercaw J. E.// Organometallics. 2006. V. 25. P. 2743.
11. Walsh R., Morgan D. H., Bollman A., Dixon J. T.// Appl. Catal. A. 2006. V. 306. P. 184.
12. McGuinness D. S., Rucklidge A. J., Tooze R. P., Slawin A. M. Z.// Organometallics. 2007. V. 26. P. 2561.

13. Zhang J. W., Li B. G., Fan H., Zhu S. P. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Sci. 2007. V. 45. P. 3562.
14. Muller W., Wohl A., Peitz S., Peulecke N., Aluri B. R., Muller B. H., Heller D., Rosenthal U., Al-Hazmi M. H., Mosa F. M. // Chem. Cat. Chem. 2010. V. 2. 1130.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С. 438.
16. Briggs J.R. US Pat. 4668838; 1987.
17. Хасбиуллин И.И. Селективная олигомеризация этилена в гексен-1 под действием растворимых комплексных катализаторов на основе хрома (III). Дис. канд. хим. наук: 02.00.06 / И.И. Хасбиуллин; КНИТУ. – Казань, 2013. – 160 с.
18. Джабиева З. М., Белов Г. П. // Нефтехимия. 1992. Т. 32. №3. С. 208

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (I) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

*А.А.Барбашова, студент (магистр), А.Б.Куриганова, к.т.н., доц.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им.
М.И.Платова, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132,
тел.(8635)25-56-60
E-mail: anya-barbashova@yandex.ru*

Cu_2O – полупроводник р-типа с шириной запрещенной зоны 2,0 – 2,2 эВ, поэтому его применение для преобразования солнечной энергии в электрическую весьма перспективно. Также исследования оксида меди (I), в том числе и в составе различных гетероструктур, направлены на использование его в качестве материала для пигментов, фотокатализаторов, солнечных элементов, литий-ионных батарей, суперконденсаторов, для очистки сточных вод от органических соединений, окисления CO и т.д.

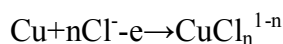
Существуют различные способы получения оксида меди (I), такие как: восстановление солей и оксида меди (II), термическое окисление, электрохимический синтез и т.д. Многие из известных методов связаны с определенными трудностями: наличие повышенных температур, сложность стадий и длительность процесса. Известен способ получения оксидов металлов с использованием постоянного тока, который влечет за собой повышение энергозатрат в результате увеличения напряжения по сравнению с постоянным током [1], а также требует использования дорогостоящего оборудования для его выпрямления и осложняется пассивационными процессами. Электрохимический синтез под действием переменного тока имеет следующие преимущества: более высокую производительность процесса по сравнению с постоянным током, простоту и возможность контроля морфологии и состава дисперсного порошка при изменении параметров синтеза.

В данной работе было изучено влияние условий электрохимического синтеза и параметров переменного импульсного тока на скорость образования порошка Cu_2O .

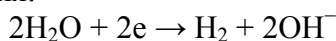
Было исследовано влияние состава электролита на скорость разрушения медных электродов. Среди растворов хлорида аммония, гидроксида натрия и хлорида натрия наибольшая скорость разрушения в исследуемом интервале плотностей тока

наблюдалась в растворе 2М NaCl при плотности переменного импульсного тока 1,5 А/см². При этом увеличение концентрации ионов Cl⁻ в растворе приводило к значительному уменьшению скорости разрушения меди. Это, видимо, связано с изменением механизма ионизации и солевой пассивацией поверхности электродов [2]. Авторы [3] предлагают механизм анодного растворения меди с образованием Cu₂O в щелочных растворах хлорида натрия.

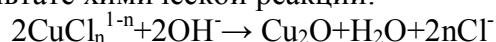
Основная анодная реакция:



Основная катодная реакция:



Cu₂O образуется в результате химической реакции:



Возможно рассмотреть эти реакции применительно к объяснению основных процессов, протекающих на электродах под действием переменного импульсного тока. В катодный полупериод происходит выделение водорода, который способствует отрыву дисперсных частиц оксида от поверхности электрода, а также образование групп OH⁻, в результате чего приэлектродное пространство приобретает pH=12.

Плотность переменного тока сильно влияет на скорость разрушения электродов и размер образующихся частиц в растворе 2М NaCl. Так, при увеличении плотности тока в интервале 0,2 – 1,5 А/см² скорость возрастает от 9,4 до 65,7 мг/см²·ч, а размер частиц уменьшается от 3 мкм до 50 нм. В работе [4] было исследовано поведение медных электродов при электролизе в растворах щелочи под действием переменного тока промышленной частоты, при этом при повышении плотности тока увеличивалась скорость окисления и изменялось соотношение содержания оксидов Cu₂O и CuO в порошке.

Применение асимметричного переменного импульсного тока интенсифицирует процесс образования порошка оксида меди (I) во много раз. Данные по скоростям разрушения медных электродов при различных соотношениях анодного и катодного импульсов и плотностях тока представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость скорости разрушения медных электродов под действием переменного импульсного тока в растворе 2М NaCl от соотношения анодного и катодного импульсов и плотностей тока

Скорость разрушения медных электродов, мг/см ² ·ч									
1:1				1:2			1:4		
Плотность тока, А/см ²				Плотность тока, А/см ²			Плотность тока, А/см ²		
0,2	0,5	1,0	1,5	0,1:0,2	0,2:0,4	0,3:0,6	0,1:0,4	0,2:0,8	0,3:1,2
8.6	21.2	55.8	65,7						
				48.0	78.4	232.1			
							148,8	297.2	450.2

Таким образом, в работе было изучено влияние условий электрохимического синтеза под действием симметричного и асимметричного переменного импульсного тока на скорость образования порошка оксида меди (I). При этом были определены оптимальные параметры процесса с точки зрения выхода конечного продукта:

раствор хлорида натрия с концентрацией 2 моль/л, асимметричный переменный импульсный ток с соотношением плотностей тока 0,3:1,2 А/см².

Список литературы:

1. Шульгин Л.П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока // Журнал физической химии. – 1979. – №3. – С. 2048 – 2051.
2. В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в различных растворах // Вісник Харківського національного університету. – 2004. - №626. – С.155 – 178.
3. J.Ji, W.C.Cooper. Electrochemical preparation of cuprous oxide powder: Part I. Basic electrochemistry // Journal of Applied Electrochemistry. – 1990. - №20. – С.818 – 825.
4. В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, Д.А. Горлушко, М.А. Балмашнов. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи // Известия Томского политехнического университета. - 2010. - № 3. – С.13 – 16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН НА ВЕЛИЧИНУ ПОРИСТОСТИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

*В.Д. Ерошенко, аспирант, Е.С. Львова, аспирант,
Южно-Российский государственный политехнический университет, 346428,
Ростовская обл., г.Новочеркасск, ул. Просвещения, 132.
Национальный исследовательский технологический университет "Московский
институт стали и сплавов", 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4
E-mail: viktor.eroshenko.89@mail.ru*

Введение

В последнее десятилетие большое распространение в электротехнике получили токопроводящие элементы на основе графита. Такие компоненты дешёвы, просты в изготовлении и механической обработки, долговечны. Интересным моментом является возможность модифицирования углеграфитовую композицию другими армирующими волокнами. Широта использования армирующих волокон позволяет получать спектр новых материалов, имеющих необходимые показатели в нужном направлении. К ним можно отнести композиционный волокнистый углеродный материал с антифрикционными и теплостойкими добавками на основе углеродной ткани (КУТ); высокомодульное углеродное волокно (ВУВ) или графитированное волокно [1,2,].

Графитовые изделия имеют развитую пористость [3]. От величины пористости зависит плотность материала. Для изделий, работающих под большими величинами тока, необходимы более плотные и износостойкие материалы, чем для маломощных машин. В свою очередь высокопористый материал может дополнительно модифицироваться для придания специфических свойств [4].

На величину пористости влияет 3 основных элемента: связующее; тип графита и сами армирующие добавки. На данный момент в качестве связующих используются высокотемпературный пек и фенолоформальдегидные смолы. Они характеризуются величиной коксового остатка, летучими компонентами, зольностью.

В электротехнических изделиях используют естественный и искусственный графиты разных марок и гранулометрического состава. Они отличаются [5] разной стойкостью к агрессивным средам и стойкостью к окислению.

Методика эксперимента

Композиционный материал на пеком связующем состоит из: высокотемпературный пек по ГОСТ 1038-75; естественный графит марки ГЛ-1 ГОСТ 5279-74; искусственный графит по ТУ 1916-058-27208846-2011. В качестве легирующих добавок использовались: медь марки ТУ 1793-001-89208360- 2009; карбид титана ТУ 0-09-492-75; высокомодульное углеродное волокно (ВУВ); композиционный волокнистый углеродный материал с антифрикционными и теплостойкими добавками на основе углеродной ткани (КУТ).

Пресс порошок на пековом связующем изготавливается методом смешения компонентов в скоростном смесителе на протяжении 2-5 минут. Полученный материал прессуется холодным способом в одностороннюю пресс форму на вертикальном прессе с удельным давлением прессования в 16,5 МПа. Затем образцы проходили высокотемпературную обработку в защитной коксовой засыпке при температуре 800-900°C на протяжении 496 часов.

Истинная плотность определялась методом газовой пикнометрии на пикнометре ULTRAPYCNOMETER 1000 фирмы QUANTACHROME (США). Пикнометрический газ – гелий.

Исследование микроструктуры проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi TM-1000.

Результаты эксперимента

По полученным данным можно определить влияние добавок на величину пористости. Поскольку все образцы проходили высокотемпературную обработку, то величина пористости зависит от химических реакций протекающих в образце. На эти реакции может влиять содержащийся кислород, взаимодействующий с графитом. Добавленная медь необходима для придания высоких электропроводных и прочностных свойств, а добавления карбида титана необходимо для улучшения межфазного напряжения на границе медь-графит [6]. Применение других наиболее распространенных карбидов металлов уступают карбиду титана.

Увеличение содержания высокомодульного углеродного волокна приводит к уплотнению материала (таблица 1). Это объясняется тем, что данное волокно не имеет в своем составе летучих компонентом и не претерпевает изменений при высокотемпературной термообработке. На рис.2 а и б видно, что частицы меди взаимодействуют с графитовой составляющей. Добавление карбида титана приводит к уменьшению пористости за счет межфазных свойств. На рис.1 видно, что увеличение содержания карбида титана приводит к линейному уменьшению величины пористости.

Таблица 1. Значения пористости образцов с добавлением ВУВ и карбида титана

Наименование образца	Истинная плотность, г/см ³	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %	Суммарный объём пор, см ³ /
1. Пековая композиция +5% ВУВ+30% меди	2,8579	2,05	28,3	0,1379
2. Пековая композиция +7,5% ВУВ+30% меди	2,8232	2,13	24,55	0,1153
3. Пековая композиция +10% ВУВ+30% меди	2,8072	2,21	21,3	0,0963
4. Пековая композиция +5% ВУВ+30% меди + 5% карбида титана	2,8703	2,11	26,47	0,1279
5. Пековая композиция +7,5% ВУВ+30% меди + 5% карбида титана	2,8653	2,21	22,87	0,1034
6. Пековая композиция +10% ВУВ+30% меди + 5% карбида титана	2,8572	2,27	20,55	0,0905
7. Пековая композиция +5% ВУВ+30% меди + 10% карбида титана	2,8863	2,14	25,86	0,1208
8. Пековая композиция +7,5% ВУВ+30% меди + 10% карбида титана	2,8601	2,22	22,38	0,1008
9. Пековая композиция +10% ВУВ+30% меди + 10% карбида титана	2,8517	2,3	19,33	0,0864

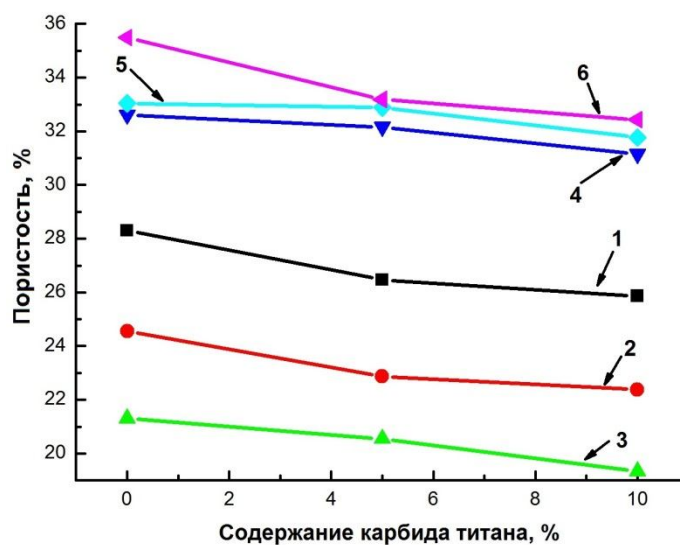


Рис. 1. Зависимость значения пористости образцов на пековом связующем с разным содержанием ВУВ и КУТ от содержания карбида титана, где 1 – 5% ВУВ; 2 – 7,5% ВУВ; 3 – 10% ВУВ; 4 – 5% КУТ; 5 – 7,5% КУТ; 6 – 10% КУТ.

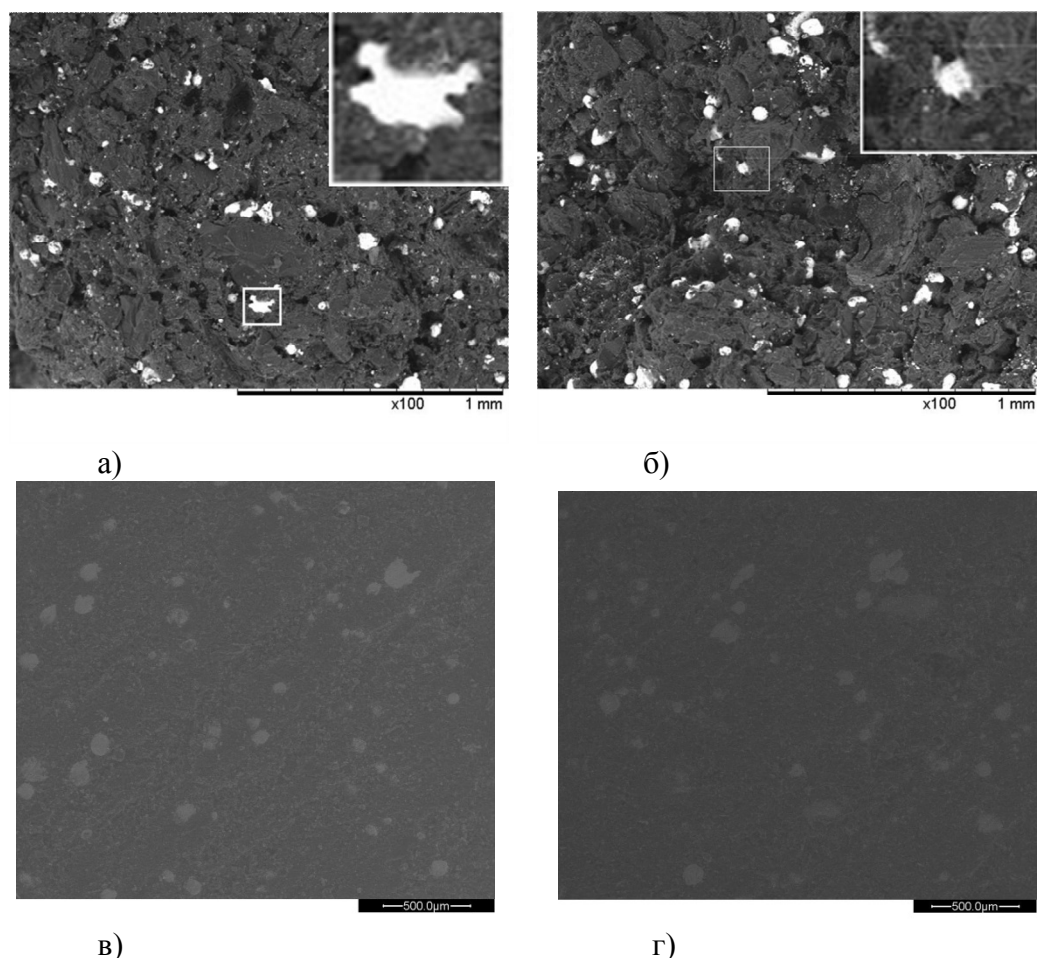


Рис. 2. Микроструктура образцов на пековом связующем с добавлением ВУВ, где а – 5%, б – 10%; с добавлением КУТ, где в - без карбида титана, г - 10% карбида титана.

В таблицу 2 сведены значения, полученные при добавлении композиционной углеродной ткани. Увеличение содержания КУТ приводит к увеличению пористости. В состав композиционного волокна входит резольные смолы, которые карбонизируются при высоких температурах. Добавление карбида титана изменяет пористость незначительно. На рис. 2 в и г видно, что добавление карбида титана хоть и увеличивает плотность образца, но не приводит к уменьшению частиц меди.

Таблица 2. Значения пористости образцов с добавлением КУТ от карбида титана

Наименование образца	Истинная плотность г/см ³	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %	Суммарный объем пор см ³ /г
1. Пековая композиция + 30% медь+ 5% КУТ	2,5422	1,73	32,61	0,1846
2. Пековая композиция + 30% медь+ 7,5% КУТ	2,5980	1,74	33,04	0,1898
3. Пековая композиция + 30% медь+ 10% КУТ	2,6971	1,74	35,49	0,2039

4. Пековая композиция + 30% медь + 5% КУТ + 5% карбид титана	2,6182	1,77	32,16	0,1804
5. Пековая композиция + 30% медь + 7,5% КУТ + 5% карбид титана	2,6631	1,79	32,89	0,1831
6. Пековая композиция + 30% медь + 10% КУТ + 5% карбид титана	2,6941	1,80	33,19	0,1844
7. Пековая композиция + 30% медь + 5% КУТ + 10% карбид титана	2,6317	1,81	31,15	0,1725
8. Пековая композиция + 30% медь + 7,5% КУТ + 10% карбид титана	2,6971	1,84	31,77	0,1737
9. Пековая композиция + 30% медь + 10% КУТ + 10% карбид титана	2,7381	1,85	32,43	0,1753

Добавление карбида титана защищает медь от окисления и происходит равномерное распределение частиц металла по объему. Наилучшее количество карбида титана 10%. В свою очередь добавление углеродных волокон повышают механические свойства, но играют разную роль в образовании пористости. Добавления ВУВ приводит к плотной структуре, в то время как добавление КУТ приводит к образованию высокоразвитому прочному изделию. Добавление карбида титана линейно уменьшает пористость с ВУВ, образуя с ним взаимодействие, а добавление с КУТ приводит к резким скачкам.

Список литературы:

1. Фиалков А. С. Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979.
2. Фиалков А.С. Некоторые аспекты технологии изготовления расширенного графита/ А.С. Фиалков, Л.С. Малей // Электроугольные и металлокерамические изделия для электротехники.- 1985.- С.65-72.
3. Веселовский В.С. Угольные и графитные конструкционные материалы. М.: Наука, 1966.
4. Гулевский В.А., Антипов В.И., Колмаков А.Г., Виноградов Л.В., Лазарев Э.М., Мухина Э.Ю., Мухин Ю.А., Кидалов Н.А. / Исследование свойств медных сплавов, предназначенных для пропитки пористых графитовых каркасов с целью создания металлоуглеродных композитов функционального назначения // Перспективные материалы, 2011. - №2. – С.60-65.
5. Семенов А. П., Поздняков В. В., Крапошняя Л. Б. Трение и контактное взаимодействие графита и алмаза с металлами и сплавами. М., «Наука», 1974, 109 с.

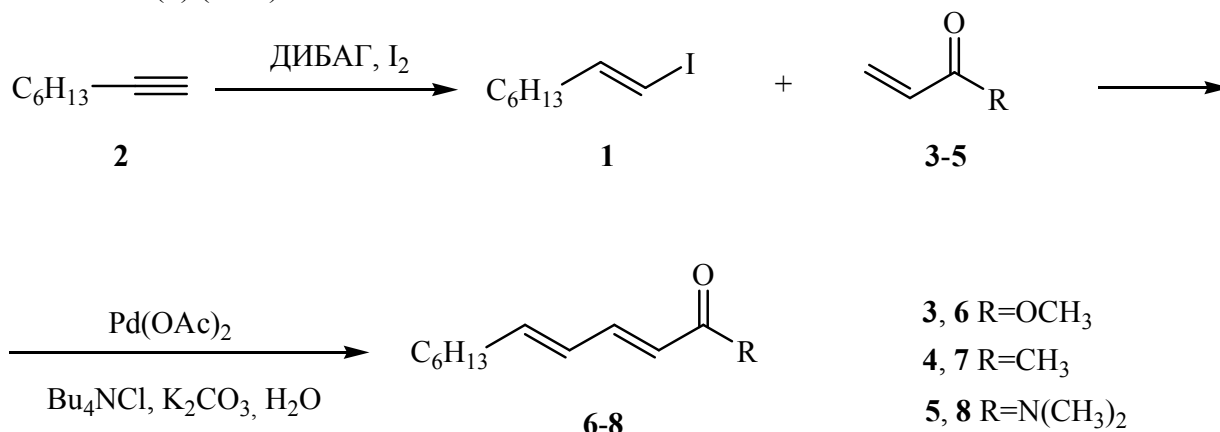
Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ СОЧЕТАНИЕ АЛКЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ С ОЛЕФИНАМИ И АЛКИНАМИ В ВОДЕ.

*А.У. Ишбаева, к.х.н., А.В. Юдина, магистрант, Н.В. Емышаева, магистрант
ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, г.Уфа, ул.Космонавтов, 2, тел.(347)243-19-35
E-mail: biochem@rusoil.net*

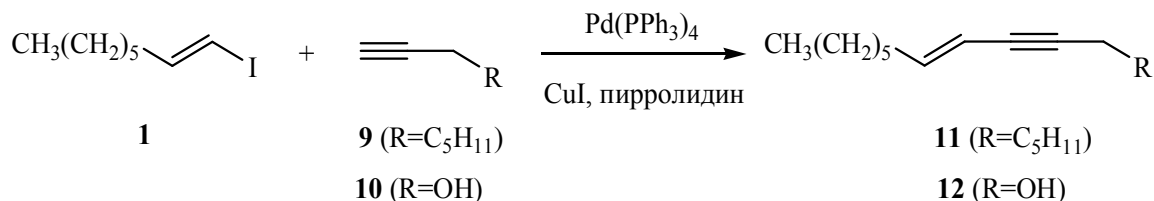
Сопряженные диеновые и ениновые соединения проявляют различную биологическую активность и широко используются в органическом синтезе фармакологических препаратов, феромонов и других практически значимых соединений [1-7]. Удобным методом синтеза подобных структур является Pd-катализируемое сочетание алкенилгалогенидов с активированными олефинами (реакция Мизороки-Хека) [8-13] или алкинами (реакция Соногашира) [14,15]. В литературе имеются многочисленные данные об успешном проведении этих реакций с участием арилгалогенидов в водной среде [16]. Большой интерес к воде как растворителю вызван высокой активностью в ней каталитических систем Pd/четвертичная аммониевая соль/неорганическое основание и способностью к образованию водородных связей этого растворителя, способствующих стабилизации ионных интермедиатов в каталитическом цикле [17]. Кроме того, замена легковоспламеняющихся, часто токсичных, дорогостоящих и экологически опасных органических растворителей водой является общемировой тенденцией в органическом синтезе и актуальной задачей химической технологии [17,18].

Нами исследована возможность получения сопряженных диеновых и ениновых соединений на основе Pd-катализируемых реакций сочетания алкенилиодидов с различными активированными олефинами или алкинами в воде.

Установлено, что взаимодействие (1*E*)-1-иодокт-1-ена (**1**), полученного гидроалюминированием-иодированием 1-октина (**2**), с метилакрилатом (**3**) (или 3-бутен-2-оном (**4**), *N,N*-диметилакриламидом (**5**)) в присутствии Pd(OAc)₂, K₂CO₃ и тетрабутиламмонийхлорида в воде протекает стереоселективно с образованием соответственно метилового эфира (2*E*,4*E*)-ундека-2,4-диеновой кислоты (**6**) (77%), (3*E*,5*E*)-додека-3,5-диен-2-она (**7**) (80%) и (2*E*,4*E*)-*N,N*-диметилундека-2,4-диенамида (**8**) (74%).



При сочетании (1*E*)-1-иодокт-1-ена (**1**) с 1-октином (**9**) или пропаргиловым спиртом (**10**) в присутствии Pd(PPh₃)₄, CuI и основания в воде с высокими выходами образуются соответствующие (7*E*)-гексадец-7-ен-9-ин (**11**) и (4*E*)-ундец-2-ин-4-ен-1-ол (**12**).



Строение и стереохимическая чистота синтезированных диеновых и ениновых соединений подтверждена ГЖХ анализом на капиллярной колонке, данными ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР ¹H продуктов (**6-8**, **11-12**) КССВ винильных атомов водорода составляет 14.7–15.5 Гц, что свидетельствует о трансoidalной конфигурации двойной связи.

ИК спектры записаны в тонком слое на ИК Фурье-спектрофотометре IRPrestige-21 SHIMADZU. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны в CDCl₃ на приборе Bruker AM-300 (рабочая частота 300 и 75.47 МГц соответственно), в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на аппаратно-программном комплексе Хроматэк-Кристалл 5000 с масс-селективным детектором Finnigan DSQ (электронная ионизация при 70 эВ). Использовали капиллярную колонку Restek Rtx-5ms (5% дифенилполисилоксан, 95% диметилполисилоксан, длина 30 метров), температура испарителя 250°C, температура ионизационной камеры 250°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 250°C со скоростью 10°C/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Метилловый эфир (2*E*,4*E*)-ундека-2,4-диеновой кислоты (6). К суспензии 0.154 г (1.116 ммоль) K₂CO₃, 0.124 г (0.446 ммоль) Bu₄NCl, 2 мг (0.009 ммоль) Pd(OAc)₂, 0.106 г (0.446 ммоль) (1*E*)-1-иодокт-1-ена (**1**) в 0.4 мл воды прибавляли 0.115 г (1.339 ммоль) метилакрилата (**3**). Реакционную смесь продували аргоном и нагревали при перемешивании в течение 10 ч при 50°C. После полной конверсии (1*E*)-1-иодокт-1-ена (**1**) (контроль по ГЖХ) добавляли 3 мл воды и 5 мл гексана. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали гексаном (2×5 мл). Объединенный органический слой промывали водой (5 мл), сушили над Na₂SO₄ и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, гексан–этилацетат, 9:1). Выход 0.067 г (77%), маслообразное вещество. ИК спектр, см⁻¹: 2953, 2926, 2855, 1720, 1643, 1616, 1435, 1263, 1140, 999. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.88 т (3H, CH₃), 1.21-1.48 м (8H, 4CH₂), 2.16 к (2H, CH₂CH=, J 6.7 Гц), 3.73 с (3H, CH₃O), 5.79 д (1H, C₂H=, J 15.5 Гц), 6.07-6.22 м (2H, 2CH=), 7.22-7.31 м (1H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 13.92 (C¹¹), 22.48 (C¹⁰), 28.59 (CH₂), 28.77 (CH₂), 31.56 (C¹⁰), 32.91 (C⁶), 51.23 (OCH₃), 118.64 (C²), 128.26 (C⁴), 144.77 (C⁵ или C³), 145.26 (C³ или C⁵), 167.58 (C¹). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 196 (13) [M]⁺, 113 (28), 112 (17), 111 (100), 100 (15), 97 (15), 95 (16), 93 (14), 82 (19), 81 (55), 79 (31), 67 (32), 66 (20), 59 (19), 55 (25), 53 (17), 43 (24), 41 (29). Диены **7** и **8** получали аналогично.

(7*E*)-гексадец-7-ен-9-ин (11). К суспензии 0.119 г (0.5 ммоль) (1*E*)-1-иодокт-1-ена, 3.8 мг (0.02 ммоль) CuI, 11.6 мг (0.01 ммоль) Pd(PPh₃)₄ и 0.43 г пирролидина в

0.7 мл воды прибавляли 0.54 ммоль 1-октина (**9**). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона 2 ч. Затем приливали гексан (3 мл) и насыщенный раствор NH_4Cl (3 мл). Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали гексаном (3×5 мл). Объединенные органические слои последовательно промывали 0.2 М раствором HCl (3 мл), NaHCO_3 (5 мл) и водой (5 мл), сушили Na_2SO_4 и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии. Выход 0.101 г (92%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3019, 2955, 2926, 2857, 2216, 1732, 1674, 1458, 1377, 1327, 1304, 953, 723. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.89 т (6H, 2 CH_3 , J 6.9 Гц), 1.21-1.56 м (16H, 8 CH_2), 2.07 к (2H, C^6H_2 , J 6.9 Гц), 2.27 т.д (2H, C^{11}H_2 , J 6.9, 1.9 Гц), 5.44 д.т (1H, C^8H , J_{транс} 15.8, 1.9 Гц), 6.04 д.т (1H, C^7H , J_{транс} 15.8, 6.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.01 (C^1 , C^{16}), 19.35 (C^{11}), 22.53 (CH_2), 22.57 (CH_2), 28.60 (CH_2), 28.78 (CH_2), 28.83 (2 CH_2), 31.37 (CH_2), 31.67 (CH_2), 32.93 (C^6), 79.19 (C^9), 88.63 (C^{10}), 109.85 (C^8), 143.24 (C^7). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 220 (17) [M]⁺, 135 (24), 121 (31), 109 (22), 107 (57), 95 (44), 94 (27), 93 (86), 91 (43), 81 (52), 80 (40), 79 (100), 78 (19), 77 (38), 69 (22), 67 (78), 65 (18), 55 (36), 43 (36), 41 (43). (4E)-Ундец-2-ин-4-ен-1-ол (**12**) получали аналогично.

Список литературы:

1. Negishi E., Huang Z., Wang G., Mohan S., Wang C., Hattori H. // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – P. 1474.
2. Brandt D., Bellosta V., Cossy J. // *Org. Lett.* – 2012. – V. 14. – P. 5594.
3. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. // *ЖОрХ.* – 2012. – Т. 48, №7. – С. 913.
4. Cahiez G., Habiak V., Gager O. // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – P. 2389.
5. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // *ЖОХ.* – 2013. – Т. 83, №1. – С. 156.
6. Шахмаев Р.Н., Чанышева А.Р., Ишбаева А.У., Вершинин С.С., Зорин В.В. // *ЖОрХ.* – 2010. – Т. 46, №3. – С. 459.
7. Изибаева А.У., Шахмаев Р.Н., Спирихин Л.В., Зорин В.В. // *Башкирский химический журнал.* – 2009. – Т.16, №1. – С. 30.
8. *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis.* Ed. E. Negishi. N.-Y.: Wiley interscience, 2002. – 3424 p.
9. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 3009.
10. Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // *Башкирский химический журнал.* – 2010. – Т. 17, № 3. – С. 53.
11. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.* – 2011. – Т. 54, № 10 – С. 97.
12. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // *ЖОрХ.* – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 183.
13. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. // *ЖОХ.* – 2011. – Т. 81, № 9. – С. 1578.
14. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions.* Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y.: Wiley-VCH, 2004. – 938 p.
15. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // *ЖОрХ.* – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 747.
16. Arvela R.K., Pasquini S., Larhed M. // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – P. 6390.

17. Badone D., Baroni M., Cardamone R., Ielmini A., Guzzi U. // J. Org. Chem. – 1997. – V. 62. – P. 7170.

18. Li C.J., Chan T.H. Comprehensive organic reactions in aqueous media. Hoboken: Wiley interscience, 2007. – 417 p.

19. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖОХ. – 2012. – Т. 82, №7. – С. 1216.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ В РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Б.Б. Канагатов, студент гр. 10402, кафедра физической химии, М.В. Еделева, к.х.н.,
Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, ул.
Институтская, 3*

*Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, ул.Пирогова,
2, тел.(383)-363-43-33*

E-mail: beket92k@mail.ru

Радикальная контролируемая полимеризация (РКП) в присутствии нитроксильных радикалов (НР) является современным методом получения высокотехнологичных полимеров. РКП сочетает в себе простоту проведения обычной радикальной полимеризации и синтетические возможности ионной полимеризации по получению узкодисперсных полимеров с заданной молекулярной массой и структурой цепи. Актуальным направлением в РКП является поиск новых медиаторов полимеризации, позволяющих получать полимеры сложной структуры. При использовании алкоксиаминов на основе нитроксильных бирадикалов (НБР), возможно в двухстадийном процессе получить блок-сополимер состава АБА. Известно применение НБР симметричного строения. Особенность таких соединений - процесс полимеризации, при которой каждая из нитроксильных групп ведет себя как изолированный радикал. При использовании несимметричных НБР можно ожидать интересных эффектов при полимеризации [1].

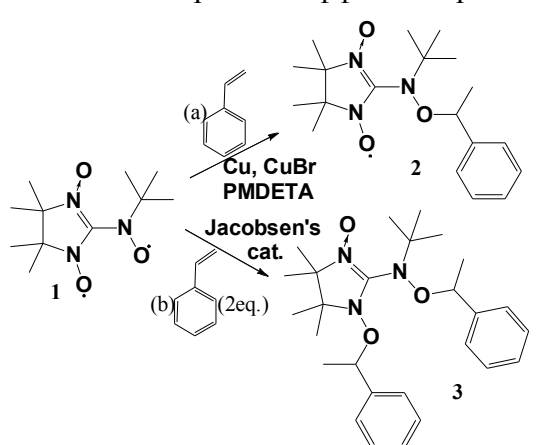


Рис. 1. Схема синтеза бис(алкоксиаминов)

Разработан метод синтеза нового бис(алкоксиамина) **3** на основе НБР **1** несимметричной структуры. Установлено, что реакция алкилирования **1** по методу Матяшевского [2] проходит только по одной нитроксильной группе с образованием продукта **2** (реакция **a**), что было подтверждено методом ЭПР. При взаимодействии НБР **1** с двумя эквивалентами стирола в присутствии катализатора Якобсена [3] (реакция **b**) выделено диамагнитное соединение, со структурой бисалкоксиамина **3** (по данным ЯМР). Исследование методом ЭПР

показало, что при термоллизе в присутствии кислорода происходит разложение в двухстадийном процессе с последовательным гомолизом C-ON связей в молекуле **3**.

Также была проведена радикальная полимеризация с новым НБР **1** по классической схеме со стиролом и дальнейшее реиницирование полученного полимера (Рис.2).

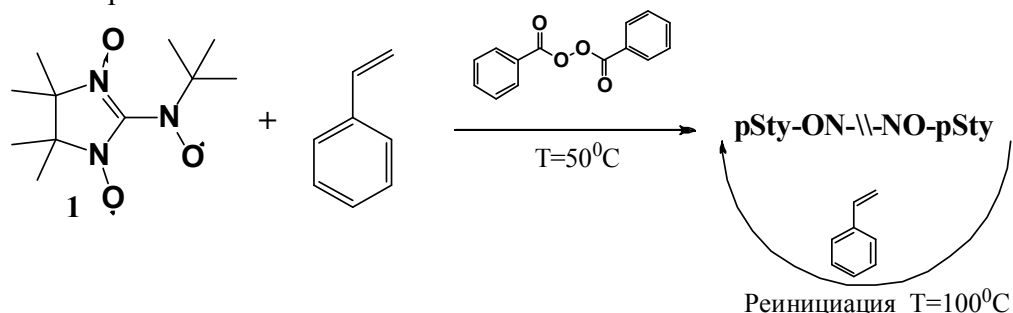


Рис.2

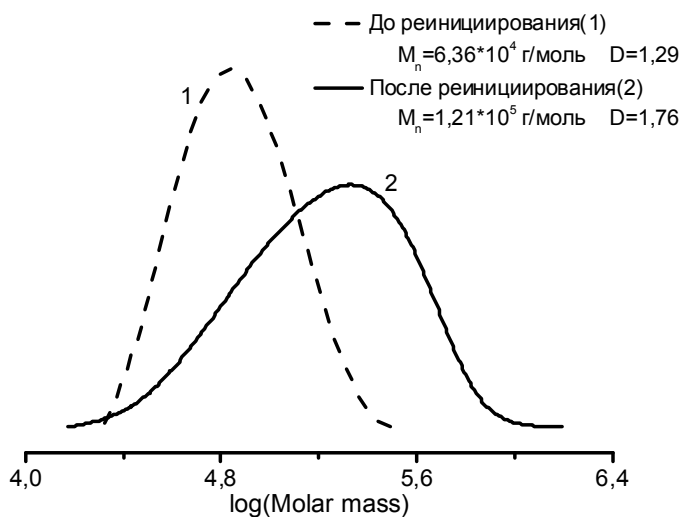


Рис.2

Данные гель проникающей хроматографии, приведенные на рис.3, указывают на успешность реинициации и контролируемость полимеризации с нитроксильным бирадикалом **1**.

Работа была выполнена при поддержке гранта

РФФИ №12-03-01042а и Гранта Президента МК-1654.2013.3.

Список литературы:

1. М. В. Еделева. Влияние реакции протонирования и переноса атома водорода в алкоксиаминах на механизм и кинетику радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук /Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального состояния вещества. Новосибирск, 01.04.07.
2. Axel H.E. Muller and Krzysztof Matyjaszewski / Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
3. Nicole L. Hill and Rebecca Braslau / Synthesis and Characterization of a Novel Bisnitroxide Initiator for Effecting "Outside-In" Polymerization / Macromolecules 38, 9066-9074, 2005

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ ОГНЕЗАЩИТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

А.В.Мартынова, студент гр. 4ГМ22

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.8-923-508-0024*

E-mail: epifantsevaav@mail.ru

Гели представляют собой разжиженные пространственно структурированные системы, состоящие из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами твердой фазы. Дисперсионная среда, как правило, представлена низкомолекулярным растворителем, в зависимости от реологического поведения которого гели условно делятся на сильные и слабые. Частицы дисперсной фазы данной системы образуют непрерывную трехмерную макромолекулярную сетку, выступающую в роли каркаса. Большинство гелей термодинамически неустойчивы и при старении вследствие изотермической переконденсации или рекристаллизации, разрушаются. Кроме того, многие гели подвержены синерезису – сокращению объема с выделением жидкой фазы в результате самопроизвольного уплотнения структурной сетки, в связи, с чем исследование стабилизации данных систем является особенно важным [1].

Гели являются новыми функциональными материалами, перспективными в качестве сорбентов, покрытий, очищающих средств и т.д. В данной работе рассматривается направление применения гелей при получении оптически прозрачной огнестойкой композиции.

В настоящее время огнестойкое остекление включает как минимум две прозрачные стеклянные панели и, по меньшей мере, один огнестойкий промежуточный слой. Промежуточный слой должен быть оптически прозрачным, и должен сохранять прозрачность в течение всего срока службы.

В данной работе промежуточный слой получения из растворимого стекла, то есть раствора силиката натрия, с дополнительно введенными реагентами. Силикатные слои набухают по мере подвергания воздействию тепла с образованием пены, которая служит для того, чтобы помочь удерживать стеклянные панели, и действует в качестве барьера для излучаемого тепла [2].

На процессы, протекающие в системе при гелеобразовании, оказывает влияние большое число факторов, основными из которых являются природа и соотношение исходных реагентов, время и температура протекания процесса [3]. В связи со значительным влиянием стадии образования геля на свойства получаемого материала необходимо изучить возможность управления факторами, оказывающими влияние на вязкость растворов.

Цель работы - исследование процесса гелеобразования силикатной композиции в зависимости от состава дисперсионной среды и концентрации частиц дисперсной фазы композиции.

Для исследования процесса гелеобразования составов на основе силиката натрия были проведены эксперименты по определению скорости гелеобразования в зависимости от гелеобразующей добавки. В качестве примера в таблице 1 приведены составы огнестойких композиций, выбранных для исследований.

Таблица 1. Составы прозрачных терморазбухающих композиций

Компонент композиции	Содержание компонента (%) в композиции под номером		
	1	2	3
Раствор силиката натрия	90	88	80
Аэросил	10	10	10
Глицерин	-	10	-
Смола ПМ-14	-	-	2

Свойства растворов силиката натрия определяются главным образом силикатным модулем, представляющим собой молярное отношение диоксида кремния к оксиду натрия, значение которого может меняться в диапазоне от 2:1 до 4:2. Промышленный раствор силиката натрия, как правило, имеет силикатный модуль в среднем около 3 и ниже. В тоже время для получения огнезащитного геля с улучшенными свойствами в качестве основы необходимо иметь раствор с модулем больше 3. Поэтому для повышения модуля жидкого стекла и увеличения вязкости гелеобразующего раствора был опробован вариант дополнительного введения в раствор силиката натрия золя диоксида кремния в виде аэросила промышленной марки А-175.

Исследуемые композиции, включающие жидкое стекло и аэросил, тщательно перемешивались верхнеприводной мешалкой в течение 30 минут, с последующим медленным добавлением к раствору глицерина в случае состава №2 и смолы ПМ-14-переработки альдегидной фракции в случае состава №3.

Начало гелеобразования определялось следующим методом. Приготовленный состав наливался в стеклянную пробирку, сверху покрывался пленкой во избежание испарения воды, Через равные промежутки времени определялась скорость гелеобразования при наклоне пробирки на 45°, когда наблюдалось более медленное смещение мениска жидкости по сравнению с вязким состоянием.

Приготовленные растворы были классифицированы по разработанной шкале.

Растворы с текучестью $\leq 0,36$ – вязкотекучее состояние;

Растворы с текучестью $= 0,36$ - начало гелеобразования;

Растворы с текучестью $> 0,36 < 0,6$ – слабый гель;

Растворы с текучестью $\geq 0,6$ – гель.

Результаты по определению времени гелеобразования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследования скорости гелеобразования

Состав композиции	Время испытания, мин	Показатель текучести	Тип раствора
Раствор силиката натрия + аэросил (состав №1)	В момент испытания	0,34	вязкотекучее состояние
	5	0,37	слабый гель
	10	0,43	
	15	0,5	

	1440	0,5	
Раствор силиката натрия + аэросил + глицерин (состав №2)	В момент испытания	0,32	вязкотекучее состояние
	5	0,36	начало гелеобразования
	10	0,36	
	15	0,36	
	1440	0,38	слабый гель
Раствор силиката натрия + аэросил + смола ПМ-14 (состав №3)	В момент испытания	0,35	вязкотекучее состояние
	5	0,35	слабый гель
	10	0,4	
	15	0,42	
	1440	0,45	

В результате работы установлено, что введение в раствор силиката натрия дисперсной фазы в виде золя диоксида кремния (Аэросил) в количестве 10% позволяет повысить силикатный модуль до 2,7, что стабилизирует термическую устойчивость огнезащитной композиции. Также установлено, что введение в композицию глицерина в количестве 10% незначительно снижает вязкость раствора и увеличивает время гелеобразования до 24 часов. Дополнительное введение смолы ПМ-14 в количестве 2% также незначительно снижает вязкость раствора и уменьшает по сравнению с глицерином время начала гелеобразования до 15 минут.

Список литературы:

1. Борулько В.И., Борулько П.В., Маричев А.В., Попович С.А., Иванов А.А. Стекло и защита от огня // Окна. Двери. Витражи. – 2005. – № 3. – С. 17–23.
2. «Стекло мира». проф. журн. – 2011.-№7.-С. 56–59.
3. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – С: Стройиздат, 1996. – 216 с.

СИНТЕЗ 2-АЦЕТОКСИЭТИЛАКРИЛОВОГО МОНОМЕРА

М.К.Мамедов, д.х.н., гл.н.с., зав.лаб., Г.Н.Мехтиева, н.с., диссертант,

Р.А.Джафарова д.х.н., зав.лаб., Дж.Г.Исмаилова н.с.

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАН

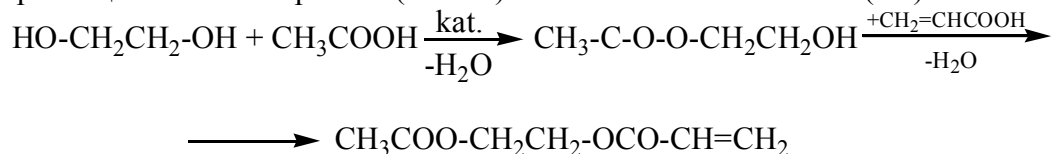
Азербайджана, г. Баку, AZ 1025, Баку, пр.Ходжалы, 30

E-mail: Gyunar_m@hotmail.com

В последние годы акриловые эфиры успешно применяются в различных областях промышленности. Так, на основе этих мономеров в промышленном масштабе кроме органического стекла получают лакокрасочные материалы, суперклеи, зубные протезы, типографические краски, жидкокристаллические

дисплеи для современных телевизоров и компьютерных мониторов, оптические линзы, не пропускающие УФ и лазерные лучи. Акрилаты также успешно применяются в строительной и косметической промышленности для изготовления искусственных ногтей [1-3]. Поэтому синтез новых акриловых мономеров является актуальной задачей.

Учитывая актуальность проблемы, в настоящей работе нами изложен синтез мономера 2-ацетоксиэтилакрилата (АОЭА) на основе этиленгликоля (ЭГ) по схеме:



Реакция этерификации этиленгликоля с акриловыми кислотами (АК) известна [4]. В этой реакции применены различные гомогенные катализаторы. После окончания реакции катализат промывали водой и сушили, что значительно осложняет технологию процесса и является экономически не выгодной.

Учитывая это, с целью нахождения эффективного катализатора для получения эфира диакриловой кислоты этиленгликоля, нами применены различные нижеследующие катализаторы: H_2SO_4 , H_3PO_4 , п-ТСК, КУ-2.8 Н-формы и 1,5-НДСК. В результате, исследования показали, что из всех применённых катализаторов самым эффективным оказался гетерогенный катализатор - ионообменная смола КУ-2.8 Н-формы, так как при его применении в системе отсутствовало образование побочных продуктов, а выход целевого продукта достигался до 89.6%.

Обе стадии реакции получения АОЭА проводили на установке Дина-Старка. На установку загружали рассчитанное количество уксусной кислоты, этиленгликоля, катализатор КУ-2.8 Н-формы и растворитель бензол. В качестве ингибитора применяли гидрохинон. После выделения рассчитанного количества воды в реакционную среду добавляли акриловую кислоту и продолжали реакцию до прекращения выделения воды. Катализат отделяли от катализатора и подвергали его фракционированию и получили 89.6% АОЭА. Он имел следующие физико-химические константы:

$$T_{\text{кип.}} = 103\text{-}105^\circ\text{C} / 5 \text{ мм рт.ст.}, d_4^{20} = 1.1418, n_D^{20} = 1.4488$$

Необходимо отметить, что в количестве 5.0% катализатор способствует завершению реакции в течение 5 ч. Учитывая это, нами было изучено влияние мольного соотношения исходных компонентов ЭГ:АК в присутствии 5.0% катализатора. Исследования показали, что при применении ЭГ:АК самым результативным оказалось мольное соотношение 1.1:1 соответственно.

Степень чистоты и состав синтезированного продукта определена ГЖХ анализом на хроматографе ЛХМ-8МД, которая составила 98.8%, а его структура изучена ИК- и ЯМР ^1H и ^{13}C -спектральными методами анализа. ИК- спектры сняты на спектрометре «Alpha» (фирма «Bruker», Германия) в диапазоне чисел 600-4000 см^{-1} . ЯМР- спектры сняты на приборе фирмы «Bruker» (США) с частотой 300 МГц в растворителе ацетон d_6 .

Ниже представлен ИК-спектр синтезированного диакрилового эфира ЭГ (рис.1).

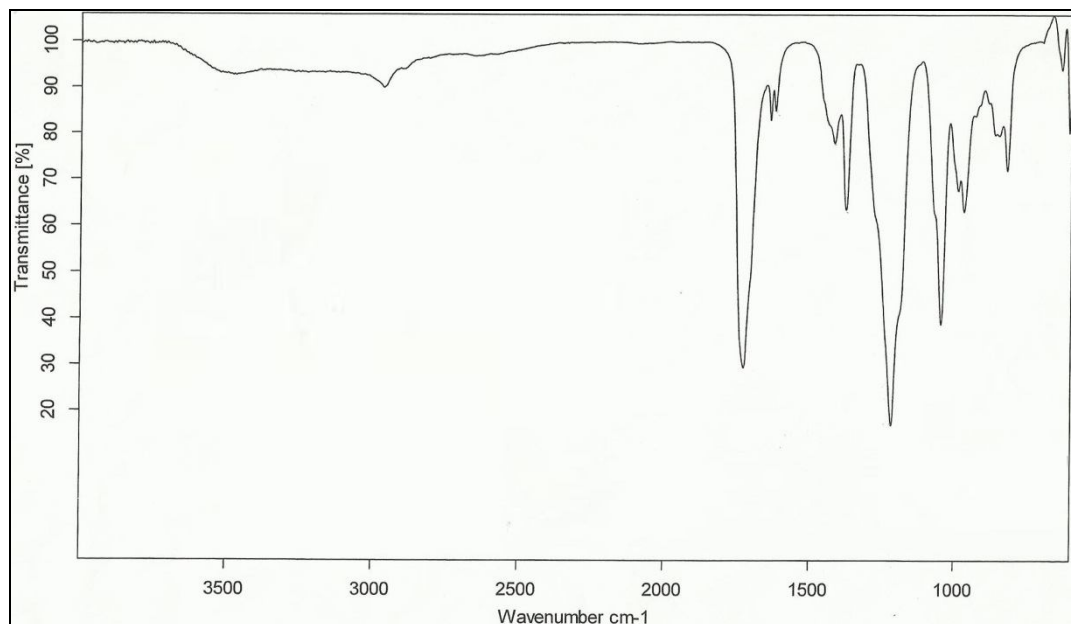


Рис.1. ИК- спектр диакрилового эфира ЭГ.

Синтезированный диэфир является реакционноспособным мономером, который в присутствии инициаторов легко полимеризуется и превращается в светлый стеклообразный полимер, который может быть применен в различных областях промышленности.

Список литературы:

1. Пат. 6384267 (2002).США.// РЖХим. 2004. 16Н131П.
2. Заявка 1323795 (2001).ЕВП.// РЖХим. 1993. 4У150П.
3. Kobayashi Kenichi, Kumagai Tomohiro // Полимерные материалы для изготовления основы зубов. Пат.6576711 США. Заявл.10.09.2001. опубл. 10.06.2003.// РЖХим. 2003. 24Т254П.
4. Платэ Н.А., Сливинский Е.В.// Основы химии и технологии мономеров. Москва. Изд. «Наука» МАИК «Наука / Интерпериодика». 2002. 696 с.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЗАХВАТОМ СПИНА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОНОВ.

*С.В.Никитин, студент гр. 9404 ФЕН НГУ, Д.А.Пархоменко, аспирант НГУ
Новосибирский институт органической химии имени Н.Н.Ворожцова
Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, ул.Пирогова,
2*

E-mail: snikitin91@gmail.com

Контролируемая радикальная полимеризация (КРП) является одним из современных методов получения полимерных материалов с определенной

структурой, молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. В основе любого вида КРП лежит стадия захвата радикала роста специфическим контролирующим агентом, подавляющая стадию квадратичного обрыва цепи.

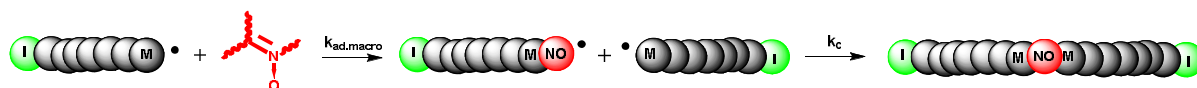


Рис. 1. Ключевые стадии процесса ESCP.

Нитроны, широко применяющиеся в качестве ловушек короткоживущих радикалов, могут быть использованы для проведения контролируемой полимеризации с захватом спина (Enhanced Spin Capturing Polymerization, ESCP) [1]. Ключевыми стадиями данного процесса являются присоединение растущего макрорадикала к нитрону с последующей необратимой рекомбинацией образующегося нитроксильного макрорадикала еще с одним радикалом роста (рис.1). Зная константу захвата спина (CSC), равную отношению констант скоростей присоединения растущего макрорадикала к нитрону ($k_{ad,macro}$) и мономеру (k_p), можно контролировать молекулярную массу получающегося полимера путем добавления определенного количества ловушки. Для эффективного использования продукта полимеризации в синтезе блок-сополимеров необходимо высокое содержание в нем “живых” цепей, способных к реинициированию. Таким образом, целевой продукт процесса ESCP – полимер с нитроксильным фрагментом посередине (A-NO-A типа) – может быть получен только в определенных условиях полимеризации.

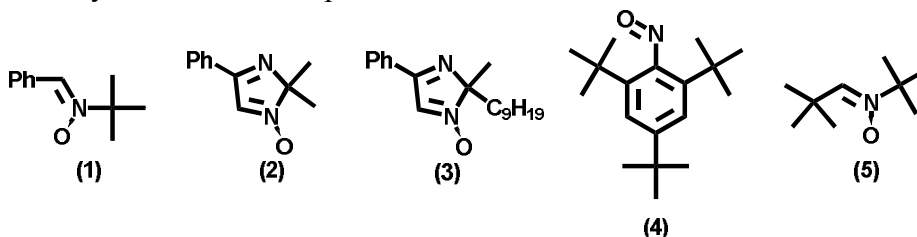


Рис. 2. Объекты исследования

Для определения оптимальных условий проведения полимеризации были проведены расчеты кинетической схемы процесса ESCP. Установлены численные зависимости характеристик получаемого полимера (среднечисловой молекулярной массы, индекса полидисперсности, доли “живых” цепей) от времени.

При проведении полимеризаций стирола в присутствии нитронов на малых конверсиях были определены значения констант CSC для соединений (1)-(5) при разных температурах. Данные были использованы для установления эффективности контроля полимеризации стирола циклическими нитронами имидазолинового типа (2) и (3), нитрозосоединением (4) и ди-трет-бутилнитроном (5) в сравнении с традиционно применяемым N-трет-бутил-6-фенилнитроном (1) [2]. Полученные полимеры использовались в качестве инициаторов при синтезе триблок-сополимеров A-NO-BA типа на основе стирола и метилметакрилата.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-01042а и Гранта Президента МК-1654.2013.3.

Список литературы:

1. Wong, Edgar NH, et al. "The kinetics of enhanced spin capturing polymerization: Influence of the nitrene structure." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 47.4 (2009): 1098-1107.
2. Junkers, Thomas, et al. "Formation efficiency of ABA blockcopolymers via enhanced spin capturing polymerization (ESCP): Locating the alkoxyamine function." *Macromolecules* 42.14 (2009): 5027-5035.

**КАПСУЛИРОВАНИЕ ГРАНУЛ АЗОТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ
В АППАРАТЕ КИПЯЩЕГО СЛОЯ**

*В.В. Прусов, аспирант, В.О. Небукин, студент, А.А. Липин, к.т.н., доцент, А.Г. Липин, д.т.н., профессор, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, пр. Шереметьевский., 7,
E-mail: piaxt@isuct.ru*

Заклучение различных материалов в оболочки защищает их от воздействия окружающей среды, обеспечивает замедленное высвобождение активного вещества или его высвобождение через определенные интервалы времени, удлиняет сроки хранения неустойчивых и быстропортящихся веществ, снижает токсичность продуктов, позволяет смешивать несмешивающиеся и реагирующие друг с другом соединения, придает новые физические и физико-химические свойства, например, позволяет уменьшать летучесть, изменять плотность, форму, маскировать цвет, вкус, запах [1].

Для повышения эффективности водорастворимых форм азотных удобрений применяют капсулированные азотные удобрения. При капсулировании водорастворимых азотных удобрений гранулы покрываются пленками, через которые трудно и медленно проникают водные растворы. Получаются своего рода медленнодействующие азотные удобрения. В качестве покрытий используются парафин, эмульсия полиэтилена, соединения серы, акриловая смола, полиакриловая кислота и другие вещества. Такие гранулированные удобрения, покрытые пленками, обладают улучшенными физико-механическими свойствами: они менее гигроскопичны, механически более прочны, не слеживаются при хранении. Подбором состава и толщины покрытий можно получать удобрения с разной интенсивностью отдачи азота, т.е. пролонгированного действия с учетом биологических требований и периодичности питания азотом сельскохозяйственных культур [2].

Существует ряд возможных методов процесса капсулирования, например, поликонденсация и полимеризация, отверждение расплавов в жидких средах, распылительная сушка, физическая адсорбция, капсулирование с помощью заряженных пленок, напыление, прессование, экструзия, и т.д.

Нами проведены эксперименты по капсулированию минеральных удобрений в полимерные оболочки в аппарате с псевдооживленным слоем гранул. Нанесение защитной оболочки осуществляется путём распыливания на частицы кипящего слоя дисперсии стиролакрилового полимера в количестве 10÷30% от веса гранул. Был

использован режим фонтанирующего слоя, обеспечивающий интенсивную циркуляцию частиц. Таким образом, создаются условия для многократного прохождения каждой частицы через зону орошения форсунки, что способствует равномерному распределению пленкообразующего вещества по поверхности обрабатываемых гранул.

При этом формирование пленки из дисперсии проходит в три стадии. На первой стадии при испарении воды возрастают объемное содержание полимера и его концентрация в дисперсионной фазе. На второй стадии из формирующегося слоя пленки идет дальнейшее удаление воды за счет разрушения адсорбционно-гидратных оболочек и исчезают межфазные границы. Третья стадия характеризуется завершением процесса пленкообразования благодаря удалению дисперсионной среды и слипанию частиц полимера.

Схема лабораторной установки для получения капсулированных гранул минеральных удобрений представлена на рисунке 1. Процесс капсулирования осуществляется в аппарате кипящего слоя цилиндрической формы с диаметром решетки 70 мм. Высота конической части аппарата 400 мм. Диаметр верхней части 210 мм.

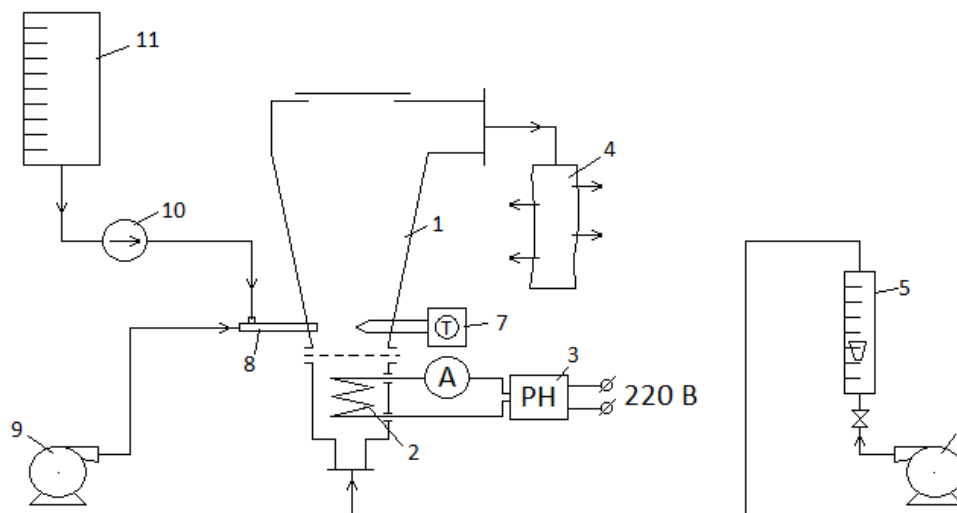


Рис. 1. Схема лабораторной установки:

1 - аппарат кипящего слоя, 2 - электронагреватель, 3 - регулятор напряжения, 4 - рукавный фильтр, 5 - ротаметр, 6 - газодувка, 7 - измеритель температуры, 8 - форсунка, 9 - мембранный компрессор, 10 - насос-дозатор, 11 - емкость раствора капсулянта

Такое соотношение размеров позволило организовать в аппарате так называемый аэрофонтанный режим псевдооживления обрабатываемых гранул. При подаче восходящего потока газа в слой частиц через газораспределительную решетку струя газа фонтанирует вдоль вертикальной оси аппарата, увлекая часть слоя вверх. По мере продвижения вверх скорость газа уменьшается, движение твердых частиц замедляется. Частицы при достижении определенной высоты попадают в периферийные зоны и скатываются по стенкам аппарата до газораспределительной решетки, где снова подхватываются восходящим потоком газа.

Воздух, подаваемый на псевдоожижение, нагревается электронагревателем 2. Регулирование температуры воздуха осуществляется путем изменения силы тока через спираль электронагревателя с помощью регулятора напряжения 3. Атмосферный воздух подается в электронагреватель газодувкой 6. Для контроля за расходом воздуха предусмотрен ротаметр 5. Интенсивное движение частиц в аппарате 1 в режиме фонтанирующего слоя может стать причиной их истирания. Для очистки воздуха выходящего из аппарата от пылевидной фракции обрабатываемого продукта предусмотрен рукавный фильтр 4.

Тонкодисперсный распыл эмульсии полимера обеспечивается пневматической форсункой 8. Эмульсия полимера дозируется в форсунку из емкости 1 насосом 10 перистальтического типа. Сжатый воздух подается в форсунку с помощью мембранного компрессора 9. Для контроля за температурой слоя частиц в аппарате установлен измеритель температуры 7 типа УКТ-38. В качестве датчика температуры используется термopара.

На описанной выше установке получены образцы капсулированного карбамида и аммиачной селитры. Для оценки эффекта пролонгированного действия выполнены эксперименты по растворению капсулированного продукта. Результаты этих опытов позволили установить зависимость продолжительности растворения капсулированных удобрений от толщины оболочки.

Растворение капсулированных удобрений происходит по следующему механизму. На первом этапе происходит набухание полимерной капсулы, далее диффузия влаги внутрь гранулы и растворение питательного ядра. Затем имеет место диффузия растворенных питательных компонентов через оболочку в окружающую среду.

На рисунках 2 и 3 приведены кривые зависимостей степени выделения целевых компонентов из капсулированных гранул от времени процесса растворения и относительной массы оболочки. Под относительной массой оболочки понимается отношение массы капсулы к массе растворимого ядра.

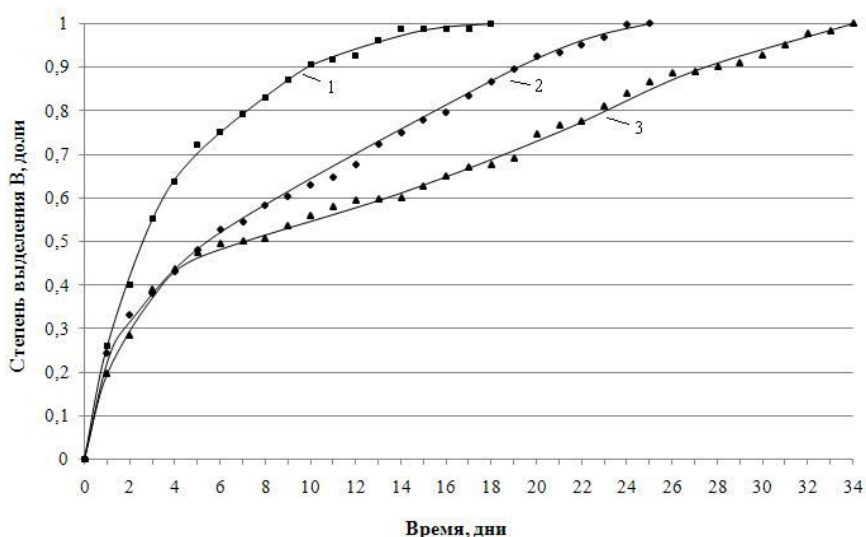


Рис. 2. Кинетика выделения карбамида из капсулированных гранул. Относительная масса оболочки, %: 1 – 20, 2 – 25, 3 – 30

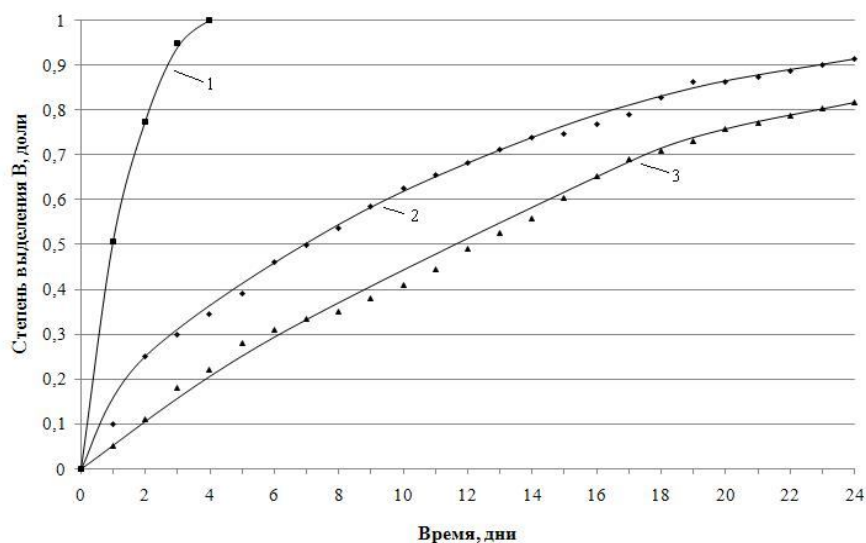


Рис. 3. Кинетика выделения аммиачной селитры из капсулированных гранул.
Относительная масса оболочки, %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30

Проведенные исследования показали, что при использовании в качестве капсулянта стиролакрилового полимера в виде водной дисперсии можно получать азотные удобрения с разной интенсивностью отдачи питательных веществ с учетом биологических требований сельскохозяйственных культур.

Список литературы:

1. Зайцев, А.И. Оборудование для нанесения оболочек на зернистые материалы / А.И. Зайцев, В.Н. Сидоров, Д.О. Бытев. – М., 1997. – 272с.
2. Овчинников Л.Н., Липин А.Г. Капсулирование минеральных удобрений во взвешенном слое: монография.- ИГХТУ. – Иваново, 2011. -140 с.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ БАРИЯ В ОКСИДНОМ ПОКРЫТИИ ВСЛЕДСТВИЕ ДИФФУЗИИ НАТРИЯ

В.К. Свешников, д.т.н., А.Ф. Базаркин, аспирант

*Мордовский государственный педагогический институт имени М.Е. Евсевьева,
430007, г. Саранск, ул. Студенческая 11А, тел. (8342) 33-92-82*

E-mail: sveshnikovmgpi@mail.ru

Введение

В приборах с парами натрия используются катоды, покрытие которых содержит оксиды щелочноземельных металлов. Натрий, адсорбируясь на катоде, диффундирует в оксидное покрытие (ОП), что снижает его работу выхода. Совершенствование конструкции натриевых ламп, лазеров с парами натрия, источников ионов побуждает к дальнейшему изучению влияния натрия на

эмиссионную активность катода с ОП. Однако, экспериментальное изучение свойств катода с ОП при воздействии на него натрия осложняется высокой химической активностью натрия, что ограничивает применение традиционных методов исследований.

Ниже рассматривается компьютерный расчет коэффициента диффузии натрия методом Монте-Карло в оксидное покрытие. Установлена временная зависимость концентрации натрия в оксиде бария. Приводится расчетное значение восстановленного бария в оксидном покрытии в режиме насыщения, которое может быть использовано при расчете внутренней работы выхода бариевого катода.

Временная зависимость концентрации натрия в оксидном покрытии

Число атомов N натрия адсорбированных на единичной поверхности катода связано со степенью θ покрытия катода натрием соотношением

$$N = \theta N_1, \quad (1)$$

где N_1 – число частиц на 1 м^2 , образующих моноатомный слой.

Степень покрытия ОП атомами натрия определяется балансом между поступлением адсорбированных атомов на поверхность катода и их тепловым испарением. Число v_a атомов адсорбируемых за 1 сек из 1 м^2 поверхности из парообразной фазы, может быть подсчитано на основе закона кинетической теории газов [1]:

$$v_a = \frac{\alpha(1-\theta)P}{\sqrt{2\pi MkT_p}}, \quad (2)$$

где α – коэффициент конденсации, P – давление пара, M – масса адсорбируемой частицы, k – постоянная Больцмана, T_p – температура пара.

Скорость десорбции атомов v_d с поверхности 1 м^2 за 1 сек равна [1]:

$$v_d = \frac{N_1 \theta}{\tau_0} e^{-F/kT_k}. \quad (3)$$

Здесь F – энергия адсорбции, τ_0 – период колебания атомов решетки оксида, на поверхности которого происходит адсорбция, T_k – температура катода.

Из условия равенства скоростей адсорбции (2) и десорбции (3) находим степень покрытия ОП натрием:

$$\theta = \frac{P \tau_0}{\alpha P \tau_0 + N_1 \sqrt{2\pi MkT_p} e^{-F/kT_k}}. \quad (4)$$

Поверхностная концентрация натрия на ОП с учетом (4), (1) равна:

$$N = \frac{N_1 P \tau_0}{\alpha P \tau_0 + N_1 \sqrt{2\pi MkT_p} e^{-F/kT_k}}. \quad (5)$$

Атомы натрия, контактирующие с ОП, диффундируют в его объем. Зависимость концентрации натрия в оксиде от времени может быть установлена на основе решения второго уравнения Фика.

Для одномерного случая диффузии натрия в полубесконечное тело и условия независимости коэффициента диффузии от координаты решением уравнения диффузии является [2]:

$$n = n_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{h_k}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (6)$$

где h_k – толщина покрытия катода, t – время экспонирования катода в парах натрия.

Восстановление бария из оксида натрием

Одновременно с диффузией натрия в объем оксидного покрытия происходит химическое восстановление бария из его оксида. В этом случае протекают реакции с выделением свободного бария.



Продуктами реакции (7) и (8) являются оксид и пероксид натрия локализующиеся в ОП.

Образующейся в ОП барий является донорной примесью, приводящей к снижению работы выхода катода [4].

Дополнительная концентрация n_{Ba} атомов бария может быть определена из условия равновесия гетерогенных химических реакций (7), (8) по значениям K констант равновесия:

$$n_{\text{Ba}} = K n_{\text{Na}}^2 \quad (9)$$

Здесь n_{Na} – концентрация атомов натрия в объеме оксидного покрытия.

Константа равновесия K может быть рассчитана по изменениям ΔH энтальпии и ΔS энтропии с использованием справочных данных [3]:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H + T\Delta S}{RT}\right), \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Определение коэффициента диффузии натрия в оксидное покрытие

Коэффициент диффузии D , входящий в (5), определялся нами методом Монте-Карло. На основе работ [4] и [5] нами создана методика расчета коэффициента диффузии натрия в оксидное покрытие. Расчет основывается на том факте, что процессы адсорбции-десорбции и диффузии носят случайный характер. Они описываются вероятностными соотношениями. Коэффициент диффузии натрия в ОП рассчитывается по формуле [6]:

$$D = \frac{1}{6} v \lambda^2 f, \quad (11)$$

где v – частота перескока атомов, λ – длина диффузионного скачка, соответствующая межатомному расстоянию, f – корреляционный множитель.

Компьютерный расчет концентрации натрия и бария в оксидном покрытии

На основе приведенных соотношений (5), (6), (9) и (10) нами составлен алгоритм, позволяющий рассчитать коэффициент диффузии натрия в оксид бария, а также концентрации натрия и бария в ОП катода (Рис. 1).

Алгоритм расчета концентрации натрия и восстановленного бария в ОП включает в себя: 1. Определение коэффициента диффузии натрия. 2. Расчет концентрации натрия в ОП. 3. Определение константы гетерогенных реакций взаимодействия натрия в оксид бария. 4. Расчет восстановленной концентрации бария.

Расчет временной зависимости концентрации натрия и восстановленного бария из оксида бария натрием осуществлялся при следующих параметрах: $T = 600$ К, $N_1 = 7 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ [7], $\tau_0 = 10^{-13}$ с [8], $P = 0,66$ Па при температуре 543 К [9], $M = 23$ а.е.м., $\alpha = 1$ [10], $F = 1,06$ эВ [11]. Значение изменения энтальпии и энтропии в температурном интервале 600-900 К соответственно равны $\Delta H = 135,639$ кДж/моль, $\Delta S = -35,23$ Дж/моль·К [3].

Расчетом установлено значение коэффициента диффузии натрия в оксиде бария. Оно составляет $D = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что достаточно близко к экспериментальному значению $D = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, приведенному в [4].

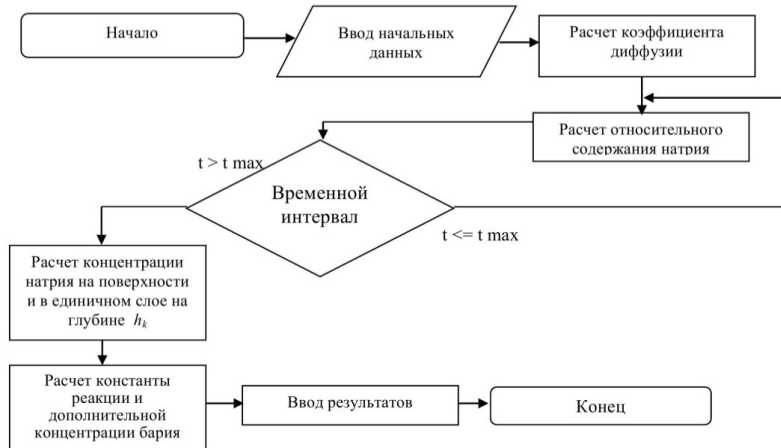


Рис. 1. Алгоритм расчета дополнительной концентрации бария в оксидном покрытии.

На рисунке 2 приведены временные зависимости концентрации натрия в ОП.

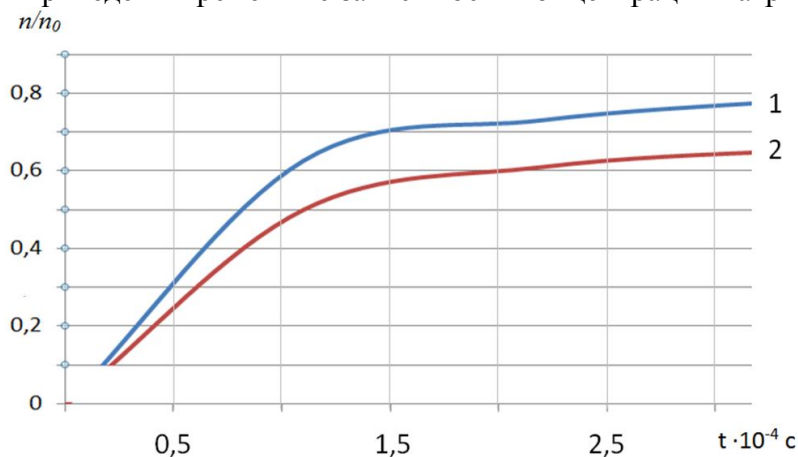


Рис. 2. Расчетная 1 и экспериментальная 2 [4] зависимости относительного содержания натрия в оксиде бария.

Из рисунка 2 следует, что со временем ОП обогащается натрием. При $t = 1,5 \cdot 10^4 \text{ c}$ наступает насыщение оксидного покрытия натрием. Расхождение между расчетными и экспериментальными результатами не превышает 15%.

Константа K реакции (7) для случая, когда натрий и барий находятся в твердом состоянии, равна $2,2 \cdot 10^{-14}$. Константа равновесия реакции (8) на много порядков меньше константы реакции (7). Расчетное значение восстановленного бария в ОП натрием в режиме насыщения составляет $n_{\text{Ba}} = 1,02 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-3}$.

Заключение

Рассмотрен компьютерный метод расчета концентрации натрия, диффундирующего в объем оксида бария. Из условия гетерогенной реакции натрия с оксидом бария определена концентрация бария. Восстановленный барий в оксидном покрытии является донорной примесью катода. Наличие донорной примеси в объеме активированного катода приводит к дополнительному снижению

его внутренней работы выхода, что чрезвычайно важно в плане повышения эффективности газоразрядных приборов с парами натрия.

Таким образом, использование компьютерного моделирования для описания физико-химических процессов, протекающих в оксидном покрытии, позволяет упростить расчет параметров катода и сократить расходы на проведение натуральных экспериментов.

Список литературы:

1. Де-Бур, Д. Г. Электронная эмиссия и явления адсорбции / Д. Г. Де-Бур. – М. : Л. : ОНТИ. – 1936. – 315 с.
2. Болтакс, Б. И. Диффузия в полупроводниках / Б. И. Болтакс. – М. : ГИФМЛ. – 1961. – 137 с.
3. Рябин, В. А. Термодинамические свойства веществ / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Г. Ф. Свит. – Л. : Химия. – 1977. – 309 с.
4. Свешников, В. К. Исследование влияния натрия на физические свойства оксидного катода / В. К. Свешников, В. Н. Молин, М. В. Карташова // Радиотехника и электроника. – 2008. – Т. 54. – №4. С. 489–493.
5. Свешников, В. К. Моделирование процессов адсорбции и диффузии натрия в электродных покрытиях натриевых ламп / В. К. Свешников, В. И. Дьяконова, А. Ф. Базаркин // Світлотехніка та електроенергетика. – 2013. – № 1 (33). – С. 21–26.
6. Маннинг, Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Дж. Маннинг. – М. : Мир. – 1971. – 278 с.
7. Свешников, В. К. Исследование влияния натрия на работу выхода оксидного катода / В. К. Свешников // Известия высших учебных заведений. – 2012. – Т. 55. – № 1. – С.58 – 61.
8. Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М. : Металлургия. – 1973. – 496 с.
9. Никольский, Б. П. Справочник химика. Т.1: Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника / Б. П. Никольский. – Л. : Химия. – 1966. – 1072 с.
10. Субботин, В. И. Теплообмен при конденсации калиевого и натриевого пара / В. И. Субботин, М. Н. Ивановский, В.П. Сорокин, Б. А. Чулков. // В кн. : Общие вопросы тепло и массообмена. – Минск: Наука и техника. – 1966. – С. 247–255.
11. Иванов, В. М. Аналитическая химия элементов. Натрий / В. М. Иванов, К. А. Семененко, Г. В. Прохорова, Е. Ф. Симонов. – М. : Наука. – 1986. – 255 с.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПОИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННОГО ХЛОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ

*Е.А. Соболева, к.х.н., Н.М. Иванова, д.х.н., профессор, Я.А. Висурханова,
магистрант КарГУ им. Е.А. Букетова
Институт органического синтеза и углехимии РК, 100000, Казахстан, г.
Караганда, ул. Алиханова, д.1
E-mail: katya_6@mail.ru*

В последнее время большое внимание уделяется получению новых типов электродных материалов. Проводятся интенсивные исследования в области полимер-металлических композитов, применяемых для модификации поверхности электродов [1]. В качестве полимерной основы для модифицирующих металлсодержащих пленок часто используют полианилин (ПАни), обладающий окислительно-восстановительной активностью, электронной и ионной проводимостью, парамагнитными и другими важными в практическом отношении свойствами. Следует отметить, что первый источник тока с проводящим полимером был создан на основе полианилина [2].

Целью данной работы является получение эффективных электрокатализаторов на основе ПАни, допированного хлоридами таких металлов, как никель, медь и кобальт, а также исследование их активности в процессах электрокаталитического гидрирования *n*-нитроанилина (*n*-НА). Основным продуктом электрокаталитического гидрирования *n*-НА на катоде, активированном скелетным никелем, является *n*-фенилендиамин (*n*-ФДА) [3], имеющий широкое практическое применение, например, как реагент в производстве красителей, полиамидов, полиуретанов и др.

Полианилин был синтезирован по методике окислительной полимеризации анилина с применением в качестве окислителя пероксидисульфата аммония в солянокислой среде [4], в результате был получен ПАни в виде его солянокислой соли темно-зеленого цвета. Металлсодержащие композиты ПАни были получены введением хлоридов металлов в процессе полимеризации анилина, т.е. методом *in situ*, с исходным соотношением соль металла:анилин, равным 1:1 и 1:2. Содержание металла в синтезированных композитах было рассчитано по разности исходно взятого количества металла в соли и определенного в фильтрате методом комплексонометрического титрования (с применением трилона Б и индикатора мурексида) [5].

Эксперименты по гидрированию *n*-НА проводили в электрокаталитической ячейке, разделенной на катодную и анодную части мембранной диафрагмой. На медный катод с видимой поверхностью $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ наносили 1г синтезированного металлсодержащего ПАни-композита. В качестве анолита использовали 50 мл 20 %-ного раствора NaOH, католита – 30 мл 2%-ного NaOH с добавлением 15 мл этилового спирта для лучшего растворения *n*-НА. Концентрация *n*-НА в католите составляла 0,066 моль/л. Гидрирование *n*-НА проводили при силе тока 1,5А и температуре 30⁰С. Результаты электрокаталитического гидрирования *n*-НА на металлсодержащих ПАни-композитах представлены в табл. 1, в которой даны значения средней скорости гидрирования (*W*) и коэффициент использования водорода (η) за период превращения *n*-НА, равный 25%, степень превращения *n*-НА (α), а также результаты хроматографических анализов продуктов гидрирования

после их экстракции этилацетатом из католита. Последние были выполнены на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой ZB-50 длиной 30 м, диаметром 0,25 мм; температура колонки 315⁰С, испарителя 350⁰С, детектора 350⁰С.

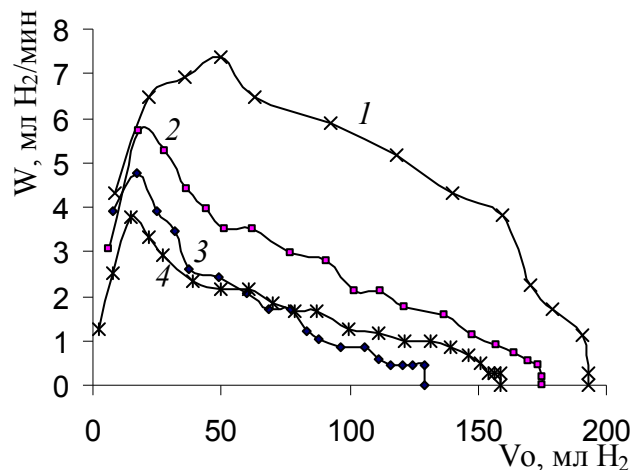
Как следует из табличных данных, электрохимическое восстановление *n*-НА на Cu катоде в указанных условиях проходит со средней скоростью гидрирования 3,5 мл Н₂/мин и неполным поглощением водорода. Активация катода гидрохлоридом ПАни процесс гидрирования почти не ускоряет, но приводит к повышению конверсии гидрируемого вещества. При применении композитов ПАни с хлоридом никеля скорость гидрирования *n*-НА немного повышается и заметно возрастает его степень превращения. Ещё более существенно возрастают все рассмотренные характеристики данного процесса в случае активации катода Cu-содержащими ПАни-композитами. При этом большее содержание меди в композите ПАни+CuCl₂(1:2) оказывает заметное влияние только на скорость гидрирования *n*-НА. Высокие выходы *n*-ФДА подтверждаются хроматографическими анализами (табл.1).

Обратная картина наблюдается при применении композитов ПАни, допированного хлоридом кобальта: снижаются как скорость гидрирования *n*-НА, так и его конверсия по сравнению с электрохимическим процессом восстановления. Кроме того, происходит перепоглощение водорода, что показывают хроматографические исследования, свидетельствующее о прохождении побочных процессов, включающих и разрушение полианилина.

Таблица 1. Электрокаталитическое гидрирование *n*-НА на композитах ПАни + MeCl₂

Композиты	Содержание металла в 1 г композита	W, мл Н ₂ /мин (α=0,25)	η, % (α=0,25)	α, %	Состав экстракта	
					%- <i>n</i> -ФДА	%- <i>n</i> -НА
Cu-катод	-	3,5	31,7	64,4	63,2	36,8
ПАни·HCl	-	3,6	33,3	76,4	73,9	26,1
ПАни + NiCl ₂ (1:1)	0,059	4,1	38,1	82,6	81,3	18,7
ПАни + NiCl ₂ (1:2)	0,151	4,3	41,0	87,7	86,7	13,3
ПАни + CuCl ₂ (1:1)	0,054	5,8	55,2	96,3	95,2	4,8
ПАни + CuCl ₂ (1:2)	0,174	6,3	60,4	96,5	95,6	4,4
ПАни + CoCl ₂ (1:1)	0,068	2,7	25,0	62,7	41,2	58,8
ПАни + CoCl ₂ (1:2)	0,147	2,6	25,0	79,4	59,3	40,7

Для более наглядного сравнения процессов гидрирования *n*-НА с использованием композитов ПАни + MeCl₂ (1:2) на рис. 1 приведены зависимости скорости процессов от объема поглощенного водорода V₀.



1 – Cu, 2 – Ni, 3 – Cu-катод, 4 – Co

Рис. 1. Электрокаталитическое гидрирование *n*-НА на композитах ПАни + MeCl₂ (1:2)

Из приведённых данных (табл.1 и рис.1) следует, что каталитическая активность синтезированных композитов ПАни+MeCl₂ в процессе электрогидрирования *n*-нитроанилина уменьшается в следующем ряду металлов: Cu>Ni>Co.

Для объяснения обнаруженного каталитического эффекта при применении для активации катода композитов ПАни+хлорид металла были изучены их фазовые составы до и после процессов гидрирования на рентгеновском дифрактометре Дрон-2. Полученные дифрактограммы для ПАни-композитов приведены на рисунках 2-4 (*d* – межплоскостные расстояния в кристаллических фазах веществ).

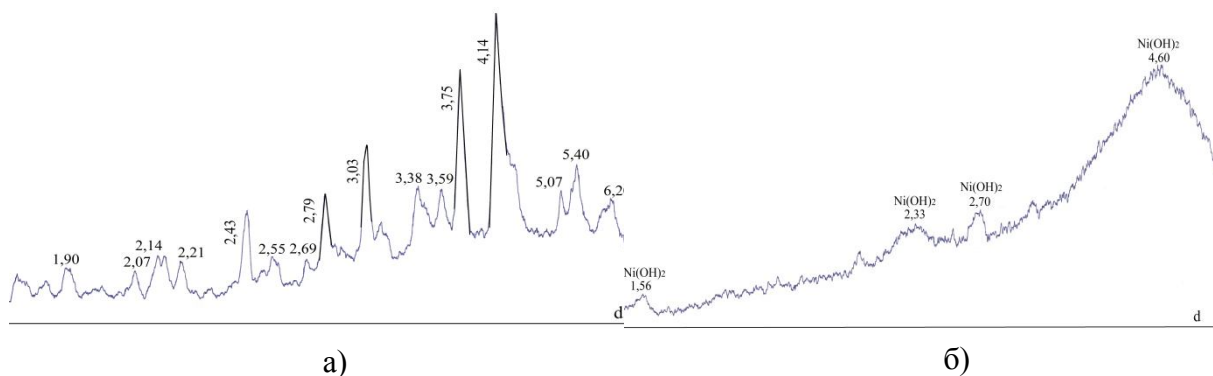


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы композита ПАни+NiCl₂(1:2) до (а) и после (б) процесса гидрирования

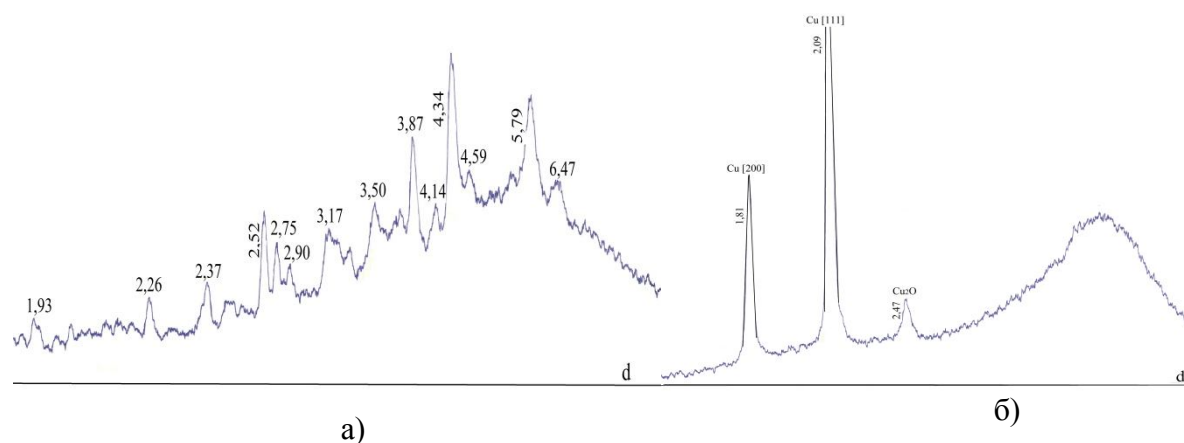


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы композита ПАни+ CuCl₂(1:2) до (а) и после (б) гидрирования

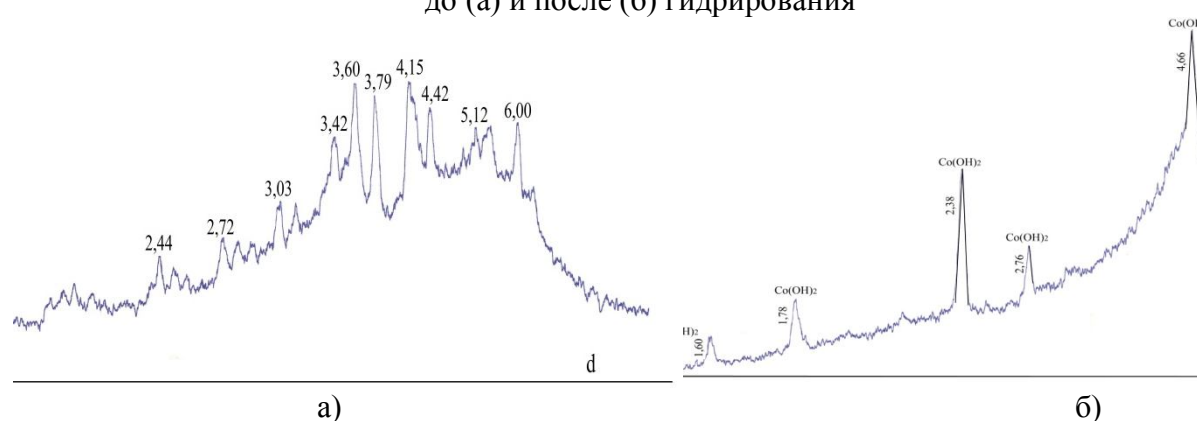


Рис.4. Рентгеновские дифрактограммы композита ПАни+CoCl₂(1:2) до (а) и после (б) гидрирования

Согласно приведённым рентгеновским дифрактограммам, в композите ПАни+CuCl₂ после гидрирования (рис.3,б) присутствуют кристаллические фазы меди, образующиеся при восстановлении катионов этого металла из его хлорида, взаимодействующих с полимерной матрицей ПАни. Следовательно, обнаруженный каталитический эффект Cu-содержащих ПАни-композитов можно объяснить присутствием металлических частиц в этих композитах, образование которых, как показали исследования, происходит ещё на стадии насыщения водородом наносимых на катод композитов-катализаторов. В Ni- и Co-содержащих ПАни-композитах после гидрирования металлические фазы отсутствуют, однако имеются кристаллические фазы гидроксидов никеля и кобальта (рис. 2, б и 3,б), которые образуются при взаимодействии с водно-щелочным раствором католита. Возможно, сравнительно слабая каталитическая активность композитов ПАни+NiCl₂, наряду с самим полианилином (табл. 1), обусловлена образованием нерастворимого осадка Ni(OH)₂. Это предположение подтверждается недавно опубликованной работой [6], в которой выполнены исследования электрокаталитической активности никелевого электрода, модифицированного гидроксидом никеля (Ni(OH)₂/Ni-электрод) в процессах окисления формальдегида и этанола. В то же время, гидроксид кобальта каталитическую активность в исследуемом процессе гидрирования *n*-НА не проявил.

Таким образом, при применении композитов полианилин+соль металла для активации катода в электрогидрировании *p*-нитроанилина зафиксирован каталитический эффект композитов ПАни+NiCl₂ и особенно ПАни+CuCl₂, обусловленный, согласно рентгенофазовому анализу (рис. 2 и 3), появлением кристаллических фаз металла в случае Cu-содержащих ПАни-композитов и предположительно гидроксида никеля для Ni-содержащих ПАни-композитов.

Список литературы:

1. Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах // Успехи химии. – 2002. – Т.71, №10. – С.950-966.
2. Электрохимия полимеров / М.Р. Тарасевич, С.Б. Орлов, Е.И. Школьников и др. – М.: Наука, 1990. – 238 с.
3. Соболева Е.А., Иванова Н.М., Малышев В.П., Кириллос И.В. Электрокаталитическое восстановление нитроанилинов // Вестник КазНУ. Серия хим. – 2010. - № 1 (57). – С.79-84.
4. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, №5. – P.857-867.
5. Коренман И.М. Методы количественного химического анализа. – М.: Химия, 1989. – 128 с.
6. Жан Ю., Шангуан Л., Шуан Ш., Дон Ч. Электрокаталитическое окисление формальдегида и метанола на Ni(OH)₂/Ni-электроде // Электрохимия. – 2013. – Т.49, №9. – С.992-998.

СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ЭТИЛ-(4Е)-АЛКЕНОАТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМОГО СОЧЕТАНИЯ ВИНИЛХЛОРИДОВ С РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЕРА.

А.Ш. Сунагатуллина, к.х.н., м.н.с., А.В. Юдина, магистрант, Н.В. Емышева, магистрант

*ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, г.Уфа, ул.Космонавтов, 2, тел.(347)243-19-35*

E-mail: biochem@rusoil.net

Реакции сочетания, катализируемые комплексами и наночастицами переходных металлов, находят все большее применение в синтезе природных и синтетических низкомолекулярных биорегуляторов, полимеров с заданными свойствами, лекарственных препаратов и других практически важных продуктов [1-5].

Многие биологически активные вещества, в том числе природные соединения, содержат двойные связи и хиральные центры со строго определенной конфигурацией заместителей [6-9]. Эффективным методом стереонаправленного синтеза подобных структур является сочетание (*E*)- и (*Z*)-винилгалогенидов с нуклеофилами различной природы [10,11]. Исходные стереохимически чистые винилиодиды и бромиды могут быть синтезированы алюмогидрированием-

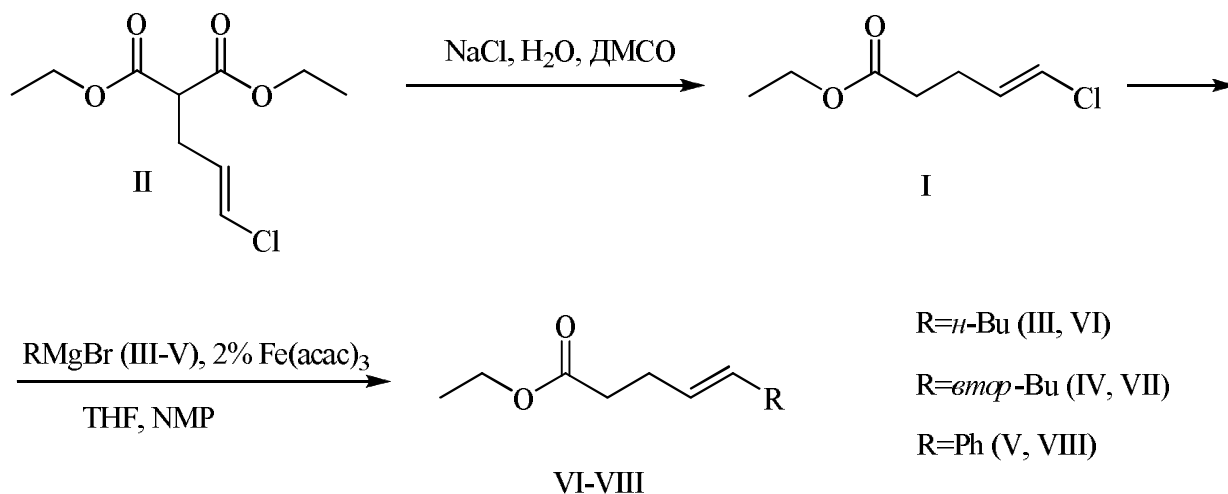
галогенированием алкинов [12], винилхлориды на основе взаимодействия индивидуальных изомеров 1,3-дихлорпропена с С-, N-, O-нуклеофилами [13,14].

(4*E*)-Непредельные спирты, кислоты и сложные эфиры широко распространены в природе (в частности входят в состав многих феромонов насекомых-вредителей [15]) и используются в органическом синтезе [16]. Известны методы синтеза этих соединений с использованием ацетиленовых предшественников [17], перегруппировки Кляйзена [18], реакции Виттига [19], раскрытием циклопропанового [20] или дигидропиранового кольца [21], изомеризации (*Z*)-алкенолов [22], а также гомологенизации соответствующих *транс*-предшественников [23]. В настоящее время одним из наиболее эффективных методов получения подобных структур являются реакции кросс-сочетания винилгалогенидов с металлоорганическими соединениями, катализируемые переходными металлами (реакции Негиши, Стилле, Кумады и др.) [24]. В синтезе обычно используются активные, но дорогостоящие и труднодоступные винилиодиды, а в качестве катализаторов применяются соли и комплексы Pd, Rh, Ru, высокая стоимость которых ограничивает их практическое применение.

В связи с этим становится актуальным исследование возможности использования в реакциях кросс-сочетания более доступных винилгалогенидов и соединений переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Mn и др.) [25].

С целью создания практичного метода синтеза этил-(4*E*)-алкеноатов нами исследована возможность Fe-катализируемого кросс-сочетания этил-(4*E*)-5-хлорпент-4-еноата (I), полученного на основе *транс*-изомера 1,3-дихлорпропена – крупнотоннажного отхода хлорирования пропилена, с некоторыми реактивами Гриньяра. *Цис*- и *транс*-изомеры 1,3-дихлорпропена имеют аномально высокую разницу в температурах кипения и легко разделяются ректификацией. Высокочистые стереоизомеры 1,3-дихлорпропена, имеющие в своей молекуле два активных атома хлора в винильном и аллильном положении с различной реакционной способностью, обладают высоким синтетическим потенциалом [26]. Так, алкилирование малонового эфира (*E*)-1,3-дихлорпропеном с образованием диэтил-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоата (II) [27] и его последующее дезтоксикарбоксилирование по Крапчо с хорошим выходом приводит к этил-(4*E*)-5-хлорпент-4-еноату (I).

Установлено, что взаимодействие этил-(4*E*)-5-хлорпент-4-еноата (I) с реактивами Гриньяра (*n*-бутилмагнийбромидом (III), *втор*-бутилмагнийбромидом (IV) и фенилмагнийбромидом (V)) в присутствии каталитических количеств Fe(асас)₃ в смеси ТГФ и *N*-метилпирролидона при комнатной температуре с высокими выходами приводит к соответствующим этил-(4*E*)-нон-4-еноату (VI), этил-(4*E*)-6-метилокт-4-еноату (VII) и этил-(4*E*)-5-фенилпент-4-еноату (VIII). В этих условиях образование продуктов взаимодействия реактивов Гриньяра по сложноэфирной группе этил-(4*E*)-5-хлорпент-4-еноата (I) (соответствующих третичных спиртов) практически не наблюдается. Это, очевидно, обусловлено существенно более высокой скоростью Fe-катализируемого кросс-сочетания по сравнению с реакцией нуклеофильного присоединения алкил(фенил)магнийбромидов (III-V) по карбонильной группе. Реакция кросс-сочетания протекает с высокой стереоселективностью с сохранением конфигурации заместителей при двойной связи (содержание *транс*-изомера в продуктах VI-VIII превышает 99%).



Структура, стереохимическая индивидуальность и конфигурация заместителей при двойной связи полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом, данными ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. В спектре ЯМР ^1H этил-(4*E*)-5-фенилпент-4-еноата (VIII) КССВ винильных протонов составляет 15.9 Гц, что соответствует трансoidalной конфигурации двойной связи. В спектре ЯМР ^{13}C сложных эфиров (VI, VII) аллильным C^3 -атомам соответствуют сигналы при δ 27-28 м.д., тогда как в спектре их *cis*-аналогов они смещены примерно на 4-5 м.д. в более сильное поле, что подтверждает их пространственную конфигурацию.

Щелочной гидролиз или восстановление сложных эфиров (VI-VIII) литийалюминийгидридом по стандартным методикам приводят к соответствующим (4*E*)-непредельным кислотам или спиртам.

Список литературы:

1. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. Negishi E.-i. – N.-Y.: Wiley interscience, 2002. – 3424 p.
2. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Спирихин Л.В., Зорин В.В. // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т.16, № 1. – С. 30.
3. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 8. – С. 136.
4. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖОХ. – 2012. – Т. 82, № 7. – С. 1216.
5. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48, № 7. – С. 913.
6. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖОрХ. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 183.
7. Ишбаева А.У., Тахаутдинова, Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Химия и медицина: материалы VIII Всерос. науч. конф. – Уфа, 2010. – С. 348.
8. Петухова Н.И., Рахматуллина Ю.Р., Якутова Я.Р., Спирихин Л.В., Зорин В.В. // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 1. – С. 95-97.
9. Газетдинов Р.Р., Харисов Р.Я., Зорин В.В., Ишмуратов Г.Ю. // Башкирский химический журнал. – 2003. – Т. 10. № 1. – С. 37.

10. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 10 – С. 97.
11. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. // ЖОХ. – 2011. – Т. 81, № 9. – С. 1578.
12. Zweifel G., Whitney C. C. // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89. – P. 2753.
13. Тахаутдинова А.У., Миндиярова Э.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 513.
14. Тахаутдинова А.У., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 3. – С. 39.
15. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 687.
16. Enomoto M., Nakahata T., Kuwahara S. // Tetrahedron. – 2006. – V. 62, N. 6. – P. 1102.
17. Patterson J.W. // Synthesis. – 1985. – N 3. – P. 337.
18. Shakhmaev R.N., Vakhidov R.R., Zorin V.V., Odinkov V.N. // Chem. Nat. Comp. – 2001. – V. 37, N. 3. – P. 282.
19. Tan C.K., Zhou L., Yeung Y.Y. // Org. Lett. – 2011. – V. 13, N. 10. – P. 2738.
20. Moiseenkov A.M., Czeskis B.A., Ivanova N.M., Nefedov O.M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. – 1991. – N 11. – P. 2639.
21. Mitchener Jr.J.P., Thomas J.C., Ogle C.A. // Main Group Met. Chem. – 1999. – V. 22, N. 7. – P. 435.
22. Seufert W., Buschmann E., Becker R., Seppelt W., Mackenroth W. Пат. 4006919 (1991). ФРГ // С. А. 1991. Vol. 115. N 255619n.
23. Bikulova L.M., Verba G.G., Abduvakhobov A.A. // Chem. Nat. Comp. – 1991. – V. 27, N. 3. – P. 388.
24. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. – New York: Wiley-VCH, 2004. – 916 p.
25. Iron Catalysis in Organic Chemistry. Ed. Plietker B. – New York: Wiley-VCH, 2008. – 279 p.
26. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 747.
27. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 2. – С. 5.

СЕКЦИЯ 5

**ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ
МАШИНОСТРОЕНИЯ И
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ**

КИНЕМАТИКА РОТАЦИОННОГО ТОЧЕНИЯ МНОГОГРАННЫМИ РЕЗЦАМИ

*Н.С. Индаков, к.т.н. доц., А.С. Бинчуров, аспирант
Сибирский Федеральный Университет. Политехнический институт,
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, тел.89135209800
E-mail: mexanix@mail.ru*

Важнейшей характеристикой эффективности процесса резания является кинематика. Именно кинематические особенности позволили выделить такой вид инструмента как ротационный.

При токарной обработке валов из жаропрочных, высоколегированных, труднообрабатываемых сталей, а также вязких и пластичных материалов известными [1, 2] методами точения: вершинными резцами, безвершинными резцами и ротационными резцами, имеют недостатки по стойкости режущего инструмента, по формированию стружки, по ограничению скорости резания и требуют поиска альтернативных методов точения.

Одним из перспективных, с точки зрения указанных недостатков, является разработанный в Красноярском политехническом институте метод ротационного точения многогранными резцами [3, 4], при котором ось вращения инструмента устанавливается перпендикулярно оси вращения заготовки, а многогранная режущая кромка резца совершает принудительное вращение.

Представляемый метод сочетает в себе элементы безвершинного косоугольного точения со сдвигом срезаемого слоя вдоль режущей кромки и ротационного точения с постоянным обновлением участков режущей кромки [2, 5].

В формировании обрабатываемой поверхности участвуют три движения: главное движение V_p , прямолинейное движение или продольная подача S_{np} и круговая подача $S_{кр}$ [5].

Главным движением является вращение инструмента. Причем скорость вращения инструмента должна быть как минимум на порядок больше скорости вращения заготовки [2-5].

Скорость резания находится по формуле:

$$V_p = \frac{2\pi \cdot \rho \cdot n_p}{1000}; \quad (1)$$

где: ρ – радиус-вектор контура режущей кромки, [мм];

n_p – число оборотов резца, [об/мин];

При сложном сочетании трех и более одновременно осуществляемых движений дополнительное движение определяет специфику формообразования.

Скорость дополнительного движения формообразования или круговая подача $S_{кр}$ определяется по формуле:

$$S_{кр} = \pi \cdot d_3 \cdot n_3; \quad (2)$$

где: d_3 – диаметр заготовки, [мм];

n_3 – число оборотов заготовки, [об / мин].

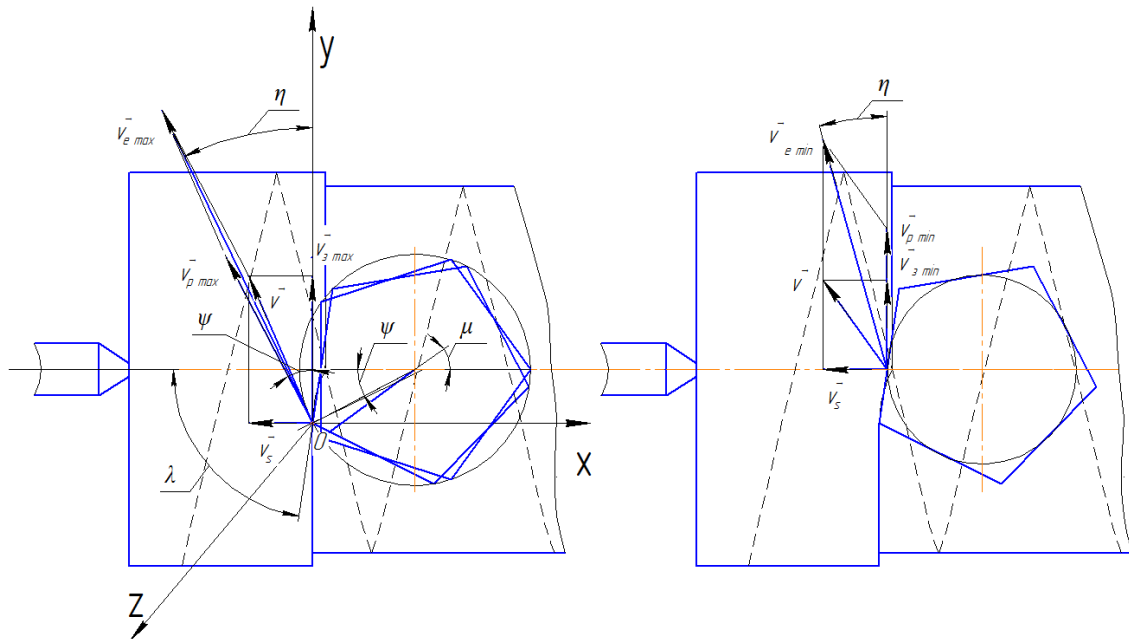


Рис. 1. Схема определения вектора скорости результирующего движения резания.

Многогранная форма режущей кромки приводит к изменению скорости резания на гранях профиля реза.

$$V_{p \max} = \frac{2\pi \cdot \rho_{\max} \cdot n_p}{1000}; \quad (3)$$

$$V_{p \min} = \frac{2\pi \cdot \rho_{\min} \cdot n_p}{1000}; \quad (4)$$

Так как точки режущей кромки находятся во время ротационного точения на разном удалении от оси вращения заготовки, возникает необходимость выявить максимальную и минимальную круговые подачи:

$$S_{kp \max} = \pi \cdot d_{3 \max} \cdot n_3; \quad (5)$$

$$S_{kp \min} = \pi \cdot d_{3 \min} \cdot n_3 = \pi \cdot d_d \cdot n_3; \quad (6)$$

где: $d_{3 \max}$ – диаметр обрабатываемой заготовки, [мм];

$d_{3 \min}$ – диаметр обработанной заготовки, [мм];

Одновременно действующие главное, вспомогательное и дополнительное движения при данном методе точения в совокупности определяют пространственную траекторию результирующего движения резания.

Скорость результирующего движения резания определяется по формуле:

$$\vec{V}_e = \vec{V}_3 + \vec{V}_s + \vec{V}_p; \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \vec{v}_e &= (0; \frac{S_{kp}}{1000}; 0) + (\frac{-S_{np} \cdot n_3}{1000}; 0; 0) + (-V_p \cdot \sin \psi; V_p \cdot \cos \psi; 0) = \\ &= (\frac{-S_{np} \cdot n_3}{1000} - V_p \cdot \sin \psi; V_p \cdot \cos \psi + \frac{S_{kp}}{1000}; 0); \end{aligned} \quad (8)$$

$$|\vec{v}_e| = \sqrt{(\frac{-S_{np} \cdot n_3}{1000} - V_p \cdot \sin \psi)^2 + (V_p \cdot \cos \psi + \frac{S_{kp}}{1000})^2}; \quad (9)$$

где: \vec{v}_3 – вектор скорости круговой подачи заготовки, [м/мин];

\vec{v}_s – вектор скорости продольной подачи инструмента, [м/мин];

\vec{v}_p – вектор скорости главного движения (движения формообразования), [м/мин];

ψ – угол наклона между вектором скорости главного движения \vec{v}_n и координатной осью y .

Так как вектор скорости главного движения \vec{v}_n практически во всех случаях находится под углом к координатным осям, возникает необходимость определить угол наклона между ними.

$$\sin \psi = \frac{S_{kp}}{\rho_{\max}}; \quad (10)$$

Исходя из расчетов и рис. 1 видно, что процесс резания происходит в одной плоскости. Но в тоже время плоскость резания в каждый момент времени изменяет свое расположение, перемещаясь касательно к заготовке, это является следствием возникновения резания как выше, так и ниже оси центров.

Угол подъема винтовой траектории η связан с круговой подачей и результирующей скорости резания следующей зависимостью [6].

$$\cos \eta = \frac{V_p \cdot \cos \psi \cdot S_{kp}}{|\vec{v}_e| \cdot 1000}; \quad (11)$$

Так как различные точки режущей кромки находятся на разном удалении от оси вращения заготовки, то согласно уравнению (11) в точках режущей кромки вектор результирующего движения резания \vec{v}_e имеет различные значения по величине и углу подъема.

При ротационном точении вектор окружной скорости резца является переменным по величине и направлению. Во всех точках лезвия скорости v будут иметь разнонаправленный характер, и лежать в разных плоскостях.

Выводы:

1. В процессе осуществления единичного среза происходит изменение скорости резания за счет изменения радиус вектора режущей кромки.

2. При данном методе точения вектор скорости главного движения изменяется по величине и направлению.

3. Отсутствует необходимость использования СОТС при обработке конструкционных материалов.

Список литературы:

1. Ящерицын, П.И. Основы резания материалов и режущий инструмент [Текст]: учеб./ Ящерицын, П.И. Еременко, М.Л. Жигалко, Н.И. – Мн.: «Вышэйш школа», 1975. – 528с.
2. Индаков, Н.С. Бинчуров, А.С. Исследование метода ротационного точения многогранными резцами// Станки инструмент (СТИН). – 2013. - №6. – С. 21-24.
3. А.с. СССР 1126375; МКИЗ В 23 В 1/00. Способ лезвийной обработки валов с профилем “равноосный контур” / Рыжов, Э.В. Индаков, Н.С. Петровский, Э.А. и др. Оpubл. 30.11.1984г.
4. Пат.2463130 РФ, МПК В23В 27/12. Ротационный резец/ Индаков, Н.С. Гордеев, Ю.И. Бинчуров, А.С. Оpubл. 10.10.2012г.
5. Индаков, Н.С. Бинчуров, А.С. Особенности ротационного точения многогранными резцами // Вестник машиностроения. – 2013. - №10. – С. 56-58.
6. Индаков, Н.С. Бинчуров, А.С. Особенности геометрии многогранных резцов для ротационного точения// Вестник машиностроения. – 2013. - №11. – С. 38-41.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЦЕЛЬНЫХ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОНЦЕВЫХ ФРЕЗ

*В.Н. Вадимов, аспирант, В.Б. Ясинский к.т.н. доц.,
Сибирский Федеральный Университет. Политехнический институт,
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, тел. 8-902-957-65-45
E-mail: vladimir-vadimov@mail.ru*

В настоящее время развитие металлообрабатывающего оборудования и конструкционных материалов выдвигают более жесткие требования к режущему инструменту. Одной из причин его интенсивного износа может быть нарушение качества структуры твердосплавного материала на стадии изготовления.

В процессе механической обработки наибольшую опасность хрупкого разрушения режущей кромки инструмента представляют остаточные напряжения в структуре твердого сплава, в том числе привнесенные на стадии механической обработки (шлифование алмазным кругом и заточка).

Причинами низкого качества режущей кромки концевых твердосплавных фрез могут быть несовершенства исходного сырья, технологии прессования и спекания твердосплавных заготовок и, в значительной степени, технология изготовления концевых твердосплавных фрез, неправильный выбор режимов резания на станках. Некоторые типичные (характерные) виды брака после заточных операций приведены на рис. 1.

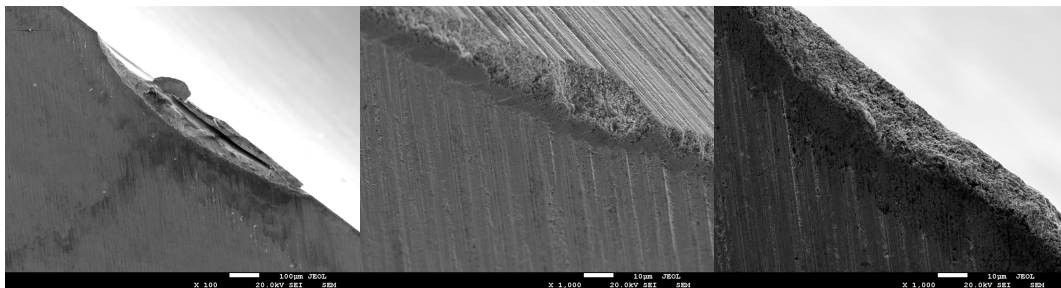


Рис.1. Дефекты режущей кромки цельной твердосплавной концевой фрезы полученные на стадии изготовления (до эксплуатации).

Одним из самых популярных методов повышения качества режущего инструмента - нанесение износостойких покрытий методами PVD и CVD. Эти методы не получили в России широкого, необходимого распространения. Кроме того эффект от нанесения покрытия резко падает если материал режущего инструмента имеет дефектную структуру [1,2].

Наиболее эффективным способом повышения качества и эксплуатационной стойкости твердосплавного инструмента является использование газостатистического прессования. Газостатическая обработка порошковых материалов позволяет получать изделия сложной формы, сократить припуски на механическую обработку в 2-3 раза, снизить расход металла на 30-40%. Кроме того, комбинированное воздействие высокого давления и температуры позволяет эффективно устранять («залечивать») микро- и макродефекты, возникающие в монолитных заготовках при получении их традиционными методами. Недостатком является сложность реализации технологии и высокая стоимость оборудования.

В процессе исследований, разработан альтернативный способ термомеханической обработки (ТМО) изделий из твердого сплава [3,4], при котором он подвергается воздействию нагрузки от 400 до 900 МПа с последующим кратковременным нагревом до 1300 °С. Смысл такого воздействия заключается в том, что выбранная величина нагрузки соответствует начальной стадии деформации твердого сплава, при которой основную нагрузку воспринимает только карбидный (оксикарбидный) каркас. В результате интенсивных сдвиговых деформаций происходит смещение контактирующих зерен друг относительно друга и образование по границам контактов (WC-WC, WC-Al₂O₃, Al₂O₃-Al₂O₃) микротрещин [5] (рис.2).

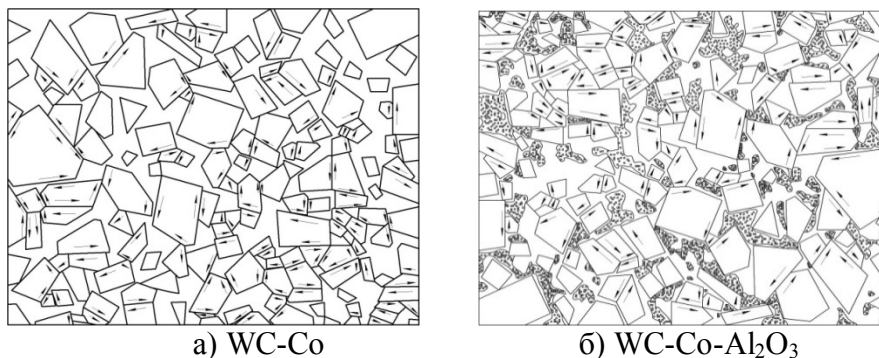


Рис. 2. Схемы смещения карбидных зерен в результате внешнего силового воздействия (механической, ультразвуковой, магнитоимпульсной обработкой)

Последующий нагрев (дополнительная термообработка) изделий с повышенной «дефектностью» структуры сопровождается затеканием кобальтовой связки в микротрещины между зёрнами WC (инициированные при нагружении или непосредственно в процессе при изготовлении концевых фрез), образованием тонких кобальтовых прослоек и, соответственно, уменьшением доли контактов частиц твердой карбидной фазы в структуре твердосплавного композита, более дисперсному распределению карбидов по объему связующего металла. В соответствии с механикой фаз для твердосплавных композитов [6] это должно приводить к увеличению прочностных характеристик материала, что было подтверждено на практике (табл.1).

Подробно технология термомеханической обработки описана в источниках [3,4]. В процессе выполнения исследований предложены новые способы предварительной подготовки синтезированных нанопорошков, их диспергирования для повышения эффективности модифицирования твердосплавных композитов, обеспечения статистической однородности распределения, формирования наноструктурированных фрагментов по объему кобальтовой связки, исключения агломерирования наночастиц при спекании. Для достижения этой цели наноразмерные порошки оксидов алюминия (циркония) подвергаются предварительно ультразвуковому диспергированию в водном растворе поливинилового спирта до получения суспензии. Затем суспензия смешивается с порошком карбида вольфрама и производится совместный размол в течение 20 часов до получения однородного распределения компонентов. При этом за счет механической активации и разницы в размерах, пластифицирующих свойств поливинилового спирта на поверхности карбидов формируется плакирующий слой из наночастиц. Полученную смесь дошихтовывают кобальтом и дополнительно перемешивают, затем подвергают сушке с последующей грануляцией. Предложенное техническое решение позволяет существенно упростить традиционную, наиболее широко применяемую технологию производства твердых сплавов, исключить из технологического цикла ряд промежуточных операций.

В конечном итоге предложенная технология получения твердосплавного композита обеспечивает равномерное распределение модифицирующих наночастиц оксидов в структуре твердосплавного композита в виде однородного плакирующего слоя из наночастиц оксида алюминия на частицах карбида вольфрама. При спекании наночастицы оксидов образуют тонкую прослойку, разделяющую зёрна карбида вольфрама.

По характеру изменения внутреннего трения измеренного ультразвуковым методом [4] выбирались оптимальные области усилий нагружения, необходимые для разрушения смежных границ зёрен карбида вольфрама, оксикарбидных связей WC-Al₂O₃ (без существенной деформации кобальтовой прослойки для различных марок твердых сплавов и отдельных партий изделий). Отметим также, что с целью получения достоверных данных, независимое экспериментальное апробирование способа проводилось в нескольких организациях: Сибирский федеральный университет, филиал МИФИ (г. Лесной, Свердловская область), Кировградский завод твердых сплавов.

Таблица 1. Результаты экспериментальных работ по оптимизации режимов термомеханической обработки (нагрузка-температура T , °C)

Нагрузка, МПа	Температура нагрева T , °C	Изменение параметров твердого сплава			
		Прочность, МПа		Внутреннее трение Q^{-1}	
		до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
300	1300	2100	2100	7,5	7,0
500		2100	2150	7,5	6,0
700		2100	2570	7,5	5,2
900		2100	2250	7,5	5,6
1100		2100	1900	7,5	15,6
700	800	2100	1600	7,0	8,2
	1200	2100	2090	7,0	7,2
	1250	2100	2200	7,0	5,8
	1300	2100	2580	7,0	5,0
	1350	2100	2490	7,0	5,1
	1400	2100	1600	7,0	16,0

Предварительными экспериментами было установлено (рис. 3), что участок кривой нагрузкавнутреннее трение до 600 МПа соответствует начальной степени деформации наиболее слабых структурных фрагментов твердого сплава, т.е. разрушению карбидного каркаса, разрушению смежных границ карбид – карбид, перемещению зерен относительно друг друга.

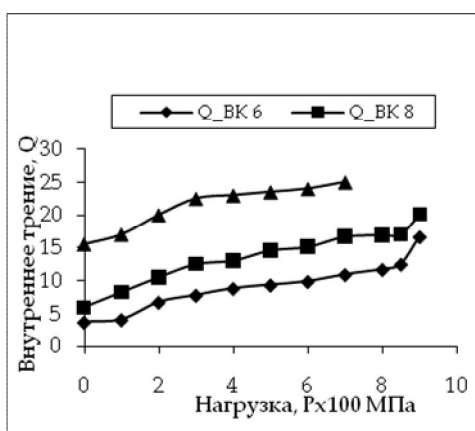


Рис.3. Влияние усилия нагружения на величину внутреннего трения

При нагрузке менее 400 МПа деформации карбидного каркаса практически отсутствует, необходимые структурные изменения не происходят. При нагрузках, превышающих 900 МПа, происходят такие изменения в структурных фрагментах сплава (разрушение слабых зерен WC , наклеп в прослойках кобальта, рост магистральных трещин и др. (рис. 4), которые не удается устранить после термообработки, что соответственно является причиной падения прочности и «катастрофического» роста внутреннего трения.

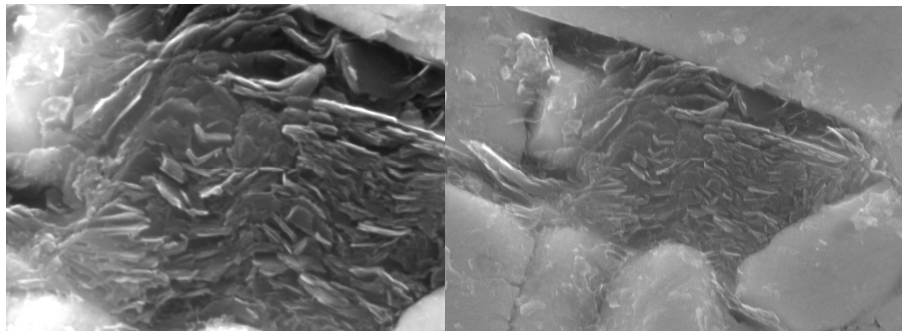


Рис. 4. Необратимые разрушения в структуре твердого сплава под нагрузкой при термомеханической обработке

Оптимальными с точки зрения упрочнения сплава являются диапазоны нагрузок 600 – 800 МПа (Рис. 3, табл.1), которые обеспечивают увеличение прочностных характеристик сплава до 25% от исходного (базового).

В результате комплексных исследований было показано, что модифицирующее воздействие наночастиц в сочетании с термомеханической обработкой позволяет повысить эксплуатационную стойкость твердосплавного инструмента различного назначения: режущих инструментальных пластин, волок для изготовления труб, оправок и матриц для прессования алюминиевых профилей, вставок для холодной высадки метизов и других изделий. Стойкость режущего, штампового и прессового твердосплавного инструмента увеличивается в 1,5 – 2 раза. Достоверность полученных результатов была подтверждена в ходе производственных опытно-промышленных испытаний на Первоуральском новотрубном заводе, Кировградском заводе твердых сплавов, концерна «ИНТОС» (г. Москва) и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-08-00508).

Список литературы:

1. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы // М.: Издательский дом "Руда и металлы". -2005. -415 с.
2. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2001.-452 с.
3. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К. Возможности повышения прочности твердосплавных материалов и эксплуатационной стойкости режущего инструмента путем применения термомеханической обработки // Станки и инструмент №3, 2013. с.30-34
4. Патент РФ RU2014957 C1 5B22F3/24. Способ термомеханической обработки изделий из твердого сплава. / Ю.И Гордеев С.Г. Теремов, В.Н. Федоров, А.К. Абкарян. Опубл.Б.И. № 12, 1994.
5. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г. М. Перспективы использования нанопорошков для улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик твердосплавного инструмента // Технология машиностроения.- М, № 9, 2008 г. С.31-34.
6. Nakamura M., Gurland J. The fracture toughness of WC-Co two-phase allous. Apreliminarymodel // MetallTrans.A.-1980.-11.-№1.p.141-146.

СТАДИЙНОСТЬ РАЗВИТИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

*М.Ю. Грошева, студентка НИ ТПУ ИФВТ гр.4БМ32, Т.Ф. Елсукова, д.ф.-м.
н., вед.н.с., Ю.Ф.Попкова, м.н.с. ИФПМ СО РАН
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-53-15-69
E-mail: _masha_@mail2000.ru*

Введение

Одной из основных задач современного материаловедения является изучение природы усталостного разрушения, так как от сопротивления усталости во многом зависит рабочий потенциал конструкций и изделий в машиностроении. В связи с этим проблема усталостного разрушения является исключительно актуальной. С точки зрения ее решения наиболее важными и сложными являются вопросы, связанные с механизмами процессов, происходящих в материале при циклическом нагружении.

В физической мезомеханике пластическая деформация и разрушение твердых тел рассматриваются как две последовательные органически взаимосвязанные стадии одного процесса потери их сдвиговой устойчивости, представление о котором основано на анализе иерархии самосогласования поворотных мод деформации [1].

Учитывая, что на практике одним из важнейших видов разрушения металлов и сплавов является усталостное разрушение, а одним из значимых промышленных металлов является титан, цель настоящей работы – исследование закономерностей и механизмов пластической деформации и разрушения на мезо- и макромасштабном уровнях при циклическом нагружении технического титана.

Материалы и методы исследования

В качестве материала исследования использовали технический титан ВТ1-0 в исходном и наводороженном состояниях. В постановке данной работы титан интересен тем, что, с одной стороны, он характеризуется очень высокой температурой плавления вследствие высоких сил связи в кристаллической решетке и высоким модулем сдвига, с другой – он имеет низкую сдвиговую устойчивость (его энергия дефекта упаковки всего 10 мДж/м^2) и склонен к полиморфизму. При высоких прочностных характеристиках объема в поверхностных слоях титана при нагружении можно ожидать облегченное развитие процессов структурных перестроений из одной кристаллической решетки в другую.

Испытания на усталость проводили знакопеременным изгибом при комнатной температуре в режиме многоциклового усталости.

Трехмерную поверхностную картину мезоскопической субструктуры получали с использованием микроскопа Zeiss Axiovert 25CA, снабженного устройством DIC для получения дифференциально – интерференционного контраста. Для трехмерного анализа геометрической структуры поверхности использовали сканирующий интерференционный микроскоп New View 6200.

Результаты исследования

Усталостное разрушение деформируемого материала начинается обычно в поверхностных слоях, которые в представлениях физической мезомеханики являются важной самостоятельной функциональной подсистемой.

Выполненное в настоящей работе исследование мезосубструктуры поверхностных слоев титана на разных этапах знакопеременного изгиба показало аномально низкую их сдвиговую устойчивость. Помимо этого установлена и очень низкая сдвиговая устойчивость границ зерен в поверхностных слоях титана. Об этом свидетельствует эффект экструзии зерен, который в ходе испытаний значительно увеличился (рис. 1). Экструзия зерен есть проявление механизма движения зерен как целого. В титане он реализуется при низкой температуре (0,2Тпл), что свидетельствует об очень низкой сдвиговой устойчивости границ зерен.

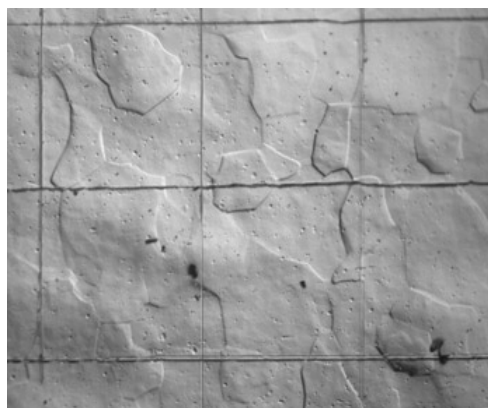


Рисунок 1. Экструзия поверхностных зерен Ti VT1-0, $N=10^4$ ц, $\times 150$

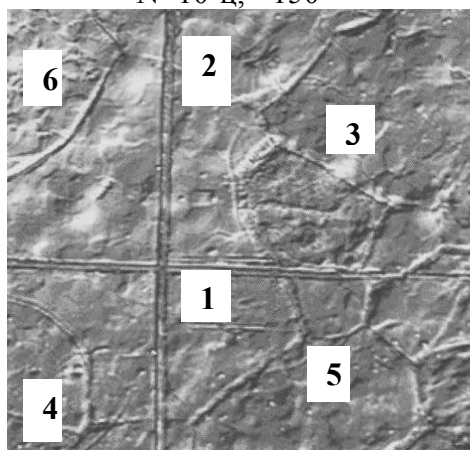


Рисунок 2. Структура рекристаллизованного Ti VT1-0, $\times 375$

Влияние поверхностного насыщения образца титана водородом на состояние поверхностного слоя оказалось столь сильным, что сразу после водородной обработки в поверхностном слое сформировалась мезосубструктура в виде конгломератов зерен (рис. 2). При последующем знакопеременном изгибе такого образца развивается сильно выраженный эффект экструзии – интрузии указанных конгломератов зерен (рис. 3).

Наиболее типичной мезоструктурой, формирующейся в активных конгломератах зерен, является полосовая.



Рисунок 3. Конгломераты зерен в Ti VT1-0 после наводороживания; оптическое изображение. $N=35 \times 10^6$ циклов. $\times 550$

Это система сравнительно тонких мезополос локализованного пластического течения, распространяющихся, как правило, в сопряженных направлениях максимальных касательных напряжений. Характерным для такой мезоструктуры является развитие мезополос в условиях сильного гофрирования поверхностного

наводороженного слоя. Это приводит к существенному искривлению траектории их движения. Продвигаясь к встречной границе конгломерата мезополосы испытывают сильно выраженный поворот направления своего движения, продолжая распространяться вдоль этой границы. Зарождаются мезополосы локализованной деформации на границе конгломерата зерен в зонах мезоконцентраторов напряжений критической мощности.

Сопряжение пластически деформируемых поверхностных конгломератов зерен с упруго деформируемой подложкой вызывает формирование мезосубструктуры еще более высокого мезоуровня II – образования замкнутых суперпетель экструдированных конгломератов. Средний размер этих суперпетель около 200 мкм, средняя разность высот экструдированных и интродуцированных конгломератов в суперпетле достигает 1,5 мкм. Они сформировались на участке поверхности образца вблизи неподвижного захвата, где создается максимальная амплитуда изгиба, и на конечной стадии усталости формируется магистральная усталостная трещина.

На рисунке 4 представлен общий вид магистральной усталостной трещины в титане, имеющей ярко выраженный зигзагообразный характер.



Рисунок 4. Ti VT1-0. Объемная оптическая картина общего вида усталостной трещины, $N_p=7.55 \times 10^5$ ц., $\times 170$, DIC

Как правило, они распространяются вблизи границ деформационных конгломератов зерен. Распространение трещины есть поворотная мода деформации на макромасштабном уровне. В соответствии с законом сохранения момента количества движения в материале, окружающем трещину, должны развиваться аккомодационные поворотные механизмы на более низких структурно-масштабных уровнях. В соответствии с этим появлению трещины в зоне её зарождения предшествуют в ходе циклического нагружения: локализованная пластическая деформация, сопровождаемая материальным поворотом в поверхностном слое и вихревой аккомодационной деформацией в подложке, множественное скольжение и фрагментация материала как кристаллографические повороты на мезомасштабном уровне, обуславливающие формирование трансляционно-ротационных мезообъемов (рис. 5).

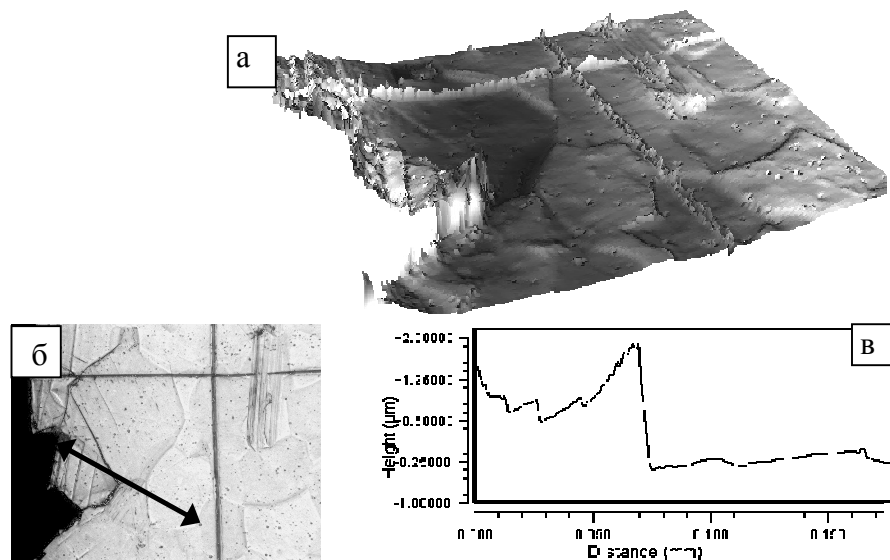


Рисунок 5. а) Ti VT1-0, $\times 545$, б) 3D изображение, в) профилограмма.

Методом интерференционной профилометрии выявлено развитие микропористости в зонах сильной кривизны. В отдельных местах поры объединились с формированием аккомодационных микротрещин, аккомодируя раскрытие магистральной трещины (рис.6). В других местах со сложным профилем кривизны микропоры сохранились, что обусловило прерывистый характер аккомодационных трещин. Установлено, что поры формируются в зонах глубокой интрузии с сильной кривизной.

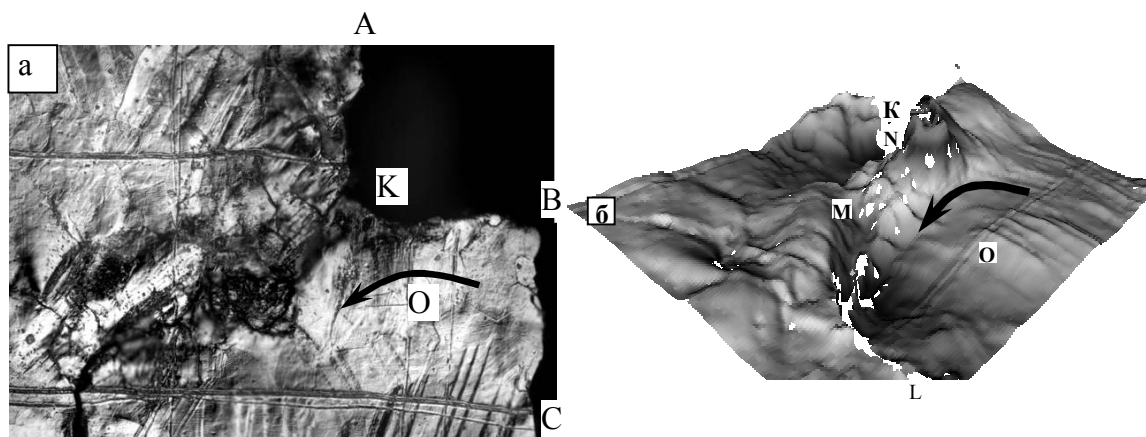


Рис. 6. Ti-H₂. Оптическое изображение фрагмента поверхностного слоя вблизи магистральной усталостной трещины АКВС и аккомодационной трещины KL, $\times 180$ (а); Интерференционная 3D картина распространения трещины KL путем формирования и коагуляции микропор, $\times 200$ (б). $N=10^5$ Гц.

Вопрос о механизме возникновения микропор в зонах сильной кривизны и их определяющей роли в распространении трещин является особенно актуальным в теории усталостного разрушения. В литературе он обсуждался только в проблеме межзеренного разрушения при высокотемпературной ползучести и усталости, когда интенсивно развиваются диффузионные процессы. В настоящем исследовании

усталостное разрушение развивается при $T=0,2T_{пл}$ титана, когда процессы диффузии подавлены. Но при этом очень сильно выражены эффекты кривизны в наводороженном поверхностном слое титана. Их определяющая роль установлена в настоящей работе: усталостная трещина распространяется не по границам зерен, испытывающих поворот, а через зоны глубокой интрузии в приграничных зонах, в которых сформировалась сильная кривизна.

Заключение

Проведенный в настоящей работе анализ показал, что в исследованных поликристаллах технического титана в исходном и наводороженном состояниях в поверхностных слоях при знакопеременном изгибе формируется крупномасштабная мезоскопическая субструктура-II, с которой связано зарождение поверхностных усталостных трещин. Элементами мезосубструктуры-II являются конгломераты самосогласованно деформирующихся зерен.

Определяющую роль в зарождении и развитии усталостных трещин, как структурно – фазового распада материала играет формирование зон локальной кривизны, возникающей при генерации в твердом теле любых дефектов и выраженной особенно сильно в поверхностном слое.

Методом интерференционной профилометрии в зонах сильной кривизны в Ti-H₂ выявлено формирование микропор, объединяющихся в усталостные трещины. Причина её формирования в сильной кривизне материала, приводящей к резкому ослаблению межатомных связей. Установлено, что в условиях низких температур формирование микропористости происходит в границах поворотного типа, где возникает кривизна и растягивающие нормальные напряжения.

Список литературы:

1. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2-х томах. // Под ред. В.Е. Панина. - Новосибирск: Наука. - 1995. - 297 и 320с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08X17N14M2 ПОСЛЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ И ПРОКАТКИ

Т.А. Козлова¹, студент гр. 4БМ32, Е.В. Мельнико², аспирант

*¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

*² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Россия, г.
Томск, пр. Академический, 2/4*

E-mail: Tati21@inbox.ru

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 удастся 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. Растворенный в металлах водород приводит к существенному изменению механических и физико-химических свойств конструкционных материалов.

Работа посвящена изучению структуры, фазового состава и механических свойств коррозионностойкой аустенитной стали 08X17H14M2, подвергнутой химико-деформационной обработке – многоходовой плоской прокатке с обратимым легированием водородом.

Образцы для испытаний вырезали на электроискровом станке в форме прямоугольных пластин с размерами $15 \times 10 \times 1,5$ мм³ из стали промышленной выплавки. Поврежденный при резке поверхностный слой на образцах удаляли химическим травлением в растворе: 2 части HNO₃ + 3 части HCl. Затем образцы подвергали механической шлифовке и электролитической полировке в растворе 25 гр CrO₃ + 210 мл H₃PO₄.

Насыщение образцов водородом осуществляли в электролитической ячейке в однократном растворе серной кислоты (H₂SO₄) с добавлением тиомочевины (CH₄N₂S). Электролитическое насыщение образцов водородом проводили при плотности тока 10, 100, 200 мА/см² и продолжительности 5 часов, температура – комнатная.

Пластическую деформацию проводили методом прокатки с использованием вальцов настольных электромеханических В-51 на 25, 50, 75 и 90%. Степень обжатия вычисляли по соотношению $\varepsilon = (h_0 - h)/h_0$, где h_0 – исходная толщина образца, h – толщина образца после прокатки.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием Cu K α -излучения. Зеренную структуру изучали методом анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ, ДОО) 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. Механические свойства (микротвердость) образцов изучали с помощью микротвердомера ПМТ-3 с механической нагрузкой P=200г.

Рентгеновские исследования показали, что исходная структура стали – аустенит с параметром решетки $a=3.59834\text{Å}$, размер областей когерентного рассеяния составляет >200 нм, микродеформация кристаллической решетки – 7×10^{-4} . Средний размер зерна аустенита составляет 15 мкм; границы зерен в основном большеугловые (разориентация более 15°). Микротвердость стали в исходном состоянии составляла 2,2 ГПа.

Прокатка приводит к измельчению зерна по сравнению с исходным состоянием, на электронно-микроскопических изображениях видна ориентированная структура, сформированная при прокатке (рис. 1 а). Средний размер зерен аустенита после прокатки на 50% составляет 230 нм (ПЭМ) (рис. 1 б). Микротвердость стали после деформации увеличилась (табл. 1).

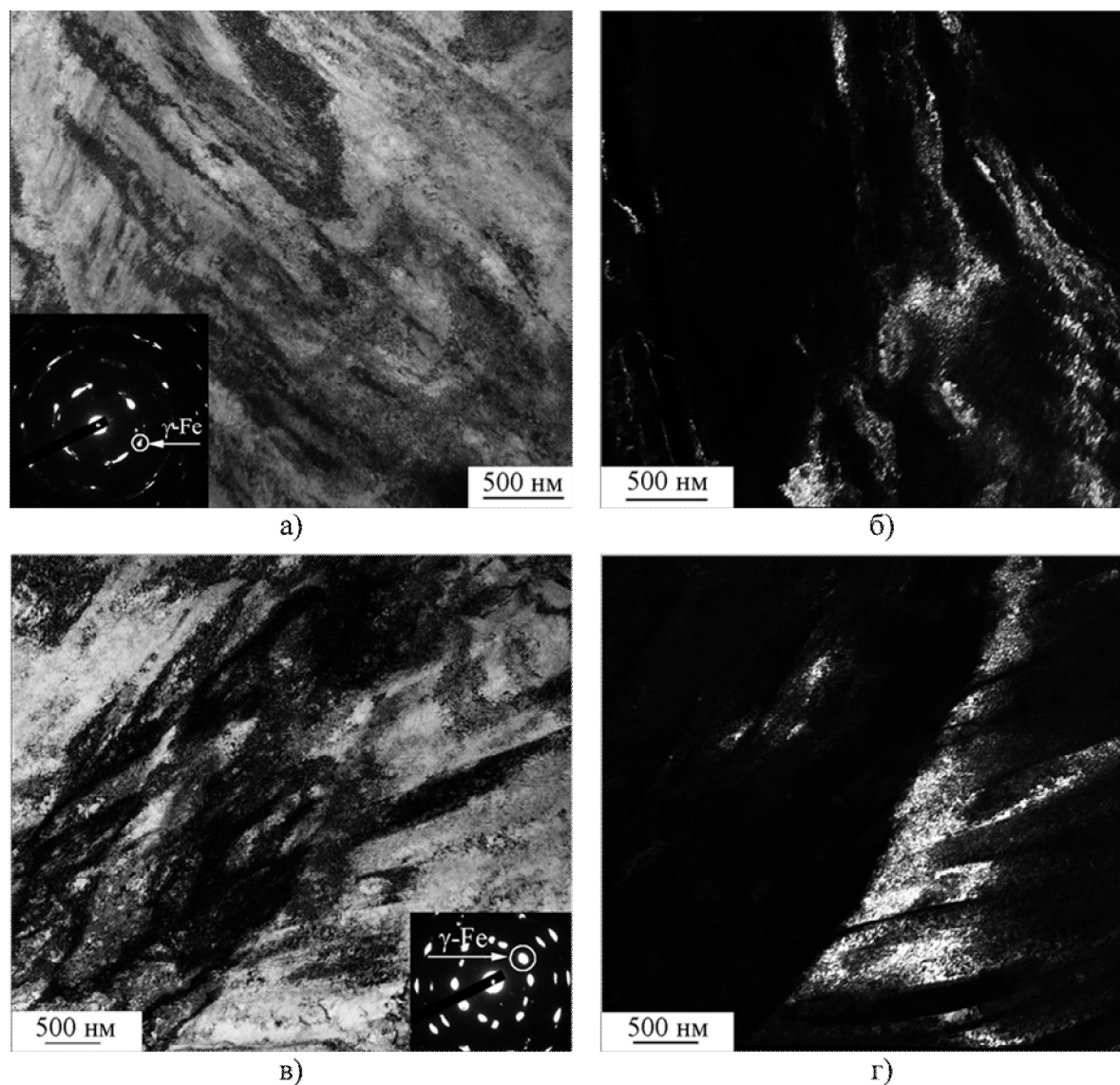


Рисунок.1. Электронно-микроскопические изображения структуры стали 08X17H14M2: а, б – после прокатки ($\epsilon=50\%$); в, г – после наводороживания при 100 mA/cm^2 и прокатки ($\epsilon=50\%$). Темнопольные изображения (б, г) получены в рефлексах аустенита. Микродифракционная картина получена с площади $\approx 1,4$

После деформации образцов, предварительно наводороженных при плотности тока 100 mA/cm^2 , наблюдается максимальное измельчение (фрагментация) структуры, она имеет ориентированный характер (рис. 1 в, г). После наводороживания при плотности тока 10 и 200 mA/cm^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 ($\epsilon=50\%$) образцов составляет: при плотности тока 10 mA/cm^2 – 185 nm ; 100 mA/cm^2 – 160 nm ; 200 mA/cm^2 – 310 nm .

На рентгенограммах после пластической деформации как с водородом, так и без него наблюдаются рефлексы только от γ -фазы, т.е. наводороживание не

способствует фазовому γ - α' превращению.

Микротвердость предварительно наводороженных по различным режимам образцов стали 08X17H14M2 возрастает с увеличением степени деформации при прокатке и слабо зависит от плотности тока при наводороживании (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% (табл. 1).

Таблица 1. Микротвердость образцов стали 08X17H14M2 после различных режимов обработки

ε, %	Hц, ГПа			
	Без наводорожива- ния	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

Таким образом, химико-деформационная обработка стали 08X17H14M2 приводит к повышению микротвердости, существенному измельчению структуры и формированию ультрамелкозернистого состояния. Фазовый состав стали при этом не изменяется.

Авторы работы выражают благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Астафуровой Е.Г., к.ф.-м.н. Майер Г.Г. и к.ф.-м.н. Тукаевой М.С. за помощь в проведении исследований. Работа выполнена с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования и Белгородского государственного университета.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПУТЕМ МОДЕРНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.

*А.А. Кондратюк, к.т.н., доц., А.А. Котельникова, студентка гр. 4Б00
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050,
г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: nast-kotelnikova@yandex.ru*

Одним из главных обоснований повышения эффективности производства является конкурентоспособность изготавливаемых изделий. В большинстве случаев после разумно проведенной модернизации производства улучшается качество продукции, а следовательно и повышается конкурентоспособность. Конкурентоспособность машиностроительной продукции является обобщенной характеристикой ее качества и проявляется в том, что потребитель отдает предпочтение тем ее видам, которые по его оценке, обладают наилучшим соотношением, с одной стороны, стоимостных, с другой- технических,

эксплуатационных и иных потребительских характеристик. Проблема повышения качества продукции стала особенно актуальной в условиях рыночных отношений, когда при конкуренции на товарных рынках от успехов или неудач в продвижении продукции зависят благополучие и само существование машиностроительных предприятий [1]. При создании нового технологического процесса и усовершенствовании выпускаемой продукции, используемых средств производства и технологических процессов специалисты машиностроительного предприятия принимают решения, связанные с выбором технических характеристик, компоновок, материалов и комплектующих, а также геометрической формы, размеров изделия, деталей и узлов, параметров точности и шероховатости, режимов обработки, применяемого технологического и другого оборудования и инструментов, режимов испытаний. Повышение эффективности производства на предприятии и качества выпускаемой продукции обеспечиваются на стадии технологической подготовки, когда моделируются производственный процесс и осуществляется выбор и разработка всех составляющих его технологических процессов и их элементов. При этом важное значение имеет экономический анализ и выбор наиболее приемлемых технологических решений: по предметам труда, по средствам труда, по труду, методами и способам технологической обработки. Оптимальные в конкретных производственных условиях технологические решения должны обеспечить высокое качество продукции и производительность труда, и приносить минимальные издержки производства.

Выбор таких вариантов предполагает необходимость комплексного экономического анализа технологических решений. При проведении экономического анализа технологических процессов решаются два вопроса: 1) насколько новый вариант прогрессивен в технико-экономическом отношении и должен ли быть принят в внедрению; 2) какова величина экономического эффекта от его внедрения. При определении экономической эффективности нового технологического процесса необходимо обеспечить сопоставимость сравниваемых вариантов по производственным результатам. Сопоставимость достигается путем введения в тот или иной вариант технологического процесса дополнительных операций, оборудования или оснастки. Эти меры учитываются при расчете капиталовложений и себестоимости продукции по вариантам технологического процесса [2]. Экономические результаты от изменения технологического процесса предполагают снижение суммарных затрат внедряемого нового варианта как в производстве, так и в эксплуатации новой техники в сравнении с ранее существовавшим. В условиях действия закона стоимости, снижение затрат труда проявляется в уменьшении себестоимости продукции или в экономии на капитальных вложениях. В данной статье приведены экономические расчеты эффективности применения нового оборудования (замена термообработки в соляных ваннах на термообработку в методической печи) стопорных колец выпускаемых предприятием изделий, в условиях ОАО «ТЭМЗ» (г. Томск). Применительно к проекту термического цеха экономический эффект:

$$\Delta_r = [(S_1 + E_n K_1) - (S_2 + E_n K_2)] A_2,$$

$$\Delta_r = [(345,061 + 0,15 * 392,162109) - (5,9619 + 0,15 * 39,2162109)] 256000 = 110398464$$

$$K_1 = T_1 K_{\Sigma} / T_{\Sigma} = 10039350 * 0,009 / 2304 = 39,2162109$$

$$K_2 = T_1 K_{\Sigma} / T_{\Sigma} = 10039350 * 0,09 / 2304 = 392,162109$$

T_{Σ} - трудоемкость годового объема всей продукции цеха равна 2304

T_1 - трудоемкость данного изделия в часах равна 0,009ч.

Трудоемкость данного изделия для методической печи :

$$T_1 - 0,08$$

$$T_{\Sigma} - 29200$$

Где: S_1 - себестоимость единицы продукции в лучшем существующем варианте ее производства; E_n – нормативный коэффициент экономической эффективности капитальных вложений равный 0,15; K_1 – удельные капитальные вложения по лучшему существующему варианту производства данной продукции, S_2 – себестоимость единицы продукции по данному проекту; K_2 - удельные капитальные вложения по данному проекту; A_2 – годовой объем производства в данном цехе. Далее мы проводим определение коэффициента эффективности капитальных вложений (E_p) в разработку и внедрение нового технологического процесса и срока их окупаемости. Значение коэффициента эффективности отражающего величину годовой экономии на текущих затратах, приходящихся на 1 руб. капитальных вложений, рассчитывается по формуле:

$$E_p = (c_2 - c_1)A_2 / K_1,$$

$$E_p = (345,061 - 5,9619)256000 / 39,2162109 = 2213608,41$$

Где: c_1, c_2 – себестоимость единицы продукции, производимой в условиях использования базового и проектируемого техпроцессов; A_2 – годовой объем производства изделий; K_1 – капиталовложения.

В результате вышеприведенных расчетов получился положительный экономический эффект, что указывает на рентабельность предлагаемых изменений и положительно повлияет на экономику предприятия и его производство. Срок окупаемости (T) показывает время, за которое капитальные вложения, связанные с внедрением нового технологического процесса, полностью окупятся за счет снижения текущих затрат:

$$T = K_1 / (c_2 - c_1),$$

$T = 39,2162109 / 339,0991 = 0,11564823$ лет. Что округленно составляет 30 рабочих смен. Вариант технологического процесса считается эффективным, если ему соответствуют минимум приведенных затрат, наименьший срок окупаемости и наибольшее значение коэффициента эффективности капитальных вложений и соблюдается условия:

$$E_p > 0 \quad 110398464 > 0$$

$$E_p \geq E_n \quad \text{или} \quad T \leq T_n \quad 2213608,41 \geq 0,15 \quad 0,11564823 \leq 6,6 \text{ лет}$$

Где: T_n, E_n – нормативные значения коэффициента экономической эффективности и срока окупаемости капитальных вложений. T_n, E_n принимаются $T_n = 6,6$ лет, $E_n = 0,15$ [3].

Высокое качество расчетов эффективности обеспечивается единством и взаимосвязью техник технологического, организационного и экономического анализа результатов внедрения технологического процесса. Исходя из этих параметров и имея расчетные данные по термической обработке стопорного кольца при реализации различного решения однотипных технологических процессов, можно наглядно показать насколько изменяются экономические показатели. Расчетные данные приведены в таблице №1.

Таблица 1. Данные затрат на термообработку в соляной ванне и методической печи, в рублях.

	Соляные ванны	Методическая печь
Производственная площадь	16,51 м ² *4	17,9 м ²
Годовая трудоёмкость	30	20
Потребность в материалах для годового выпуска деталей	3937680 руб.	64680 руб.
Потребность в материалах в натуральном измерении	62608970,98 руб/кг	10282709,76 руб/кг
Полная себестоимость одного изделия	345,061 руб.	5,9619 руб.
Число работников	2 чел.	1 чел.
Плановый фонд оплаты труда для термического цеха на одного работника	31400 руб.	15700 руб.
Годовой объем отходов	15,6 кг	
Экономический эффект(Э _г)	110398464	
Коэффициент эффективности	2213608,41	
Срок окупаемости	0,11564823 лет	

В ситуации, уменьшения рынка и высокой конкуренции, машиностроительные заводы находятся в достаточно сложных условиях выживания. Поэтому повышение эффективности за счет улучшения качества продукции немаловажный фактор для российской промышленности. Для преодоления застойных явления требуется, хоть и не глобальная, но модернизация ряда процессов на предприятии. Таким образом, необходимо изменить сложившиеся стереотипы, стремясь к повышению финансовой устойчивости за счет совершенствования существующего портфеля заказов при непрерывно изменяющихся потребностях мирового и российского рынка. А в данном аспекте требуется незамедлительно перестраиваться на новые и усовершенствованные технологии по отношению к существующим.

Список литературы:

1. Еленева Ю.А., Экономика машиностроительного производства: учебник для студ. высш. Учеб. Заведений – 3-е изд., перераб. – М. : Издательский центр «Академия», 2010. – 256 с.
2. Скворцов Ю.В., Организационно-экономические вопросы в дипломном проектировании: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Студент, 2012. – 374 с.

3. Геворкян А.М., Карасев А.А., Экономика и организация производства в дипломных проектах по технологическим специальностям. – М.: Издательство «Высшая школа» 1982. – 135 с.

К ЧИСЛЕННОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ НЕСИММЕТРИЧНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ АСИНХРОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.

Е.О. Лавренов, аспирант

Новосибирский государственный технический университет, 630073, г.Новосибирск, пр.К.Маркса,20, тел.(383)-346-15-57

E-mail: L.Evgen17@gmail.com

Исследования несимметричных режимов АД стимулированы необходимостью диагностики и выявления дефекта с целью предотвращения перегрева и пожара двигателя. Режимы АД при несимметрии сопротивлений ротора в публикациях отечественных и зарубежных авторов на текущий момент рассмотрены недостаточно, что позволяет считать данное направление исследования актуальным.

Одной из главных задач, возникающих при построении модели асинхронного двигателя, является задача выбора системы координат, в которой рассматриваются электромагнитные процессы в машине. Однако, выбор той или иной системы координатных осей, очевидно, не влияет на реальные физические процессы, происходящие в электроприводе, а является лишь способом их описания [1]. В качестве системы координат для дальнейшего исследования была выбрана трехфазная естественная система, поскольку такая запись уравнений позволяет учесть все виды несимметрии обмоток и питающих напряжений. Эквивалентная схема асинхронного двигателя для данного случая представлена на рис. 1.

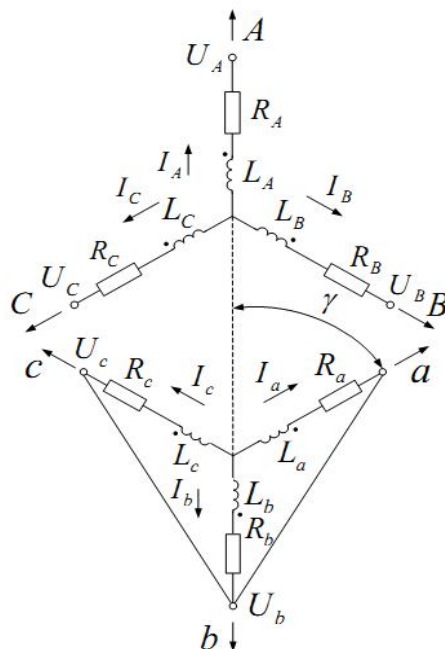


Рис. 1. Эквивалентная схема трехфазной асинхронной машины в фазовых координатах

Рассматриваемая в работе математическая модель трехфазного АД рассматривается со следующими допущениями:

1. Магнитная цепь принимается ненасыщенной;
2. Энергия магнитного поля сосредоточена в воздушном зазоре;
3. Потери в стали и механические потери пренебрежимо малы;
4. Воздушный зазор равномерен;
5. Напряжения фаз синусоидальны;
6. Питающая сеть имеет бесконечно большую мощность.

С использованием законов Кирхгофа для электрической цепи, закона Ампера для связи токов и потокоцеплений, закона Ленца для связи механического момента с потокоцеплениями и токами, второго закона Ньютона для связи механического момента и скорости вращения составлена математическая модель и написана программа для исследования режимов работы машины при наличии несимметрии в цепи ротора. На базе программного пакета MATLAB создано программное обеспечение для выполнения расчетов характеристик асинхронного двигателя как с симметричной, так и несимметричной обмоткой ротора (рис. 2). Добавлена возможность расчета КЗ в обмотках. С помощью созданного ПО выполнены исследования влияния степени различных типов несимметрии на токи переходных процессов и переходные механические характеристики. Рассмотрены также результаты расчетов аварийных режимов при обрывах фазы и межвитковых замыканиях, определены критические механические моменты нагрузок для описанных режимов, сделаны выводы по их значениям.



Рис. 2. Главное окно программы для расчета различных режимов АД с несимметрией в цепи ротора

Адекватность результатов работы программы подтверждена малой погрешностью по отношению к результатам электромагнитного расчета машины. В несимметричном режиме также наблюдается подобие результата классическим

ожидаемым статическим механическим характеристикам с эффектом одноосного включения, описанным в источнике [2].

Данное ПО может быть использовано при разработке устройств защиты двигателей от аварий, а также в учебном процессе при моделировании работы АД в различных режимах.

Список литературы:

1. Ковач К.П. Переходные процессы в машинах переменного тока / К.П. Ковач, И. Рац. М. – Л.: Госэнергоиздат, 1963. - 744 с.

2. Иванов-Смоленский А.В. Электрические машины. В 2-х т. Том 1: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Издательство МЭИ, 2004. - 652с.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ МЕДЬ-ТАНТАЛ, СФОРМИРОВАННЫЙ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

*Ю.Н. Малютина, аспирант, К.А. Скороход, студент
Новосибирский государственный технический университет, 630073, г.
Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, тел.(383)-346-06-12
E-mail: julevern@inbox.ru*

Одним из эффективных способов, позволяющих сваривать между собой такие материалы как Ti-Fe, Ti-Ni, склонных к образованию хрупких интерметаллических фаз, может служить использование промежуточной вставки. Материалы, используемые в качестве вставки не должны образовывать химических соединений с элементами основной композиции, а также между собой. В данной работе промежуточные слои формировались из пластин меди и тантала, чьи структурные особенности и механические свойства были изучены.

Соединения из пластин меди и тантала были получены с использованием технологии сварки взрывом, которая была реализована в Институте гидродинамики СО РАН. Толщина пластин меди и тантала составляла 2 и 1 мм соответственно. Сварка осуществлялась за один проход и по параллельной схеме. Полученные сварные соединения в дальнейшем нагревали в диапазоне температур 100-900 °С и выдерживали в течение 1 часа. Для изучения структурных особенностей соединения медь-тантал использовались оптическая и электронная микроскопия. В качестве механических свойств проводили измерения микротвердости в околошовной зоне и прилегающих к ней объемов.

В процессе сварки взрывом на границе пластин меди и тантала была сформирована гетерофазная прослойка толщиной 20-40 мкм. Структура этой прослойки представляет собой глобулярные включения тугоплавкого тантала размером 5-50 нм, хаотично распределенные в легкоплавкой медной матрице.

Результаты растровой электронной микроскопии соединения после термической обработки при различных температурах представлены на рис. 1. До 500 °С существенных структурных изменений в области перемешивания меди и тантала не наблюдается. Начиная от 600 °С, в материале протекают рекристаллизационные

процессы, которые связаны с релаксацией внутренних напряжений, вызванных динамическим взаимодействием пластин в процессе сварки взрывом. При температуре 800-900 °С включения тантала объединяются в отдельные кластеры за счет увеличения диффузионной активности дисперсных частиц. Таким образом, нагрев до 800-900 °С приводит к формированию более равновесной структуры по сравнению с исходной.

Увеличение размера зерен меди и части тантала в зоне перемешивания в первую очередь оказывает влияние на механические свойства, в частности на микротвердость. Результаты измерения микротвердости гетерофазной прослойки и прилегающих к ней зон после сварки взрывом и последующего отжига при различных температурах представлено на рис. 2. Максимальный уровень микротвердости зоны перемешивания без термической обработки составляет 2700 МПа. При нагреве до 500 °С уровень микротвердости материала существенно не изменяется. Заметное снижение микротвердости наблюдается при температуре 600 °С, что в первую очередь связано с протеканием рекристаллизационных процессов. Температура рекристаллизации чистой меди составляет 300-400 °С. Однако в результате динамического упрочнения и введения растворенных частиц тантала, температура, при которой происходит разупрочнение меди увеличивается до температуры порядка 600 °С. Повышение температуры отжига до 900 °С приводит к снижению уровня микротвердости в зоне перемешивания до 1300 МПа.

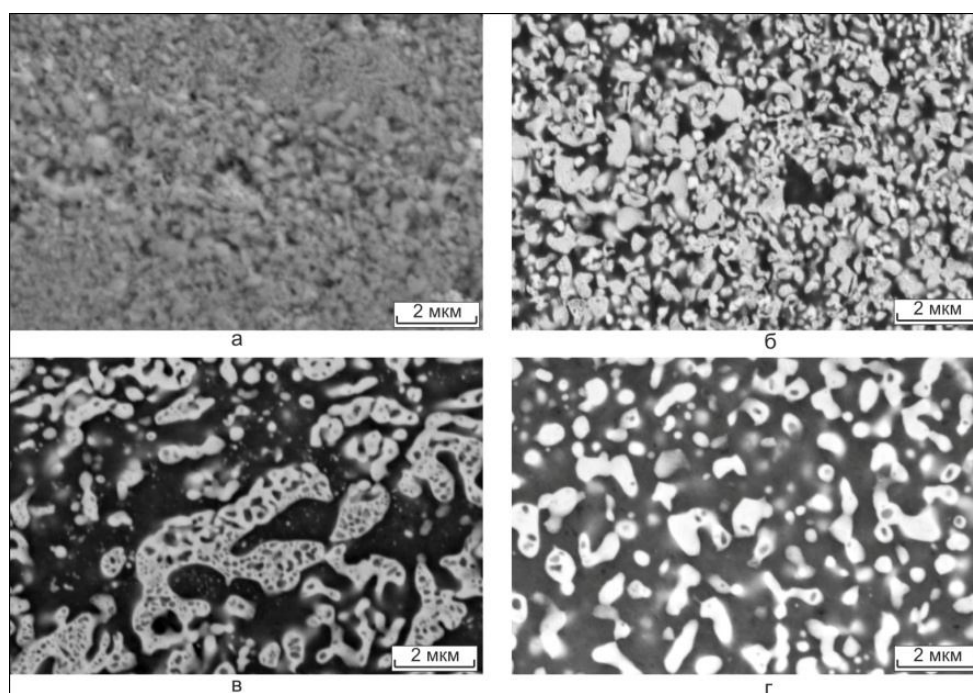


Рис. 1. Структура области перемешивания медь-тантал после сварки взрывом (а) и термической обработки при 500 °С (б), 800 °С (в), 900 °С (г)

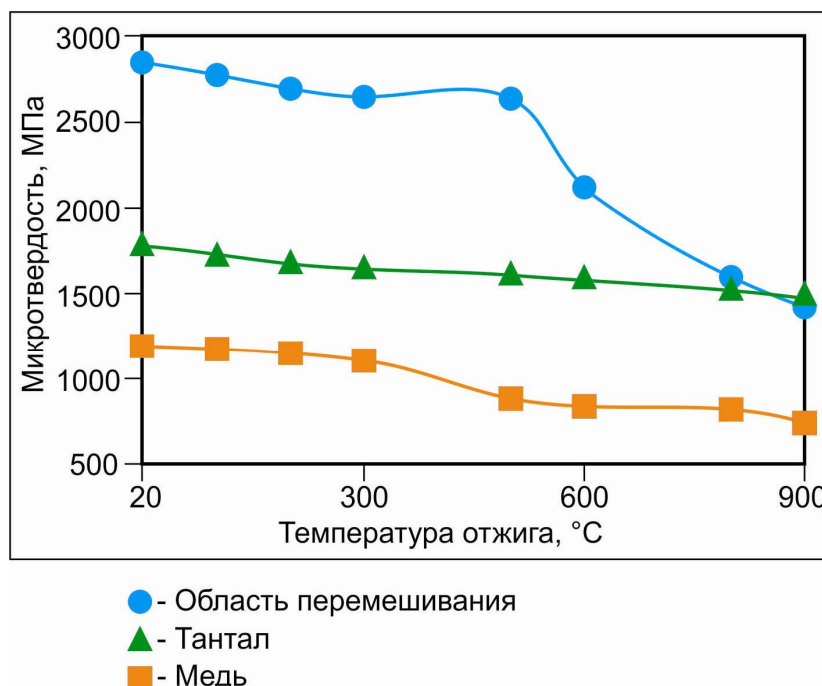


Рис. 2. График зависимости микротвердости области перемешивания и прилегающих объемов пластин меди и тантала от температуры отжига

Таким образом, на основании проделанной работы можно сделать вывод о структурной стабильности зоны перемешивания меди и тантала до 500 °С и сохранении уровня механических свойств. Структурные изменения, вызванные последующим нагревом до 900 °С связаны с протеканием рекристаллизационных процессов в меди, как более легкоплавкого материала композиции и ростом частиц тантала за счет их диффузионной активности при повышенных температурах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИНТЕНСИВНОСТИ НАПРЯЖЕНИЙ ДЛЯ ЗАДАЧ МЕХАНИКИ РЕЗАНИЯ

*М.Х. Мисиров, к.т.н., доц., А.Х. Габаев, инженер, А.М. Мисирова, студентка
Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет, 360004, КБР, г.
Нальчик, ул. Толстого, 185, тел.: (8662)-420-667
E-mail: misir56@mail.ru*

Есть конструкционные материалы, которые при процессе формообразования лезвийным инструментом проявляют специфические свойства отличные от пластичных материалов. К таким материалам относятся хрупкие неметаллические материалы. Опираясь на реальную картину механизма хрупкого разрушения при резании, в качестве физической и расчетной модели разрушения, приняты модели, представленные на рис.1 и рис.2 [1].

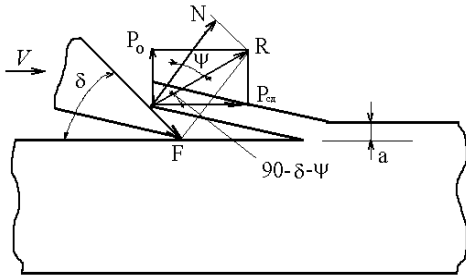


Рис. 1. Физическая модель процесса хрупкого разрушения при резании: $\bar{R} = \bar{N} + \bar{F}$ - сила резания; δ - угол резания; ψ - угол трения.

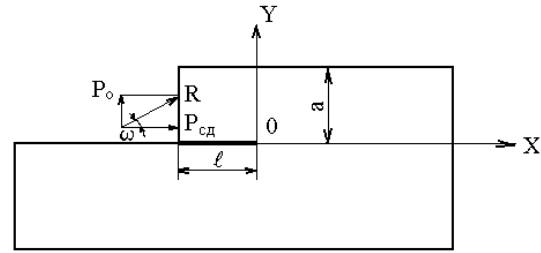


Рис. 2. Расчетная модель нагружения и развития разрушения: ω - угол действия.

Постановка задачи

Для создания математических моделей механики процесса резания хрупких материалов для определения напряженного и деформированного состояния (НДС) и расчета сил сопротивления резанию, основанных на положениях линейной механики разрушения и теории резания, необходимо определить текущие значения коэффициентов интенсивности напряжений (КИН) для трещины отрыва K_I и сдвига K_{II} которые однозначно определяют НДС в вершине трещины. Определение КИН является самостоятельной задачей математической теории трещин.

Необходимость определения K_I и K_{II} вызвана тем, что в зависимости от угла приложения R , то есть угла ω , поверхности трещины перемещаются по разным направлениям, прежде чем произойдет разрушение. Так как напряжения, деформации и перемещения в вершине трещины упругие, можно воспользоваться принципом суперпозиции для разделения общей задачи на более простые, частные. Графически такое разделение представлено на рис.3.

НДС в окрестности вершины трещины представлено как сумма НДС отрыва и НДС поперечного сдвига.

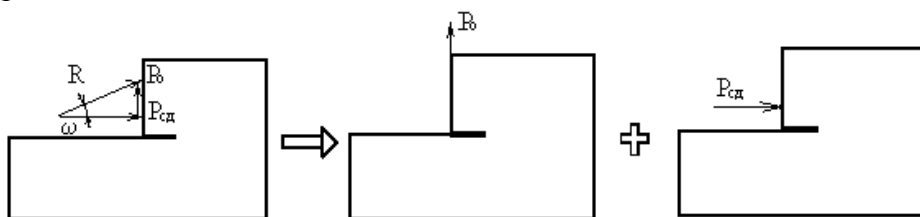


Рис. 3. Модели нагружения и перемещений поверхностей трещины

Значение K_I для схемы нагружения, когда $P_{сд} = 0, P_o \neq 0$ определено в работе [2]:

$$K_I = \frac{P_o}{0,1933 \cdot b \cdot \sqrt{a}} \quad (1)$$

Определение КИН

K_{II} . Процесс свободного резания хрупкого тела, находящегося в условиях плоского напряженного состояния, моделируем как повторяющийся процесс

хрупкого разрушения стружки за счет развития прямолинейной плоской трещины при увеличении силы резания (рис. 3).

Рассматриваем стружку как тонкую консольную балку длиной ℓ , толщиной a и шириной b , нагруженную сдвигающей силой P_{cd} . Балка закреплена в сечении соответствующем концу трещины. По терминологии механики разрушения реализуется II тип раскрытия трещины. Энергетическим критерием начала роста трещины (критерием разрушения) является условие

$$G_{II} = G_{IIC} \quad (2)$$

где G_{IIC} - удельная работа разрушения. Для определения интенсивности освобождения упругой энергии деформации G_{II} используем метод податливости. Под податливостью λ понимаем деформацию (смещение) конца консоли x , вызываемую единичной нагрузкой, т.е. величину обратную жесткости, $\lambda = x/P_{cd}$. Интенсивность освобождения энергии G_{II} для приведенной схемы определяется [3] выражением:

$$G_{II} = \frac{P_{cd}^2}{2 \cdot b} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial \ell} \quad (3)$$

Смещение конца балки равно:

$$x = \frac{P_{cd} \cdot \ell}{E \cdot b \cdot a} \quad (4)$$

Тогда податливость определяется уравнением

$$\lambda = \frac{\ell}{E \cdot b \cdot a} \quad (5)$$

Зная это, (3) можно записать

$$G_{II} = \frac{P_{cd}^2}{2 \cdot b} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial \ell} = \frac{P_{cd}^2}{2 \cdot b^2 \cdot a \cdot E} \quad (6)$$

Между K_{II} и G_{II} для плоского напряженного состояния существует отношение

$$K_{II}^2 = E \cdot G_{II} \quad (7)$$

где E - модуль Юнга.

Тогда текущее значение КИН K_{II} определяется выражением

$$K_{II} = \frac{P_{cd}}{\sqrt{2 \cdot b \cdot \sqrt{a}}} \quad (8)$$

В работе [4], используя теорию инвариантных Γ -интегралов, получен аналогичный результат для случая резания хрупких пород, когда действует только сдвигающая сила.

Уравнения(6) и (8) являются основным теоретическим результатом предложенной модели. Рассмотрим практические следствия вытекающие из него.

Практическое приложение полученных результатов

Силовым критерием разрушения сдвигом является условие $K_{II} = K_{IIC}$, т.е. разрушение происходит тогда, когда коэффициент интенсивности напряжений K_{II}

достигает критической величины K_{IIc} . Тогда максимальную разрушающую силу-силу резания можно определить из выражения (8):

$$P_{содmax} = \sqrt{2} \cdot b \cdot \sqrt{a} \cdot K_{IIc} \quad (9)$$

Рассматриваемая модель резания и формула (9) могут быть использованы для непосредственной оценки опытных значений K_{IIc} в процессе свободного резания. Для корректного определения значения K_{IIc} по формуле (9) необходимо, чтобы в процессе резания отрывная деформация отсутствовала, т.е. $\omega=0$ (см. рис. 2). Из физической картины резания следует, что это условие выполняется, когда передний угол инструмента равен углу трения Ψ , который меняется в широких пределах: 20-50 градусов.

Зная численные значения КИН можно представить количественное распределение компонент тензора упругих напряжений в окрестности вершины трещины общего вида (в зоне резания). Для этого в соотношения, определяющие поля напряжений около трещин, подставляем значения K_I и K_{II} из (1) и (8). Так закон распределения окружных напряжений имеет следующий вид:

$$\sigma_{\theta} = \left\{ \frac{P_o}{0,1933 \cdot b \cdot \sqrt{a} \cdot \sqrt{2\pi r}} \cos^3\left(\frac{\theta}{2}\right) - \left(\frac{P_{сo}}{\sqrt{2} \cdot b \cdot \sqrt{a} \cdot \sqrt{2\pi r}} \right) 3 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right\} \quad (10)$$

Типовая картина распределения окружных напряжений представлена на рис. 4. Аналогично можно определить перемещения.

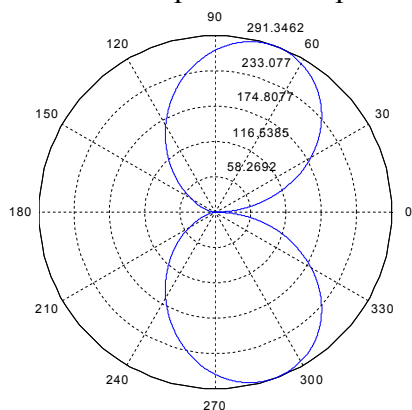


Рис. 4. Типовая картина распределения окружных напряжений σ_{θ} в окрестности вершины трещины: $K_I = 0, K_{II} > 0$

Знание картины распределения окружных напряжений позволяет наглядно определить направление (угол θ_c) начальной траектории трещины на основе критерия максимальных окружных напряжений σ_{θ} . Эти результаты можно использовать для оценки качества обработки. Так из рис. 4 следует что, начальное направление распространения трещины ориентировано под углом $\theta_c \cong -70^{\circ}$ к плоскости трещины.

Для оценки влияния равнодействующей силы резания R на КИН (см. рис.1) уравнения (1) и (8) можно записать в следующем виде

$$K_I = \frac{R \cdot \sin \omega}{0,1933 \cdot b \cdot \sqrt{a}} = 5,1733 \cdot \sin \omega \cdot \frac{R}{b \cdot \sqrt{a}} \quad (11)$$

$$K_{II} = \frac{R \cdot \cos \omega}{\sqrt{2} \cdot b \cdot \sqrt{a}} = 0,7071 \cdot \cos \omega \cdot \frac{R}{b \cdot \sqrt{a}} \quad (12)$$

Зависимость КИН от угла действия представлена на рис. 5.

Из (11) и (12) следует, что $K_{II} = 0,1367 \cdot \operatorname{ctg} \omega \cdot K_I$. Отсюда получаем, что $K_I = K_{II}$ при угле действия $\omega = 0,1359 \text{ рад.} = 7^\circ 47'$ или при условии $P_{сд} = 7,3162 \cdot P_o$. Таким образом, когда $\omega > 7^\circ 47'$, $K_I > K_{II}$ отрывная деформация превалирует.

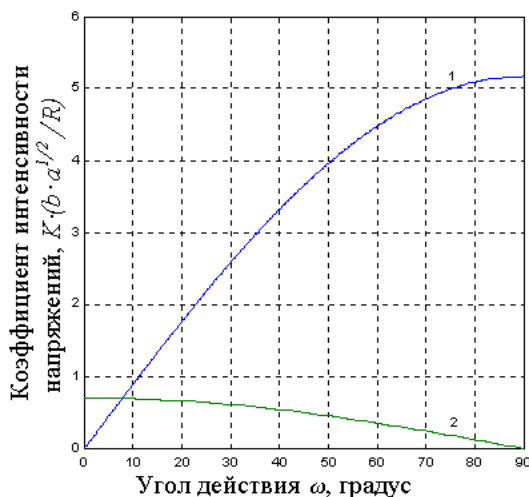


Рис. 5. Зависимость коэффициентов интенсивности напряжений при отрыве K_I (линия 1) и поперечном сдвиге K_{II} (линия 2) от угла действия ω силы R

Выводы

1. Определено значение КИН при сдвиге K_{II} для предложенной модели нагружения и разрушения.

2. Рассматриваемая модель резания и полученная формула (9) могут быть использованы для непосредственной оценки опытных значений K_{IIc} и G_{IIc} в процессе резания а, также для определения максимальной разрушающей силы-силы сопротивления резанию при разрушении сдвигом.

3. Возможно ранжирование материалов по сопротивляемости резанию по величине K_{IIc} .

Список литературы:

1. Мисиров М.Х. Исследование напряженно-деформированного состояния при резании хрупких материалов.- Современные проблемы машиностроения. Труды II Международной научно-технической конференции.- Томск: Изд-во ТПУ.2004.- с. 493-497.
2. Мисиров М.Х. Математическая модель разрушения при резании с расклиниванием.- Вестник КБГУ, Серия – Технические науки, Выпуск 4.- 2000, с.54-55.
3. Партон В.З. Механика разрушения: От теории к практике.-М.: Наука, 1990.- 240с.
4. Черепанов Г.П., Ворожцов М.И., Эйгелес Р.М. О резании горных пород.- Доклады АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. –с. 49-53.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСОВ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС КОНЕЧНОМЕРНЫХ МНОГОСВЯЗНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Нгуен Фу Туан, аспирант кафедры сопротивления материалов и строительной механики

Национальный исследовательский иркутский государственный технический университет 664074, г Иркутск, ул. Лермонтова, 83. Tel: 89247085979.

Email: Bennaydaiduong@yahoo.com .

Конечномерные динамические модели построенные на различных принципах дискретных аппроксимаций являются в настоящее время наиболее популярными в исследованиях и конструировании систем различного назначения. Решение задач, связанных с определением и формированием параметров собственных колебаний таких динамических систем связано с решением проблемы собственных значений, позволяющей в ряде случаев осуществить разделение дифференциальных уравнений динамики исходной многосвязной модели. Представление исходной динамической системы в пространстве собственных векторов, определенных решением проблемы собственных значений позволяет использовать результаты, полученные при воздействии импульса на одномерную колебательную систему. Преобразование аналитических выражений, описывающих колебания одномерной системы при импульсивных воздействиях (обратные преобразования из пространства собственных векторов в исходное пространство) позволяет анализировать возможности использования импульсов в подавлениях собственных колебаний исходных многосвязных систем.

В статье рассматриваются колебания конечномерных систем и условия подавления собственных колебаний при воздействиях мгновенных импульсов. При использовании конечномерных моделей, в которых инерционные и жесткостные параметры на основе некоторых аппроксимаций сосредоточены в точках-узлах расчетных схем, возникают задачи использования импульсов как средства подавления собственных колебаний. Если возможные перемещения узлов модели представлены некоторым вектором

$$X = (x_1, x_2 \dots x_n)^T,$$

где x_j ($j=1 \div n$) – перемещение узла модели по некоторому направлению с номером j .

Рассмотрим колебания многомерной системы без учета внутреннего трения. Очевидно, что в этом случае результаты решения задачи в минимаксной постановке являются верхней границей решения задач с присутствием различных видов трения. В общем случае свободные колебания такой системы могут быть описаны системой дифференциальных уравнений вида:

$$\begin{cases} r_{11}x_1(t) + r_{12}x_2(t) + \dots + r_{1n}x_n(t) + m_1\ddot{x}_1(t) = 0 \\ r_{21}x_1(t) + r_{22}x_2(t) + \dots + r_{2n}x_n(t) + m_2\ddot{x}_2(t) = 0 \\ \dots \\ r_{n1}x_1(t) + r_{n2}x_2(t) + \dots + r_{nn}x_n(t) + m_n\ddot{x}_n(t) = 0 \end{cases} \quad (1)$$

где r_{ij} – элементы матрицы жесткостей линейно-упругой системы;

m_j – инерционный параметр перемещения по направлению с номером j ($j = 1 \div n$);

t – параметр времени.

Рассмотрим воздействие мгновенного импульса на одномерную систему, колебания которой могут быть описаны уравнением (2)

$$m \cdot \ddot{x} + rx = f(t); \quad (2)$$

где m – масса, r – коэффициент жесткостей, x – перемещение точки сосредоточения массы, $f(t)$ – функция воздействия.

Пусть мгновенный импульс S_0 воздействует в некоторый момент времени $t=0$ (рис 1), t_1 и v_1 соответствуют момент времени и скорость падения мгновенного импульса для устранения собственного колебания

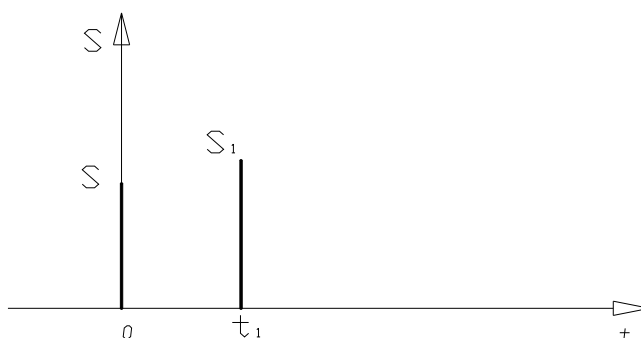


Рис 1. График воздействия мгновенного импульса

Известно, что перемещения массы в результате мгновенного импульса достаточно малы для того, чтобы пренебречь ими в практических расчетах [2], тогда как скорость v после воздействия импульса в момент времени $t=0$ отлична от нуля

$$v_0 = \frac{S_0}{m}, \text{ где } S_0 \text{ – мощность импульса.}$$

Известно [3], что при воздействии мгновенного импульса на одномерную динамическую систему, колебания её описываются выражением

$$x(t) = \frac{v_0}{\omega} \sin(\omega t),$$

где ω – частота собственных колебаний.

Допустим, что в момент времени t_1 на массу действует еще один мгновенный импульс S_1 . Начальные условия для определения колебаний после воздействия импульса S_1

$$x(t_1) = \frac{v_0}{\omega} \sin(\omega t_1),$$

$$\dot{x}(t_1) = v_0 \cos(\omega t_1) + v_1.$$

Для подавления колебаний необходимо выполнение условий

$$\begin{cases} x(t_1) = \frac{v_0}{\omega} \sin(\omega t_1) = 0 \\ \dot{x} \Big|_{t=t_1} = v_0 \cos(\omega t_1) + v_1 = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Решая систему уравнений (3), получим $t_1 = \frac{k\pi}{\omega}$ ($k = 1, 2, \dots, n$)

$$v_1 = -v_0 \cos(k\pi)$$

Таким образом, для устранения собственных колебаний массы то необходимо осуществлять мгновенный импульс в момент времени $t_1 = \frac{k\pi}{\omega}$ со скоростью $v_1 = -v_0 \cos(k\pi)$, ($k = 1, 2, \dots, n$).

Теперь рассмотрим конечномерную систему, имеющую матрицу инерционных параметров M и матрицу жесткости R . После воздействия импульса S_0 по направлению с номером l величина перемещения по некоторому направлению с номером j имеет вид

$$x_j(t) = \sum a_{ji} \frac{b_{i1}}{\omega_i} \sin(\omega_i t) ;$$

где ω_i – частота собственных колебаний, a_{ij} – элементы матрицы Φ ; b_{ij} – элементы матрицы Φ^{-1} ; Φ – матрица собственных векторов матрицы $M^{-1}R$.

Допустим, что импульс S_1 воздействует по направлению с номером k со скоростью v_1 .

До момента времени t_1 имеем

$$\begin{cases} x_j(t) = \sum_{i=1}^n \frac{a_{ji} b_{i1}}{\omega_i} \sin(\omega_i t_1) \\ \dot{x}_j(t) = \sum_{i=1}^n a_{ji} b_{i1} \cos(\omega_i t_1) \end{cases}$$

После воздействия импульса S_1 справедливо

$$\begin{cases} x_j(t) = \sum_{i=1}^n \frac{a_{ji} b_{i1}}{\omega_i} \sin(\omega_i t_1) \\ \dot{x}_j \Big|_{t=t_1} = \sum_{i=1}^n a_{ji} b_{i1} \cos(\omega_i t_1) \text{ при } j \neq k \\ \dot{x}_k \Big|_{t=t_1} = \sum_{i=1}^n a_{ki} b_{i1} \cos(\omega_i t_1) + v_1 \end{cases}$$

Для обеспечения отсутствия колебаний по некоторому направлению с номером j необходимо

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \frac{a_{ji}b_{i1}}{\omega_i} \sin(\omega_i t_1) = 0 \\ \sum_{i=1}^n a_{ji}b_{i1} \cos(\omega_i t_1) = 0 \text{ (при } j \neq k) \\ \sum_{i=1}^n a_{ki}b_{i1} \cos(\omega_i t_1) + v_1 = 0 \end{cases}$$

(4)

Из системы уравнений (4) следует, что для подавления собственных колебаний момент времени приложения и скорость импульса определяются решениями системы уравнений (4). В момент времени t_1 $x_j(t)$ и $\dot{x}_j(t)$ при $j \neq k$ одновременно равны нулю, то есть по этим направлениям отсутствуют собственные колебания. Однако в работе [4] было доказано, что при воздействии импульса по направлению с номером j присутствуют собственные колебания. Таким образом, можно приводит к следующему выводу: при однократном действии мгновенного импульса по одному направлению не можем устранить собственные колебания.

Список литературы:

1. Вибрации в технике: Справочник. В 6-ти т./Ред. совет: В. Н. Челомей (пред.). – М.: Машиностроение, 1981. – Т. 6. Защита от вибрации и ударов./Под ред. К. В. Фролова. 1981. – 456 с.
2. Рабинович И.М. Расчет сооружений на импульсное воздействие.– М: Стройиздат, 1970.– 303 с.
3. Соболев В.И, Нгуен Фу Туан. Конечномерные аппроксимации в моделировании собственных колебаний упругих систем при воздействии мгновенного импульса//Вестник ИрГТУ. 2012. Т9, С 51-54.
4. Соболев В.И, Нгуен Фу Туан. Проявление кратности частот в собственных колебаниях конечномерных систем//Вестник ИрГТУ. 2013. Т3, С 32-34.

РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СВАРКИ ОТВЕТСТВЕННЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИИ

А.Н. Плаксин, аспирант, Д.А. Чинахов, к.т.н., доц.,

*Юргинский технологический институт Национального исследовательского
Томского политехнического университета, 652055, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26,
тел. (38451) 6-53-95*

E-mail: ap-1986@mail.ru

На данный момент состояние российской промышленности, выработало свой ресурс основного оборудования и металлоконструкций, и требует незамедлительного решения вопросов в сфере безопасности. От промышленной

безопасности зависит состояние защищенности жизненно важных личностных интересов и общества от аварий, то есть от обрушения конструкции, технических устройств и трубопроводов ответственного назначения, особенно велик объем их применения в газовой, химической, нефтехимической и энергетической промышленности. Опыт эксплуатации таких систем показывает, что наибольшая опасность исходит от некачественных сварных соединений. Катастрофы на трубопроводах и прочих сварных объектах происходят во всем мире. Экспертиза промышленной безопасности технических устройств и металлоконструкций является одним из основных мероприятий достоверно и своевременно проводимая в этом направлении, которая с помощью неразрушающего контроля определяет техническое состояние металлоконструкции. Так как по мере эксплуатации в металлоконструкциях и других материалах из-за усталости образуются напряжения, несущие за собой образование деформации, трещин и т.д. [1, 2, 3].

Особую опасность для нефтепровода представляют участки на понижениях рельефа с поворотами (кривыми вставками) трубы, а также механические и коррозионные дефекты сварных монтажных швов, где задерживаются влага и соли, ускоряя тем самым локальные коррозионные процессы в десятки сотни раз.

Из упомянутого выше следует, что коррозия нефтепроводов – процесс неизбежный. Однако знание механизма коррозии и методик ее оценки позволяет влиять на коррозионный процесс, обеспечивая тем самым безотказную работу нефтепроводов на протяжении длительного времени. Разработка правильного методического подхода к измерению и оценке скорости внутренней коррозии нефтепроводов необходима для их надежной и безопасной эксплуатации [4, 5, 6].

Выявить реальное техническое состояния материала, определить его преддефектное состояние, а, следовательно, достоверно оценить степень безопасности при эксплуатации объекта можно двумя путями.

Первый – это непрерывный мониторинг, задача которого зафиксировать момент, когда превысит разрешенный норматив растущий дефект. В свою очередь мониторинг можно проводить в три этапа: лабораторный мониторинг, мониторинг в условиях эксплуатации и исполнительный этап.

Второй путь – сочетание опыта эксплуатации с ранней диагностикой будущих повреждений.

Основными условиями, наличие которых в металлоконструкции провоцирует возникновение повреждений и приводит к зарождению дефектов, являются: уровень напряжений в материале, на фоне которых процессы коррозии, усталости и ползучести развиваются наиболее быстро. Гарантия объективной оценки технического состояния – наблюдение за этими составляющими на опасных производственных объектах [5, 7, 8].

Цель данной работы - оценка напряженно-деформированного состояния (НДС) ответственных металлоконструкций.

Одной из актуальных задач неразрушающего контроля является проблема оценки напряжений в металлоконструкциях. Для решения целого ряда задач необходимо знание реальных величин действующих напряжений, связанных с оценкой сроков дальнейшей безопасной эксплуатации опасных производственных объектов.

Другой немало важной задачей, является необходимость знания НДС для расчета остаточного ресурса трубопроводов. Существенно скорректировать прогнозы, о сроках достижения предельного состояния трубопроводов можно

только имея представление об истинной картине распределения механических напряжений [1].

На сегодняшний день контроль процессов возникновения и развития дефекта выполняются пассивными и активными способами (рис. 1). К пассивному способу, основанном на измерении собственных физических полей конструкций, относится: акустическая эмиссия (АЭ), позволяющая по сигналам акустической эмиссии определять зоны повышенной скорости накопления повреждений; способ магнитной памяти металла (МПМ), в котором поиск областей концентрации напряжений производится по собственным магнитным полям рассеяния. Пассивная диагностика твердой среды связана с проблемой сверхчувствительных измерений, с необходимостью идентификации источника собственного шума и обнаружения причины его появления. К активному способу диагностики, который строится на информации, содержащейся в отклике исследуемого объекта на оказанное на него внешней тестовое воздействие, относятся: способ коэрцитивной силы; способ магнитной анизотропии; способы, использующие эффект Баркгаузена, способы акустического зондирования.

Известен обширный класс волновых явлений в упругой среде – линейные, параметрические, нелинейные и т.д. [1, 9], которые изучались многими исследователями от Рэля до наших современников. Однако весьма незначительное количество известных волновых процессов, используется в практических акустических измерениях.



Рисунок 1 Классификация видов диагностики [2].

Значительное место в исследованиях последних лет занимает обсуждение задач, связанных с акустическими эффектами в средах и системах, характеризующихся наличием структурных неоднородностей. Высокая активность работ этой области связана как с многообещающими перспективами практического использования результатов этих исследований, так и научным интересом к ним, поскольку неоднородность структуры среды может существенным образом влиять на количественные и на качественные характеристики акустических явлений, значительно расширяя их ассортимент, по сравнению с однородной средой [1].

Известен способ акустического зондирования на базе эффекта акустоупругости [1]. Теория распространения упругих волн в напряженно-деформированной твердой среде, основные технические решения способа акустоупругости были разработаны еще до второй мировой войны, но до широкого распространения контроля напряжений и сейчас еще далеко.

Способ акустического зондирования, получивший на практике наибольшее развитие, это неразрушающий контроль материалов с помощью ультразвуковой дефектоскопии. Способы акустического зондирования, применяемые при контроле напряженно-деформированного состояния материала элементов конструкций находятся в стадии интенсивного развития [1, 2, 9, 10, 11].

Уникальность способов акустического зондирования состоит в том, что практически во всех конструкционных материалах внутреннее пространство доступно для "видения" волнами механической природы. Механические колебания распространяются в твердой среде на большие расстояния, не вносят искажения в происходящие в материале процессы и в то же время несут информацию о состоянии исследуемого объекта.

Эти свойства имеют определяющее значение в задачах оценки состояния материалов и диагностики элементов машин, так как позволяют в большинстве практически важных случаев определять напряженно-деформированное состояние, исследовать особенности структуры материала и определять области зарождения микротрещин [1, 2, 7, 9].

Но не существует ни одного экспериментального метода, который прямо бы давал значения физико-механических характеристик материала. Механические характеристики материала рассчитываются по данным прямых измерений различных других величин. Волновые методы не исключение, они основаны на связи между параметрами волны с характеристиками материала, где эти волны распространяются. Для создания в среде зондирующей волны наиболее часто используется импульсный способ возбуждения бегущих волн [1].

Обеспечение промышленной безопасности конструкции, трубопроводов ответственного назначения и технических устройств является актуальной темой на сегодняшний день. Необходимо дальнейшее изучение взаимодействия низкочастотного поля деформаций со вспомогательным сигналом упругой высокочастотной волной применительно к задачам практической оценки напряженно-деформированного состояния эксплуатируемых конструкционных материалов и внедрения её в практику.

Список литературы:

1. Никитина Н.Е., Акустоупругость. Опыт практического применения. – Н.Новгород: ТАЛАМ, 2005. – 208с.
2. Горшков А.С., Медведский А.Л., Рабинский Л.Н. и др. Волны в сплошных средах. М.: Физматлит, 2004. – 472с.
3. Занковец П.В. Анализ состояния качества и конкурентоспособности сварочной продукции. Стратегические и тактические методы и средства обеспечения качества сварных изделий // Сварка и родственные технологии. Проблемы и пути обеспечения качества: сб. докладов IV Межд. симпозиума. – Минск. – С. 8–13.
4. Юхимец П.С., Гарф Э.Ф., Нехотящий В.А. Экспериментальное обоснование метода расчета остаточного ресурса трубопроводов с коррозионными повреждениями // Автоматическая сварка. – 2005. – №11. – С.16–20.
5. Поляков С.Г., Ныркова Л.Н., Мельничук С.Л., Гапула Н.А. Диагностика коррозионного состояния внутренней поверхности магистрального нефтепровода // Автоматическая сварка.– 2010. – № 12. – С.24–28.

6. Чвирук В. П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Электрохимический мониторинг техногенной среды. – К.: Академперіодика, 2007. – 322 с.
7. Ионов В.Н., Огибалов П.М. Напряжения в телах при импульсивном нагружении. – М.: Высш.шк. 1975. – 234 с.
8. Алешин Н.П. Возможности методов неразрушающего контроля при оценке напряженно-деформированного состояния нагруженных металлоконструкций // Сварка и диагностика. – 2011. – №6. – С.44–47.
9. Алешин Н.П., Углов А.Л. Многофункциональная автоматизированная система спектрально-акустического контроля физико-технических характеристик конструкционных материалов // Неразрушающий контроль в науке и индустрии 94. Тез.докл. М. – 1994. – С.72–74.
10. Методы акустического контроля металлов // Под ред. Н.П.Алешина. – М.: Машиностроение. – 1989. – 456с.
11. Щербицкий В.Г., Алешин Н.П. Ультразвуковой контроль сварных соединений // 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. – 2000. – 496 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КПД И КОЭФФИЦИЕНТА НАПОРА СТУПЕНИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО КОМПРЕССОРА.

*А.Г.Никифоров, д.т.н., проф. СГСХА, Д.Ю.Попова, магистр гр. ЭО-13(маг.)
Филиал «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске, 214013, г. Смоленск, Энергетический проезд,
дом 1*

E-mail: leyzi-small@yandex.ru.

Большое значение оборудование для сжатия газов имеет и в новых перспективных направлениях развития техники и технологии, например, в аэро- и космонавтике, робототехнике, производстве искусственно синтезированного топлива и др. Повышение эффективности и надежности работы позволит существенно уменьшить потребление электрической энергии на привод компрессора при сохранении того же объема производства, что имеет большую практическую значимость и является важным как с технической, так и с экономической точки зрения.

Из-за высокого энергопотребления на привод компрессоров, стоимости, трудоемкости и времени, которое тратится на разработку новых машин, их экспериментальную проверку и доводку – важное значение имеет наличие точных методов расчета и моделирования процессов преобразования энергии в центробежных компрессорах. Большую роль в решении таких задач играет постоянное стремительное развитие вычислительной техники, реализация новых подходов, разработка все более совершенных программ и грамотное использование уже имеющихся данных.

Обзор литературы по данной тематике [1] позволяет сказать, что в методе, предложенном В.Ф. Рисом, для расчета используется теория подобия и результаты исследований ранее созданных ступеней. Метод моделирования ЛПИ, который создан Галеркиным Ю.Б. и успешно развивается уже около 50 лет, использует в

своей основе анализ влияния газодинамических процессов на потери в проточной части турбокомпрессора. Это позволяет проводить глубокий анализ физических процессов, но требует значительных затрат времени на подготовку исходных данных и наличия современных программных средств для расчета течения.

Вместе с тем, очевидно, что характеристики потока в первую очередь зависят от формы проточной части компрессора, поэтому возникает желание построить математическую модель энергетических характеристик, в которой аргументами являются геометрические размеры.

Такой подход поможет избежать сложного этапа расчета, анализа распределения и схематизации эпюр скоростей и построения обобщенных гипотез о влиянии тех или иных параметров течения на потери. С другой стороны, существующие знания о физике процессов в компрессоре не позволяют даже обобщенно описать потери в зависимости от геометрических размеров ступени. Использование нейронных сетей [2] дает возможность формализовать задачу идентификации, переложив на ЭВМ поиск конкретных математических зависимостей КПД и геометрии машины.

К основным плюсам применения нейронных сетей для моделирования энергетических характеристик центробежных компрессоров можно отнести:

- создание модели осуществляется проще, легче и быстрее, чем для газодинамической модели, так как нет необходимости знать скорости по сечениям ступени;
- построение модели статистическое и основано на результатах экспериментальных исследований, нет предварительных гипотез о форме зависимости потерь от характеристик течения газа;
- гибкость построения модели и возможность «дообучения» по мере поступления новых данных;
- возможность анализа влияния параметров на исследуемые характеристики.

Таблица 1. Диапазон значений входных параметров.

Название параметра	Минимум	Максимум
Политропный КПД ступени	0,33	0,848
Число Маха	0,327	0,92
Условный коэффициент расхода	0,0024	0,126
Число лопаток РК	13	21
Установочный угол $\beta_{л1}$ лопатки РК на входе	24,39	37,61
Установочный угол $\beta_{л2}$ лопатки РК на выходе	22,5	85,5
Установочный угол $\beta_{л5}$ лопатки на входе в ОНА	8,6	37
Число лопаток ОНА	16	32

Для построения моделей была рассмотрена промежуточная ступень центробежного компрессора, которая состоит из входного участка, рабочего колеса, безлопаточного диффузора и обратно-направляющего аппарата. Для создания нейронной сети были отобраны данные экспериментальных испытаний 39 геометрически различных полнокомплектных промежуточных ступеней, исследованных при нескольких значениях чисел Маха. Каждая из полученных

газодинамических ступеней была испытана на 5-6 режимах по расходу. Таким образом, для обучения математической модели была получена выборка из 567 векторов значений. Максимальные и минимальные значения параметров, оказывающих наибольшее влияние на КПД ступени и напорный коэффициент, указаны в таблице 1.

Помимо широкого диапазона значений в данной выборке представлена достаточная детализация промежуточных значений. Параметры значительно влияющие на напор и КПД ступени – числа Маха, число лопаток РК, углы установки лопаток принимают от 7 до 23 различных значений. Например, результаты испытаний отражают работу колес с разной степенью стеснения – значения чисел рабочих лопаток составляют ряд : 13 ; 15 ; 17 ; 18 ; 19 ; 20 ; 21. При анализе исходных данных было отмечено наличие информации о многих современных решениях по стационарным центробежным компрессорам. Это позволяет считать выборку ценной как для научных исследований, так и для работников эксплуатирующих компрессорную технику.

На подготовительном этапе было создано несколько моделей с различными конфигурациями (1-3 слоя, 10-35 нейронов). Они были обучены на одинаковых алгоритмах, в результате были выбраны сети с минимальной средней квадратичной ошибкой. Дальнейшая работа велась с сетями – 2 слоя, 25 нейронов в первом слое и 1 нейрон во втором слое, функции активации слоев нейронов logsig – для получения значений КПД. И сеть для моделирования значений коэффициента напора со структурой 2 слоя, 30 нейронов в первом слое и 1 нейрон во втором слое, функции активации слоев logsig .



Рис. 1. График зависимости КПД от условного коэффициента расхода.

Создание нейросетей велось в среде MATLAB. Для удобства использовался графический интерфейс (GUI-«ГУИ») NNTool. Обучение каждой сети проводилось в несколько этапов, представительная выборка была разбита на 3 части – обучающее, контрольное и тестовое множество. Состояние обучения и реакция сети на введенные данные отражалось в виде графиков. При каждой последующей эпохе обучения уменьшалась средняя квадратичная ошибка (критерий качества обучения). Выходы сетей хорошо отслеживают целевые множества. Сравнительный анализ

значений, полученных в результате расчетов по математической модели и экспериментальных данных, показал, что среднее отклонение для КПД составило около 4 % для всех 567 входных векторов обучающей выборки по всему диапазону расходов. Для напорного коэффициента отклонение по всей выборке составило 3,03 %. Для наглядности по значениям, рассчитанным сетью, и полученным экспериментально были построены графики зависимости политропного КПД и напорного коэффициента от условного коэффициента расхода.

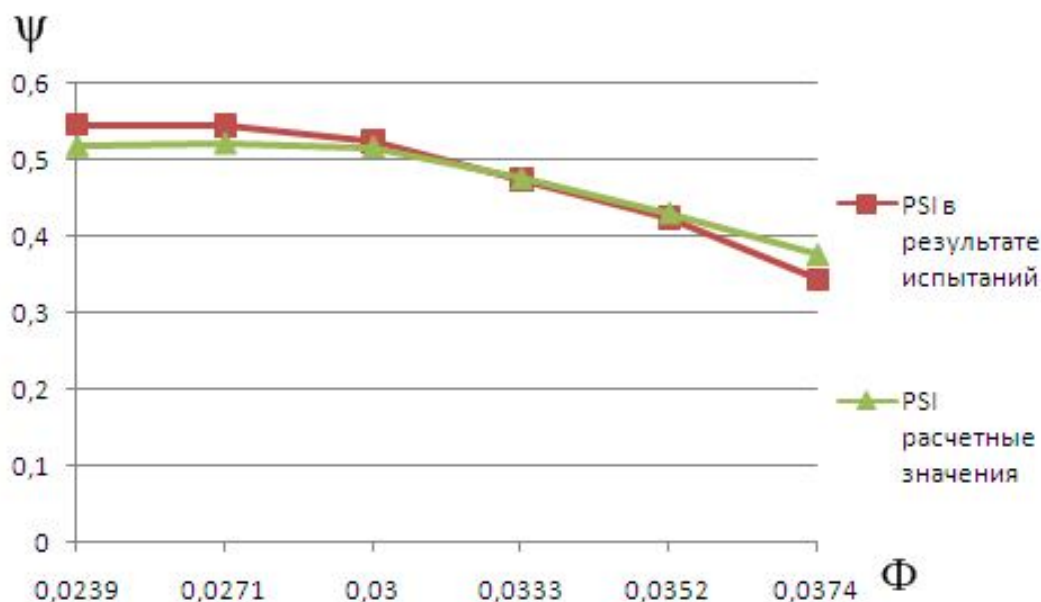


Рис.2. График зависимости коэффициента напора от условного коэффициента расхода.

Основную погрешность вносят испытания на Φ_{MAX} и Φ_{MIN} значениях условного коэффициента расхода. Возможно, эти значения не совпадают с экспериментальными из-за недостатка данных по граничным участкам рабочей области ступени или из-за влияния газодинамики потока на характеристики – возникновение срывных зон, кавитации и других нестационарных процессов. Также возможно наличие случайных ошибок в выборке или влияние «человеческого» фактора при составлении результатов экспериментов и вводе данных. На оптимальных режимах погрешность данных, рассчитанных моделями, составляет около 1%. Что позволяет делать вывод о практической значимости полученной математической модели, так как ошибка экспериментальных исследований также лежит в этом пределе.

Созданы математические модели, рассчитывающие политропный КПД и коэффициент напора ступени стационарного центробежного компрессора в зависимости от условного коэффициента расхода, условного числа Маха и совокупности параметров, описывающих геометрию проточной части. Они устойчиво отражают форму зависимости энергетических характеристик от условного коэффициента расхода. Полученные результаты позволяют считать нейронную сеть хорошо аппроксимирующей системой для построения КПД центробежного компрессора и напорного коэффициента от геометрических и режимных параметров.

Список литературы:

1. Селезнев К.П., Галеркин Ю.Б. Центробежные компрессоры. – Л.: Машиностроение. Ленингр. Отд-ние, 1982. – 271 с.: ил.
2. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации/ Пер. с польского И.Д. Рудинского. – М.: Финансы и статистика, 2002. – 344 с.: ил.

**АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА АДАПТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ СВЧ ПЛАВЛЕНИЯ СНЕЖНО-
ЛЕДЯНОЙ СРЕДЫ**

М.С. Лапочкин, к.т.н., О.Г. Морозов, д.т.н, проф.

*Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева – КАИ, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10, тел.(937)-522-4114.
E-mail: 11marat@mail.ru*

Введение. В современной промышленности и народном хозяйстве многие технологические процессы включают фазовые преобразования сред при их термической обработке. К одной из подобных актуальных задач относится плавление снежно-ледяной среды собираемой с дорожных поверхностей городских территорий в зимнее время года. Существующие устройства для плавления снежно-ледяной среды [1]-[8], основанные на традиционных способах теплового воздействия, не в полной мере удовлетворяют современным требованиям использования экологически безопасных и энергосберегающих систем с автоматизацией технологического процесса плавления снежно-ледяной среды.

Для решения указанной проблемы в работах [9]-[13] было рассмотрено использование комбинированного энергетического воздействия ЭМП СВЧ диапазона и ультразвукового излучения с водоотведением. В результате проведенных теоретико-практических исследований по интенсификации процессов плавления снежно-ледяной массы комбинированной обработкой СВЧ и ультразвуковыми полями, а также регулировкой водоотвода было достигнуто повышение энергетической эффективности до 20%. При этом вопросы автоматического управления процессом плавления снежно-ледяной массы не были затронуты.

Между тем, существует ряд научно-исследовательских работ [14]-[16], в которых осуществлено применение адаптивных автоматических систем управления СВЧ устройствами для различных практических приложений. К примеру, в работе [14] рассмотрены обобщенные схемы универсальных микроволновых технологических комплексов с адаптивным управлением параметрами электродинамической обработки диэлектрических материалов. Работы [15]-[16] посвящены решению вопросов разработки функционально адаптивных реакторов для СВЧ обработки термореактивных и термопластичных полимеров.

Цель исследования заключается в повышении энергетической эффективности процесса плавления снежно-ледяной среды путем разработки и исследования автоматизированных систем адаптивного управления технологическим процессом

СВЧ плавления снежно-ледяной среды посредством контроля КСВ рабочей камеры и управлением параметрами воздействия.

Адаптивное управление процессом плавления снежно-ледяной среды. Выбор адаптивного принципа управления технологической обработкой обусловлен возможностью достижения необходимых энергетически эффективных режимов обработки за счет обратной связи между объектом управления и устройством управления. В устройство управления, помимо информации о типе продукта и его входных и выходных показателях, поступают также данные о текущем состоянии параметров обрабатываемого объекта. Таким образом, устройство управления вырабатывает управляющие воздействия, соответствующие требуемому режиму обработки с учетом текущего состояния параметров.

В процессе технологической обработки снежно-ледяной среды при фазовых переходах происходит значительное изменение теплофизических и электромагнитных свойств снежно-ледяной массы, при этом для определения и поддержания энергетически эффективного режима технологической обработки снежно-ледяной среды необходимо адаптивное управление ее параметрами, а именно: 1) воздействием энергии СВЧ ЭМП; 2) ультразвуковым воздействием; 3) процессом водоотведения.

На рис.1. представлена структурная схема адаптивного СВЧ-устройства для технологической обработки снежно-ледяной среды.

Адаптивное СВЧ-устройство для технологической обработки снежно-ледяной массы состоит из следующих основных блоков и модулей:

1.Блок СВЧ воздействия предназначен для формирования, передачи и излучения СВЧ-энергии. 2.Блок ультразвукового воздействия предназначен для формирования, передачи и излучения ультразвуковой энергии. 3.Блок водоотведения предназначен для регулировки уровня образующейся жидкости в камере обработки для осуществления энергоэффективной обработки снежно-ледяной среды. 4.Устройство управления необходимо для выдачи управляющих команд на блоки 1 – 3 по результатам контроля состояния электродинамических характеристик СВЧ-устройства и параметров обрабатываемой снежно-ледяной среды.

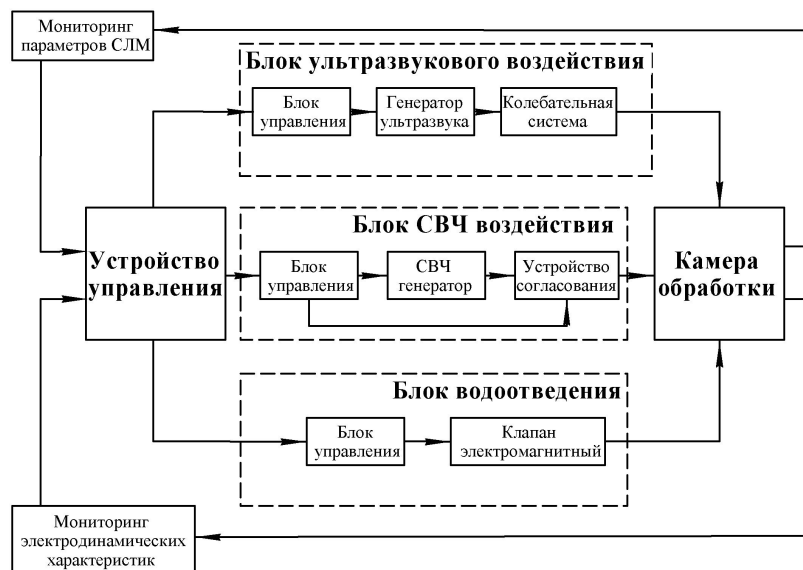


Рис.1. Структурная схема адаптивного СВЧ-устройства для технологической обработки снежно-ледяной среды.

Алгоритм адаптивного управления технологическим процессом плавления снежно-ледяной среды. Рассмотрим алгоритм адаптивного управления технологическим процессом обработки снежно-ледяной среды приведенный на рис.2., а также графики зависимостей времени плавления и величины потребленной электроэнергии от объема расплавленной снежно-ледяной среды представленные на рис.3.

После загрузки снежно-ледяной среды в камеру обработки происходит инициализация параметров воздействия – установка начальных значений блоков СВЧ и ультразвукового воздействий, а также начального состояния системы водоотведения на заранее определенных энергоэффективных уровнях воздействий, рассмотренных в работах [9-11].

Далее осуществляется переход к основной части алгоритма, где происходит контроль КСВ и управление водоотведением. Сначала осуществляется измерение

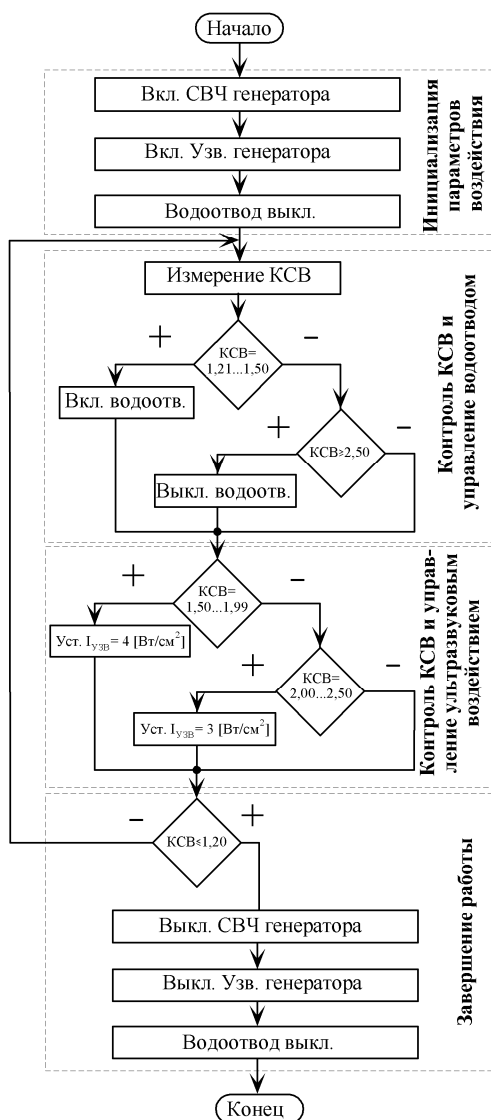


Рис.2. Алгоритм управления технологической обработкой снежно-ледяной среды.

уровня КСВ в камере обработки, значение которого сохраняется. Сохраненное значение сравнивается со значением КСВ равное 1,2...1,5. Диапазон значения КСВ = 1,2...1,5 выбран исходя из того, что в указанных пределах величины КСВ в камере обработки уровень талой воды высок и для поддержания энергоэффективного режима работы требуется включение водоотвода, тем самым уменьшить уровень талой воды до необходимого. Таким образом, если условие $КСВ = 1,2...1,5$ выполняется, то это означает, что происходит установка состояния системы водоотведения в открытое положение. Если указанное условие не выполняется, то происходит прямой переход к решению следующего условия $КСВ \geq 2,5$. Сохраненное значение КСВ сравнивается с величиной $КСВ \geq 2,5$, выбранной исходя из того, что при данном значении КСВ в камере обработки уровень талой воды низок и для поддержания энергоэффективного режима работы требуется выключение водоотвода и тем самым увеличить уровень талой воды до необходимого. Таким образом, если условие $КСВ \geq 2,5$ выполняется, то это означает, что происходит установка состояния системы водоотведения в закрытое положение. Если указанное условие не

выполняется, то происходит прямой переход к части алгоритма, где происходит контроль КСВ и управление ультразвуковым воздействием.

Сохраненное значение контролируемого КСВ сравнивается со значением КСВ равным 1,50...1,99. Диапазон значения КСВ = 1,50...1,99 выбран исходя из того, что в указанных пределах величины КСВ в камере обработки уровень талой воды соответствует такому показателю, при котором для поддержания режима «развитой» кавитации нужно воздействовать интенсивностью ультразвуковой энергии равной 4 Вт/см². Таким образом, если условие КСВ = 1,50...1,99 выполняется, то это означает что происходит установка интенсивности ультразвукового воздействия равное значению 4 Вт/см². Если указанное условие не выполняется, то происходит прямой переход к решению следующего условия КСВ = 2,00...2,50. Сохраненное значение КСВ сравнивается со значением КСВ равным 2,00...2,50. Диапазон значения КСВ = 2,00...2,50 выбран исходя из того, что в указанных пределах величины КСВ в камере обработки уровень талой воды соответствует такому показателю, при котором для поддержания режима «развитой» кавитации достаточно воздействовать интенсивностью ультразвуковой энергии равной 3 Вт/см². Таким образом, если условие КСВ = 2,00...2,50 выполняется, то это означает что происходит установка интенсивности ультразвукового воздействия равное значению 3 Вт/см². На заключительном этапе решения алгоритма происходит сравнение сохраненного значения КСВ со значением КСВ $\leq 1,20$. Если данное

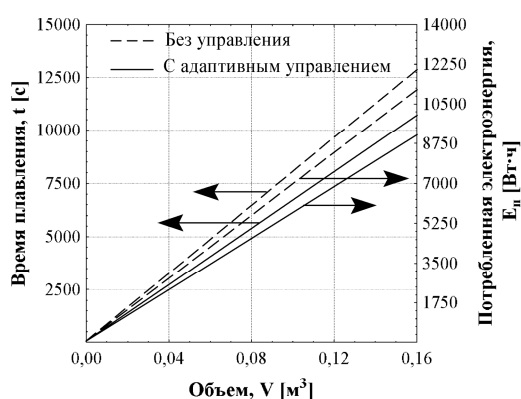


Рис.3. Зависимость времени плавления и величины потребленной электроэнергии от объема расплавленной снежно-ледяной среды.

значения КСВ камеры в следующем шаге по времени.

Сравнение показателей времени плавления и величины потребленной электроэнергии от объема расплавленной снежно-ледяной среды показало, что при равных показателях объема плавления 0,16 м³ и времени плавления 9120 с при адаптивном режиме работы необходимо затратить электроэнергию равную 11170 Вт·ч, а при режиме работы без управляющих воздействий нужно затратить электроэнергию равную 14230 Вт·ч. Энергетическая эффективность применения адаптивного управления равна 36,17%.

Список литературы:

1. Патент РФ № 2005107630/11, 21.03.2005.
2. Патент РФ № 2002115841/03, 13.06.2002.
3. Патент РФ № 4939409/11, 27.05.1991.
4. Патент РФ № 2003106327/03, 07.03.2003.
5. Патент РФ № 2001130735/28, 15.11.2001.
6. Патент РФ № 2001105996/11, 05.03.2001.
7. Патент РФ № 2004114769/20, 19.05.2004.
8. А.С. СССР № 443145/34, 15.09.1974.
9. Лапочкин М.С. Исследование процесса микроволнового нагрева различных фаз воды в виде трехслойных структур: теория и эксперимент / М.С. Лапочкин, О.Г. Морозов // Вестник МарГТУ. Серия радиотехнические и инфокоммуникационные системы. – 2011. – Т.12 – №2. – С.24–29.
10. Лапочкин М.С. Повышение энергоэффективности процесса микроволнового нагрева снежно-ледяной массы посредством применения водоотвода / М.С. Лапочкин, О.Г. Морозов, Г.А. Морозов // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2012. – Т.15 – №1. – С.84–88.
11. Лапочкин М.С. Повышение эффективности процесса таяния снежно-ледяной массы при комбинированном энергетическом воздействии микроволнового и ультразвукового полей / М.С. Лапочкин, О.Г. Морозов // Известия Самарского Научного Центра РАН. – 2012. – Т.14 – №1(3). – С.894–899.
12. Пат. 111148 Российская Федерация МПК E01H 5/10. Снеготаялка / Морозов О.Г., Морозов Г.А., Берко А.Б., Лапочкин М.С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО КГТУ им. А.Н. Туполева – КАИ. №2011128051/13; заявл. 07.07.2011; опубл. 10.12.2011, Бюл. №34.
13. Пат. 2470109 Российская Федерация МПК E01H 5/10. Снеготаялка / Морозов О.Г., Морозов Г.А., Берко А.Б., Лапочкин М.С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО КГТУ им. А.Н. Туполева – КАИ. №2011128174/13; заявл. 07.07.2011; опубл. 20.12.2012, Бюл. №35.
14. Анфиногентов В.И. Математическое моделирование СВЧ нагрева диэлектриков. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2006. – 140 с.
15. Низкоинтенсивные СВЧ-технологии (проблемы и реализации). / Под ред. Г.А.Морозова и Ю.Е.Седельникова. М.: «Радиотехника», 2003. – 112 с.
16. Морозов Г.А. Резонансные методы мониторинга технологических процессов отверждения полимеров в функционально адаптивных СВЧ-реакторах / Г.А. Морозов, О.Г. Морозов, А.Р. Насыбуллин, Р.Р. Самигуллин, А.С. Шакиров // Известия Самарского Научного Центра РАН. – 2012. – Т.14 – №1(2). – С. 568–572.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ШЕРОХОВАТОСТИ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОНТРТЕЛА

Н.Ф.Стручков, к.т.н.

*Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,
677980, г.Якутск, ул. Октябрьская, 1, Тел.(4112)-390-597*

E-mail: struchkov_n@rambler.ru

Введение. Газотермическое напыление порошковых материалов с различными модифицирующими добавками является одним из перспективных методов нанесения износостойких покрытий на детали машин и механизмов. К данной технологии относятся плазменное и газопламенное напыление, газодинамическое напыление, электродуговая металлизация и их различные усовершенствованные и модернизированные виды. Технология электродуговой металлизации является высокоэффективной по технико-экономическим показателям как способ восстановления изношенных деталей техники в промышленном масштабе.

Большинство изнашиваемых деталей в процессе эксплуатации работают в трибосистеме «металл-металл». Как правило, восстанавливается одна из сторон данной системы, и дальнейшая эксплуатация восстановленных деталей производится в системе «восстановленная деталь – металл». Исследование процесса изнашивания восстановленной детали при дальнейшей эксплуатации является актуальной задачей для обеспечения высокой долговечности трущихся поверхностей.

Методы и методика исследований. В данной работе был исследован процесс изнашивания покрытия из порошковой проволоки с тугоплавкими добавками Al_2O_3 разработки Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (ИФТПС, г. Якутск) [1, 2] и металлических контртел. Покрытия были нанесены на боковую поверхность дисков для испытаний на износ (диаметр 50 мм, высота 10 мм) с помощью промышленной установки электродуговой металлизации ЭДУ-500С при следующих технологических режимах: ток $I=280$ А, напряжение $U=38$ В, дистанция напыления $L=130-150$ мм.

Испытания на износ были проведены на машине трения СМЦ-2 в условиях сухого трения по схеме «диск-колодка» при следующих режимах: нагрузка 2МПа, частота вращения вала 5 об/сек, контртело - колодки из стали 12ХНЗА. Данная сталь применяется для изготовления различных шестерней коробок скоростей, редукторов станков, автомобилей, тракторов и механизмов, шаровые пальцы и т.д., к которым предъявляются требования высокой прочности, пластичности и вязкости сердцевины и высокой поверхностной твердости, работающие под действием ударных нагрузок и при отрицательных температурах [3].

Поверхность трения исследовалась с помощью профилометра SurfTest SJ-201Р фирмы «Mitutoyo». Все измерения проводились через каждые 4500 циклов трения.

Результаты исследования. На рисунке 1 показаны кривые массового износа покрытия и металлического контртела. Как видно из рисунка, наблюдаются характерные участки приработки и установившегося износа. Наибольшее изнашивание покрытия происходит в начале трения (до 4500 циклов), а у контртела износ на стадии приработки имеет нарастающий характер. В режиме установившегося износа изнашивание покрытия и контртела происходит

равномерно. Интенсивность изнашивания контртела на участке установившегося износа (с 15000 циклов) почти в 2 раза выше, чем интенсивность изнашивания покрытия.

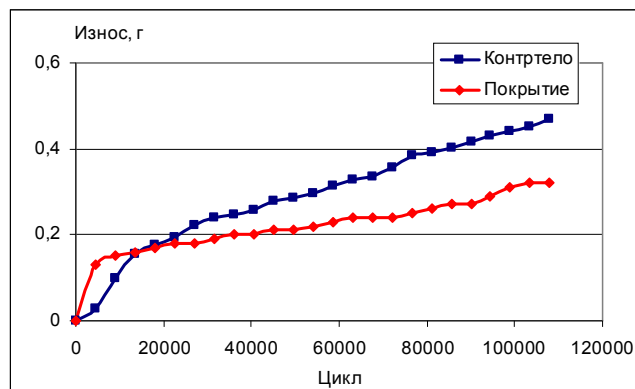


Рис. 1. Массовый износ покрытия и контртела.

На рис.2 показаны зависимости среднеарифметического отклонения (Ra) и высота неровностей профиля (Rz) от количества циклов трения. Как видно обе характеристики шероховатости покрытия и стального контртела имеют сглаживающийся характер и периодически взаимно пересекаются. Среднеарифметическое отклонение Ra покрытия и контртела в режиме приработки снижаются с 4 мкм до 3 мкм, а на участке установившегося износа колеблются в пределах от 1,8 мкм до 3 мкм. Высота неровностей профиля Rz также имеет сглаживающийся характер и на участке установившегося износа лежит в интервале от 10 мкм до 15 мкм.

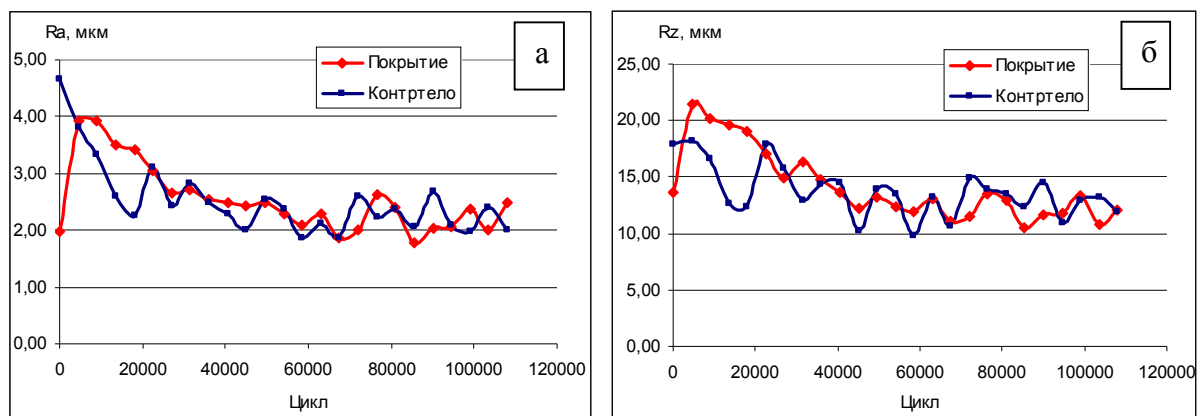


Рис.2. Зависимость характеристик шероховатости от количества циклов трения: а) среднеарифметическое отклонение Ra ; б) высота неровностей профиля Rz .

Далее были рассчитаны радиусы корреляции профилей покрытия и контртела. Данный параметр оценивает среднюю полуширину борозд поверхности трения. На рис.3 показана зависимость радиуса корреляции от количества циклов трения.

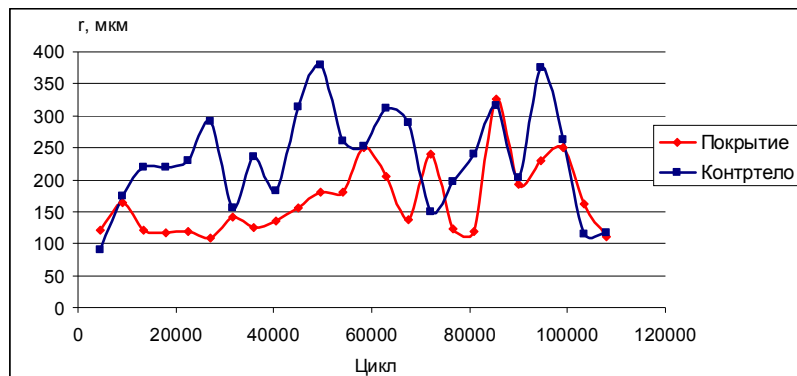


Рис.3. Зависимость радиуса корреляции от количества циклов трения.

Как видно, радиус корреляции покрытия лежит в интервале от 100 мкм до 330 мкм, а у контртела от 100 мкм до 380 мкм. Следует заметить, что график радиуса корреляции контртела лежит выше, т.е. у контртела борозды поверхности трения шире, чем у покрытия. В нескольких точках значения практически совпадают.

Заключение. Таким образом, по мере увеличения пути трения среднеарифметическое отклонение Ra и высота неровностей профиля Rz покрытия и контртела снижаются и сглаживаются. Средняя ширина борозд обеих поверхностей трения имеет колеблющийся характер по всему пути трения и не коррелирует с вертикальными характеристиками шероховатости (Ra , Rz).

Список литературы:

1. Винокуров Г.Г., Стручков Н.Ф., Федоров М.В., Яковлева С.П. Состав, структура и свойства газотермических покрытий из порошковых проволок и их влияние на процессы изнашивания при трении скольжения // Физическая мезомеханика. 2007. №4. С. 97-105.
2. Винокуров Г.Г., Стручков Н.Ф. Влияния термообработки на износостойкость напыленных покрытий из порошковых проволок с тугоплавкими добавками // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. №11. С. 21-24.
3. ГОСТ 4543-71 Прокат из легированной конструкционной стали. Технические условия. – Введ. 1973.01.01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 39 с.

СИСТЕМА МОБИЛЬНОГО МОНИТОРИНГА ДЛЯ ОЦЕНКИ РАДИАЦИОННОЙ ОБСТАНОВКИ

Д.А. Татарников, аспирант гр. А3-39

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

тел.(3822)-444-555

E-mail: den2276@tpu.ru

В настоящее время вопросам радиационного мониторинга окружающей среды уделяется повышенное внимание. Это стало возможным благодаря бурному

развитию вычислительной техники, появление портативных компьютеров, а также современного навигационного оборудования.

Развитие и совершенствование автоматических систем контроля радиационной обстановки непосредственно связано с решением практических задач в области учета и контроля ядерных материалов, а также обнаружения и предотвращения их незаконного оборота [1].

Среди большого числа автоматических систем контроля радиационной обстановки мобильные средства радиационной разведки является одним из основных методов мониторинга радиационной обстановки. Такие системы могут обеспечить надежную безопасность для страны или отдельных контролируемых территорий. Они используются для различных целей:

- Экологические: для поиска потерянных источников или загрязнения
- Географические: разведка урана, нефти или газа
- Чрезвычайные: для мониторинга ядерных происшествий или террористических угроз
- В целях обеспечения безопасности: на таможне или армии

Главная идея таких систем, это оборудование транспортного средства (машины, вертолета и т.д.) всеми необходимыми компонентами для конкретной системы и проведение постоянного или периодического мониторинга контролируемой территории.

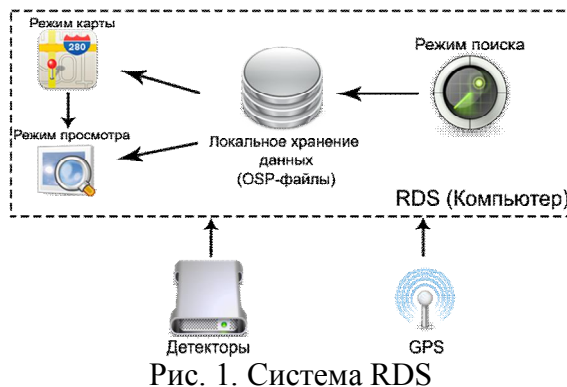
Цель данной работы была сделать свою систему для радиационного мониторинга с некоторыми уникальными характеристиками, и сделать систему более независимой к ее компонентам, высоко-масштабируемой и гибкой. Разработанная система получила названия RDS (Radiation Detection System).

Главные отличия между данной системой и другими платформами следующие:

- Неограниченное количество контролируемых детекторов. Можно добавлять любое количество детекторов, ограничивается лишь количеством слотов на маршрутизаторе.
- Независимость платформы от типа детектора (Osprey, digibase-E или другие). На сегодняшний момент реализована поддержка только детекторов Osprey [2], но благодаря высокой гибкости системы, можно добавить поддержку любых детекторов в короткий срок.
- Независимость платформы от GPS-устройства. Можно использовать любое gps-устройство, главное условие, чтобы устройство поддерживало com-интерфейс и протокол NMEA-0183.

Основной компонент каждой такой системы – это программное обеспечение, по средствам которого происходит связь компонентов между собой и обеспечивается работоспособность системы. За счет ПО может быть расширена функциональность системы и ее характеристики.

Схема устройства системы RDS представлена на рисунке 1.



Система включает три основных компонента:

- Гамма-детекторы. Система тестировалась с детекторами NaI размера 2''x4''x16''с трубкой Osprey, но вы можете использовать любые сцинтилляционные детекторы.
- GPS-устройство. RDS использует DeLorme Earthmate GPS LT-40, но вы можете использовать любое gps-устройство, которое поддерживает com-интерфейс и протокол NMEA-0183.
- Компьютер – с установленным ПО RDS, и всеми необходимыми драйверами и утилитами.

Само ПО RDS включает три основных приложения (или режима):

- Режим поиска, для сбора, отображения и записи данных
 - Режим карты, для отображения данных на карте в виде «хлебных крошек»
 - Режим просмотра, для считывания и отображения спектра от всех детекторов
- Более подробно об интерфейсе разработанного ПО RDS.

1. Режим поиска

Приложение Search (рис. 2) – одно из главных приложений ПО RDS. В режиме поиска, система собирает и отображает данные спектра на графике от всех подсоединенных детекторов к системе и записывает эти данные в файл формата OSP каждую секунду для дальнейшего анализа.

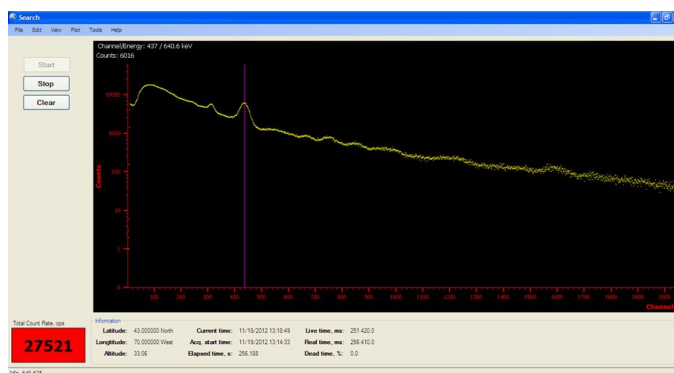


Рис. 2. Режим поиска.

Уникальные характеристики приложения:

- Неограниченное количество подсоединяемых детекторов
- Отображение спектра в режиме реального времени ото всех детекторов

- Цифровое и графическое отображение полного количества импульсов
- Локализация данных с привязкой к gps-координатам
- Экспорт данных в формат N42
- Сохранение спектра каждую секунду времени
- Установка тревожных областей
- Представление количества импульсов с цветовым обозначением согласно выбранным тревожным областям
- Поддержка двух режимов работы детекторов: анализ амплитуды, списка с привязкой по времени

2. Режим просмотра

Приложение Viewer (рис. 3) является также одним из основных приложений, используемых для пост-анализа. В режиме просмотра, система загружает ранее полученные данные от приложения Search и отображает спектр для всех детекторов отдельно или суммарно.

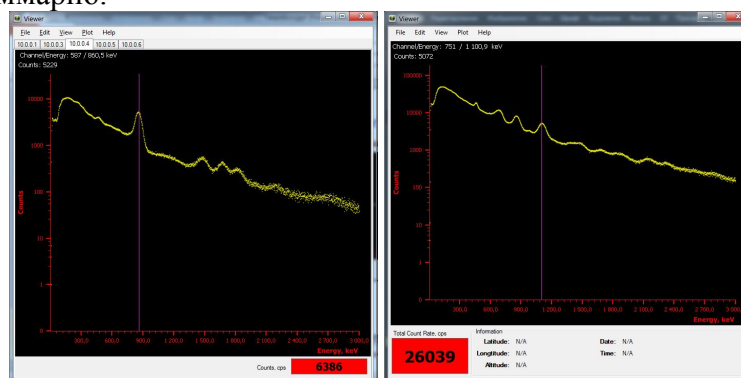


Рис. 3. Режим просмотра.

Уникальные характеристики приложения:

- Отображение спектра ото всех детекторов отдельно или
- Поддержка фильтра количества импульсов от времени с возможностью задания интервала времени отображения спектра
- Экспортирование данных в формат N42

3. Режим карты

Приложение Map (рис. 4) – это другое приложение ПО RDS. В режиме карты, система загружает ранее полученные данные от приложения Search и отображает их пользователю в виде “хлебных крошек” на карте.

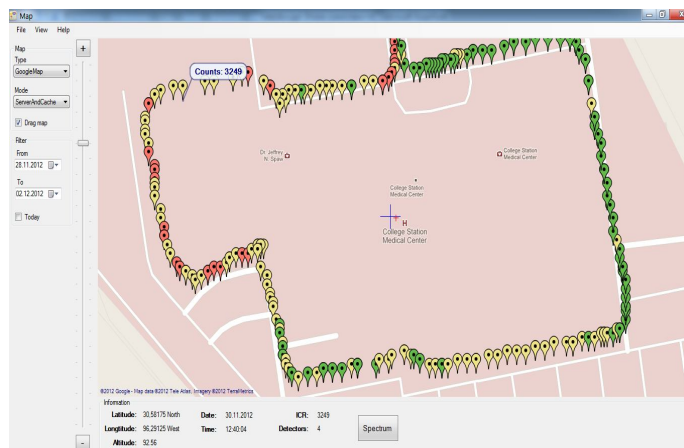


Рис. 4. Режим карты.

Уникальные характеристики приложения:

- Поддержка различных типов карт (OpenStreet, Bing, Yahoo, Google, Yandex), включая вид со спутника и гибридный вид
- Поддержка локального кэширования
- Возможность выбора одной или нескольких точек на карте с последующим отображением информации только для этих точек
- Отображение всей текущей информации о положении, числа импульсов и спектре

В качестве продолжения работы по этой теме был разработан ряд предложений для улучшения системы и расширение ее функциональности:

- провести больше лабораторных и полевых тестов;
- улучшить программный интерфейс и оптимизировать ряд алгоритмов;
- добавить отслеживание по карте радиационной обстановки в режиме реального времени;
- добавить поддержку не только детекторов типа Osprey, но и других типов, например, digibase-E;
- добавить поддержку для обнаружения нейтронного излучения, т.е. для детекторов нейтронов.

Список литературы:

1. Кондаков В.В., Компьютеризированные системы учета и контроля ядерных материалов: Учебное пособие, М.: МИФИ, 2001, 272с;
2. Osprey™ Universal Digital MCA Tube Base. User's Manual. – 2011

ИННОВАЦИОННАЯ ПРОДУКЦИЯ И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОПОЛНЕНИЯ МЕСТНЫХ БЮДЖЕТОВ

*В.А. Трифонов, И.С. Соловенко
кв.69, д. 10, пр. Победы, Юрга, Кемеровская область, Россия
кв. 6, д. 25, ул. Ленинградская, Юрга, Кемеровская область, Россия*

В данной статье рассматривается возможность пополнения местного бюджета, благодаря использованию инновационной продукции на одном из градообразующих предприятий. Показаны преимущества производства инновационной продукции как для завода, так и города.

В мировой практике используются три основные модели реализации налоговых полномочий между бюджетами различных уровней. Все они находят отражение в российской бюджетно-налоговой системе. Особенность российского механизма распределения налоговых доходов заключается в том, что во-первых, применяются одновременно все модели распределения налоговых полномочий, во-вторых, в рамках бюджетного процесса не существует единого подхода к распределению налоговых доходов [1, с. 112].

Одним из средств повышения эффективности бюджетного процесса является использование новых методов его регулирования. Подобные методы, направленные на совершенствование механизма бюджетного регулирования в Российской Федерации, были предложены Ю.Г. Швецовым и О.В. Бутаковой и доработанны применительно к муниципальным образованиям В.А. Шабашевым. Между тем они имеют общий характер и недостаточно ориентированы на реализацию инновационных возможностей в деятельности предприятий. Одним из способов решения этой проблемы мог быть закон об увеличении величины местного налога с промышленных предприятий города, который ориентирован на выпуск инновационной продукции.

При определении рационального роста объема отгружаемой продукции за счет инновационной деятельности, возникает проблема оценки соотношения традиционной и инновационной продукции в номенклатуре изделий промышленных предприятий. Для выбора необходимого соотношения традиционной и инновационной продукции воспользуемся операционным рычагом (ОР) – методом анализа безубыточности, который уже получил отражение в литературе [2, 3, 4].

С учетом того, что мы имеем дело с конкурентным рынком и оба вида из номенклатуры изделий предприятия имеют различную эластичность спроса и неодинаково привлекательны для потребителей, авторы сознательно формулируют такие условия, когда от правильного принятия решения о соотношении объемов их производства зависит снижение рисков коммерциализации инновационной продукции и повышение качества жизни населения в Российской Федерации [5].

Авторы предлагают методику прогнозирования роста прибыли от увеличения доли инновационной продукции машиностроительного предприятия, благодаря увеличению доли объема отгружаемой инновационной продукции на примере номенклатуры изделий крупного машиностроительного предприятия города Юрги Кемеровской области – ООО «Юргинский машиностроительный завод».

Основные риски коммерциализации инновационной продукции данного завода – несоответствие требованиям потребителя, более низкие объемы сбыта по

сравнению с традиционной продукцией. Несоответствие требованиям потребителя – существенный фактор, который в дальнейшем может ухудшить финансовое состояние предприятия. В целях соответствия требованиям рынка, продукция должна постоянно совершенствоваться, что предполагает создание модернизированной или инновационной продукции.

Более низкие объемы сбыта по сравнению с традиционной продукцией могут быть по причинам неправильного определения цены и объемов продаж. Неправильное определение цены и объемов продаж – это типичные ошибки отечественных производителей. Руководствуясь затратными методами ценообразования, они практически не учитывают конкурентоспособность продукции.

На основании бухгалтерской отчетности и внешней информации авторы посчитали затраты, связанные с производством и реализацией продукции. Это позволит выяснить нижний порог цены продукции, то есть её себестоимость. Ориентирование верхней планки цены продукции на уровне цен конкурентов позволит произвести приближенные к реальности расчеты и установить окончательный размер цен, который реализуется в ходе конкретных переговоров с покупателями.

Для этого воспользуемся методом анализа безубыточности для определения границ зон рисков, связанных с планированием объемов продаж и цены. В современной системе финансового контроля, учета издержек и формирования прибыли достаточно продуктивный характер имеет метод анализа безубыточности, чьей методической базой является деление производственных и коммерческих затрат на переменные и условно-постоянные, а также использование категории маржинального дохода.

В связи с этим предлагается методика прогнозирования роста прибыли промышленных предприятий в результате увеличения доли инновационной продукции в номенклатуре изделий предприятий. Ниже рассматривается алгоритм прогнозирования. Для выполнения прогнозных расчетов необходимо: 1) представить, что каждому виду традиционной продукции есть соответствие в виде инновационной (модернизированной) продукции; 2) выбрать по одному типовому изделию из номенклатуры традиционной и инновационной продукции, которые были бы схожи техническими характеристиками.

Представителем вида традиционной продукции на анализируемом предприятии является серийно выпускаемый шахтный очистной комбайн (ШОК) типа К-500Ю, а представителем вида инновационной продукции – модернизированный ШОК К-500М, отличающийся инновацией, – применен электромехотронный привод, скомпонованный непосредственно в шнеке и имеющий рабочее напряжение 3,3 кВ.

Определим прогнозные величины постоянных и переменных затрат на традиционную (ШОК типа К500Ю) и инновационную (ШОК типа К-500М) продукцию по основным статьям затрат производственной деятельности (таблице 1 и 2). ШОК типа К500Ю является серийным: на его изготовление требуется по нормам 3 месяца. Хотя ШОК типа К500М является инновационной продукцией, на его изготовление требуется меньше времени – до 2,7 месяцев (в результате исключения работ по редукторам привода, требующих больших временных и трудовых затрат).

Таблица 1. Расчет постоянных затрат (FC) в год на производство ШОК.

Статьи затрат	Величина затрат, тыс. руб.	
	ШОК типа К500Ю	ШОК типа 500М
1. Зарплата администрации предприятия, руководства и команды проектов с отчислениями во внебюджетные фонды	20916	23940
2. Амортизация оборудования, коммунальные платежи, реклама и т.д. (внутренние постоянные расходы предприятия)	14640	14640
3. Земельный налог, плата за аренду земли и за негативное воздействие на окружающую среду (внешние постоянные расходы предприятия)	5560,5	5560,5
Итого	41116,5	44140,5

Таблица 2. Расчет переменных затрат (VC) в год на производство ШОК.

Статьи затрат	Величина затрат, тыс. руб.	
	ШОК типа К500Ю	ШОК типа К500М
Зарплата высококвалифицированных рабочих с отчислениями во внебюджетные фонды	16380	17640
Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы	–	1000
Материалы и комплектующие	1000	800
Итого	17380	19440

Величины постоянных затрат (FC) на производство ШОК обоих типов, приведенные к единому времени (месяцу работ), будут примерно одинаковы, так как инфраструктура предприятия, зарплата руководителей проектов и т.п. от типа проекта практически не отличаются. А вот переменные затраты (VC) отличаются статьями расходов на НИОКР, материалы и комплектующие, зарплату высококвалифицированных инженеров и рабочих.

Производство ШОК типа К500Ю более материалоемко и затратно: 1) из-за редукторов с большим количеством большеобъемных и точных деталей требуются дополнительные высококвалифицированные сборщики; 2) из-за применяемого напряжения питания порядка 1000 В комплектующие имеют большие массогабаритные характеристики и количества по номенклатуре.

Сведем показатели анализа по производству двух типов ШОК в таблице 3.

Таблица 3. Показатели анализа производства 4-х ШОК каждого типа.

Показатели расходов и доходов	Инновационный проект, тыс. руб.	Традиционный проект, тыс. руб.	Превышение всего, тыс. руб.
1. Выручка от реализации	140000	124000	16000
2. Постоянные затраты FC	44140,5	41116,5	3024
3. Переменные затраты VC	19440	17380	2060
4. Прибыль	76419,5	65503,5	10916

Таким образом, реализовывать первый проект более выгодно для ООО «Юргинский машиностроительный завод». Данный проект дает прирост прибыли на 10916 тыс. руб. больше, чем второй вариант. Это в свою очередь способствует дополнительному поступлению в местный бюджет только от одного вида инновационной продукции ШОК К500М порядка двух миллионов рублей.

В результате предложенной методики формирования местных бюджетов муниципальных образований в Российской Федерации (на примере ООО «Юргинский машиностроительный завод») заложен огромный потенциал для максимизации и динамизации налоговых поступлений, зачисленных в бюджет. В целом методика позволит улучшить качество жизни населения муниципальных образований, улучшить предпринимательскую инфраструктуру и, соответственно, улучшить работу и применение формальных правил.

Список литературы:

1. Социально-экономические преобразования в России: сборник научных трудов. Выпуск 6 / отв. редактор проф. В.А. Шабашев. – Кемерово, 2012. – 226 с.
2. Трифонов В.А. Критерии отбора инновационных проектов градообразующих предприятий. [Текст] // Развитие инновационного потенциала отечественных предприятий и формирование направлений его стратегического развития: Сб. матер. III Всеросс. науч.-практ. конф. – Пенза: Изд-во РИО ПГСХА. – 2005. – С.191–193.
3. Семиглазов А.М., Семиглазов В.А., Морозов Р.В. Учебное пособие. В 2-х частях. – Томск: Томский межвузовский центр дистанционного образования, 2003. – Ч.2: Практика антикризисного управления предприятием. – 104 с.
4. Трифонов В.А. Прогнозирование роста прибыли предприятия за счет увеличения доли инновационной продукции. [Текст] // Инновационные технологии управления. Электромехатроника. Сб. трудов: науч. издание, вып. 2 / Под ред. проф. Ю.М. Осипова. – Томск: Изд-во ТУСУР, 2010. – С. 50–57.
5. M. Ravallion, M. Huppi. Measuring Changes in Poverty: A Methodological Case Study of Indonesia during an Adjustment Period. Режим доступа: <http://www.worldbank.org/poverty/pdf> (дата обращения: 17.11.2010).

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ РЕЖИМА ДВИЖЕНИЯ ПОДВИЖНОГО СОСТАВА МЕТРОПОЛИТЕНА.

*М.В. Калугин, к.т.н., доц., К.Е. Яковлева, студент гр. ЭММ-93, Э.Г. Лангеман,
студент гр.ЭММ-82, В.С. Карачев, студент гр.ЭММ-92
Новосибирский государственный технический университет,
630073, г.Новосибирск, пр.Карла Маркса,20, тел.8-952-927-05-36
E-mail: yacovleva91@mail.ru*

В современных условиях мегаполиса метрополитен является важным видом общественного транспорта, экономичное и надежное функционирование которого во многом зависят от устойчивой работы всех элементов системы. Одной из проблем эксплуатации метрополитена на сегодняшний день является высокое потребление электроэнергии на тягу, доля расхода которой составляет 51% от всей потребляемой электроэнергии.

В настоящее время в Новосибирском метрополитене используются вагоны серии 81-717.5М, 714.5М, находящиеся в эксплуатации с 1986 года. Не смотря на проводимый технический ремонт и частичное обновление вагонов, показатели удельного расхода электроэнергии из года в год продолжают увеличиваться [1].

Вследствие выше изложенного, экономия электроэнергии на тяговые нужды подвижного состава и повышение энергоэффективности в целом является важной задачей на метрополитене.

По мнению авторов одной из основных причин повышенного расхода электроэнергии на метрополитене является нарушение оптимального режима ведения поезда по перегону. С целью проверки реального режима движения подвижного состава был проведен ряд экспериментов.

Местом проведения экспериментов был выбран перегон метрополитена от станции Студенческая до станции Площадь Маркса, протяженностью 1,27 км. В ходе первого эксперимента выполнялось измерение времени движения поезда по перегону. Для фиксации времени использовался электронный секундомер, запуск которого осуществлялся в момент начала движения, а остановка в момент прибытия подвижного состава на станцию.

Было произведено более 100 измерений времени хода в прямом и обратном направлении. Для чистоты эксперимента испытания проводились в строго определенное время суток. Значения времени хода (T_x), полученные путем многократного измерения на опытном перегоне, были сгруппированы в упорядоченный статистический ряд с числом разрядов равным $R=20$. На рисунке 1 представлена гистограмма числа попадания случайной величины в i -й разряд. Из полученных данных видно, что существует значительный разброс времени хода по перегону.

Для наиболее полного анализа причин разброса значений времени хода по перегону была проведена полная статистическая обработка экспериментальных данных. Произведен подбор выравнивающей функции, сходимость которой оценивалась по критерию Пирсона (χ^2). В итоге было выявлено, что распределение времени хода наиболее полно описывается гамма функцией.

Выражения плотности вероятностей и функция гамма распределения для системы относительных единиц записывается формулами [2]:

$$P_i = \frac{r^2}{\Gamma(r)} \cdot e^{-(r \cdot t)} \cdot t^{(r-1)}, \quad (1)$$

$$F_i = \frac{r^2}{\Gamma(r)} \cdot \int_0^t t^{(r-1)} \cdot e^{-r \cdot t} \cdot dt. \quad (2)$$

где $\Gamma(r)$ – гамма функция по параметру r ;
 r – параметр распределения.

Оценка соответствия статистических данных выравнивающей функции выполнена по критерию Пирсона:

$$\chi^2 = m \cdot \sum_{i=2}^k \frac{(P_{*i} - P_i)^2}{P_i} \quad (3)$$

где m – число опытов;

P_{*i} – экспериментальное значение вероятностей;

P_i – теоретическое значение вероятностей.

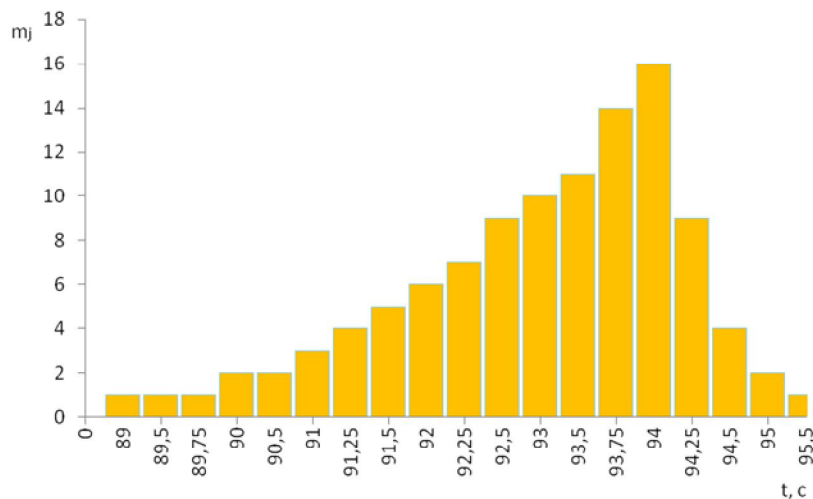


Рис. 1. Число попадания случайной величины в i -й разряд.

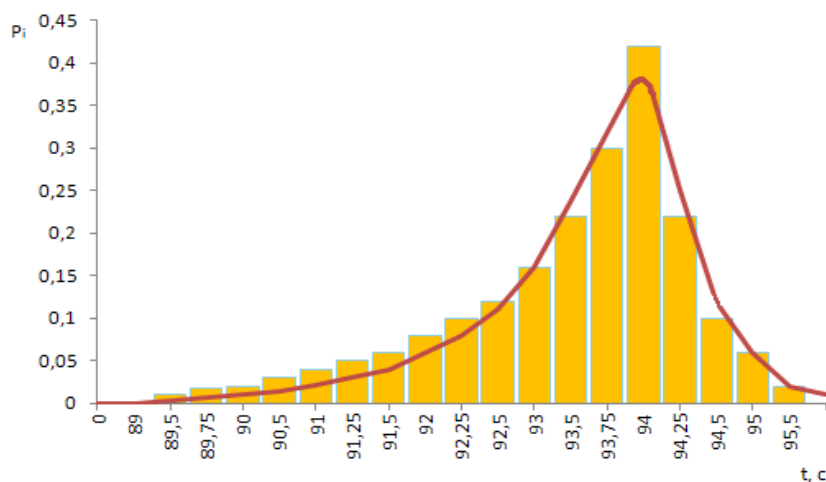


Рис. 2. Гистограмма и выравнивающая функция плотности распределения времени хода.

Вид гистограммы и выравнивающая функция плотности распределения времени хода представлены на рисунке 2.

Как известно, реальное время хода в свою очередь определяется величиной пускового ускорения и временем движения подвижного состава в режиме тяги[3]. На следующем этапе работы было выполнено измерение реального пускового ускорения подвижного состава. Данные о величине ускорения были получены с помощью акселерометра, который был зафиксирован на специальной металлической платформе. Платформа с датчиком располагалась на полу подвижного состава, так чтобы горизонтальная ось акселерометра X совпадала с осью вагона. Анализ и статистическая обработка данных осуществлялась аналогично. Гистограмма и плотность распределения среднего значения пускового ускорения представлено на рисунке 3.

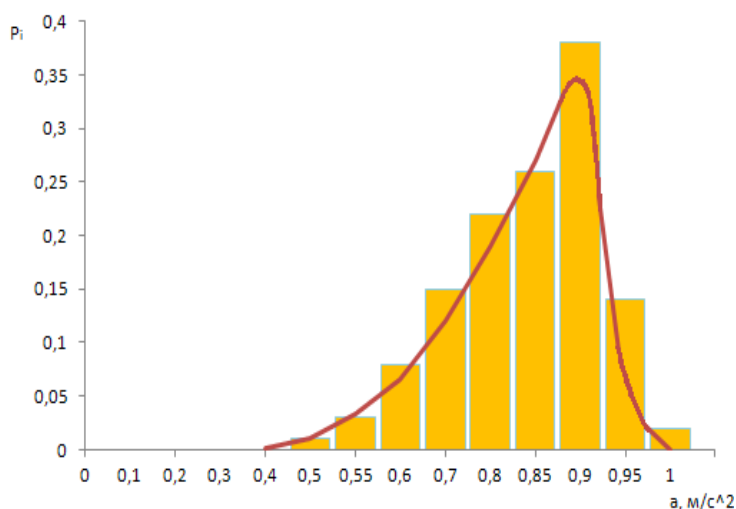


Рис. 3. Гистограмма и выравнивающая функция плотности вероятности среднего значения пускового ускорения.

В результате подбора выравнивающей функции было установлено, что распределение времени хода и ускорения наиболее полно описывается гамма-функцией. Данное распределение соответствует модели накапливающихся повреждений.

На основании проведенных экспериментов можно сделать заключение, что низкая энергоэффективность перевозочного процесса связан с рядом технических причин. Эксплуатация устаревшего подвижного состава обуславливает низкую надёжность и влечёт за собой разрегулирование тягового оборудования, что приводит к значительному разбросу значений пускового ускорения. Поэтому, с целью исключения опоздания и сохранения графика движения машинисты в свою очередь увеличивают время движения поезда в режиме тяги. Кроме того, влияние внешних факторов вносит свой значительный вклад в нарушение расчётных режимов движения.[4]

Исследования позволили выбрать дальнейшее направление по повышению энергоэффективности метрополитена, в первую очередь связанные с контролем

состояния элементов и технологических узлов подвижного состава, определяющих пусковое ускорение поезда.

Список литературы:

1. Наш транспорт: интернет-проект о трансп. в России и мире [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://wiki.nashtransport.ru>
2. Сопов В.И. Электроснабжение электрического транспорта: учеб. пособие / В.И. Сопов, Ю.А. Прокушев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. –131 с.
3. Байрыева Л.С. Электрическая тяга: Учебник для техникумов.– М.: Транспорт,1986. – 206 с.(43)
4. Баранов Л.А. Оптимальное управление поездом метрополитена по критерию минимума энергозатрат/ Мелёшин И.С., Чинь. Л.М. / Электротехника, 2011.-с. 9-14.

АНАЛИЗ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ ШЕСТЕРЕНЧАТЫХ НАСОСОВ НА ПРИМЕРЕ НШН-600

И.А. Массон, студент группы 2Е01

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: epashkov@tpu.ru

При выборе насосного оборудования необходимо принять во внимание целый ряд факторов, в число которых входят цель использования насоса, объем перекачиваемой жидкости, физические и химические свойства перекачиваемой жидкости и условия эксплуатации насоса. Для решения этих задач существует множество разновидностей насосов с различными техническими характеристиками. Самое главное — правильно подобрать насос для своих целей. В рамках данной работы был рассмотрен шестеренчатый насос с внутренним зацеплением зубьев.

Свое название шестеренчатые насосы получили по той причине, что его неотъемлемыми органами являются шестерни, в основном эвольвентного зацепления с косыми, прямыми и шевронными зубьями. Шестерни установлены на ведущем и ведомом валах, соединенных муфтой с электродвигателем. Шестеренные насосы НШН и насосы НМШ бывают с внутренним или внешним зацеплением шестерен.

Принцип действия шестеренного насоса с внешним зацеплением состоит в следующем. Ведущая шестерня находится в постоянном зацеплении с ведомой и приводит её во вращательное движение. При вращении шестерён насоса в противоположные стороны в полости всасывания зубья, выходя из зацепления, образуют разрежение (вакуум). За счёт этого из гидробака в полость всасывания поступает рабочая жидкость, которая, заполняя впадины между зубьями обеих шестерён, перемещается зубьями вдоль цилиндрических стенок колодцев в корпусе и переносится из полости всасывания в полость нагнетания, где зубья шестерён, входя в зацепление, выталкивают жидкость из впадин в нагнетательный

трубопровод. При этом между зубьями образуется плотный контакт, вследствие чего обратный перенос жидкости из полости нагнетания в полость всасывания ничтожен. Смазка движущихся элементов насоса производится перекачиваемой жидкостью (масло, расплав полимера и др.), для поступления смазывающей жидкости к зонам трения конструкцией насоса предусматриваются специальные каналы в корпусных деталях насоса.

Область применения шестеренчатых насосов необычайно широка. Они отлично зарекомендовали себя как для перекачки низковязких жидкостей, так и высоковязких, от шоколада до топлива и масла. Шестеренчатые насосы имеют прочную конструкцию для обеспечения долгого срока эксплуатации. В рамках нефтехимической отрасли шестеренчатые насосы имеют весьма широкое применение в областях, связанных с продуктами нефтехимической промышленности. Высокопроизводительные насосы можно использовать для загрузки и разгрузки цистерн, для транспортировки минерального масла, асфальта, асфальтовой эмульсии. Насосы с меньшей производительностью могут работать при перекачке этих жидкостей между емкостями.

Основные преимущества шестеренчатых насосов заключаются в простоте их конструкции, в их способности работать при высокой частоте вращения, в их высокой надежности при работе. Также они обеспечивают равномерную подачу жидкости. Основные недостатки шестеренчатых насосов заключаются в нерегулируемости рабочего объема, в высоких требованиях к качеству изготовления шестерен и пластин, образующих корпус. Также, стоит принять во внимание тот факт, что стоимость насоса резко повышается, если необходимо обеспечить надежность работы насоса при давлениях свыше 30 МПа. Для обеспечения работы при высоких давлениях необходимо использовать дорогостоящие материалы для изготовления шестерен и валов.

Анализ надежности работы шестеренчатых насосов был проведен на примере насоса НШН-600, хорошо зарекомендовавшего себя при тушении пожаров. НШН-600 предназначен для подачи пресной воды с содержанием твердых включений не более 0,5% по массе при тушении пожаров и для иных хозяйственных нужд. НШН-600 способен обеспечивать не только подачу пресной воды, но и различных водных растворов на основе реагентов или полимеров, смягчающих воду и образующих пену. Это позволяет не только потушить пожар, но и защитить от открытого пламени близлежащие объекты. Шестеренный навесной насос НШН-600 предназначен для установки на бампер автомобиля или трактора и в основном крепится к пожарной технике. Насос НШН может быть установлен на бамперах шасси таких автомобилей, как ГАЗ-51, ЗИЛ-130, ГАЗ-53, а также трактора Т-40. В действие оборудование приводит храповик коленчатого вала двигателя транспортного средства.

Основные технические характеристики насоса, размеры его элементов и масса представлены в табл.

Таблица 1.

Наименование	НШН-600
Производительность, об/мин, не менее	600
Наибольшая геометрическая высота всасывания, м	6,5
Внутренний диаметр всасывающего патрубка,	74

мм	
Внутренний диаметр напорного патрубка, мм	62
Рабочее давление, МПа	0,45
Масса, кг	30
Габаритные размеры, мм	350x310x240

Насос состоит из следующих составных элементов (Рис.1): 1 - Напорный патрубок; 2- Корпус насоса; 3- Соединительный канал; 4 – Заглушка; 5 - Предохранительный клапан; 6 – Шестерня; 7 - Всасывающий патрубок; 8 – Основание; 9 – Крышка; 10 - Ведомый вал.

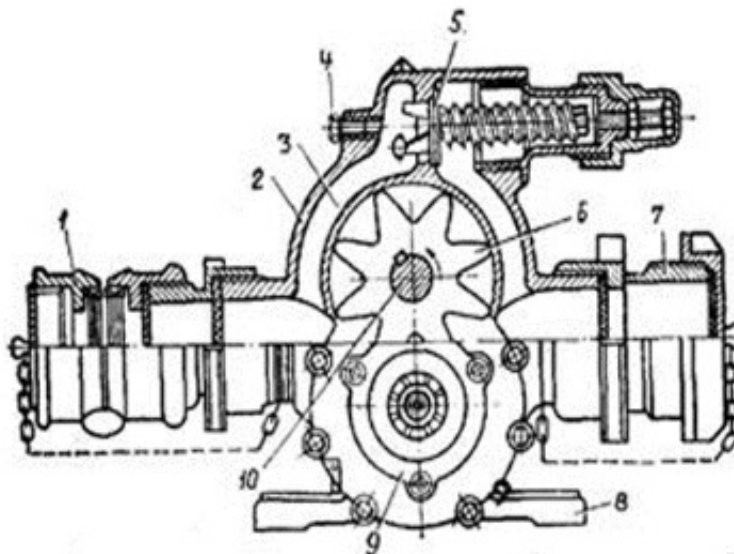


Рис.1. Схема насоса НШН-600.

Корпус насоса НШН-600 отлит из чугуна, имеет две внутренние цилиндрические расточки, всасывающий и напорный патрубки с соединительным каналом, основа с лапами отверстиями. В цилиндрических расточках размещаются две стальные шестерни с одинаковым числом зубьев эвольвентного профиля. Шестерни крепятся на ведущем и ведомом валах, опорами которых есть шарикоподшипники. Соединительный канал всасывающего и напорного патрубков запирается предохранительным клапаном, при повышении напора (в случае залома рукавной линии или перекрытия крана в стволе) открывается и обеспечивает переток воды из напорной полости насоса во всасывающую. В верхней части корпуса насоса НШН-600 имеются два резьбовых отверстия, одно из которых сообщается с напорной полостью насоса и в него может быть ввернут манометр, другое - с всасывающей полостью, и его можно использовать для установки мановакуумметра или для заливки воды в полость насоса и всасывающий рукав. Корпус насоса с обеих сторон закрывается крышками, в которых имеются гнезда для шарикоподшипников и армированных резиновых сальников. Сальники сохраняют подшипники от попадания в них воды из корпуса насоса. Смазка подшипников осуществляется через две пресс-масленки, установленные на крышках насоса. Соединение корпуса насоса с крышками бесшовное, герметичность обеспечивается затягиванием гаек и шпилек. Зазор в пределах от 0,08

до 0,18 мм между торцами шестерен и крышкой корпуса дает возможность получить достаточно высокий вакуум для подсоса воды.

В заключении можно сделать вывод, что шестеренчатые насосы обеспечивают очень высокую надежность и качество выполнения работы при применении по своему прямому назначению – перекачке низко- и высоковязких жидкостей с содержанием примесей не более 0,5% из одного резервуара в другой, а также при использовании их для тушения пожаров.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Metallurgia машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.
5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.
6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.
7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.
8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.
9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.
10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.
11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

ПРИМЕНЕНИЕ СИЛОВОГО ГИДРОИМПУЛЬСНОГО МЕХАНИЗМА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

И.А. Массон, студент группы 2Е01

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: epashkov@tpu.ru

В настоящее время велика потребность в бурении скважин малого диаметра (40...70 мм). Область их применения включает геологоразведочные и технические скважины различного назначения.

При проходке таких скважин в породах средней твердости и выше часто применяют машины вращательно – ударного действия. Прогрессивным направлением в развитии машин и механизмов вращательно – ударного действия является создание является создание силовых импульсных систем с гидравлическим приводом. Исследования вращательного бурения режущим инструментом с наложением на него высокоэнергетических упругих колебаний показали возможность в 2...2,5 раза интенсифицировать процесс разрушения горных пород, в 1,5...2 раза повысить износостойкость режущего инструмента, на 2...3 категории крепости пород по шкале проф. М.М. Протодяконова расширить область эффективного применения вращательного бурения скважин при повышении производительности труда на 40...70%. [1]

Известные пневмо – и гидроударные узлы, применяемые в горной промышленности, имеют низкий КПД из-за наличия активных сопротивлений в виде различных дросселей, клапанов, золотников т.п.

В бурильных машинах с пневмо- или гидроударными узлами формирование силовых импульсов в буровой штанге производится за счет разгона поршня и нанесение ударов последним по торцу штанги. При этом возникает превышающий допустимые санитарные нормы шум из-за резкого выбрасывания сжатого воздуха в атмосферу или жидкости в сливную полость, а также из-за соударения поршня с торцом буровой штанги. Существующие устройства для забивки свай также создают большой шум.

В настоящее время, в связи с тем, что не существует буровых машин, предназначенных только для проходки скважин по породам средней крепости, в ТПУ будет разработан гидроимпульсный силовой механизм, который может использоваться вместо ударных узлов бурильных машин вращательно-ударного действия, либо в качестве источника высокоэнергетических направленных упругих колебаний для бурильных машин вращательного действия. [2]

Целью данной установки является повышение эффективности виброзащиты. Цель достигается тем, что в предлагаемом гидроимпульсном силовом механизме гидроцилиндр расположен в корпусе соосно с инерционной массой, поршень подпружинен относительно корпуса в противоположном инерционной массе направлении, а упругий элемент расположен в гидроцилиндре так, что взаимодействует своей поверхностью с инерционной массой и поршнем через жидкость. На чертеже изображен гидроимпульсный силовой механизм.

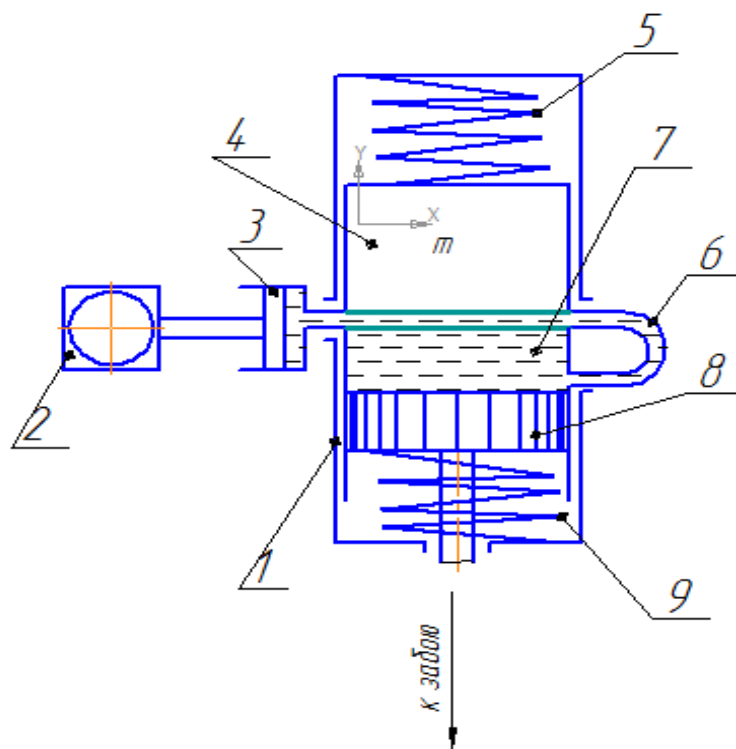


Рис. 1. Гидроимпульсный силовой механизм.

Гидроимпульсный силовой механизм (рис. 1) содержит корпус 1, гидропульсатор 2, в качестве которого может быть кривошипно-шатунный, эксцентриковый или другой механизм, обеспечивающий продольные колебания плунжера 3 гидропульсатора, инерционную массу 4, поджатую пружиной 5 к продольным боковым стенкам упругого элемента 6 (гидравлического шланга), имеющего непосредственную связь с гидроцилиндром 7 и поршнем 8, который поджат пружиной 9. Инерционная подпружиненная масса 4 и гидроцилиндр 7 установлены таким образом, что могут совершать поперечные колебания относительно продольной оси упругого элемента 6. Подача бурового инструмента на забой или погружения сваи в грунт осуществляется поршнем 8 силового гидроцилиндра 7. С целью увеличения нелинейности и жесткости заполненной средой упругого элемента 6 поршень 8 гидроцилиндра 7 поджат пружиной 9, помещенной в одном корпусе 1 с инерционной массой 4, поджатой пружиной 5.

Благодаря тому, что упругий элемент с полостью, заполненной средой, обладает нелинейной жесткой характеристикой и расположен между инерционной массой и задней стенкой силового гидроцилиндра таким образом, что продольными боковыми стенками касается их, при деформации его указанными элементами он приобретает форму эллипса и обеспечивает параболическую зависимость между величиной изменения объема полости внутри упругого элемента и возникающим давлением среды, заключенной в этой полости. Это давление, изменяющееся в виде импульсов определенной амплитуды и длительности, воспринимается поршнем силового гидроцилиндра, непосредственно связанного с полостью упругого элемента. Под импульсным воздействием поршня на жестко связанную с ним

штангу в последней формируется силовые импульсы, которые перемещаются по штанге к коронке со скоростью звука в материале штанги.

Таким образом, силовые импульсы формируются в штанге без механического соударения поршня со штангой с коэффициентом передачи энергии 0,85 – 0,90.

Таким образом, вследствие того, что в предлагаемом механизме упругий элемент расположен между инерционной массой и силовым гидроцилиндром, касаясь их боковыми стенками, устраняется вибрации машины, на которую установлен этот механизм.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.

2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Metallurgia машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.

3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.

4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.

5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.

6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.

7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.

8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.

11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

ОБЗОР НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ В АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИИ КОРОБОК ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПЕРЕДАЧ.

П.Г. Юровский, студент группы 2Е01

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: epashkov@tpu.ru

Автомобиль является сложной механической системой, состоящей из множества деталей и устройств. Одним из неотъемлемых узлов трансмиссии автомобиля является коробка переключения передач (КПП), именно она позволяет подобрать оптимальный режим работы автомобиля в зависимости от дорожных условиях.

Наиболее распространенные виды КПП можно классифицировать по двум основным признакам: по принципу переключения и по типу механической передачи. По первому признаку КПП можно разделить на два типа: КПП с механическим или автоматическим способом выбора передач. По второму на передачи со ступенчатым и бесступенчатым регулированием скорости. Наибольшее распространение получили КПП вальной (рядной), планетарной и вариаторной схем. При этом в КПП с механическим типом переключения наибольшее применение нашли конструкции на основе рядных передач.

В КПП на основе рядных передач, повышение или понижение крутящего момента осуществляется путем подбора соответствующей пары шестерня-колесо (рис. 1).

К основным достоинствам рядных передач можно отнести: простоту конструкции и возможность организации как автоматического, так и механического способов выбора передач. Недостатками данной схемы являются увеличение габаритных размеров в осевом направлении при увеличении числа ступеней и, как следствие, увеличение массы изделия.

Планетарные передачи наибольшее распространение в гражданском автомобилестроении получили совместно с автоматическим типом переключения (рис. 2).

Изменение передаточного числа в планетарных рядах осуществляется посредством торможения каких-либо ее звеньев. Как правило в КПП используется измененный планетарный ряд, простой планетарный ряд не используется в КПП из за малого числа ступеней.

В числе основных достоинств автоматической планетарной КПП - большая комфортность в пути. Обеспечиваются благоприятные условия использования мотора, ходовой части в связи с наличием гидротрансформатора. Машины с автоматической КПП обладают повышенной проходимостью, плавностью движения.

К недостаткам автоматической планетарной КПП относятся: низкий КПД, и следовательно неэкономичность автоматической КПП, автомобили с автоматической КПП менее грузоподъемные, обладают плохими динамическими характеристиками при старте, так же автоматические КПП отличает меньшая надежность и ремонтпригодностью по сравнению с механической рядной КПП.

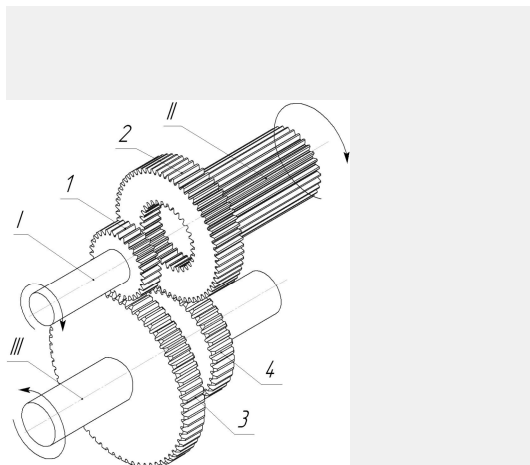


Рис. 1. Схема работы МКПП

- I-первичный вал
- II-вторичный вал
- III- промежуточный вал
- 1,4 –шестерни
- 2,3-колеса

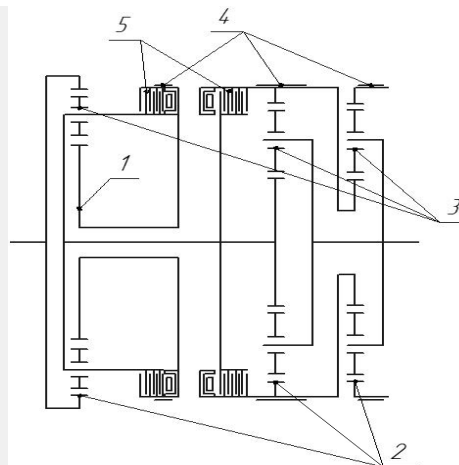


Рис. 2. Кинематическая схема автоматической коробки переключения передач.

- 1-солнечная шестерня
- 2-коронная шестерня
- 3-сателлиты
- 4- тормоз
- 5- сцепление

Отдельно рассмотрим КПП на основе вариаторных передач или так называемые бесступенчатые КПП. В них передача крутящего момента осуществляется посредством сил трения (рис. 3).

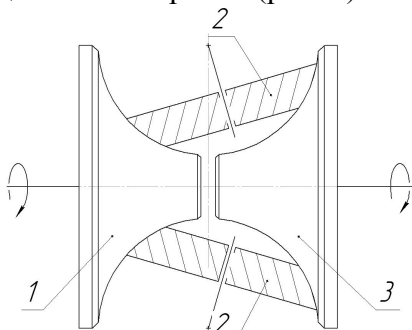


Рис. 3. Принцип работы пар трения в вариаторной передаче: 1-ведущий каток; 2-промежуточные катки; 3-ведомый каток

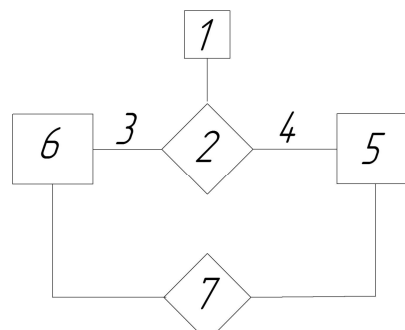


Рис.4. Блок схема предложенной гибридной КПП.

Данные передачи отличаются простотой конструкции, плавностью изменения крутящего момента и комфортностью использования, однако они обладают посредственной надежностью, не приспособлены для тяжелых дорожных условий (больших нагрузок). Большинство типов вариаторных КПП обладают следующими недостатками: малым ресурсом и не ремонтпригодностью, при движении по пересеченной местности и бездорожью, однако некоторые схемы неплохо зарекомендовали себя при использовании автомобиля на дорогах с хорошим покрытием. В основном такими качествами как высокий ресурс, возможность быстрого ремонта обладают вариаторные КПП на основе клиноременной передачи, где ремень представляет из себя конструкцию из наборных стальных пластинок.

После рассмотрения основных типов используемых в автомобиле строении передач можно сделать вывод, данный вид передач наиболее удобен для движения по асфальтированным дорогам при длительных переездах.

Рассмотрев наиболее распространенные типы КПП и увязывая их достоинства и недостатки с дорожными условиями эксплуатации полноприводных автомобилей, приходим к выводу, что наиболее оптимальным вариантом для полноприводных автомобилей при эксплуатации их в тяжелых дорожных условиях, является механическая планетарная КПП. Данный тип КПП обладает меньшими массогабаритными параметрами, способна передавать высокие крутящие моменты, обладает высокой надежностью, однако при движении с большой скоростью данная КПП будет значительно снижать КПД трансмиссии автомобиля. Для избавления от этого недостатка целесообразно после планетарного ряда поставить вариаторную передачу и осуществить ее включение в работу при достижении определенной скорости движения посредством механического включения. Принцип работы предложенного типа КПП представлен на рисунке 4.

Согласно блок-схеме, крутящий момент передаваемый двигателем (1) будет идти по одному из двух направлений: при движении с малой скоростью, или при движении по сложным дорожным условиям (3) передача момента будет осуществляться через планетарный ряд (6), тем самым полностью используя его достоинства, при движении с большой скоростью (4) крутящий момент будет идти в обход планетарного ряда через вариаторную передачу (5), тем самым повышая КПД всей трансмиссии в целом. После выбора оптимального типа передачи для данных дорожных условий момент будет передаваться дальнейшими устройствами на колеса автомобиля (7). Данная схема позволяет использовать перечисленные достоинства и недостатки обоих типов передач.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Металлургия машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.
5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.
6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.

7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.

8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.

11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

ПРОВЕРКА АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ О НАГРУЖЕНИИ КРУГЛОЙ ПЛАСТИНЫ РАСПРЕДЕЛЁННОЙ ИЗГИБАЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ.

В.В. Яньков, студент группы 2E01

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: epashkov@tpu.ru

Круглой пластиной постоянной толщины называется тело, ограниченное круговой цилиндрической поверхностью и двумя перпендикулярными к её оси плоскостями, расстояние между которыми (толщина пластинки) мало по сравнению с радиусом цилиндрической поверхности.

Если круглая пластинка, закреплённая по контуру, радиуса a несет нагрузку интенсивностью q , равномерно распределённую по всей поверхности пластинки, то выражение для нахождения угла наклона:

$$\varphi = -\frac{q \cdot r}{16 \cdot D} (a^2 - r^2).$$

Для прогибов:

$$w = \frac{q}{64 \cdot D} (a^2 - r^2)^2.$$

Наибольший прогиб наблюдается в центре пластинки, причем величина его оказывается равной:

$$w_{\max} = \frac{q \cdot a^4}{64 \cdot D}.$$

Максимальное напряжение получается на контуре пластинки, где оно равно:

$$(\sigma_r)_{\max} = \frac{3}{4} \cdot \frac{q \cdot a^2}{h^2}.$$

Программный комплекс ANSYS. Метод конечных элементов.

ANSYS — универсальная программная система конечно-элементного (МКЭ) анализа, существующая и развивающаяся на протяжении последних 30 лет, является

довольно популярной у специалистов в сфере автоматических инженерных расчётов (CAE, Computer-Aided Engineering) и КЭ решения линейных и нелинейных, стационарных и нестационарных пространственных задач механики деформируемого твёрдого тела и механики конструкций (включая нестационарные геометрически и физически нелинейные задачи контактного взаимодействия элементов конструкций), задач механики жидкости и газа, теплопередачи и теплообмена, электродинамики, акустики, а также механики связанных полей. Моделирование и анализ в некоторых областях промышленности позволяет избежать дорогостоящих и длительных циклов разработки типа «проектирование — изготовление — испытания».

Метод конечных элементов (МКЭ) — численный метод решения дифференциальных уравнений с частными производными, а также интегральных уравнений, возникающих при решении задач прикладной физики. Метод широко используется для решения задач механики деформируемого твёрдого тела, теплообмена, гидродинамики и электродинамики. Суть метода следует из его названия. Область, в которой ищется решение дифференциальных уравнений, разбивается на конечное количество подобластей (элементов). В каждом из элементов произвольно выбирается вид аппроксимирующей функции. Значения функций на границах элементов (узлах) являются решением задачи и заранее неизвестны.

Алгоритм решения.

1. Построение модели задачи (рис. 1).
2. Задание свойств материала.
3. Определение граничных условий.
4. Задание нагрузки.
5. Выбор узла, по которому будет вестись сравнение аналитического решения и МКЭ.
6. Анализ погрешности.

Код решения поставленной задачи в программном комплексе ANSYS.

FINISH	MPDATA,PRXY,1,,0.125	ALLSEL,ALL
/CLEAR,START	RECTING,0,0.08,0,0.004	/SOL
/FILENAME,compozit1,0	ASEL,,,1	ANTYPE,0
/COM, Structural	AATT,1,,1,0	NLGEOM,1
/PREP7	ESIZE,0.0002,0	NSUBST,20,0,0
ET,1,PLANE182	amesh, all	OUTRES,ERASE
KEYOPT,1,3,1	LPLOT	OUTRES,ALL,all
MPTEMP,,,,,,,,	ALLSEL,ALL	TIME,1
MPTEMP,1,0	DL,2,,all	SOLVE
MPDATA,EX,1,,6.55982e10	SFL,3,PRES,10000000,	

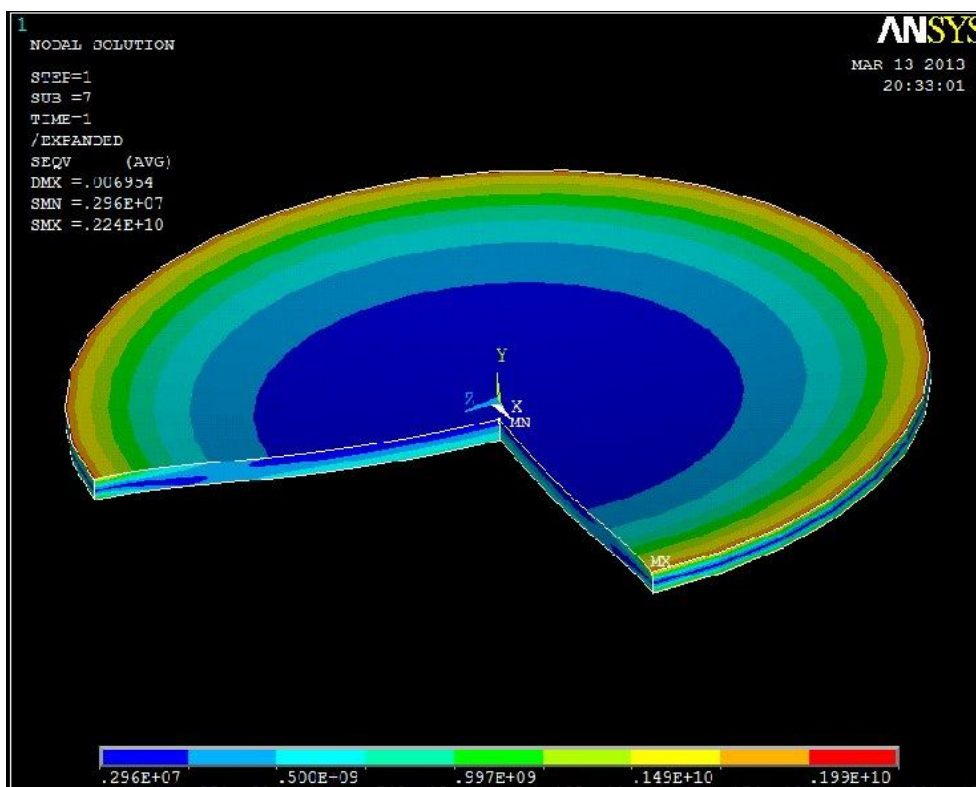


Рис.1. Построение модели в ANSYS.

Таблица 1.

Искомая величина	Аналитическое решение	Решение в ANSYS	Относительная погрешность расчётов
$(\sigma_r)_{\max}$	$2,47 \cdot 10^9$	$2,24 \cdot 10^9$	9%

Выводы:

1. Программный комплекс ANSYS легок в понимании, структура программы и хода решения пошаговая, что сводит ошибки построения расчетной схемы или модели нагружения к минимуму.

2. ANSYS применим для решения практических задач по теории упругости.

3. Освоение на ANSYS'е элементарных задач, проверяемых аналитически, способствует приобретению опыта для решения более сложных задач. Это значительно повысит уровень подготовки студентов для выполнения прочностных расчетов.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.

2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Metallurgia машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.

3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.

4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.

5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.

6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.

7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.

8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.

11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

ОЦЕНКА РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ. ПОКАЗАТЕЛИ ОЦЕНКИ

*И.Г. Видяев, к.э.н., доцент каф. Мен ИСГТ ТПУ, А.С. Ивашутенко, к.т.н., доцент
каф. ЭПП ЭНИН ТПУ*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: vig@tpu.ru

Для эффективного управления проектом по внедрению ресурсоэффективных технологий в производственной сфере необходимо формирование объективных предпосылок для осуществления такого процесса. Вышесказанное быть реализовано в разработке технических нормативов и норм, аккумуляции требующихся финансовых ресурсов, оптимизации работ во времени и т. п. Особую роль играет формирование определенной последовательности наблюдения и корректировки

результатов реализации проекта и протекающих процессов, повлиявших на эти результаты. Эта последовательность называется оценкой ресурсоэффективности в сфере литейного производства, которая необходима для своевременного принятия управленческих решений.

За определение оценки возьмем процесс выявления значимости объекта в соответствии с заранее установленными целями. Основным результатом такого выявления будет технико-экономически обоснованное мнение о состоянии или изменении состояния оцениваемого объекта за определенный период времени в количественном или качественном выражении.

Соответственно, оценка ресурсоэффективности литейных технологий – это процесс определения значимости произошедших изменений в литейной технологии и ее основных составляющих за определенный промежуток времени на основе изучения результатов изменения технических, экономических и социальных показателей, характеризующих эффективность использования ресурсов объектом оценки [1].

Основное назначение оценки ресурсоэффективности литейных технологий является создание методической основы для разработки новых и совершенствования действующих литейных технологий для повышения эффективности используемых ресурсов ими.

Цели оценки ресурсоэффективности литейных технологий:

- оптимизация – выбор наилучшего решения из нескольких для повышения эффективности использования ресурсов при производстве продукта;
- идентификация – определение литейной технологии, качество которой наиболее соответствует реальному объекту в заданных условиях;

В российской и зарубежной практике при проведении оценки ресурсоэффективности продуктов и услуг применительно к любым отраслям экономики главным является соблюдение устоявшихся правил или как их по-другому называют принципы оценки ресурсоэффективности.

Принципы оценки ресурсоэффективности – это основные начала, которыми руководствуются при проведении оценки.

Выделяют следующие принципы оценки ресурсоэффективности:

Основой оценки ресурсоэффективности согласно сведениям опубликованным департаментом оценки операционной деятельности Мирового Банка (Operations Evaluation Department, World Bank, <http://www.worldbank.org>) может быть только точная и достоверная информация [2-4]:

Исполнение работы по оценке ресурсоэффективности должно быть компетентным:

1. Специалисты, проводящие оценку ресурсоэффективности гарантируют честность и открытость всего процесса оценки:

2. Специалисты по оценке уважают безопасность и достоинство людей, с которыми они взаимодействуют в процессе своей профессиональной деятельности

3. Специалисты имеют профессиональные обязательства, определяющиеся общественными интересами и общественным благом:

Данные принципы являются результатом многолетнего опыта работы специалистов Департамента Руководство оценки операционной деятельности Мирового Банка. Использование этих принципов позволит избежать множество проблем, с которыми сталкиваются на практике специалисты и повысить

эффективность оценки ресурсоэффективности разрабатываемых или внедряемых информационных продуктов и услуг.

Для оптимизации и количественной оценки эффективности возможных вариантов проектируемых или же уже существующих литейных технологий необходимо правильно выбирать критерии их эффективности [5-7].

- **Функциональные критерии.** Их значения характеризуют степень соответствия желаемых характеристик литейного процесса, необходимых разработчику возможностям современной технологии. Такими характеристиками могут быть, например:

- объемно-временные характеристики реализуемого литейного процесса (скорость выполнения процесса литья, необходимый объем металла для плавки и т. п.);

- надежность характеристики реализации литейного процесса (вероятность получения качественной отливки, количество образующихся поверхностных дефектов и др.);

- параметры, характеризующие степень достижения основного конечного результата литья, реализуемого при помощи данной технологии (соответствие геометрических параметров отливки заданным на чертеже технологического процесса, соответствие получаемых свойств отливки ожидаемым и др.).

- **Ресурсные критерии.** Их значения характеризуют количество и качество разнообразных ресурсов. Эти ресурсы являются необходимыми для реализации данной литейной технологии. Такими ресурсами могут быть:

- материальные ресурсы (инструментально-технологическое оборудование, необходимое для успешной реализации данной технологии);

- энергетические ресурсы (затраты энергии на реализацию процессов при данной технологии);

- людские ресурсы (количество и уровень подготовки персонала, необходимого для реализации данной технологии);

- временные ресурсы (количество времени, необходимого для получения качественной отливки при данной технологии его организации);

- информационные ресурсы (состав данных и знаний – набор конструкторско-технологической документации, необходимых для успешной реализации литейной технологии).

Литейное производство является неотделимой частью машиностроительной промышленности. Именно продукция литейных цехов в дальнейшем превращается в готовые машины. В наше время существует много гибких технологий для получения точных и очень сложных отливок. В общем, литейные формы можно разделить на многократные и разовые (песочные).

Для изготовления разовых литейных форм используется песок. Но не любой, например намывной речной песок совершенно не подойдет для этих целей из-за своих специфических свойств. Здесь необходим очиненный строительный песок, который высушивается в специальных печах. Многократные формы делают из металла (изложницы и кокили), графита или огнеупорной керамики. Огнеупорные формы изготавливают из фарфоровой глины (каолина) и других металлов с повышенной огнеупорностью.

Используют также модели из пластмассы или легкообрабатываемых металлов. Графитовые многократные формы изготавливаются посредством механического

обработки графита, а керамика легко формуется. Их можно использовать для повторного литья, но при этом они значительно дешевле металлических форм.

На основе вышесказанного формулируется следующий вывод, что основными и наиболее важными видами ресурсов в производственной сфере (литейном производстве) являются энергетические и материальные ресурсы. Отсюда поэтому максимальное внимание при технологизации производственных процессов получения промышленной продукции выделяется энергосберегающим и материалосберегающим технологиям производства готовых изделий [8].

Ресурсные критерии эффективности дают возможность принципиально сравнить между собой технологий различного вида. Помимо этого, их использование дает возможность оценить получаемый в результате применения этих технологий эффект количественно, с точки зрения социальной полезности их применения и в плане экономии ресурсов общества различного вида.

Следовательно, критериями наиболее распространенными для сравнения и произведения оценки технологий производства и в том числе литейных технологии являются энергетические критерии. Затраты энергии как электрической, механической и любых других видов в общественно полезном производстве можно выделить как один из важных показателей степени технологизации в развитии современного социума.

Тем не менее, наиболее общим показателем технологичности любого вида (социальной, информационной, производственной и т.д.) следует признать экономию социального времени. Такая экономия достигается как результат использования вышеназванной технологии. Данный критерий, обозначенный академиками П.Г. Кузнецовым и В.Г. Афанасьевым одним из наиболее общих степеней развития социума, представляется авторам данной статьи пригодным для количественной оценки эффективности различных видов литейных технологий. Благодаря этому критерию можно производить сравнительный анализ литейных технологий. Общеизвестно, что любая экономия (производственная, энергетическая и т.д.) в итоге может быть сведена к экономии времени. Здесь стоит отметить, что, по мнению П.Г. Кузнецова, именно бюджет социального времени и является главным ресурсом для жизнеобеспечения и развития современного общества [9].

Действительно, ведь для внедрения и практической реализации любого процесса модернизации общества (интеллектуального, духовного или экономического) необходимо, чтобы оно обладало возможностью затратить на эти цели определенную часть имеющегося у него в наличии общего ресурса социального времени. Говоря по иному, обществу нужен некоторый «свободный ресурс» времени, социального времени. Данный ресурс должен иметься в общем бюджете социального времени общества кроме трат по иным «статьям» этого бюджета. Под иными «статьями» здесь имеется в виду статьи связанные с решением задач обыкновенного жизнеобеспечения и воспроизводства общества [10-11].

Отсюда, наиболее значимыми и полезными с общественной точки зрения для социума являются те технологии, которые дают возможность сэкономить наибольший объем социального времени, освобождая его для иных целей. Ярким примером таких иных целей может являться развитие общества. Вышеизложенный подход самым коренным образом позволяет изменить устоявшуюся точку зрения на эффективность различных видов литейных технологий. К сожалению, сегодня функциональным критерием оценки данных литейных технологий являются функциональные критерии.

Конечно же, использование экономии социального времени в качестве общего критерия эффективности литейных технологий сегодня еще не обеспечено необходимыми методическими разработками. Однако хотелось бы подчеркнуть, что данный подход представляется нам исключительно перспективным. Ведь он не только позволяет создать необходимую научную и технологическую основу для практического воплощения в жизнь широко пропагандируемого сегодня гуманистического лозунга: «Все во благо человека!», но также изменяет и мировоззрение общества, его отношение к социальной роли и значимости развития информационных технологий.

Результаты работы, представленные в настоящей статье, выполнены при поддержке гранта Президента РФ МК-6661.2013.8.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Металлургия машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.
5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.
6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.
7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.
8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.
9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.
10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.

11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

А.С. Ивашутенко, к.т.н., доцент каф. ЭПП ЭНИН ТПУ, И.Г. Видяев, к.э.н., доцент каф. Мен ИСГТ ТПУ

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: vig@tpu.ru

Процесс оценки любого объекта имеет четкую последовательность действий, которые необходимо совершить для того, чтобы измерить состояние объекта или получить представление об изменении его состояния. Данная последовательность действий называется алгоритмом оценки объекта. Для ресурсоэффективности литейных технологий данная последовательность действий включает в пять этапов (Рис.).

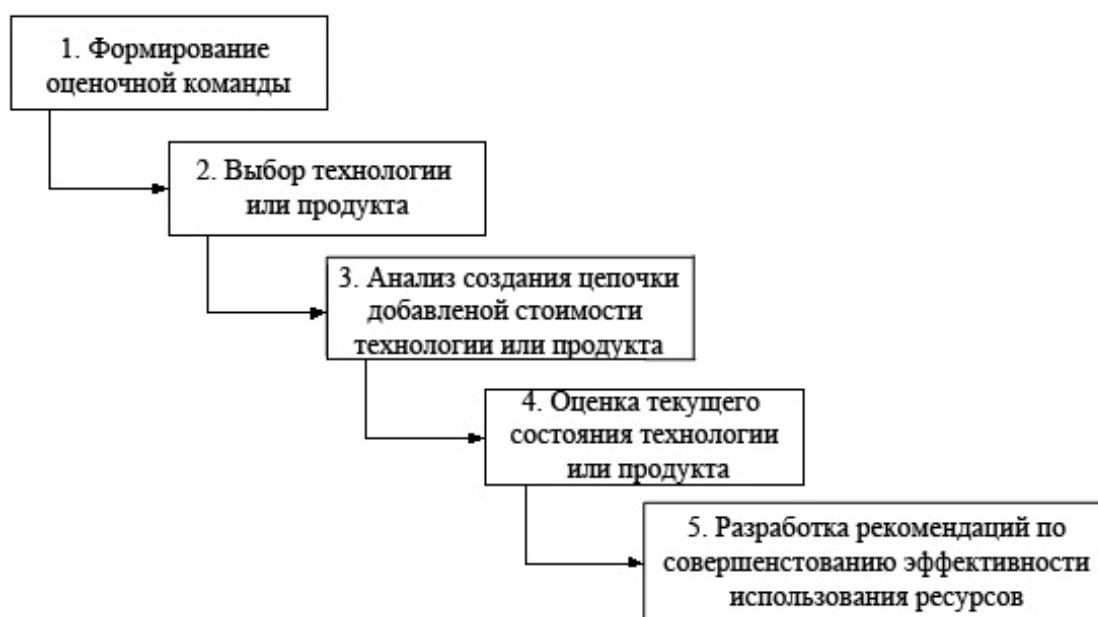


Рис. 1. Алгоритм оценки ресурсоэффективности литейных технологий

Первым шагом оценки ресурсоэффективности литейной технологии является формирование оценочной команды. Команда должна быть организована на ранней стадии. В случае с малым бизнесом, команда может состоять только из директора и одного или двух сотрудников. В крупных предприятиях, необходимо включить представителей разных подразделений организации, таких как научные исследования и разработки, обслуживание потребителей, производства, охраны окружающей среды, здоровья и безопасности, закупки и транспортировки и т. д.

Важно выбрать не только тех сотрудников, которые компетентны в разработке продукта, инноваций, производства и маркетинга процессов, но и тех сотрудников, которые несут ответственность за реализацию и знают внутренние процессы управления очень хорошо. Кроме того, точки зрения потребителя должна быть интегрирована в работу команды.

Преимуществом того подхода к формированию команды на крупных предприятиях является возможность привлечь специалистов с разнообразным опытом и техническими знаниями для генерирования идей и выработки рекомендаций о том, как измерить и улучшить производительность [1-3].

Работа в команде очень важна для процесса оценки. Сформированная команда для оценки может способствовать созданию сплоченности внутри организации целом, а не только в рамках этой группы. Очень важно также, чтобы создавать и распространять список с именами руководителей и членов команды внутри организации, с тем, чтобы предоставить возможность другим сотрудникам знать, кому говорить, если у них есть предложения и идеи по проекту.

Вторым шагом оценки ресурсоэффективности будет выбор литейной технологии для оценки. Для того, чтобы решить, какую технологию следует улучшить, нужно провести сравнение нескольких технологий, которые реализуются организацией, или несколько концепций, которые собираются реализовывать, с той целью, чтобы выбрать из них менее ресурсосберегающий. Анализ и сравнение экономических и технических характеристик отдельных технологий позволяет провести оценку сравнительной эффективности и уточнить, какая технология наиболее подходит для начала совершенствования.

Оценку технологий проводят экспертным методом с помощью оценочных карт [4]. Пример, оценочной карты для сравнения литейных технологий приведен в Таблица 1. Данный метод позволяет быстро проводить оценку технологии, но его точность не высока. Для того, чтобы избежать этой проблемы рекомендуется привлекать больше специалистов из различных структурных подразделений организации, занимающихся разного видами деятельности. По этому эффективность данного шага на прямую зависит от того, насколько серьезно отнеслись дирекция организации и руководитель команды к подбору в нее специалистов.

Таблица 1. Оценочная карта для сравнения различных видов литейных технологий

Единицы измерения	Технологии	Технология А	Технология Б	Технология В
Экономические критерии оценки эффективности (0 =низкий; 1=средний; 2=высокий)				
1. Доля в общем объеме производства				
2. Уровень проникновения на рынок				
3. Конкурентоспособность получаемого продукта				
4. Значимость для компании				
5. Цена				
Суммарная оценка				

Технические критерии оценки эффективности (0 =низкий; 1=средний; 2=высокий)			
1. Способствует росту производительности труда			
2. Удобная в реализации (соответствует требованиям производителей)			
3. Помехоустойчивая			
4. Энергосберегающая			
5. Надежная			
6. Тихая			
7. Безопасная			
8. Требуется значительных материальных ресурсов			
9. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)			
10. Простота производства по данной технологии			
Суммарная оценка			
Суммарная оценка по двум разделам			

Критерия для сравнения, приведенные в таблице 1, подбираются исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

После анализа с помощью суммарных оценок, полученных в оценочной карте, выбирается менее ресурсоэффективный информационный продукт или услуга, который в дальнейшем будет выступать в качестве объекта исследования эффективности использования ресурсов при его изготовлении.

Следующий шаг оценки ресурсоэффективности – анализ цепочки создания добавленной стоимости реализации литейной технологии. Команда может достичь общего и целостного понимания литейной технологии необходимо провести анализ не только её конструкторских особенностей, но и технологических аспектов её реализации. Осуществить это возможно с помощью подхода, предложенного М. Портером, по изучению цепочки формирования ценности (стоимости) конечного продукта создаваемого с помощью данной технологии. Данный подход позволяет выделить все процессы создания, распространения и эксплуатации литейной технологии и определить, где формируется самая большая добавленная стоимость при изготовлении, распространении и эксплуатации конечного продукта, и относительную важность различных процессов и действующих лиц, ответственных за эти процессы, на каждом из этих этапов [5-7].

Полученная с помощью выделения процессов общая картина реализации литейных технологий дает возможность получить целостное представление о текущей её производительности (ресурсоэффективности) и величине затрат на различных этапах её жизненного цикла. Обзор процессов и деятельности по всей цепочке создания добавленной стоимости позволяет определить наиболее затратные этапы и, следовательно, выявить возможности для применения ресурсосберегающих технологий.

Таким образом, разработка и описание жизненный цикл литейной технологии позволяет:

- иллюстрировать основные этапы жизненного цикла литейной технологии.
- указывать ресурсы, необходимые в рамках различных этапов цикла: информация (конструкторско-технологическая документация), материалы (сырье), энергия и т. д.
- выделить ответственных людей на различных этапах.
- определить наиболее важные технологические и социальные последствия в жизненном цикле / цепочки создания стоимости.
- создать условия для выявления уровня воздействия на объект исследования разных людей в организации.

Четвертый шаг оценки ресурсоэффективности – оценка текущего состояния литейной технологии. На этом этапе целью является получение общего представления о текущей ресурсоемкости технологии. Это является хорошей основой для определения общих возможностей для улучшения. Для этого разрабатывает оценочная карта, аналогичная той, которую рассматривали на втором шаге [8].

Таблица 2. Карта оценки текущего состояния литейной технологии

Этапы жизненного цикла технологии	Снабжен ие ресурсами	Изготовлен ие	Эксплуатац ия	Утилизац ия
Наименование ресурса – Энергия				
Критерии оценки эффективности использования ресурса (- =низкий; 0=средний; +=высокий)				
Количество во потребляемо й энергии				
Меры принимаемы е для сохранения энергии				
Другие изучаемые ресурсы				

В таблице 2 приведен инструмент оценки текущего состояния литейной технологии, позволяющий выявлять с точки зрения эффективности использования ресурсов её слабые стороны, чем способствовать её дальнейшему совершенствованию. Таблица 2 предоставляет формат для рассмотрения наиболее важных вопросов по изучению ресурсоэффективности литейной технологии.

Низкие оценки, полученные по отдельным показателям, следует рассматривать в качестве приоритетных направлений деятельности, и оцениваются. Предварительные возможности для улучшения могут быть упорядоченных по выявлению их технической, экономической и социальной целесообразности.

Последний пятый шаг в оценке ресурсоэффективности это разработка рекомендаций по совершенствованию эффективности использования ресурсов при изготовлении и эксплуатации информационных продуктов или услуг. В рамках данного этапа осуществляется выработка рекомендаций по повышению ресурсоэффективности при изготовлении, реализации и эксплуатации литейных технологий в соответствии с определенными целями руководством организации [9-11].

Рекомендации по использованию результатов оценки должны строго соответствовать выводам, сделанным командой, являться их логическим продолжением. Они могут касаться различных аспектов ресурсоэффективности литейных технологий или общих условий, в которых будет совершенствоваться продукт. Рекомендации могут носить как общий характер (изменение концепции литейной технологии, введение новой технологии его изготовления и т. д.), так и более частный характер (совершенствование отдельных составляющих литейной технологии, изменение отдельных подходов к изготовлению продукта по технологии и т. д.).

В ходе выполнения данного этапа команда по оценке информирует руководство организации об ее результатах, если необходимо представляет письменный отчет об оценке и финансовый отчет о расходах команды.

После представления результатов оценки, руководство организации оценивает сами оценочные работы: в полной ли мере команда выполнила изначальные требования, насколько качественным было проведение работ, удалось ли команде решить поставленные задачи. Далее рассматриваются рекомендации, данные по итогам оценки, и принимаются соответствующие управленческие решения. Принятие решения можно считать логическим завершением оценочного проекта.

Результаты работы, представленные в настоящей статье, выполнены при поддержке гранта Президента РФ МК-6661.2013.8.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Металлургия машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.
5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.

6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.

7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.

8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.

11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

СТАЦИОНАРНОЕ ВРАЩЕНИЕ НЕУРАВНОВЕШЕННОГО РОТОРА

А.В. Пономарёв, студент ИФВТ ТПУ

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: epashkov@tpu.ru

Введение

В данной статье, в рамках плоской модели, изучается вращение ротора со слоем жидкости на стенке камеры при вязкоупругом действии вала. Предполагается, что границей свободной поверхности жидкости является окружность с центром на оси вращения, а сама она вращается вместе с ротором, как твердое тело.

Материал и методы исследования

Исследование жидкостных автоматических балансирных устройств (АБУ) сводится к задаче о движении вращающихся тел с полостями, частично заполненными жидкостью [1]. Эта задача сопряжена с математическими трудностями, т.к. требует рассмотрения совместного движения твердого тела и жидкости. Известно ограниченное количество работ, в которых решается указанная задача применительно к АБУ. Так в [2] рассмотрена устойчивость стационарного вращения ротора, частично заполненного жидкостью со свободной поверхностью. Изгибные колебания вала с неуравновешенным диском на нем изучены в [3-5]. В [6] показано влияние жидкости во вращающемся роторе на автоматическую балансировку механической системы без учета сил сопротивления. Ниже рассматривается установившееся движение неуравновешенного ротора с жидкостью при наличии внешнего сопротивления.

Результаты исследования и их обсуждение

Пусть ротор 1 (рис. 1), содержит камеру 2 частично заполненную однородной несжимаемой жидкостью 3, симметрично закреплен на гибком вертикальном валу, проходящем через геометрический центр O_1 . Центр масс ротора (точка P) смещен от O_1 на расстояние $O_1P=e$. При вращении ротора вал смещается на величину $O_2O_1=a$, а несжимаемая однородная жидкость, плотностью ρ , перетекает в сторону прогиба вала. При установившемся движении жидкость во вращающемся роторе занимает цилиндрический слой высотой h , свободной поверхностью которого является окружность радиуса r_2 с центром на оси вращения AB (точка O_2) и вращается с угловой скоростью $\omega = \dot{\beta}(t) = const$ [7-9]. Отсюда центр масс слоя жидкости находится на линии центров O_2O_1 в точке G , а движение ротора является плоским.

Введем в плоскости движения точек O_1, G, P две системы координат с общим началом в точке O_2 на линии AB : неподвижную систему $O_2\xi\eta$ и подвижную O_2xy , ось x которой параллельна отрезку O_1P . Угловые скорости вращения ротора и системы O_2xy одинаковые, следовательно, ротор в подвижной системе координат неподвижен. За обобщенные координаты возьмем координаты точки O_1 в подвижной системе $O_2xy - x, y$.

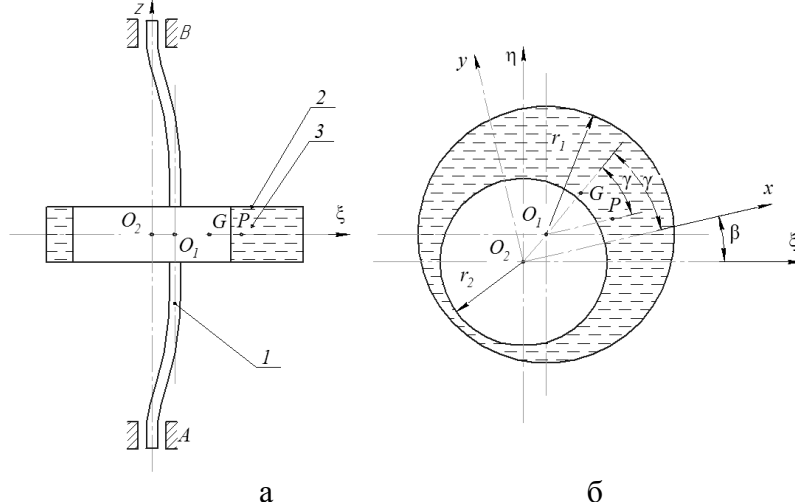


Рис. 1. а – Схема закрепления ротора; б – Сечение ротора с жидкостью

На ротор со стороны вала действует сила упругости $\overline{F}_c = -c \overline{O_2O_1}$ и сила внешнего трения, приложенная в точке O_1 , пропорциональная абсолютной скорости \overline{V}_{O_1} этой точки, $\overline{F}_\chi = -\chi \overline{V}_{O_1}$. Где c и χ коэффициенты упругости и внешнего трения. Природа этих сил подробно изложена в [10]. Так, силы внешнего трения вызываются вязким сопротивлением внешней среды, опор, специальных демпферов и зависят от скоростей абсолютных перемещений точек ротора и вала; силы внутреннего трения порождаются сопротивлением частиц материала и в первом приближении принимаются пропорциональными скорости деформации вала. Согласно принципу Даламбера имеем уравнение равновесия главных векторов внешних сил и сил инерции:

$$-c \overline{O_2O_1} - \chi \overline{V}_{O_1} - m_1 \overline{a}_P^e - m_2 \overline{a}_G^e = 0 \quad (1)$$

Здесь m_1 и m_2 – массы ротора и жидкости, \bar{a}_P^e и \bar{a}_G^e – переносные ускорения точек P и G соответственно. Координаты этих точек определяются выражениями (2):

$$x_P = x + e, \quad y_P = y, \quad x_G = rx, \quad y_G = ry,$$

где $r = r_1^2 / (r_1^2 - r_2^2)$ – коэффициент, характеризующий наполнение камеры; r_1 – радиус камеры, r_2 – радиус внутренней поверхности жидкости.

Проецируя (1) на оси x , y и используя (2) для вычисления \bar{V}_{O_1} , \bar{a}_P^e и \bar{a}_G^e , получаем уравнения стационарного движения системы:

$$cx - \chi\omega y - m\omega^2 x = m_1 e \omega^2; \quad (3)$$

$$cy + \chi\omega x - m\omega^2 y = 0.$$

Здесь $m = m_1 + rm_2$, m_1 – масса ротора, m_2 – масса жидкости.

Из уравнения равновесия моментов всех сил относительно оси AB , можно определить вращающий момент, приложенный к валу со стороны двигателя. Считаем, что двигатель развивает усилие, обеспечивающее заданное вращение ротора.

Решение уравнений (3) имеет вид:

$$x = \frac{m_1 e \omega^2 (c - m\omega^2)}{(c - m\omega^2)^2 + \chi^2 \omega^2}; \quad (4)$$

$$y = -\frac{m_1 e \chi \omega^3}{(c - m\omega^2)^2 + \chi^2 \omega^2}.$$

Полагая в (4) $\chi=0$, получаем решение для однокамерного АБУ без внешнего сопротивления, рассмотренное в [9]. По формулам (4), (2) вычисляется прогиб вала

$a = \sqrt{x^2 + y^2}$ и отклонение центра масс системы от оси AB
 $r_c = \frac{\sqrt{(x_P m_1 + x_G m_2)^2 + (y_P m_1 + y_G m_2)^2}}{(m_1 + m_2)}$, которые в безразмерных переменных

принимают вид (5):

$$a^* = \frac{a}{e} = \frac{z}{\sqrt{D}}; \quad r_c^* = \frac{r_c}{e} = \frac{\sqrt{1+nz}}{(1+\mu)\sqrt{D}};$$

$$D = [1 - (1+r\mu)z]^2 + nz,$$

где $z = m_1 \omega^2 / c$ – квадрат отношения частоты вращения к собственной частоте ротора, $n = \chi^2 / (cm_1)$ – безразмерный коэффициент сопротивления, $\mu = m_2 / m_1$ – отношение массы жидкости к массе ротора.

Угол сдвига фазы движения γ определяется формулой:

$$tg\gamma = y/x = -\frac{\chi\omega}{c - m\omega^2}. \quad (6)$$

Это выражение соответствует отсутствию жидкости, т.е. при $m=m_1$.

Из выражений (4–6) следует, что при $\omega \rightarrow \infty$ ($z \rightarrow \infty$) $a \rightarrow m_1 e / m$, т.е. прогиб вала становится меньше неуравновешенности e , т.к. $m_1 / (m_1 + rm_2) < 1$; $r_c \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow \pi$, $x \rightarrow -m_1 e / m$, $y \rightarrow 0$; координаты центров масс ротора и слоя жидкости принимают значения: $x_P = rm_2 e / m$, $y_P = 0$; $x_G = -rm_1 e / m$, $y_G = 0$.

Таким образом, при больших угловых скоростях вращения ротора ω центр масс системы стремится занять положение на оси вращения AB ; происходит самоцентрирование системы.

Видно, что с увеличением массы жидкости в роторе происходит уменьшение критической скорости, при которой прогиб вала достигает максимума (появляется резонанс) [11]. Дальнейший анализ расчетов показывает, что с увеличением внешнего сопротивления при неизменном μ критическая скорость и соответствующий ей прогиб уменьшаются, а самоцентрирование системы ($r_c \rightarrow 0$) ускоряется.

При постоянном сопротивлении ($n = const$) увеличение массы жидкости (параметра μ) так же ускоряет самоцентрирование системы. Критическая частота вращения ротора при одних и тех же значениях n и μ уменьшается с ростом параметра r .

Заключение

Результаты проведенной работы показывают, что увеличение массы жидкости в роторе уменьшает его критическую скорость вращения. Внешнее трение ускоряет самоцентрирование системы. Полученные соотношения позволяют производить выбор конструктивных параметров жидкостного АБУ, работающего в заданном диапазоне угловых скоростей ротора.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Металлургия машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.
5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.
6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.
7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.
8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник

Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.

11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВОВ В НАГРЕТЫХ ФОРМАХ

И.В. Семенков, аспирант ИФВТ ТПУ

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: martjushev@tpu.ru

Введение

Значительное количество научных исследований в материаловедении посвящено проблемам формирования структуры и свойств материалов в процессе кристаллизации. Один из наиболее часто изучаемых параметров это скорость охлаждения. Скорость охлаждения достаточно просто изменить путем изменения материала литейной формы, нагрева или охлаждения литейной формы. При этом влияние, оказываемое на структуру и свойства этого фактора, зачастую оказывается весьма значительно. Например, для антифрикционных марок бронз (свинцовистых, свинцово-оловянистых) изменение скорости охлаждения в процессе кристаллизации приводит к изменению формы свинцовых включений, величины зерна и параметров дендритной ячейки матрицы, количества твердого эвтектоида. Все эти изменения сказываются на свойствах отливок [1]. Среди уже проведенных исследований имеется множество работ посвященных свойствам получаемым отливками в литейные формы из различных материалов, но при этом количественные значения скоростей охлаждения при этом, как правило, не приводятся.

Материал и методы исследования

Данная работа посвящена созданию и апробированию методики определения скоростей охлаждения в процессе кристаллизации свинцово-оловянистых бронз. Из существующих способов влияния на скорость охлаждения было выбрано два – использование форм различной теплопроводности и нагрев литейной формы до различных температур [2-4]. Сочетание двух этих способов дает возможность получать скорости охлаждения отливки в широком интервале и вместе с тем не требует значительных затрат времени и средств на их реализацию.

С помощью прибора «Термограф», разработанного на кафедре ПМЭ Томского политехнического университета, строились зависимости температуры залитого расплава от времени. По построенным зависимостям в интервале от температуры

заливки до 800 °С, (включая кристаллизацию медной матрицы расплава), определялась средняя скорость охлаждения.

Построение зависимостей температуры отливки от времени охлаждения проводилось по одинаковым схемам, как для форм, нагретых до различных температур, так и для форм с нанесенными обмазками различных составов.

В качестве материала заливаемого в литейную форму была выбрана бронза марки БрОС10-10. Эта бронза состоит из 10% свинца, 10% олова и 80% меди.

Для определения скоростей охлаждения расплава бронзу заливали в формы с разной теплопроводностью: массивный чугунный кокиль (отношение массы отливки к массе формы 1:8) и в графитовую форму. Формы нагревались до различных температур (20 °С, 200 °С, 400 °С, 600 °С, 800 °С) [5-7].

Хромель-алюмелевую термопару (диаметр проволоки 0,3 мм) располагали на 1/2 глубины в соответствии с рекомендацией [8]. Отливка имела вид параллелепипеда с размерами 80x15x15 мм. Регистрация значений термоЭДС термопары велась с помощью высокоскоростного прибора «Термограф» [9], рис. 2. Прибор способен регистрировать до 40 значений термоЭДС за 1 с и вносить в память 1600 показаний, за одно исследование. Объем памяти прибора позволяет производить до 16 исследований без передачи данных на компьютер.

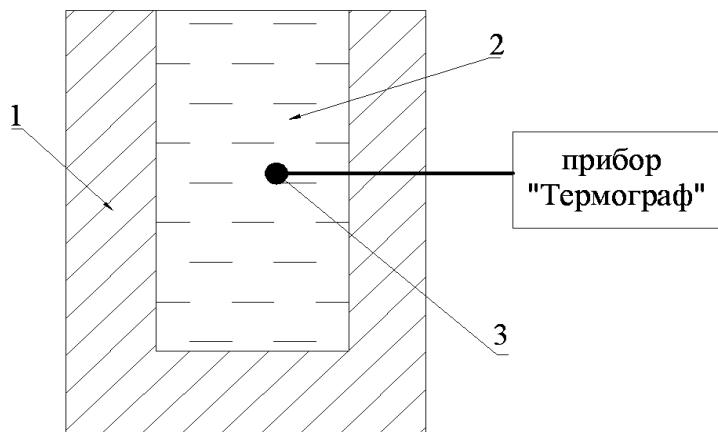


Рис.1. Схема использования прибора «Термограф» в экспериментальных работах: 1 – литейная форма; 2 - расплав; 3 - хромель-алюмелевая термопара.

Далее обработка результатов и построение графических зависимостей велись при помощи компьютерной программы «ТермоХр» [10].

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе проведенных экспериментальных работ были построены по описанной выше методике кривые охлаждения для антифрикционной бронзы марки БрС10. Из построенных кривых охлаждения для чугунного кокиля на рис. 2 видно, что на начальном этапе охлаждения (первые 5-6с от момента заливки расплава в форму) для всех кривых температура резко падает до определенной температуры (своя для каждой кривой). При достижении этой температуры наступает тепловой баланс между залитым расплавом и нагретой литейной формой, после чего идет постепенное охлаждение формы и заготовки на воздухе. Кривые охлаждения в это время (10...40 с от старта отсчета) практически параллельны.

Зависимость температуры залитого в форму расплава от времени, прошедшего с момента заливки для графитовой литейной формы аналогична зависимости на

рис. 2. Так же наиболее интенсивное охлаждение отливки идет в первые 4...5 с от момента заливки [11]. После этого идет постепенное охлаждение формы и заготовки. Вместе с этим наблюдаются отличия в скорости падения температуры в начальный момент охлаждения. Кроме того, значение температуры, при которой начинается плавное охлаждение отливки для графитовой формы выше, чем для чугуновой (для одинаковых температур нагрева литейной формы).

Таблица 1. Скорости охлаждения бронзы БрОС10-10 в интервале температур 1050...800 °С, в зависимости от температуры нагрева формы.

Температура нагрева, °С	Скорость охлаждения для графитовой/чугунной форм, °С/с
20	158/180
200	137/165
400	43/55
600	25/40
800	10/15

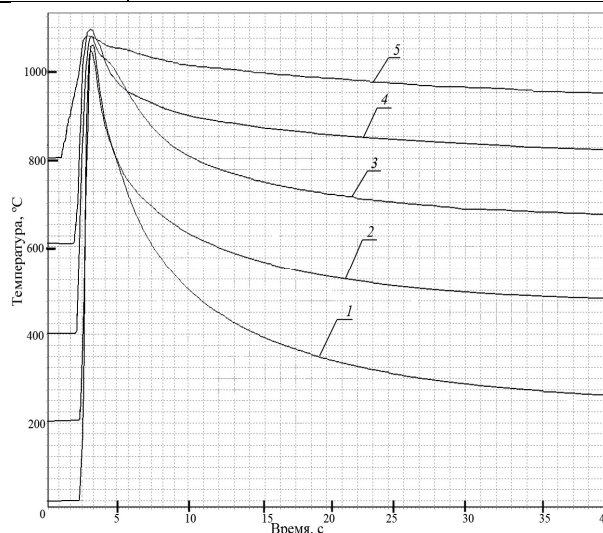


Рис. 2. Кривые охлаждения бронзы БрС10 при заливке в чугуновую форму, нагретую до температуры: 1 – 20 °С; 2 – 200 °С; 3 – 400 °С; 4 – 600 °С; 5 – 800 °С.

По построенным кривым на рис. 2 были измерены скорости охлаждения, их значения представлены в таблице 1.

Измерение скоростей проводилось в интервале температур 1050...800 °С, включающем диапазон кристаллизации расплава. Анализ значений, приведенных в таблице 1, показывает, что скорость охлаждения литейной формы комнатной температуры и нагретой до 800 °С отличается более чем в 10 раз. Весь используемый диапазон скоростей охлаждения расположен в пределах от 10 до 180 °С/с. Это дает возможность наиболее полно оценить влияние скорости охлаждения расплава в момент кристаллизации исследуемых бронз на микроструктуру и свойства.

Результаты исследования представленные в настоящей работе выполнены при поддержке гранты Президента РФ МК-6661.2013.8.

Заключение

Таким образом, скорость охлаждения при заливке расплава бронзы в чугунную литейную форму комнатной температуры для наиболее часто промышленно используемых отношений массы отливки к массе формы (1:5, 1:10) составляет ~150 °С/с. Скорости охлаждения при изготовлении отливки в чугунной форме и в графитовой форме отличаются на величину ~30...40 %. Показано, что предварительный подогрев литейной формы позволяет значительно снизить скорость охлаждения отливки и увеличить время нахождения расплава в жидком состоянии. Из кривых охлаждения видно, что предварительный нагрев литейной формы до высоких температур 500...800 °С позволяет выявить площадку кристаллизации и тем самым определить температуру кристаллизации материала.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Metallurgia машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.
5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.
6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.
7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.
8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.
9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.
10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.
11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

И.В. Семенков, аспирант ИФВТ ТПУ

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: martjushev@tpu.ru

Введение

Количественная оценка параметров структуры материалов является одной из задач в исследовательских работах по определению влияния технологических факторов и различных видов обработки материалов. Такая оценка может быть проведена как для видимой плоскостной микроструктуры, так и для пространственного строения [1, 2]. Одной из задач данной работы было проведение количественной оценки параметров включений легкоплавкой фазы. Наибольшей трудоемкостью в оценках структуры является первичный замер геометрических параметров структурных составляющих. Проведение таких исследований “вручную” требует большого количества времени и появляется субъективная погрешность исследователя. Ранее существовало дорогостоящее оборудование, такое, например, как металлографические комплексы “EPIQUANT” или “Квантимак” для автоматического структурного анализа. С развитием цифровой техники появилась возможность проводить исследование с гораздо большей производительностью и меньшими затратами на оборудование. Так авторы работы [3] предлагают использовать универсальные компьютерные программы по обработке изображений Adobe PhotoShop и Corel Photo Paint. Однако недостатком этого метода является наличие нескольких программ и умение работать с ними, а так же возможность получения только одного параметра – объемной доли. Определять средний размер частиц структуры, дисперсию и коэффициент корреляции данные программы не могут. Существуют разработанные программные комплексы для проведения количественного анализа микроструктур фирм SIAMS и Carl Zeiss, но эти продукты дорогостоящи, сложны для изучения и в них часто отсутствуют специальные модули для специфического анализа включений контрастной фазы, например определения среднего размера частиц включений, отклонения частиц от круглой формы и т.п.

Кафедрой МТМ была разработана компьютерная программа для обработки изображений и количественной оценки параметров микроструктуры “Система КОИ” [4]. Написание программы велось на языке с++ с применением программного пакета Borland C++Builder. Разработанная программа служит для расчета объемной доли и среднего размера частиц структуры и позволяет производить расчет по нескольким сотням секущих (зависит от разрешения фотографии) в одном поле зрения [5-6].

Алгоритм работы программы заключается в следующем: в цифровом виде исследуемое изображение представляется в виде большого количества точек – пикселей, расположенных последовательно в виде горизонтальных цепочек. Непосредственно файл содержит коды цветов пикселей, а их координаты получаются автоматически. Программа извлекает коды цветов, сравнивает с заданными пользователем значениями и, в зависимости от результата, добавляет к

банку данных белой, либо черной фазы. Так собирается информация о количестве черной и белой фазы, процент серой фазы вычисляется как остаток.

Одной из возможностей, реализованных в разработанной программе, является построение с её помощью гистограммы по длине частиц для различных исследуемых фаз. Это позволяет провести более полные исследования распределения включений в исследуемых образцах по форме и размерам в зависимости от скоростей охлаждения. Для построения гистограммы по искомой фазе программа сканирует изображение в горизонтальном направлении в выделенной пользователем области, производя линейный поиск цепочек пикселей, попадающих в интервал цветов, заданный настройками уровня яркости фазы. Найдя такие участки, измеряется их длина в пикселях. Сканирование изображения ведется в большое число раз (порядка нескольких сотен). После первичной обработки изображения программой производится математический расчет полученных данных. Находится максимальное значение, и весь интервал размеров частиц делится на десять равных отрезков. Далее вычисляется количество линейных участков, попавших в каждый из размерных диапазонов. По полученным данным строится гистограмма, расчет данных для нее производится по методике изложенной в работе [7]. Гистограмма белой или черной фазы получается путем линейного поиска одноцветных цепочек пикселей, с вычислением их длины и последующей сортировкой по размерам. Общее количество точек для белой и черной фазы (порядка нескольких десятков тысяч точек) сортируется и суммируется [8].

Расчет необходимых параметров микроструктуры производится, используя полученные статистические данные с фотографии по следующим формулам:

- Реконструированное число частиц пространственной структуры [9-10]

$$N_i = i^2 \cdot \left(\frac{n_i}{2 \cdot i - 1} - \frac{n_{i+1}}{2 \cdot i + 1} \right) \quad (1)$$

,где n_i - видимое число однотонных рядов пикселей; i - размерная группа

- Средний размер частиц

$$d_{cp} = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i}{\sum_i n_i} \quad (2)$$

,где n_i - число частиц в i -м размерном интервале; l_i - средний размер частиц в i -ой размерной группе

- Среднеквадратичное отклонение среднего диаметра [11]

$$\sigma_D^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (D_{cp} - D_i)^2 \cdot N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (3)$$

,где N_i - число частиц в i -м размерном интервале; D_{cp} - средний диаметр частиц; D_i - диаметр частиц в i -ой размерной группе

- Коэффициент вариации (разнозернистости структуры) [4]

$$K_p = \frac{\sigma_D}{D_{cp}} \quad (4)$$

,где D_{cp} - средний диаметр частиц; σ_D - среднеквадратичное отклонение среднего диаметра

Для оценки параметров формы включений по фотографии микроструктуры материалов был создан дополнительный модуль к описанной выше программе. Он позволяет оценивать среднее отклонение формы частиц от сферической. Эта задача особенно важна при оценке механических свойств материалов, когда от формы низкопрочных включений зависит прочность изделия в целом.

Оценка параметров формы включений свинца проводилась по коэффициенту сферичности. Так как включения в большинстве представляют собой подобие геометрических фигур (эллипс, трапеция) с рваными краями, для определения коэффициента сферичности пользовались центром тяжести фигуры. Из центра тяжести проводили две окружности: вписанную максимального и описанную минимального диаметров, их отношение и давало искомый коэффициент. Этот коэффициент не дает полного представления о морфологии свинцовых включений и неровности границ, но вместе с тем уже позволяет говорить об их округлости или степени вытянутости. Проведение такого анализа значительно проще и быстрее фрактального анализа. Для сокращения времени на подобные расчеты была разработана компьютерная программа. В её основу были положены математические выкладки по определению центра масс фигур неправильной формы из [4]. Как уже отмечалось ранее, в цифровом виде изображение состоит из точек – пикселей. Абстрагируясь от реальности, можно представить каждый пиксель за квадрат, причем размеры этого квадрата мы можем вычислить, зная физический размер фотографии и её разрешение. Вся фигура включения будет состоять из небольших квадратов с одинаковой площадью. Максимальный диаметр вписанной и минимальный диаметр описанной окружностей определялся по самому дальнему пикселю от центра тяжести, входящему в фигуру и самому ближнему, не входящему.

Заключение

Оценка достоверности работы проводилась на эталонных фигурах полученных из работы [2]. Оценка подтвердила высокую точность работы программы. Было определено, что погрешность измерений зависит от разрешения фотографии и размеров исследуемого объекта. Чем на большее количество квадратов разбивается считаемая фигура, тем точнее результаты. Для используемого оборудования ZEISS AXIO Observer.A1m и фотокамеры ZEISS AXIO CAM с разрешением 7 Мрх погрешность определения коэффициента сферичности на реальных фотографиях микроструктуры свинцовистых бронз, снятых при увеличении в 200 раз, составила ~1,3 %. Чтобы не снижать достигнутую точность расчетов использовалось такое увеличение, при котором исследуемое включение занимает не менее 0,5 % площади всей фотографии. Выделение свинцовых включений при подготовке фотографии к расчетам на программе производилось с использованием программного продукта PhotoShop CS3.

Результаты исследования представленные в настоящей работе выполнены при поддержке гранты Президента РФ МК-6661.2013.8.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном

изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.

2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Металлургия машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.

3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.

4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.

5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.

6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.

7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.

8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.

11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ НА УРАВНОВЕШИВАНИЕ В ЖИДКОСТНЫХ АВТОБАЛАНСИРАХ

В.В. Урниш, студент ИФВТ ТПУ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: epashkov@tpu.ru

Введение

Особенностью балансировки жидкостью является то, что при произвольном расположении ротора балансировочное вещество испытывает не только действие

центробежных сил, но и сил тяжести, в результате чего свободная поверхность не является цилиндрической. Здесь рассматривается вопрос о влиянии сил тяжести на балансирующие процессы.

Материал и методы исследования

Ось вращения жидкостного автоматического балансирующего устройства (АБУ) может быть горизонтальной, вертикальной, наклонной или перемещающейся в пространстве в процессе эксплуатации.

Жидкость, свободно заливаемая во вращающуюся вокруг горизонтальной оси оболочку, растекается по ней под действием кинетической энергии струи и вовлекается во вращательное движение за счет сил трения жидкости о форму. Однако такая скорость частиц балансирующего вещества при его вращении вокруг горизонтальной оси не может быть постоянной из-за пульсации результирующей силы в течение оборота АБУ, так как она складывается из постоянной по величине и направлению силы тяжести и постоянной по величине, но меняющейся по направлению центробежной силы [1, 2]. Это приводит к тому, что свободная поверхность жидкости, смещается книзу от оси вращения, что вносит дополнительный дисбаланс.

При вертикальной оси вращения свободно заливаемая в оболочку жидкость постепенно увлекается ею во вращательное движение. Через некоторое время угловые скорости вращения отдельных слоев балансирующего вещества и самой оболочки выравниваются, и жидкость приходит в состояние относительного покоя. Пульсации результирующей силы за период оборота формы в этом случае не происходит, так как направление центробежной силы при вращении относительно вертикальной оси не изменяется.

Подобные случаи рассмотрены [3, 4].

Результаты исследования и их обсуждение

При расчете скорости вращения оболочки с горизонтальной осью вращения по коэффициенту гравитации учитывают, что на частицы жидкости действует центробежная сила (рис. 1):

$$F_u = m\omega^2 R,$$

где m – масса частицы, кг;

ω – ее угловая скорость, с^{-1} ;

R – радиус вращения частицы, м.

Коэффициент гравитации K является отношением

$$K = \frac{F_u}{F_g} = \frac{\omega^2 R}{g},$$

где g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

Искомая угловая скорость камеры составит:

$$\omega = \sqrt{\frac{gK}{R}}. \quad (1)$$

Из последней формулы видно, что скорость, при которой силами тяжести можно пренебречь, сильно зависит от радиуса R и коэффициента гравитации K . Причем, чем меньше K и больше R , тем меньше получается угловая скорость вращения ω . Примем для оценочных расчетов диаметра $R=0,1$ м и коэффициента гравитации $K=10$, тогда получаем $\omega=31,32 \text{ с}^{-1}$.

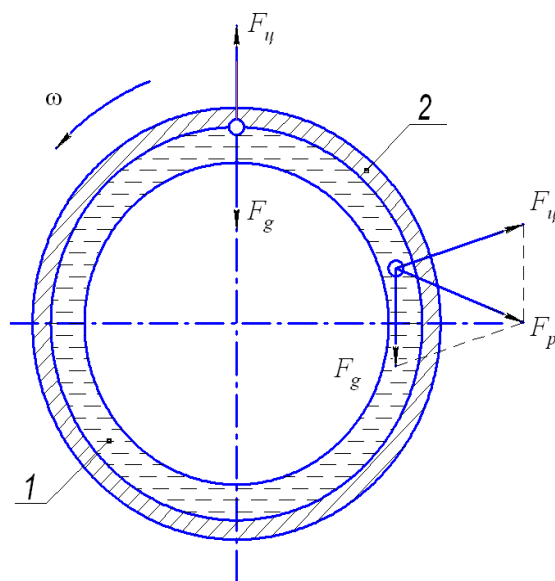


Рис. 1. Гидростатические силы, действующие на жидкость при вращении камеры относительно горизонтальной оси: 1 – жидкость; 2 – оболочка; F_p – равнодействующая сил центробежной и тяжести.

При вращении оболочки относительно вертикальной оси внутренняя поверхность жидкости будет иметь форму параболоида вращения (рис. 2), которая образуется в результате одновременного действия центробежной силы F_u и силы тяжести F_g (в этом случае силы взаимно перпендикулярны). Это означает, что толщина слоя балансирующего вещества в верхней и нижней частях камеры будет различной.

Экспериментально установлено, что наилучшей является такая скорость вращения, при которой уклон внутренней поверхности составляет 1:20. Уменьшить разностенность слоя жидкости можно, значительно повышая скорость вращения ротора.

Для расчета скорости вращения АБУ с вертикальной осью вращения применяют обычно формулу для горизонтально расположенного ротора [5-8]. В результате, для значения $K=20$, скорость вращения, при которой можно не учитывать влияние сил тяжести, $\omega=44,29 \text{ с}^{-1}$.

Произвольное расположение в пространстве балансирующего устройства, является комбинацией двух рассмотренных случаев, поэтому для оценки минимальной скорости вращения можно применять полученную зависимость (2) при большем значении $K=20$.

Кроме того, для расчета скорости вращения при центробежном литье используют полуэмпирические формулы Константинова и Кэммена.

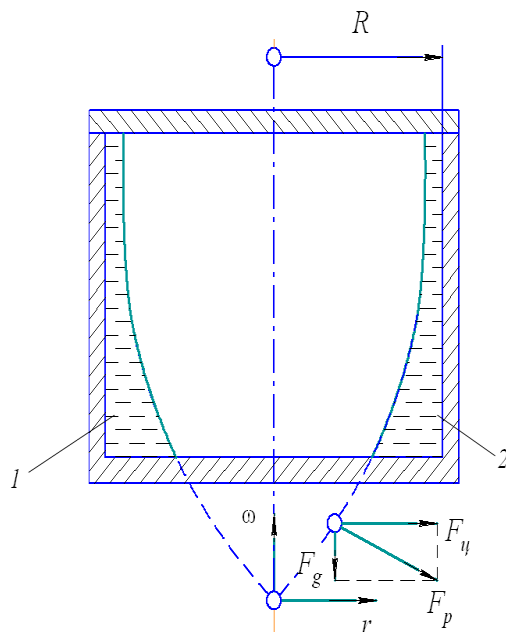


Рис. 2. Гидростатические силы, действующие на жидкость при вращении камеры относительно вертикальной оси вращения: 1 – жидкость; 2 – оболочка.

Формула Кэммена:

$$n = \frac{K_0}{r}$$

Формула Константинова:

$$n = \frac{5520}{\sqrt{\gamma \cdot r}}$$

где n – число оборотов изложницы в об/мин.;

r – наружный радиус отливки в см;

K_0 – коэффициент различный для разных сплавов;

γ – объемный вес сплава.

Результаты, получаемые по обеим формулам, почти совпадают [9-10]. В основу этих формул положено выражение числа оборотов через гравитационный коэффициент, хотя и в скрытой форме, поэтому проще воспользоваться следующим выражением:

$$e_p = \frac{\varepsilon \rho \pi h a_1 b_1 \omega^2}{c - (m_p + \rho \pi h a_1 b_1) \omega^2} \quad (2)$$

В гидродинамическом расчете скорости вращения учитывают, кроме действия гравитационных и центробежных сил, так же силу трения жидкости об оболочку. При этом методе расчета скорости вращения получают меньшими, чем при расчете по гидростатическим зависимостям [11].

Заключение

В результате проведенных исследований были получены скорости оценивающие возможность применения жидкостей в качестве балансировочных на небольших скоростях вращения.

Список литературы:

1. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Нестационарное движение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при скачкообразном изменении угловой скорости // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 5. С. 123-126.

2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Metallurgia машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.

3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.

4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.

5. Дубовик В.А., Пашков Е.Н. Стационарное вращение неуравновешенного ротора с жидкостным автобалансирующим устройством при действии сил внешнего трения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 145-146.

6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.

7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. С. 80-83.

8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). С. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Дифференциальные уравнения процессов гидроимпульсного силового механизма бурильных машин // Приволжский научный вестник. 2013. № 4 (20). С. 32-36.

11. Пашков Е.Н., Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011. -№ 5 -С. 26-31.

ПОЛУЧЕНИЕ СКРУГЛЕНИЙ НА ОТЛИВКАХ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА.

Бубёнов С.С., студент гр. 4А21 ИФВТ ТПУ

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: optimal50@sibmail.com

В современном машиностроении скругления на деталях машин получают за счет обработки на металлорежущих станках дополнительной операцией [1-3]. Однако, возможно получать скругления на гранях отливок из алюминиевых сплавов на этапе получения отливок, без последующей металлообработки. При этом не обязательно выполнять скругления на литейной форме [4, 5]. Получать скругления на необходимых гранях отливки можно не за счет конструктивных особенностей литейной формы, а за счет нанесения специальной обмазки на необходимые поверхности. Описанный в статье способ получения таких скруглений относится к литейному производству и может быть использовано для изготовления мелкогабаритных и среднегабаритных литых изделий (корпусов, плит, пластин со скругленными кромками, колец и т.д.) из алюминиевых сплавов с температурой плавления 400-700°C.

При получении отливок в качестве экспериментального материала использовался силумин марки АК12. Химический состав силумина АК 12 приведен в таблице 1.

Таблица 1. Содержание химических элементов в силумине марки АК-12 в % масс.[6].

Марка материала	Содержание элементов, % масс						
	Zn	Mn	Cu	Si	Mg	Fe	Al
АК-12	0,3	0,5	0,6	10,0-13,0	0,1	0,7	Остальное

Силумин выплавляли в муфельной печи. Плавка велась из технически чистых металлов, содержащих не более 0,1 % примесей. В качестве литейного материала был выбран силумин из-за его прекрасных литейных свойств. Перед заливкой в литейную форму механически удаляли окисную пленку с поверхности расплава. Температуру заливки составляла 800°C и контролировалась быстродействующим оптическим пирометром ТПТ-90 с лазерным наведением.

Заливка проводилась в холодные кокили при температуре 100°C после чего они охлаждались на воздухе (скорость охлаждения ~60 °/мин). Предварительный подогрев кокиля осуществлялся для облегчения нанесения обмазки перед заливкой. Отливки представляли собой диски с наружным диаметром 80 мм, внутренним диаметром 40 мм и высотой 20 мм.

В данной работе решалась задача формирования скруглений на необходимых гранях заготовок в процессе литья алюминиевых сплавов с температурой плавления 400-700°C. Для достижения указанного технического результата на угловую поверхность литейной формы наносили обмазку. Обмазка состоит из раствора порошка оксида магния 15-20% со средним размером частиц не более 0,1 мм в 80-85% индустриального масла. Толщина наносимого покрытия 0,05-0,1 % от радиуса

скругления отливки. Экспериментальные работы показали, что таким способом возможно получать отливки со скруглениями в пределах 1-12 мм.

Раствор порошка в индустриальном масле готовили непосредственно перед нанесением его на рабочую поверхность литейной формы. Состав раствора подбирали исходя из следующего соотношения: 80 – 85% индустриального масла и 15 – 20% порошка оксида магния. Такое соотношение компонентов объясняется тем, что при большем количестве масла в покрытии оно не будет обладать достаточной вязкостью и будет стекать с покрываемой поверхности, а при меньшем количестве масла покрытие будет более густым по составу и не будет обеспечивать равномерное нанесение покрытия на стенки литейной формы. На рис. 1 показана схема нанесения специального покрытия перед заливкой расплава. Перед заливкой расплава 4 обмазку 2 наносят на рабочую поверхность литейной формы 3 в области, где отливка не будет соприкоснуться с литейной формой из-за образованного скругления 1. Толщина наносимого слоя раствора составляет 0,05 – 0,1 от радиуса получаемого скругления.

Отливки полученные таким способом имели скругления в местах нанесения обмазки. Кроме того отливка после затвердевания имела шероховатость поверхности не более Rz150 и практически полное отсутствие пор на поверхности. Применение обмазки литейной формы практически не повлияло на механические свойства отливок. Проведенные испытания показали, что они соответствуют свойствам силумина АК12 [7]. В ходе испытаний были получены следующие значения свойств:

- Предел прочности– 147 МПа;
- Ударная вязкость КС – 3;
- Относительно удлинение при испытаниях на растяжении материала – 2-3%;
- Плотность отливок 2,6 г/мм³
- Твердость в твердом состоянии по Бринеллю 50 единиц;

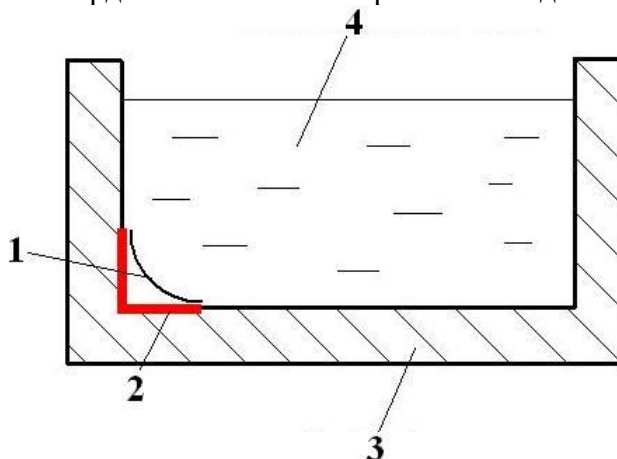


Рис. 1. Схема нанесения обмазки на поверхность литейной формы

Нанесенный на поверхность литейной формы слой обмазки при соприкосновении с расплавом частично газифицируется, образуя воздушную смесь из частиц оксида магния и газов. Частицы оксида магния не будут взаимодействовать с расплавленным алюминиевым сплавом и, имея более высокую температуру плавления, не будут размягчаться. Размер частиц менее 0,1 мм

позволит частицам не осаждаться на стенки литейной формы все время кристаллизации, образуя взвесь частиц в образованных газах. Данная смесь препятствует контакту металла с литейной формой в нанесенной области и образует скругления на отливках после затвердевания. На рис. 2 а и рис. 2 б приведен внешний вид скруглений полученных описанным способом на отливках из силумина. Рис. 2 а показывает грань отливки со скруглением радиусом 5 мм, на рис. 2 б видна грань отливки с радиусом 8 мм.



Рис. 2. Внешний вид скруглений полученных на отливках из силумина АК12; а – скругление 5 мм, б – скругление 8 мм.

Применение данного способа позволяет снизить себестоимость деталей за счет снижения количества механической обработки на получение скруглений обработкой фасонным инструментом. Экономия получается за счет отсутствия в необходимости проектирования, изготовления и использования специального режущего инструмента – фасонного резца.

Результаты исследования представленные в настоящей работе выполнены при поддержке гранты Президента РФ МК-6661.2013.8.

Список литературы:

1. Мартюшев Н.В. Влияние морфологии включений легкоплавкой фазы на триботехнические свойства бронз // Приволжский научный вестник. 2011. № 2. С. 8.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Metallurgia машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.

5. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. с. 79.

6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.

7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. с. 80-83.

8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). с. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Мартюшев Н.В. Улучшение свойств бронз, содержащих свинец, их легированием и микролегированием // Металлургия машиностроения. 2011. № 3. С. 40.

11. Мартюшев Н.В., Егоров Ю.П., Утьев О.М. Компьютерный анализ структуры материалов // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты, материаловедение. 2003. № 3. С. 32-34.

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СЕЧЕНИЯХ ОТЛИВОК ИЗ НИКЕЛЕВОЙ БРОНЗЫ.

*Ристо Н.А., студент гр. 4А10 ИФВТ ТПУ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: Ris_to555@list.ru*

В настоящее время в машиностроении большое количество деталей изготавливается из медных сплавов - бронз. Там где от таких сплавов требуются повышенные прочностные характеристики, применяется никелевая бронза. Однако из-за её высокой дороговизны количество применяемых в промышленности марок никелевых бронз крайне ограничено, а сами никелевые бронзы слабо исследованы. Вместе с тем высокий предел прочности на разрыв и хорошие триботехнические характеристики делают эти сплавы в ряде случаев просто незаменимыми.

Сотрудниками кафедры МТМ ТПУ проводятся экспериментальные работы по выявлению закономерностей влияния условий кристаллизации на структуру и свойства таких никелевых бронз. В ходе проводимых исследований, было показано, что скорость охлаждения влияет на структуру и свойства таких бронз. Кроме того, скорость охлаждения не постоянна по всему сечению отливки, что дает различную структуру по сечению. Уже имеющиеся данные в литературе содержат лишь качественные данные об этом. В результате появилась задача количественной оценки влияния скорости охлаждения.

Для решения поставленной задачи сотрудниками кафедр ПМЭ и МТМ ТПУ был создан прибор для построения зависимостей температуры охлаждаемой отливки от времени – «Термограф» (Рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид прибора «Термограф».

Прибор имеет 8 хромель-алюмелевых термопар. Регистрация значений термо-э.д.с. термопар ведется с помощью высокоскоростного прибора «Термограф». Значение термо-э.д.с. преобразуется с помощью аналогово-цифрового преобразователя и записывается в память прибора. Прибор способен регистрировать до 40 значений термо-э.д.с. в секунду. Далее обработка результатов и построение графических зависимостей осуществляется на персональном компьютере при помощи программы «ТермоХр».

Таким образом, в данной работе изучалось неравномерность охлаждения отливок, а так же определялись скорости охлаждения материала в различных сечениях отливки. Исследуемые бронзы выплавляли в высокочастотной индукционной тигельной печи ВЧГ2-100/0,66 из технически чистых компонентов в тигле из графита. Состав шихты исследуемой бронзы приведен в таблице 1.

Таблица 1. Содержание элементов % масс.

Марка бронзы	Содержание элементов, % масс			
	Sn	Ni	Cu	Раскислитель
БрОН10-20	10	20	69.5	0,5

Раскисление проводилось фосфористой медью перед закладкой никеля и олова в расплав.

Температуру заливки исследуемой бронзы составляла 1170°C и контролировалась быстродействующим оптическим пирометром ТПТ-90 с лазерным наведением по графитовой таблетке на поверхности расплава.

Бронзу БрОН10-20 заливали в графитовую литейную форму с соотношением массы отливки к массе формы 1:2,5. После заливки в холодные графитовые формы при температуре 25°C, они охлаждались на воздухе. Отливка представляла собой цилиндр с диаметром 18 мм и высотой 70 мм.

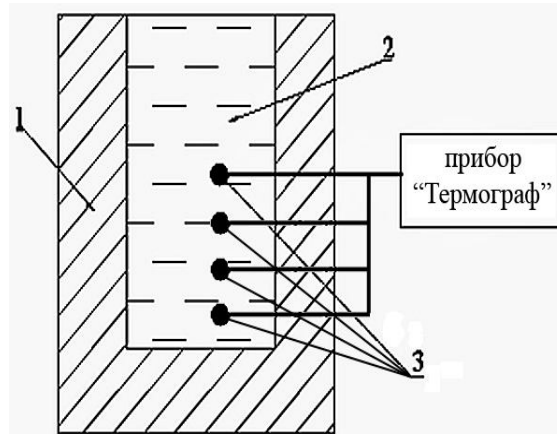


Рис. 2. Внешний вид прибора "Термограф"

1 – литейная форма;

2 - расплав;

3 - хромель-алюмелевые термопары.

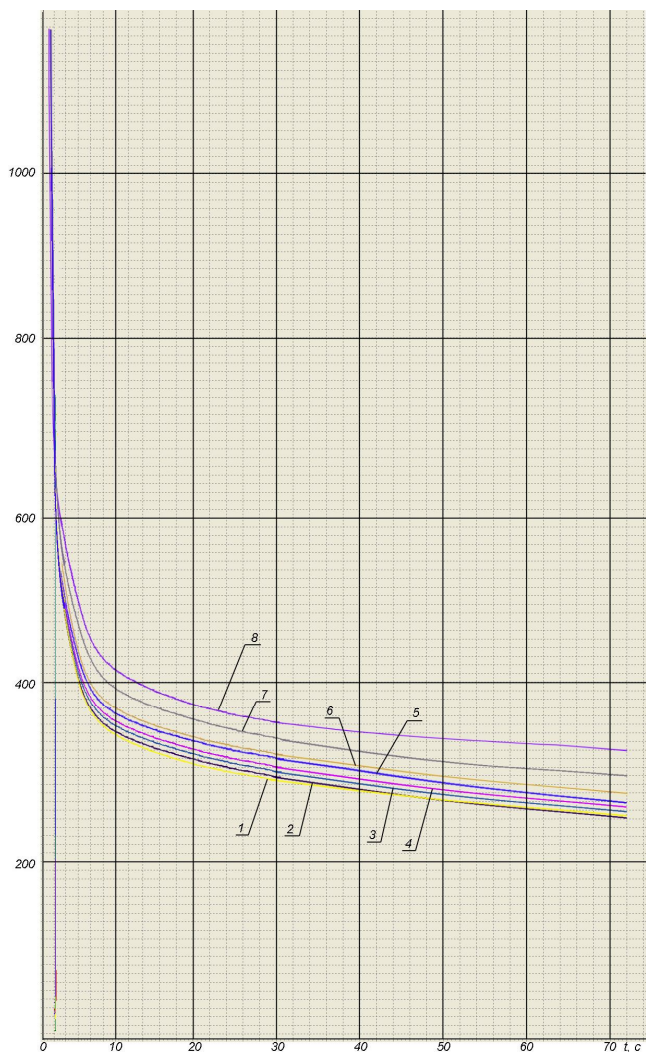


Рис.3. Зависимости температуры отливки от времени.

При построении кривых, хромель-алюмелевые термопары (с диаметром проволок 0,3 мм) располагали на расстоянии 6 мм от стенки формы (рис. 2.) в соответствии с рекомендациями, данными в работе [1]. По высоте термопары располагались – первая на расстоянии 3 мм от дна отливки, остальные на расстоянии 3 мм друг от друга (рис. 2)

Погрешность при измерении и преобразовании сигнала в цифровой вид, при использовании хромель-алюмелевых термопар составляет при температурах выше 500°C менее 1°C [2-4]

На рис. 3 представлены кривые охлаждения никелевой бронзы при отливке в графитовый кокиль, построенные с помощью прибора «Термограф» и компьютерной программы «ТермоХр». Номер кривых указывает на их удаленность от дна отливки (рис. 2). Так кривая 1 соответствует положению термопары на расстоянии 3мм от дна, кривая 2 – 6 мм, кривая 3 – 9мм и так далее.

По построенным зависимостям в интервале от температуры

заливки (1170°C) до 800°C, (включающем кристаллизацию), определили среднюю скорость охлаждения (табл. 2). Такой выбор интервала обусловлен близкой к линейной зависимостью температуры отливки от времени в нем.

Анализируя полученные результаты можно увидеть, что удаление от края отливки в осевом направлении, в соответствии с классическими представлениями о кристаллизации слитка, приводит к падению скорости охлаждения. Из таблицы 2 видно, что в приповерхностной зоне скорость охлаждения максимальна и составляет 160°C/с. С удалением от донной части отливки скорость снижается.

Таблица 2. Скорости охлаждения отливки в различных её сечениях.

Номер термопары	Удаление от нижней части отливки, мм	Скорость охлаждения, °C/с
1	3	160
2	9	158
3	12	154
4	15	150
5	18	146
6	21	143
7	24	138
8	27	134

По итогам проделанной работы можно сделать следующие выводы и заключения:

1. Отработана методика определения скоростей охлаждения сплавов с использованием разработанного прибора. Показано что для никелевых бронз оптимальным является измерение скорости охлаждения в интервале от температуры заливки (50-70°C) выше линии ликвидуса до 800°C.

2. Определены численные значения скоростей охлаждения в различных сечениях отливки из никелевой бронзы при литье в графитовую литейную форму. Показано, что разность скоростей охлаждения в приповерхностных и центральных слоях в данном случае может достигать 15-17%.

Результаты исследования представленные в настоящей работе выполнены при поддержке гранты Президента РФ МК-6661.2013.8.

Список литературы:

1. Мартюшев Н.В. Влияние морфологии включений легкоплавкой фазы на триботехнические свойства бронз // Приволжский научный вестник. 2011. № 2. С. 8.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Металлургия машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyshev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and

doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.

5. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. с. 79.

6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.

7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. с. 80-83.

8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). с. 48-52.

9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.

10. Мартюшев Н.В. Улучшение свойств бронз, содержащих свинец, их легированием и микролегированием // Металлургия машиностроения. 2011. № 3. С. 40.

11. Мартюшев Н.В., Егоров Ю.П., Утьев О.М. Компьютерный анализ структуры материалов // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты, материаловедение. 2003. № 3. С. 32-34.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ БРОНЗЫ БРОСЦН-10-8-2-2.

Индойту Д.В., студент гр. 4А21 ИФВТ ТПУ

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

E-mail: Danila.Indoitu@mail.ru

Многофазные свинцовистые бронзы используются в машиностроении для изготовления изделий с высокими антифрикционными и противозадирными свойствами, например, подшипников скольжения. Но в ряде случаев детали из таких материалов разрушаются вследствие недостаточно высокой прочности. Свинец практически не растворяется ни в одном из компонентов таких бронз и образует включения, значительно снижающие прочностные характеристики бронзы. На прочность бронз будет влиять не только количество свинца, но также форма и размер свинцовых включений, формирование которых определяется рядом технологических факторов (температурой заливки, скоростью охлаждения и др. [1-3]). Вопросы формообразования свинцовых включений в многокомпонентных бронзах и влиянии морфологии таких включений на механические свойства рассматриваются в работе 3. Из нее следует, что сферическая форма включений, получаемая при низких скоростях охлаждения, позволяет получить наиболее высокие прочностные свойства. Однако в работе не рассматривается вопрос о

влиянии такой формы свинцовых включений на триботехнические свойства отливок.

В данной работе изучалось влияние формы свинцовых включений получаемых при различных скоростях охлаждения на коэффициент многокомпонентной свинцовистой бронзы марки БрОСЦН-10-8-2-2. Исследуемая бронза выплавлялась в высокочастотной индукционной тигельной печи ВЧГ2-100/0,066 из технически чистых компонентов в тигле из силицированного графита. Состав шихты этой бронзы приведен в таблице 1.

Таблица 1. Содержание элементов % масс.

Марка бронзы	Содержание элементов, % масс					
	Pb	Cu	Zn	Ni	Sn	Раскислитель
БрОСЦН-10-8-2-2	8	77,5	2	2	10	0,5

Раскисление проводилось фосфористой медью перед закладкой свинца в расплав.

Температуру заливки составляла 1150°C и контролировалась быстродействующим оптическим пирометром ТПТ-90 с лазерным наведением.

Заливка проводилась в холодные графитовые формы при температуре 25°C после чего они охлаждались на воздухе (скорость охлаждения ~80 °/мин) и в горячие формы, нагретые до 800°C, которые охлаждались вместе с печью от 800°C (скорость охлаждения ~4 °/мин). Отливки представляли собой цилиндры с диаметром 17 мм и высотой 70 мм.

Микроструктура образцов изучалась на оптическом микроскопе ZEISS AXIO Observer.A1m со встроенной фотокамерой и ZEISS Axiovert 40 MAT, травления шлифов не проводилось. Количественные характеристики микроструктуры (процент структурных составляющих и их средний размер) определяли с помощью разработанной компьютерной программы [4-6].

Исследования триботехнических свойств образцов проводилось на испытательной машине СМТ-1 проводились сравнительные испытания по схеме вал-колодка двух типов образцов с использованием смазки М8Г на скорости 300 об/мин. Определялся коэффициент трения двух типов образцов из исследуемой бронзы. Одни полученные с высокой скоростью охлаждения и рваными мелкими включениями свинца, другие с низкой скоростью охлаждения и сферической формой свинцовых включений.

Проведенные металлографические исследования показали, что в результате изменения скоростей охлаждения формируется различная морфология включений легкоплавкой фазы в отливках в соответствии с данными изложенными в [3]. Высокая скорость охлаждения привела к образованию большого количества мелких разветвленных включений свинца с рваной межфазной поверхностью. Низкая скорость охлаждения отливок из бинарной свинцовистой бронзы привела к образованию в структуре сферообразных включений легкоплавкой фазы с гладкой межфазной поверхностью (рис. 1).

В процессе трения свинец будет выкрашиваться, образуя поры на поверхности трения. Эти пустоты будут играть роль масляных карманов, причем форма и размеры этих карманов будут в значительной мере определять коэффициент трения материала.

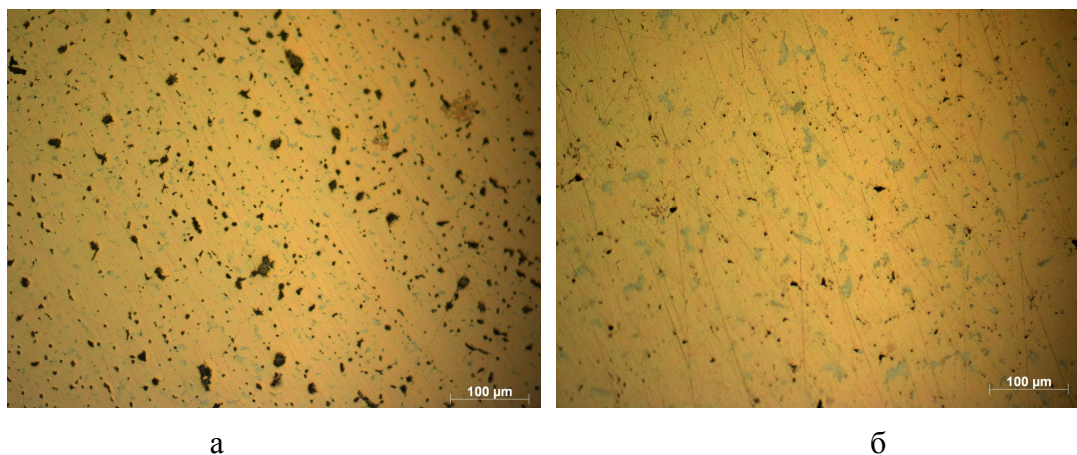


Рис.1 Микроструктура многокомпонентной бронзы марки БрОСЦН-10-8-2-2 полученных: а – с низкой; б - с высокой скоростью охлаждения.

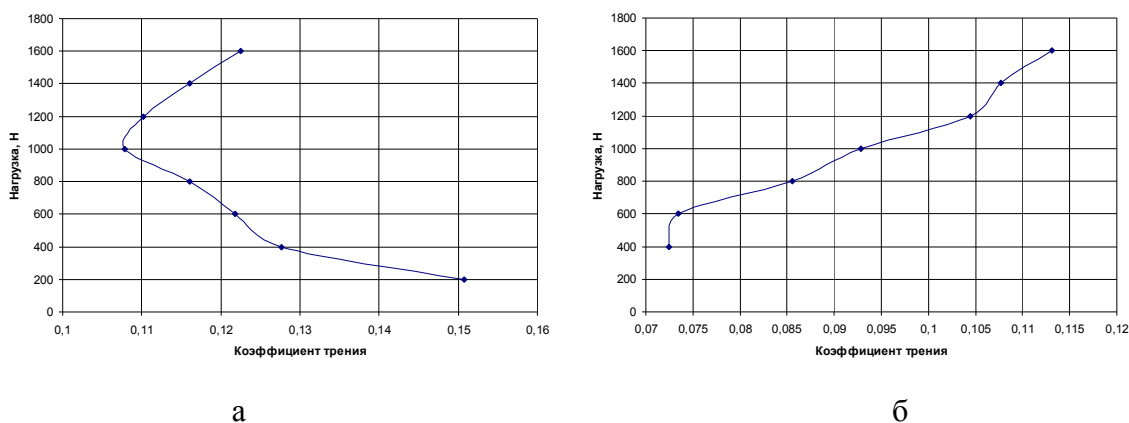


Рис.2 Результаты испытаний на трение образцов из бронзы марки БрОСЦН-10-8-2-2 полученных: а – с низкой; б - с высокой скоростью охлаждения.

Проведенные триботехнические испытания (рис. 2) показали, что в диапазоне нагрузок от 20 до 200кг коэффициент трения образцов со сферической формой свинцовых включений на 30-50% выше, чем у аналогичных образцов, но с рваной хлопьевидной формой включений.

Так средний коэффициент трения при скорости вращения вала 300 об/мин. составил 0,082 для образцов с рваной формой включений и 0,122 для образцов со сферической формой включений.

Проведенные с помощью разработанной программы исследования морфологии свинцовых включений показывают что их средние размеры при низкой скорости охлаждения (~4 °С/с) в 1,6 раз больше чем при высоких скоростях охлаждения (~80 °С/с). Проведенные исследования на бинарных свинцовистых бронзах показывают, что сферическая форма масляных карманов более благоприятна для процесса трения. Смазка лучше удерживается в них, обеспечивая более низкий коэффициент трения. Но в данном случае коэффициент трения образцов полученных с более мелкими рваными включениями свинца ниже образцов со сферическими гладкими включениями. Это может объясняться наличием в быстро охлажденных образцах

большого количества твердого электронного соединения (голубая фаза на рис. 2 а,б). Компьютерный расчет показал, что быстро охлажденные образцы, содержащие в структуре электронного соединения в 2 раза больше, в сравнении с медленно охлаждаемыми образцами.

В итоге по результатам исследований можно сделать вывод о том, что снижение скорости охлаждения многокомпонентных бронзы БрОСЦН-10-8-2-2 приводит к увеличению коэффициента трения.

Результаты исследование представленные в настоящей работе выполнены при поддержке гранты Президента РФ МК-6661.2013.8.

Список литературы:

1. Мартюшев Н.В. Влияние морфологии включений легкоплавкой фазы на триботехнические свойства бронз // Приволжский научный вестник. 2011. № 2. С. 8.
2. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронз, содержащих свинец // Metallurgia машиностроения. 2010. № 4. С. 32-36.
3. Саруев Л.А., Зиякаев Г.Р., Мартюшев Н.В. Математическое моделирование гидроимпульсного механизма бурильных машин // В мире научных открытий. 2010. № 6-3. С. 61-65.
4. Yakovlev A.N., Kostikov K.S., Martyushev N.V., Shepotenko N.A., Falkovich Y.V. Institute of high technology physics experience in masters of engineering and doctoral training: the platform for cooperation with russian and international companies in the domain of material science and physics of high energy systems // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 256.
5. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. с. 79.
6. Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на свойства отливок из бронзы брос 10-10 // Литейное производство. 2011. № 6. С. 11-13.
7. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р. Уравнения движения ротора с многокамерным жидкостным автобалансирующим устройством // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 5-2. с. 80-83.
8. Мартюшев Н.В., Синогина Е.С., Шереметьева У.М. Система мотивации студентов высших учебных заведений к выполнению научной работы // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2013. № 1 (129). с. 48-52.
9. Мартюшев Н.В. Параметры дендритной структуры медных сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11-3. С. 229-232.
10. Мартюшев Н.В. Улучшение свойств бронз, содержащих свинец, их легированием и микролегированием // Metallurgia машиностроения. 2011. № 3. С. 40.
11. Мартюшев Н.В., Егоров Ю.П., Утьев О.М. Компьютерный анализ структуры материалов // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты, материаловедение. 2003. № 3. С. 32-34.

СЕКЦИЯ 6

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ В
СОВРЕМЕННЫХ
ТЕХНОЛОГИЯХ**

ПРИРОДА СТАДИИ ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ ВЗРЫВНОМ РАЗЛОЖЕНИИ АЗИДА СЕРЕБРА

Зыков И.Ю. аспирант, Боровикова А. П. к.ф.-м.н., Каленский А.В. д.ф.-м.н., профессор, Кригер В.Г. д.ф.-м.н., профессор
Кемеровский государственный университет 650043, Россия, г. Кемерово,
ул. Красная, 6, тел. (+73842) 580591
 E-mail: kriger@kemsu.ru

Закономерностям взрывного разложения азидов тяжелых металлов (АТМ) посвящено множество работ. Показано, что взрыв в условиях импульсного инициирования вызван развитием твердофазной цепной реакции [1], экспериментально установлены наличие предвзрывной проводимости и люминесценции [2], являющиеся следствием размножения электронных возбуждений в ходе реакции. Цепная природа взрывного разложения АТМ доказана экспериментально и теоретически, однако отсутствует единое мнение о механизме процесса. Цель работы: определение природы стадии обрыва цепи при взрывном разложении азиды серебра (АС).

В рамках цепной модели порог инициирования определяется конкуренцией стадий развития и обрыва цепи [1]. Вблизи порога инициирования взрыв образца носит вероятностный характер. Поэтому идентификация природы обрыва цепи связана с определением природы вероятностного характера взрыва вблизи порога.

Вероятностный характер взрыва

В работе [3] высказано предположение, что при контролируемых параметрах инициирующего импульса существует определенная вероятность взрыва каждого отдельного образца. Экспериментально доказано, что образец, не взорвавшийся при данной плотности энергии инициирующего импульса, невозможно инициировать импульсом с меньшей плотностью энергии [4]. Анализ методики эксперимента [3] показывает, что полученный в ней результат является следствием, в первую очередь, нестационарности параметров инициирующего импульса [5]. Рассмотрим природу вероятностного характера взрывного разложения АС в рамках бимолекулярной модели цепной реакции [1, 6-8]. Скорость рекомбинации (V_r) описывается выражением:

$$V_r = \frac{k_1 k_2 R n p}{k_1 n + k_2 p} \approx k_2 R p = k_r p \quad (1)$$

k_1 и k_2 – константы скоростей захвата электронов и дырок на притягивающем и нейтральном центрах соответственно, R – концентрация центров рекомбинации (ЦР) в образце, k_r – эффективная константа скорости рекомбинации электронно-дырочных (e.h.) пар. Численное значение константы рекомбинации составляет $10^6 - 10^7 \text{ с}^{-1}$ [9].

Показано [1], что при “коротких” импульсах критическим параметром является плотность энергии:

$$H_c = \left[\frac{k_r}{k_3} + \frac{2k_r^2}{k_3 k_4} \right] \cdot \frac{E}{\alpha} \quad (2)$$

Величины E и α (ширина запрещенной зоны и коэффициент поглощения) являются фундаментальными характеристиками и слабо изменяются от кристалла к

кристаллу. k_3 и k_4 – константы скоростей образования и распада комплекса N_6 , они не зависят от дефектной структуры кристалла и не могут сильно меняться в партии. Таким образом, единственной величиной, являющейся характеристикой отдельного кристалла, является концентрация центров обрыва цепи и k_r . Тогда концентрацию ЦР или константу рекомбинации можно рассматривать как случайный фактор, распределение вероятности которого будет характеризовать взятую партию образцов.

Вероятность взрыва кристалла при плотности энергии инициирования H определяется выражением:

$$w(H) = \int_0^H W(H_c) dH_c \quad (3)$$

где $w(H)$ – вероятность взрыва при плотности энергии инициирования H , $W(H_c)$ – вероятность того, что взятый кристалл имеет собственный порог инициирования H_c .

Так как порог инициирования пропорционален концентрации ЦР, функция $W(H_c)$ должна иметь вид:

$$W(H_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(H_c - \tilde{H}_c)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4)$$

где σ – дисперсия, \tilde{H}_c – значение порога инициирования, соответствующее пику функции ошибок. Тогда вероятностная кривая взрыва описывается интегральной функцией ошибок:

$$w(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^H \exp\left(-\frac{(H_c - \tilde{H}_c)^2}{2\sigma^2}\right) dH_c \quad (5)$$

Выражение (5) показывает, что изменение концентрации центров обрыва цепи, должно приводить к изменению вероятностной кривой.

Согласно результатам исследований медленного разложения [9,11], облучение образца светом может приводить как к росту концентрации ЦР e.h.-пар при коротковолновой засветке ($\lambda = 380$ нм), так и к отжигу при длинноволновой засветке ($\lambda = 550$ нм). Таким образом, если наша модель верна, должна наблюдаться корреляция между концентрацией ЦР e.h.-пар и порогом инициирования.

В [6, 12] была предложена модель распространения фронта взрывного разложения по кристаллу азида серебра. Модель [12] основывалась на предположении, что по кристаллу распространяется волна цепной реакции. Там же было показано, что увеличение константы рекомбинации (концентрации центров рекомбинации) приводит к уменьшению скорости движения фронта. То есть скорость фронта реакции может быть изменена при помощи предварительного облучения. В случае детонационной волны предварительное облучение может оказывать влияние только при глубоких степенях превращения, достигаемых при времени засветки в несколько часов. Поэтому экспериментальное исследование влияния предварительного облучения на скорость фронта может привести к аргументированному выбору механизма распространения реакции.

Влияние предварительного облучения на вероятностную кривую взрыва и скорость фронта разложения

Нами были проведены экспериментальные исследования влияния предварительного облучения на пороговую плотность энергии инициирования монокристаллов АС импульсным излучением. В качестве объектов исследования

использовали макро и нитевидные кристаллы с характерными размерами $1 \times 1 \times 0.3$ и $10 \times 0.3 \times 0.05$ мм³ соответственно. При испытаниях измерялась энергия каждого импульса. Подробное описание установки приведено в работе [6,13].

Для создания центров рекомбинации кристаллы облучались светом с длиной волны 380 нм интенсивностью $5 \cdot 10^{13}$, $1 \cdot 10^{14}$, $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹, в течение времени 20 мин. На рис. 3 представлена вероятностная кривая перехода к взрывному разложению монокристаллов АС, предварительно облученных в течении 20 мин светом с длиной волны 380 нм и интенсивностью $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹.

Порог инициирования для незасвеченных кристаллов составляет – 26 ± 2 мДж/см². Предварительная засветка интенсивностью $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ повышает пороговую плотность энергии инициирования взрывного разложения до 62 ± 11 мДж/см² (более чем в 2 раза). Меняется при этом и вид вероятностной кривой (рис. 1). Несмотря на увеличение

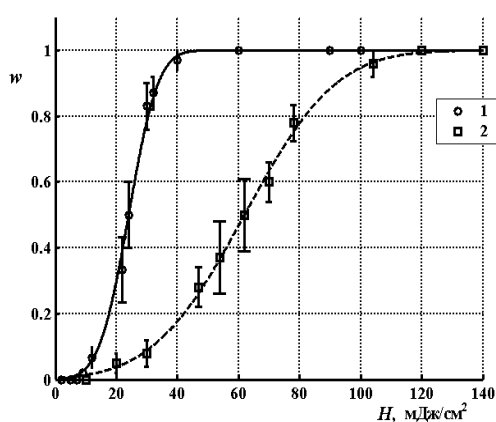


Рис. 1. Вероятностные кривые взрыва азида серебра до (1) и после предварительного облучения светом с длиной волны 380 нм и интенсивностью $2 \cdot 10^{14}$ квант/(с·см²) (2)

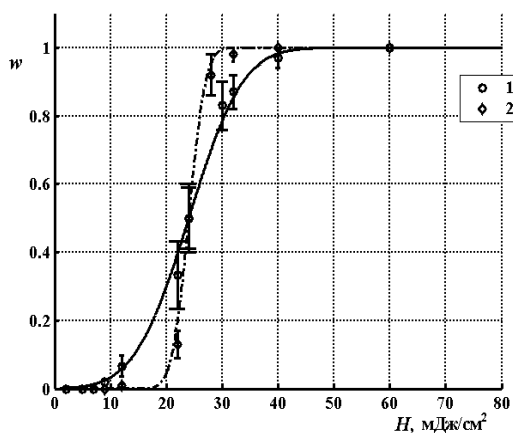


Рис. 2. Вероятностная кривая взрыва для необлученных (1) и облученных вначале светом с длиной волны 380 нм и интенсивностью $2 \cdot 10^{14}$ квант/(с·см²), потом - светом с длиной волны 550 нм и интенсивностью 10^{14} квант/(с·см²) (2)

пороговой плотности энергии инициирования взрывного разложения после 20 минут облучения кристаллов АС светом с длиной волны 380 нм и интенсивностью $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ более чем в 2 раза, минимальная плотность энергии, при котором может наблюдаться взрывное разложение, практически одинаковое (16 мДж/см² для необлученных кристаллов и 19 мДж/см² для предварительно облученных). В тоже время нижняя граница плотности энергии импульса, при которой взрыв наблюдается всегда, существенно отличаются: 38 мДж/см² для необлученных кристаллов и 109 мДж/см² для предварительно облученных.

Исследовано влияние засветки с длиной волны 380 нм и интенсивностью $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ (длительностью 10 минут) на скорость распространения реакции взрывного разложения АС. Значение скорости для необлученных кристаллов составляет 1.2 ± 0.2 км/с, после облучения скорость уменьшается до 1.0 ± 0.1 км/с.

Для разрушения ЦР кристаллы облучались светом с длиной волны 550 нм интенсивностью $1 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹, в течении 20 мин. В кристаллах, облученных вначале светом с длиной волны 380 нм, а потом 550 нм происходит восстановление

критической плотности энергии, характерной для необлученных кристаллов (рис. 2). Сужение вероятностной кривой взрыва свидетельствует о сужении распределения концентрации ЦР, то есть о стандартизации образцов в партии.

Таким образом, предварительное облучение в коротковолновой области спектра, способствующее росту концентрации ЦР e.h.-пар, приводит к увеличению энергетического порога инициирования и уменьшению скорости движения фронта реакции. Облучение в длинноволновой области спектра, способствующее отжигу ЦР электрон e.h.-пар, приводит к уменьшению порога инициирования. В рамках цепной модели, эти изменения являются следствием увеличения и уменьшения концентрации центров обрыва цепи соответственно. Наблюдаемая корреляция свидетельствует о тождественности ЦР e.h. пар и центров обрыва цепи при взрывном разложении.

Заключение

В работе показано, что возможной причиной вероятностного характера взрыва является нормальное распределение концентрации центров обрыва цепи в кристаллах одного способа синтеза. Наблюдаемая корреляция концентрации ЦР e.h. пар и порога инициирования, определяемого скоростью обрыва цепи, свидетельствует о тождественности центров обрыва цепи при взрывном разложении АС и ЦР e.h. пар. Наблюдаемое экспериментально уменьшение скорости фронта разложения в результате коротковолнового облучения (380 нм) образцов следует рассматривать как весомый аргумент как в пользу установленной природы центров обрыва цепи, так и в пользу цепного характера распространения взрывного разложения. Проведенное исследование открывает принципиальную возможность направленно регулировать чувствительность АС предварительным освещением образца. Работа поддержана грантом РФФИ (грант № 14-03-00534 А)

Список литературы:

1. Кригер В.Г., Каленский А.В., Захаров Ю.А., Ципилев В.П. Механизм твердофазной цепной реакции // *Материаловедение*. 2006. № 9. С. 14-21.
2. Aduiev B.P., Aluker E.D., Kriger V.G., Zakharov Yu.A. Study of silver azide explosive decomposition by spectroscopic methods with temporal resolution // *Solid State Ionics*. 1997. Т. 101-103. С. 33.
3. Алукер Э.Д., Алукер Д.Э., Швайко В.Н., Нурмухаметов Д.Р. Влияние радиационной обработки на чувствительность азиды серебра // *Физика Горения и Взрыва*. 2006. Т.42 № 1. С.1-5.
4. Кригер В.Г., Ципилев В.П., Каленский А.В., Звекон А.А. Взрывное разложение монокристаллов азиды серебра при различных диаметрах зоны облучения // *Физика горения и взрыва*. 2009. Т. 45. № 6. С. 105-107.
5. Медведев В.В. Замечания по поводу статьи Б. П. Адуева, Э. Д. Алукера, А. Г. Кречетова, А. Ю. Митрофанова «Динамическая топография предвзрывной люминесценции азиды серебра» // *Физика горения и взрыва*, 2005. Т. 41, № 4. - С. 136-137.
6. В.Г. Кригер, А.В. Каленский, А.А. Звекон, А.П. Боровикова, Е.А. Гришаева. Определение ширины фронта волны реакции взрывного разложения азиды серебра // *Физика горения и взрыва*. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 129-136.

7. Е.А. Гришаева, А.В. Каленский, М.В. Ананьева, А.А. Звекон. Неизотермическая модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения энергетических материалов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2013. – Т.10. – № 1. – С. 44-49.

8. В.Г. Кригер, А.В. Каленский, М.В. Ананьева, А.П. Боровикова. Зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения от размеров монокристаллов азида серебра // *Физика горения и взрыва*, 2008, № 2, т. 44, с. 76-78.

9. Transition from slow decomposition process into the self-accelerated mode in energetic materials / Grishaeva E.A., Kalensii A.V., Zvekov A.A., Kriger V.G., Ananyeva M.V., Kolmogorova O.N. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 50-53.

10. Кригер В.Г., Каленский А.В., Захаров Ю.А. Единый механизм фото- и радиационно-стимулированного разложения азидов тяжелых металлов // *Материаловедение*. 2005. № 7. С. 10-15.

11. Кригер В.Г., Каленский А.В., Диамант Г.М., Захаров Ю.А. Кинетические закономерности фотопроводимости азида серебра в режиме освещения с темновой паузой // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2004. Т. 1. № 1. С. 169-172.

12. Kriger V., Kalensky A., Borovikova A., Tsipilev V. Propagation of the chain reaction wave along the silver azide crystal // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2006. № 10. С. 248.

13. Ципилев В.П. Стенд для исследования кинетики взрывного разложения конденсированных сред при воздействии импульсов лазерного излучения // *Известия ТПУ*. 2003. Т. 306. № 4. С. 99-103.

МНОГОУРОВНЕВЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИНТЕНСИВНЫХ НЕУПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ОПИСАНИИ СЛОЖНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

П.С. Волегов, к.ф.-м.н., П.В. Трусов, д.ф.-м.н., проф., А.Ю. Янц, аспирант, Д.С. Грибов, студент гр. ММм-12

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский пр-кт, 29, тел. (342)-237-12-97*

E-mail: crocinc@mail.ru

В современных технологиях переработки материалов процессы интенсивного пластического деформирования (ИПД) играют весьма важную роль, особенно при получении текстурированных, субмикро- и нанокристаллических материалов, обладающих высокими рабочими характеристиками. Разработка технологических режимов ИПД требует постановки и решения соответствующих краевых задач механики деформируемого твердого тела (МДТТ). Важнейшим элементом постановки является формулировка (или выбор из имеющихся) определяющих соотношений (ОС). С позиций классической (макрофеноменологической) МДТТ используемые в процессах ИПД материалы относятся к средам с памятью, реакция которых на воздействия определяется предысторией нагружения, его сложностью.

Для количественной оценки последней в теории пластичности широко применяются введенные А.А. Ильюшиным понятия (векторов напряжений и деформаций, траектории деформации, образа процесса нагружения) [1]. Однако ИПД относится к процессам с большими пластическими деформациями (точнее – с большими градиентами перемещений), что порождает существенные сложности построения образа процесса нагружения [1].

С другой стороны, в последние десятилетия чрезвычайно интенсивно развиваются подходы к построению моделей материала, создаваемые на «стыке» нелинейной МДТТ и физики твердого тела. Модели данного класса, часто называемые в отечественной литературе физическими теориями пластичности (ФТП), основаны на введении внутренних переменных – параметров, описывающих эволюционирующую мезо- и микроструктуру поликристаллических материалов [2]. Как правило, модели рассматриваемого класса являются многоуровневыми; обзор физических теорий пластичности (то есть моделей, в основу определяющих соотношений которых положены физические механизмы неупругого деформирования на мезо- и микроуровнях) приведен в [3]. Общая структура и классификация соотношений конститутивных моделей с внутренними переменными приведена, например, в [4].

В работе используется модель, основанная на двухуровневом подходе к рассмотрению неупругого деформирования поликристаллических металлов. В качестве верхнего уровня используется уровень представительного макрообъема материала, а под нижним уровнем подразумевается уровень отдельного кристаллита. Далее для упрощения верхний уровень (представительного макрообъема) будем называть макроуровнем, а нижний (отдельные монокристаллы с почти идеальной решеткой) – мезоуровнем. На макроуровне рассматривается представительный объем поликристаллического металла, состоящий из совокупности кристаллитов – элементов мезоуровня.

Конститутивная модель макроуровня представляется следующей совокупностью соотношений (здесь и далее параметры макроуровня обозначаются заглавными буквами, соответствующие параметры мезоуровня – аналогичными строчными):

$$\begin{cases} \mathbf{y}^r \equiv \dot{\mathbf{Y}} + \mathbf{\Pi}^T \cdot \mathbf{Y} + \mathbf{Y} \cdot \mathbf{\Pi} = \mathbf{P} : \mathbf{D}^e = \mathbf{P} : (\mathbf{D} - \mathbf{D}^{in}), \\ \mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi}(\mathbf{w}_{(i)}, \mathbf{p}_{(i)}, \mathbf{y}_{(i)}), i = 1, \dots, N, \\ \mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{p}_{(i)}, \mathbf{o}_{(i)}), i = 1, \dots, N, \\ \mathbf{D}^{in} = \mathbf{D}^{in}(\mathbf{d}_{(i)}^{in}, \mathbf{p}_{(i)}, \mathbf{w}_{(i)}), i = 1, \dots, N, \end{cases} \quad (1)$$

где \mathbf{Y} – тензор напряжений Коши, $\mathbf{\Pi}$ – тензор модулей упругости, \mathbf{D} , \mathbf{D}^e , \mathbf{D}^{in} – тензор деформации скорости, его упругая и неупругая составляющая, индекс «г» означает независимую от выбора системы отсчета производную, $\mathbf{\Pi}$ – тензор, описывающий движение подвижной системы координат, относительно которой определяется собственно деформационное движение на макроуровне; $\mathbf{p}_{(i)}, \mathbf{y}_{(i)}, \mathbf{d}_{(i)}^{in}, \mathbf{w}_{(i)}, \mathbf{o}_{(i)}$ – тензоры модулей упругости, напряжений, неупругой составляющей деформации скорости, спина и ориентации i -го кристаллита, N – число кристаллитов, образующих представительный макрообъем.

На мезоуровне (уровне кристаллита) в двухуровневой модели используется следующая система соотношений (номер кристаллита опущен):

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{y}^r \equiv \dot{\mathbf{y}} - \boldsymbol{\Psi} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{y} \cdot \boldsymbol{\Psi} = \mathbf{p} : \mathbf{d}^e = \mathbf{p} : (\mathbf{d} - \mathbf{d}^{in}), \\ \mathbf{d}^{in} = \sum_{i=1}^K \dot{\gamma}^{(i)} \mathbf{m}_{(S)}^{(i)}, \\ \dot{\gamma}^{(i)} = \dot{\gamma}_0 \left| \frac{\Phi^{(i)}}{\Phi_c^{(i)}} \right|^{1/n} H(\Phi^{(i)} - \Phi_c^{(i)}), \quad i = 1, \dots, K, \\ \Phi_c^{(i)} = f(\Gamma^{(j)}, \dot{\gamma}^{(j)}), \quad i, j = 1, \dots, K, \\ \mathbb{V}\mathbf{v} = \mathbb{V}\mathbf{V}, \end{array} \right. \quad (2)$$

где \mathbf{y} – тензор напряжений Коши, \mathbf{p} – тензор четвертого ранга упругих свойств кристаллита, $\mathbf{d}, \mathbf{d}^e, \mathbf{d}^{in}$ – тензор деформации скорости, его упругая и неупругая составляющие на мезоуровне, $\Gamma^{(i)}, \Phi_c^{(i)}$ – накопленный сдвиг и критическое напряжение сдвига по i -й системе скольжения, $\mathbf{m}_{(S)}^{(i)}$ – симметричная часть ориентационного тензора i -й системы скольжения, $\mathbf{m}_{(S)}^{(i)} = 1/2(\mathbf{b}^{(i)}\mathbf{n}^{(i)} + \mathbf{n}^{(i)}\mathbf{b}^{(i)})$, $\mathbf{b}^{(i)}, \mathbf{n}^{(i)}$ – единичные векторы в направлении вектора Бюргерса и нормали к плоскости скольжения; $\dot{\gamma}_0, n$ – константы материала, $\tau^{(i)}$ – действующее в i -й системе скольжения касательное напряжение, $\tau^{(i)} = \mathbf{b}^{(i)}\mathbf{n}^{(i)} : \mathbf{y}$, $H(\cdot)$ – функция Хэвисайда, K – число систем скольжения для рассматриваемого типа решетки.

Рассмотрена задача согласования определяющих соотношений различных масштабных уровней в двухуровневых моделях неупругого деформирования, одним из результатов решения которой явилось определение квазитвердого движения на макроуровне \mathbf{D} и неупругой составляющей тензора скорости деформации на макроуровне \mathbf{D}^{in} , обеспечивающих выполнение условий согласования [5]:

$$\mathbf{P} = \langle \mathbf{p} \rangle, \quad \mathbf{Y} = \langle \mathbf{y} \rangle, \quad \mathbf{D} = \langle \mathbf{d} \rangle. \quad (3)$$

Показано, что для выполнения условий (3) в совокупности с системами уравнений (1), (2), тензоры спина \mathbf{D} и неупругой составляющей тензора деформации скорости \mathbf{D}^{in} следует определить соотношениями:

$$\mathbb{D} = \langle \boldsymbol{\Psi} \rangle, \quad (4)$$

$$\mathbf{D}^{in} = \langle \mathbf{d}^{in} \rangle + \mathbf{P}^{-1} : \langle \mathbf{p}' : \mathbf{d}^{in'} \rangle - \mathbf{P}^{-1} : (\langle \boldsymbol{\Psi}' \cdot \mathbf{y}' \rangle - \langle \mathbf{y}' \cdot \boldsymbol{\Psi}' \rangle), \quad (5)$$

где штрихами обозначены отклонения соответствующих величин от их средних значений по представительному макрообъему.

В качестве основного закона упрочнения в (2) использовалось соотношение вида [6]:

$$\Phi_c^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}) = G \left(\frac{\sum_{i=1}^{24} a_i^{(k)} \frac{(\gamma^{(i)})^\psi \dot{\gamma}^{(i)}}{\left(\sum_{i=1}^{24} \gamma^{(i)} \right)^\delta}}{\sum_{i=1}^{24} a_i^{(k)} \frac{(\gamma^{(i)})^\psi \dot{\gamma}^{(i)}}{\left(\sum_{i=1}^{24} \gamma^{(i)} \right)^\delta}} \right), \quad k = \overline{1, 24}, \quad \psi > 0, \quad \gamma^{(i)} \geq 0, \quad (6)$$

$$a_i^{(i)} = \xi_0, \quad a_k^{(i)} = \xi_0 \beta, \quad i \neq k,$$

$$\tau_c^{(k)}(0) = \tau_{c0}^{(k)},$$

где $a_i^{(k)}$ – матрица безразмерных коэффициентов, причем ее диагональные члены описывают деформационное (активное) упрочнение, а недиагональные – латентное; ξ_0 – параметр, равный отношению модуля деформационного упрочнения к модулю сдвига, параметр β равен отношению параметров упрочнения при латентном и деформационном упрочнении; G – модуль сдвига.

Ниже будут рассмотрены результаты некоторых численных экспериментов [7], полученных с использованием двухуровневой модели в рамках гипотезы об отсутствии квазитвердого вращения на макроуровне в силу малых градиентов перемещений.

В используемой в настоящей работе двухуровневой модели не закладываются никакие априорные данные о характере нагружения (ни в структуру соотношений, ни в параметры модели). В связи с этим представляет интерес проверка выполнения постулата постулат изотропии в частной форме для случая сложного нагружения представительного макрообъема («макрообразца») [8]. В качестве двух траекторий, отличающихся лишь ориентацией в пространстве деформаций, но с одинаковой внутренней геометрией, были взяты следующие:

$$1) \text{растяжение вдоль оси } \mathcal{E}_1 \rightarrow \text{деформирование вдоль оси } \mathcal{E}_3, \quad (7)$$

$$2) \text{деформирование вдоль оси } \mathcal{E}_3 \rightarrow \text{растяжение вдоль оси } \mathcal{E}_1. \quad (8)$$

Процесс (7) соответствует деформированию по двухзвенной ломанной: вначале растяжение по \mathcal{E}_1 , затем кручение (деформирование по \mathcal{E}_3) при постоянном \mathcal{E}_1 ; аналогично, но в обратном порядке, реализуется процесс деформирования (8).

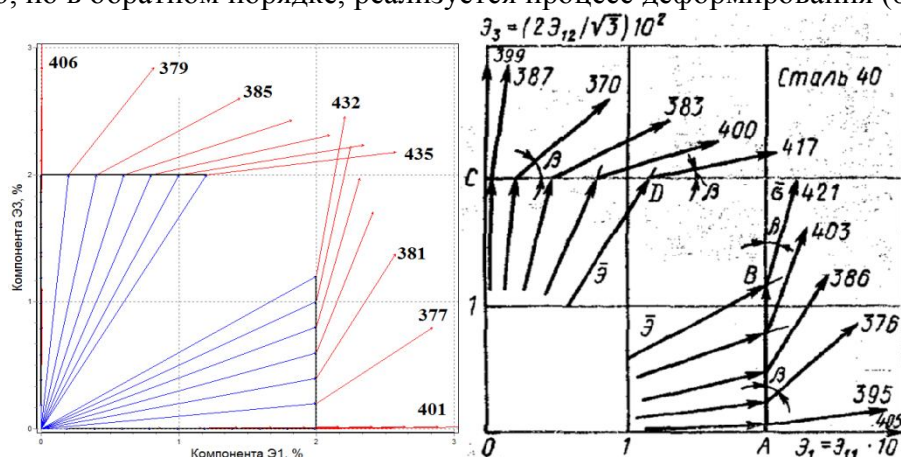


Рис. 1. Образы процессов для различных траекторий деформирования с изломом (7) и (8); слева – численный эксперимент, справа – натурный [10].

На рис. 1 представлены образы процессов нагружения для различных траекторий деформирования с изломом (7) и (8), числами у концов векторов обозначены интенсивности напряжений. В натурном эксперименте был использован материал, изготовленный из стали 40, в численном эксперименте использовались параметры материала, идентифицированные для того же материала (на первом этапе нагружения).

Для рассматриваемых траекторий были получены проекции образов процессов на плоскость \mathcal{E}_1 – \mathcal{E}_3 , по которым можно судить о выполнении постулата изотропии, а именно: до излома траектории угол между напряжением и скоростью деформаций одинаков и близок к 0° , при этом расчетные и экспериментально измеренные

модули вектора напряжений отличается не более чем на 1%; после излома углы между касательной к траектории деформирования и векторами напряжений и модули вектора напряжений отличаются не более чем на 2%. Из сопоставления длин векторов напряжений нетрудно видеть снижение (примерно на 7-8%) интенсивности напряжения течения (эффект «нырка» напряжений). Из вышесказанного можно заключить о хорошем как качественном, так и количественном соответствии векторных и скалярных свойств, установленных экспериментально и полученных в численном эксперименте [9].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №12-08-01052-а, №13-01-96006 р_урал_а, 14-01-00069-а, 14-01-96008 р_урал_а), гранта Президента РФ №МК-390.2013.1, а также с использованием результатов исследований по гранту Правительства Российской Федерации (Постановление № 220 от 9 апреля 2010 г.), договор № 14.B25.310006 от 24 июня 2013 года.

Список литературы:

1. Поздеев А.А., Трусов П.В., Няшин Ю.И. Большие упругопластические деформации: теория, алгоритмы, приложения. – М.: Наука, 1986. – 232 с.
2. Trusov P.V., Ashikhmin V.N., Volegov P.S., Shveykin A.I. Constitutive relations and their application to the description of microstructure evolution// Physical Mesomechanics. – Vol. 13, Is. 1-2. – Pp. 38-46.
3. Трусов П.В., Волегов П.С. Физические теории пластичности: теория и приложения к описанию неупругого деформирования материалов. Ч. 1: Жесткопластические и упругопластические модели// Вестник ПНИПУ. Механика. – Пермь, 2011. – №1. – С. 5-45.
4. Трусов П.В., Ашихмин В.Н., Волегов П.С., Швейкин А.И. Моделирование эволюции структуры поликристаллических материалов при упругопластическом деформировании// Ученые записки Казанского университета. Физико-математические науки. – Казань, 2010. – Т.152, №4. – С. 225-237.
5. Трусов П.В., Волегов П.С., Янц А.Ю. Двухуровневые модели поликристаллов: о разложении движения на макроуровне // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 17-23.
6. Trusov P.V., Volegov P.S. Internal variable constitutive relations and their application to description of hardening in single crystals// Physical Mesomechanics. – Vol. 13, Is. 3-4. – Pp. 152-158.
7. Волегов П.С., Янц А.Ю. Несимметричная физическая теория пластичности ГЦК-поликристаллов: особенности численной реализации некоторых схем деформирования// Вестник ПНИПУ. Механика. – Пермь, 2011. – №1. – С. 121-137.
8. Трусов П.В., Волегов П.С., Янц А.Ю. Двухуровневые модели поликристаллов: о независимости образа процесса нагружения представительного макрообъема// Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16. – № 6. – С. 33-41.
9. Трусов П.В., Волегов П.С., Янц А.Ю. Двухуровневые модели поликристаллов: приложение к анализу сложного нагружения // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16. – № 6. – С. 43-50.
10. Зубчанинов В. Г. Основы теории упругости и пластичности: Учеб. для машиностроит. спец вузов. – М.: Высшая школа, 1990 – 368с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ИЗОЛЯЦИИ ТРУБОПРОВОДОВ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ЗАТОПЛЕНИЯ

*В.Ю. Половников, к.т.н., доц., Е.В. Губина, студентка гр. 5БМ2В
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.
(3822)-420-833
E-mail: KatyaTomsk@sibmail.com*

Уровень тепловых потерь в тепловых сетях РФ оценивается в 30 % полезного теплоснабжения абонентов [1]. Отдельный интерес представляет анализ тепловых потерь теплопроводов в условиях увлажнения изоляции [2]. При этом в [2] не учитывается влияние фазовых переходов в структуре слоя теплоизоляции на интенсификацию тепловых потерь.

Целью данной работы является численный анализ тепловых потерь теплопроводов в условиях увлажнения тепловой изоляции с учетом испарения влаги на границе раздела «стенка трубы – слой изоляции».

Рассматривается задача теплопроводности в системе «стенка трубы – слой увлажненной теплоизоляции». На границе раздела «стенка трубы – слой увлажненной изоляции» учтен процесс испарения. На рис. 1 показана область решения рассматриваемой задачи.

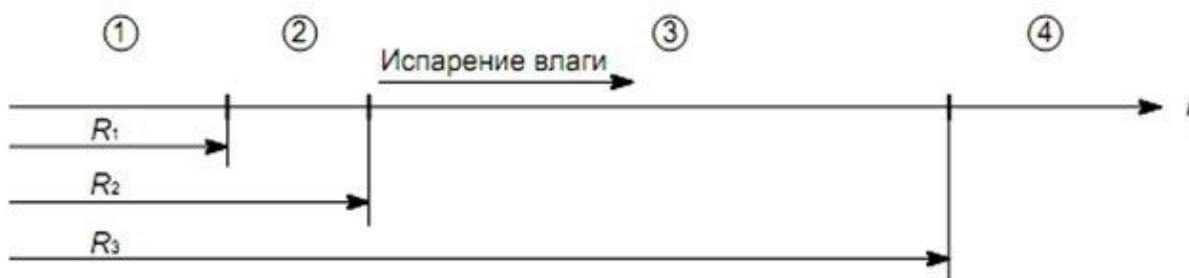


Рис. 1. Схематическое изображение области решения: 1 – теплоноситель; 2 – стенка трубы; 3 – слой увлажненной изоляции; 4 – окружающая среда.

Математическая модель

Математическая постановка задачи имеет вид:

$$\frac{\partial T_{тр}}{\partial \varphi} = a_{тр} \left(\frac{\partial^2 T_{тр}}{\partial r^2} + \frac{\partial T_{тр}}{\partial r} \right), \quad R_1 \leq r \leq R_2; \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_{из}}{\partial \varphi} = a_{эф} \left(\frac{\partial^2 T_{из}}{\partial r^2} + \frac{\partial T_{из}}{\partial r} \right), \quad R_2 < r \leq R_3. \quad (2)$$

$$\varphi = 0, \quad R_1 \leq r \leq R_3, \quad T_{тр} = T_{из} = T_0 = \text{const}. \quad (3)$$

$$\varphi > 0, \quad r = R_1, \quad T_{тр} = T_1 = \text{const}; \quad (4)$$

$$\varphi > 0, \quad r = R_2, \quad -\lambda_{тр} \frac{\partial T_{тр}}{\partial r} = -\lambda_{эф} \frac{\partial T_{из}}{\partial r} - QW; \quad (5)$$

$$\varphi > 0, \quad r = R_3, \quad -\lambda_{эф} \frac{\partial T_{из}}{\partial r} = \beta(T_{из} - T_{ос}). \quad (6)$$

Обозначения: T – температура, К; τ – время, с; a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; r – координата, м; R – граница области расчета, м; λ – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; Q – теплота фазового перехода, $\text{Дж}/\text{кг}$; W – массовая скорость испарения, $\text{кг}/\text{с}$; α – коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$.

Индексы: тр – труба; 1, 2, 3 – номера границ; тр – труба; и – изоляция; 0 – начальный момент; эф – эффективный; ос – окружающая среда.

Массовая скорость испарения определялась из соотношения [3]:

$$W = \frac{A(P_{\text{нас}} - P_{\text{парц}})}{\sqrt{\frac{2\pi R_g}{M} T(\tau, R_2)}}$$

где A – коэффициент аккомодации; $P_{\text{нас}}$ – давление насыщения, Па; $P_{\text{парц}}$ – парциальное давление испаряющейся компоненты, Па; R_g – газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{кмоль}\cdot\text{К})$; M – молекулярная масса паров, $\text{кг}/\text{моль}$.

Коэффициент аккомодации вычислялся по формуле [4]:

$$A = \frac{0,059}{P_{\text{нас}}^{0,5}}$$

Парциальное давление испаряющейся компоненты определялось по аналогии с процессом поверхностного испарения [5]:

$$\psi = \frac{P_{\text{парц}}}{P_{\text{нас}}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{п}}},$$

где: m – массовая доля; в – вода; п – пар.

Исходя из физических соображений, ясно, что $m_{\text{в}}$ значительно больше $m_{\text{п}}$. Следовательно, для рассматриваемой задачи можно принять ψ как параметр: $\psi \approx 0,999\dots 0,995$.

Теплофизические свойства слоя увлажненной изоляции определялись с учетом объемных долей каждой компоненты [6]. Например, эффективная теплопроводность вычислялась из соотношения:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{и}}\varphi_{\text{и}} + \lambda_{\text{в}}\varphi_{\text{в}}; \quad \varphi_{\text{в}} + \varphi_{\text{и}} = 1,$$

где: φ – объемная доля.

Задача (1)–(6) решена методом конечных разностей с использованием неявной четырехточечной разностной схемы. Разностные аналоги исходной системы уравнений решены методом «прогонки».

Численный анализ проводился для трубы с диаметром условного прохода 600 мм, изготовленной из стали 10 (толщина 9 мм) и тепловой изоляцией из стеклянной ваты (толщина 70 мм). Значение температуры в рассматриваемой области решения в начальный момент времени принималось равным $T_0=298$ К. Температура внутренней поверхности трубы принималась равной $T_1=363$ К, а температура окружающей трубопровод среды составляла $T_{\text{ос}}=298$ К. Коэффициент теплоотдачи от поверхности изоляции к наружному воздуху принимался равным $\alpha = 11$ $\text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$. Максимальное значение объемной доли воды $\varphi_{\text{в}} = 0,73$.

В таблице 1 приведены значения теплопроводности (λ), теплоёмкости (C), и плотности (ρ) трубопровода, изоляции и воды, использованные при расчетах.

Таблица 1. Теплофизические свойства материалов

Материал	λ , Вт/(м·К)	C , кДж/(кг·К)	ρ , кг/м ³
Сталь 10	57,7	0,466	7860
Стекловата	0,059	0,67	206
Вода	0,571	4,2	1000

Результаты численного моделирования, приведенные в таблице 2, свидетельствуют об ожидаемом росте тепловых потерь теплопровода q_1 с увеличением объемной доли влаги φ_v в пористой структуре слоя тепловой изоляции.

Таблица 2. Результаты численного анализа тепловых потерь по величине объемной доли влаги в слое тепловой изоляции

φ_v	q_1 , Вт/м	$\Delta_1 = \frac{q_1^{\#0} - q_1^{u=0}}{q_1^{\#0}}, 100\%$
0	110,19	-
0,2	271,53	59,4
0,4	404,09	72,7
0,6	515,26	78,6
0,73	578,61	81,0

Величиной δ_2 обозначен рост тепловых потерь теплопровода q_2 по сравнению с потерями без учета испарения при $\varphi_v = 0$ (таблица 2), а значения δ_3 характеризуют отклонения в расчетах тепловых потерь с учетом и без учета испарения при $\varphi_v \neq 0$.

Таблица 3. Результаты численного моделирования по параметру ψ

φ_v	ψ	q_2 , Вт/м	$\Delta_2 = \frac{q_2 - q_1^{u=0}}{q_2}, 100\%$	$\Delta_3 = \frac{q_2 - q_1^{u=0}}{q_2}, 100\%$
0,2	0,999	329,63	66,6	17,6
	0,997	445,84	75,3	39,1
	0,995	562,05	80,4	51,7
0,4	0,999	462,17	76,2	12,6
	0,997	578,33	80,9	30,1
	0,995	694,50	84,1	41,8
0,6	0,999	573,33	80,8	10,1
	0,997	689,46	84,0	25,3
	0,995	805,60	86,3	36,0
0,73	0,999	636,61	82,7	9,1
	0,997	752,72	85,4	23,1
	0,995	868,84	87,3	33,4

Отклонение в результатах расчета тепловых потерь с учетом и без учета испарения влаги составляет $\delta_3 = 9,1\text{--}51,7\%$, что свидетельствует о необходимости учета наличия испарения при проведении анализа тепловых режимов теплопроводов, работающих с увлажненной изоляцией.

Вклад эффекта испарения в суммарные тепловые потери составляет от 1,7 до 21 % (табл. 2, 3) в зависимости от значений φ_v и ψ . Анализ нестационарности процессов теплопереноса для рассматриваемой задачи свидетельствует о том, что

время выхода процессов на стационарный режим не превышает 20 000 секунд, что хорошо согласуется с результатами проведенных ранее исследований [2].

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-00201-а и гранта Президента РФ № МК-1652.2013.8.

Список литературы:

1. Ватин Н.И., Дубов В.В., Петраков Г.П. Внедрение РМД 41-11-2012 Санкт-Петербург «Устройство тепловых сетей в Санкт-Петербурге». – 2013. – № 1(6). – С. 48–54.
2. Кузнецов Г.В., Половников В.Ю. Численное моделирование теплового состояния трубопровода в условиях затопления с учетом нестационарности процесса насыщения теплоизоляции влагой // Теплоэнергетика. – 2008. – № 5. – С. 60–64.
3. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. – М.: Энергия, 1976. – 392 с.
4. Санду С.Ф. Математическое моделирование процессов переноса тепла и массы в испарительно-конденсационных системах теплопередачи энергетических установок // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 4. – С. 60–63.
5. Берман Л.Д. Испарительное охлаждение циркуляционной воды. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1949. – 440 с.
6. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. – М.-Л.: Физматгиз, 1962. – 456 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗРЫВНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОМПОЗИТОВ ТЭН-НИКЕЛЬ К ДЕЙСТВИЮ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Зыков И.Ю. аспирант, Каленский А.В. д.ф.-м.н., профессор, Боровикова А.П. к.ф.-м.н., Лукатова С.Г. магистрант гр. X-134

*Кемеровский государственный университет 650043, Россия, г. Кемерово,
ул. Красная 6, тел. (+73842) 580591*

E-mail: kriger@kemsu.ru

Создание энергетических материалов селективно чувствительных к лазерному излучению для получения капсульных составов для оптических детонаторов ведется уже более двух десятилетий [1]. Для возникновения взрывного разложения необходимо наличие механизмов сильной положительной обратной связи, которые могут приводить к самоускорению химической реакции: увеличение температуры, приводящее к экспоненциальному росту скорости реакции [2] (тепловой взрыв), и лавинообразное увеличение неравновесной концентрации реагентов, также приводящее к росту скорости реакции [3,4] (цепной взрыв).

В работах [5-6] показано, что добавки наночастиц алюминия позволяют значительно снизить критическую плотность энергии лазерного инициирования ТЭНа. Полученные материалы проявляют чувствительность к импульсу первой гармоники неодимового лазера (длиной волны 1064 нм) на уровне 1 Дж/см² при неизменном пороге инициирования ударом, что вызвало интерес к композитным

составам и микроочаговой модели теплового взрыва. Одним из постулатов модели является независимость коэффициента эффективности поглощения света металлическими наночастицами в диэлектрических матрицах от длины волны излучения, размеров и природы поглощающей частицы (значение коэффициента эффективности поглощения Q_{abs} принимается равным единице). Для восполнения этого пробела в работах [7-8] проведены расчеты коэффициентов эффективности поглощения света с длиной волны 1064 нм наночастицами металлов в матрицах азида серебра, свинца и ТЭНа.

Спектральная чувствительность инициирующих взрывчатых веществ к лазерному излучению была экспериментально и теоретически исследована в работах [9-10]. Бризантные взрывчатые вещества, содержащие наночастицы металлов, представляют собой перспективный материал для капсульных составов оптических детонаторов, поэтому исследование влияния различных факторов, на минимальную плотность энергии инициирования взрывного разложения представляет большой интерес. Цель работы: расчет минимальных значений плотности энергии инициирования взрывного разложения композитов ТЭН-никель первой и второй гармониками неодимового лазера.

Методика расчета коэффициента эффективности поглощения

Коэффициент эффективности поглощения (Q_{abs}) сферическим включением радиуса r в рамках теории Ми рассчитывается как разность коэффициентов эффективности экстинкции и рассеяния. Последние рассчитываются как сумма бесконечного ряда от коэффициентов разложения электрического и магнитного поля рассеянной световой волны по специальным функциям Риккати-Бесселя. Методика расчета коэффициента эффективности поглощения (Q_{abs}) сферическим включением описана в работах [7-8]. Основным параметром, определяющим зависимость $Q_{abs}(R)$ является комплексный показатель преломления (m_i), который значительно зависит от длины волны (λ) и материала наночастицы [11]. В таблице 1 представлены рассчитанные значения m_i для первой и второй гармоник неодимового лазера. Рассчитанные зависимости коэффициента эффективности поглощения от размера наночастицы никеля для первой и второй гармоник неодимового лазера. Кривые имеют максимум, положение которого определяется, в основном, длиной волны света. При меньших радиусах кривая спадает до нуля, при больших радиусах происходит выход на плато с осцилляциями.

Влияние длины волны на $Q_{abs}(R)$ связано с изменением как длины волны, так и m_i . В случае никеля при переходе от первой ко второй гармонике неодимового лазера действительная часть показателя преломления уменьшается в 1.42, а мнимая в 1.7 раза. В результате действия обоих факторов при переходе от первой ко второй гармонике неодимового лазера наблюдается сдвиг максимума эффективности поглощения ($Q_{abs max}$) в сторону малых радиусов включений (R_{max}), величина которого при этом значительно возрастает (таблица 1).

Таблица 1. Комплексный показатель преломления частицы никеля в матрице ТЭНа и рассчитанные радиусы частиц, имеющих максимальный коэффициенты эффективности поглощения на первой и второй гармониках неодимового лазера

2.65- 5.93i	$\lambda = 1064$	1.08	1.87- 3.49i	$\lambda = 532$ нм	2.045
m_i	R_{max} нм	$Q_{abs max}$	m_i	R_{max}	$Q_{abs max}$

Модель разогрева включений лазерным излучением

Система дифференциальных уравнений, описывающих процессы кондуктивного теплопереноса в наночастице и в среде сферической симметрии, а также тепловыделение за счет химического разложения энергетического материала имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + k_0 \frac{nQ}{c} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), x > R \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= -k_0 n \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), x > R, n = 1, \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha_M \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right), x < R. \end{aligned} \quad (1)$$

где T – температура, E – энергия активации процесса разложения, k_0 – предэкспонент, Q – тепловой эффект реакции, α и α_M – коэффициенты температуропроводности материалов матрицы и включения, R – радиус включения, n – относительная концентрация реагента (ТЭНа). На границе включение – матрица $x = R$ происходит поглощение излучения, что приводит к следующему граничному условию:

$$J(t) - c_M \alpha_M \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow R-0} + c \alpha \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow R+0} = 0 \quad (2)$$

где c и c_M – объемная теплоемкость матрицы и материала включения, $J(t)$ – поглощаемая плотность мощности излучения лазерного импульса. Моделирование процессов взрывного разложения системы при лазерном разогреве включений проводили при следующих значениях параметров: $c = 2.22$ Дж/см³К, $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3}$ см²с⁻¹, $E = 165$ кДж/(моль·К), $k_0 = 1.2 \cdot 10^{16}$ с⁻¹, $Q = 9.64$ КДж/см³ (ТЭН) [2]. Теплоёмкость (c_M) никеля 3.95 Дж/см³К, температуропроводность (α_M) – 0.23 см²с⁻¹.

$$J(t) = \sqrt{\pi} \cdot Q_{abs} R^2 k_i H_0 \cdot \exp(-k_i^2 t^2) \quad (3)$$

где $k_i = 8.325 \cdot 10^7$ с⁻¹ – параметр, определяющий длительность импульса (соответствует длительности импульса на полувысоте 20 нс). На границе рассматриваемой области (включение и слой энергетического материала толщиной 7R) задавалось условие первого рода $T=300$ К [12].

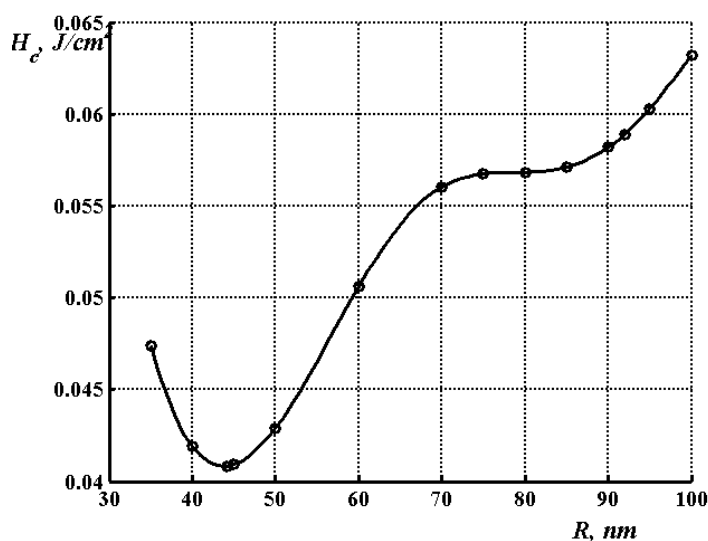


Рис. 1. Рассчитанная зависимость критической плотности энергии ТЭНа с наночастицами никеля от радиуса включения для $\lambda = 532$ нм.

Методика расчета критической плотности энергии

Определение минимальной плотности энергии инициирования взрывного разложения (критической плотности энергии) ТЭНа, содержащего наночастицы никеля, проводилось следующим образом:

1. Для каждого металла рассчитывалась зависимость коэффициента эффективности поглощения от радиуса частицы, определялся размер частицы, имеющий максимальный коэффициент эффективности поглощения.

2. По уравнениям (1-3) рассчитывалась минимальная для данного радиуса наночастицы плотность энергии импульса, инициирующего взрывное разложение ($H(R)$). Расчет проводился до тех пор, пока минимальная плотность энергии, приводящая к взрыву, отличалась от максимальной плотности энергии, не приводящей к взрыву, не более чем на 0.01 %.

На рис. 1 представлена зависимость критической плотности энергии от радиуса наночастицы никеля для второй гармоники неодимового лазера. Наименьшее значение H_c соответствует 40 мДж/см² для включения радиуса (R_c) 44.2 нм. Соответствующие расчетные значения для первой гармоники составили 78 мДж/см² и 92.5 нм.

На рис. 3 представлен результат моделирования процесса формирования очага взрывного разложения энергетического материала за счет поглощения энергии лазерного излучения на второй гармонике неодимового лазера при 5% превышении пороговой плотности энергии. Время отсчитывается от максимума интенсивности лазерного импульса, как принято в подобных задачах [2, 13-15]. На графике представлен момент формирования очага взрывного разложения, который образуется не на границе ТЭН – наночастица, а в объеме энергетического материала. Расстояние, на котором начинается формирование очага реакции, обратно пропорционально коэффициенту температуропроводности металла. Время начала формирования очага реакции составляет 6 нс, что меньше длительности импульса.

Заключение

В работе проведен расчет зависимости коэффициентов эффективности поглощения первой (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник неодимового лазера от размера включения никеля в матрице ТЭНа. Показано, что для первой гармоники максимум эффективности поглощения наблюдается при больших размерах наночастиц никеля, чем для второй, при этом амплитуда максимума значительно уменьшается. Показано, что критическая плотность энергии инициирования взрывного разложения второй гармоникой неодимового лазера значительно ниже, чем первой. Проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что наночастицы никеля являются перспективным материалом для использования его в качестве материала включения, а оптический детонатор может быть создан на базе второй гармоники неодимового лазера, обеспечивающей меньшую энергию инициирования взрыва, чем первая гармоника.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00534 А).

Список литературы:

1. Fair H.D., Walker R.F. Energetic Manerials. vol. 1. Physics and chemistry of the inorganic azides // New - York - London. – Plenum Press. – 1977. – 382 p.
2. Буркина, Р.С., Морозова Е.Ю., Ципилев В.П. Инициирование реакционно-способного вещества потоком излучения при поглощении его неоднородностями вещества // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47, № 5. С. 95–105.
3. В.Г. Кригер, А.В. Каленский, А.А. Звекон, А.П. Боровикова, Е.А. Гришаева. Определение ширины фронта волны реакции взрывного разложения азида серебра // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48. – № 4. – С 129-136.
4. Кригер В.Г., Каленский А.В., Звекон А.А. Релаксация электронно-возбужденных продуктов твердофазной реакции в кристаллической решетке // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 1. С. 18–22.
5. Б.П. Адуев, Г.М. Белокуров, Д.Р. Нурмухаметов, Н.В. Нелюбина. Светочувствительный материал на основе смеси тэна и наночастиц алюминия // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 3. С. 127-132.
6. Адуев, Б.П., Нурмухаметов, Д.Р., Фурегга, Р.И., Звекон, А.А., Каленский А.В. Взрывчатое разложение ТЭНа с нанодобавками алюминия при воздействии импульсного лазерного излучения различной длины волны // Химическая физика. 2013, Т. 32, № 8, С.39-42.
7. В.Г. Кригер, А.В. Каленский, А.А. Звекон, И.Ю. Зыков, Б.П. Адуев. Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включения в прозрачных средах // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48. – № 6. – С. 54-58.
8. A.V. Kalenskii, V.G. Kriger, A.A. Zvekov, E.A. Grishaeva , I.Yu. Zykov, A.P. Nikitin. The Microcenter Heat Explosion Model Modernization // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. - Т. 55. - № 11/3. - С.62-66.
9. Лисицин В.М., Ципилев В. П., Дамам Ж., Малис Д. Влияние длины волны лазерного излучения на энергетический порог инициирования азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47, №5. – С. 106 – 116.

10. В.Г. Кригер, А.В. Каленский, В.В. Коньков. Пороговая энергия инициирования азида серебра эксимерным лазером // *Материаловедение*. – 2003. – № 7. – С. 2 – 8.

11. Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В. Оптические постоянные природных и технических сред. — Л.: Химия, 1984.

12. Кригер, В.Г., Каленский, А.В., Звеков, А.А., Зыков, И.Ю., Никитин А.П. Процессы теплопереноса при лазерном разогреве включений в инертной матрице // *Теплофизика и аэромеханика*. 2013, Т.20, № 3, С.375-382.

13. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звеков А. А., Ананьева М. В., Боровикова А. П. Диффузионная модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов // *Химическая физика*. 2009. Т. 28. № 8. С. 67 – 71.

14. Кригер В. Г., Каленский А. В., Захаров Ю. А., Ципилев В. П. Механизм твердофазной цепной реакции // *Материаловедение*. 2006. №9. С. 14 - 21.

15. Гришаева Е.А., Каленский А.В., Ананьева М.В., Звеков А.А. Неизотермическая модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения энергетических материалов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* том 10 №1 2013, С. 44-49.

Научное издание

ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Сборник научных трудов
III Международной научно-технической конференции молодых
ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в
современной науке и технике»

ВТСНТ - 2014

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка

Н.В. Мартюшев

С.Н. Сорокова

М.Е. Трусова

А.Ю. Годымчук

Е.Н. Пашков

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 30.03.2013 Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл.печ.л. 54,44. Уч.-изд.л. 49,23.

Заказ 200. Тираж 200 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru